

Reakcje katalityczne pary wodnej w szczelinie zmęczeniowej metali obciążonej cyklicznie

1. Reakcje katalityczne

Reakcje katalityczne to zjawisko polegające na przyspieszeniu lub zajściu pewnych reakcji chemicznych dzięki substancjom (prostym lub bardziej skomplikowanym układom kilku substancji) zwanym katalizatorami, charakteryzującym się tym, że ich ilość i skład chemiczny nie ulega zmianie w czasie reakcji. Nazwa pochodzi od greckiego słowa *katalysis* – rozłożenie.

Reakcje katalityczne, zwane w skrócie katalizą, są dwojakiego rodzaju: homogeniczne, gdy katalizator jest w tym samym stanie skupienia, w którym występują substancje reagujące i heterogeniczne (niejednorodne), gdy tak nie jest. W naszym przypadku mamy do czynienia z katalizą niejednorodną, ponieważ katalizatorem jest czysta powierzchnia metalu (ciało stałe), a substancjami są gazy (para wodna, tlen, wodór). Pierwsze reakcje katalityczne zaobserwowano około dwieście lat temu i poglądy na nią zmieniały się stopniowo, aż do obecnie obowiązującej teorii elektronowej i chemisorpcji. W trakcie różnych reakcji chemicznych zachodzących na powierzchni katalizatora udział biorą elektrony, tworząc różne wiązania chemiczne.

1.1. Budowa pary wodnej

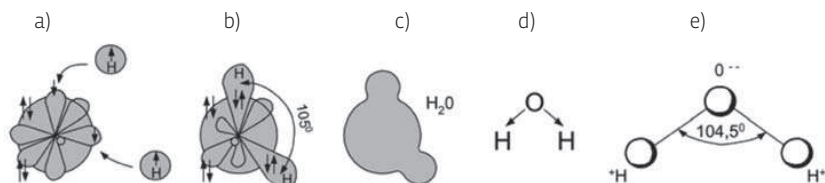
Wolnego wodoru H_2 w powietrzu nie ma. Może wystąpić tylko w pobliżu wulkanów lub w stratosferze, gdzie nie ma konstrukcji metalowych. Źródłem wodoru w atmosferze jest para wodna zawarta w powietrzu, laboratorium jak i cylindrach turbiny parowej. Para wodna H_2O jest silnie polarną cząsteczką kątową.

Świadczy o tym moment dipolowy wiązania cząsteczki H_2O , różny od zera, równy 1,82 D (D – debaj, $1D = 3,33 \cdot 10^{-30}$ Cm, C – kulomb, m – metr [16]). Jest on wektorem, iloczynem ładunku i odległości między ładunkami.

Pokazano to na rys. 1. Wektory tego momentu oznaczone strzałkami leżą na osi łączącej jądra atomowe i mają zwrot od ładunku ujemnego (tlen) do dodatnich (wodorki). H_2 i O_2 mają momenty dipolowe równe zero i są cząsteczkami o budowie liniowej. Na rys. 1 pokazano, jak powstaje cząsteczka H_2O .

Atom tlenu ma na orbicie L sześć elektronów, w tym tylko cztery są sparowane (zakończ Pauliego), zaś dwa nie są sparowane. Są one na orbitalu zorientowanym względem siebie pod kątem 90° . Do nich zbliżają się dwa atomy wodoru o niesparowanych elektronach (mają tylko po jednym elektronie w kulistym orbitalu s.) Po zetknięciu i nałożeniu się orbitali następuje uwspólnienie elektronów, powstaje orbital molekularny. W cząsteczce wody, pary wodnej, po sparowaniu elektronów wodorów i tlenu nie ma jednak kąta prostego.

Występuje wzajemne odpychanie dodatnich ładunków cząstkowych atomów wodoru powodujące zwiększenie tego kąta (rys. 1b).



Rys. 1. Proces tworzenia polarnej budowy cząsteczki pary wodnej: a – atom tlenu i wodorów, b – cząsteczka, c – model cząsteczki ze schematem chmury elektronowej, d – wektory momentów, e – połączenie atomów wodoru i atomu tlenu

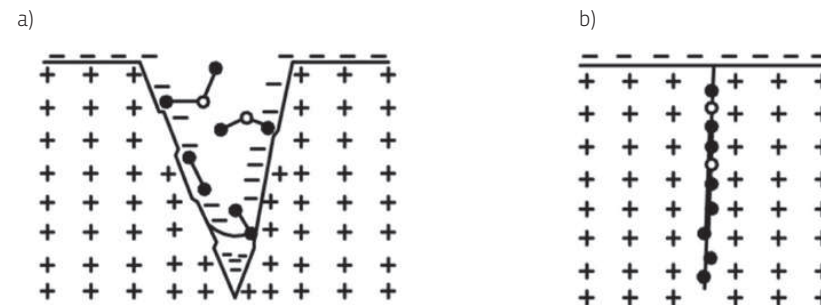
Jądra dwóch atomów wodoru łączące się z jednym atomem tlenu tworzą między sobą kąt $104,5^\circ$ [2]. Tlen, tworząc orbital łącznie z dwoma elektronami wodorów ma ładunek ujemny, wodory zaś dodatni. Polarna budowa H_2O ma wielkie znaczenie w przyrodzie, jest ważna dla wody jako cieczy i lodu jako ciała stałego.

Występuje wzajemne przyciąganie cząsteczek między sobą (słabe dla wody, silniejsze dla lodu). Tylko cząsteczki pary wodnej nie przyciągają się i dlatego zachowuje się ona jak gaz.

1.2. Warunki reakcji w szczelinie zmęczeniowej

W obciążanych przemiennie konstrukcjach metalowych powstają pęknięcia – szczeliny zmęczeniowe. Szczeliny zmęczeniowe pracują w dwu półcyklach: w półcyklu rozwarcia w czasie rozciągania metalu, w którym się znajdują i w półcyklu zamykania, w czasie ściskania metalu.

Pokazano to na rys. 2 [2, 3].



Rys. 2. Szczelina zmęczeniowa: a – w półcyklu rozciągania, b – w półcyklu ściskania

Zarówno w półcyklu rozwarcia – rozciągania, jak i w półcyklu zamknięcia – ściskania występują warunki sprzyjające przenikaniu wodoru zawartego w parze wodnej do metalowej konstrukcji. Do czynników sprzyjających przenikaniu wodoru do metalu w półcyklu rozwarcia (rys. 2a) należy po pierwsze długi czas rozwarcia szczeliny w porównaniu do czasów zajścia reakcji katalitycznych, które są reakcjami elektronowymi. Drugim czynnikiem jest wtargnięcie powietrza zawierającego parę wodną w trakcie rozwarcia szczeliny. Trzecim czynnikiem sprzyjającym jest powstanie w przedniej części szczeliny, w trakcie jej rozwierania, czystej metalicznej powierzchni będącej katalizatorem reakcji, a także nad powierzchnią tego katalizatora cienkiej warstwy elektronów swobodnych będących ujemną częścią elektrycznej warstwy podwójnej (EWP). W przedniej części pękniętej świeżej powierzchni metalu w kształcie klina gromadzi się ujemny ładunek elektronów wytwarzający pole elektryczne. Jest to możliwe, ponieważ elektrony posiadają zdolność do przeskakiwania pustych przestrzeni w metalu (rys. 2a).

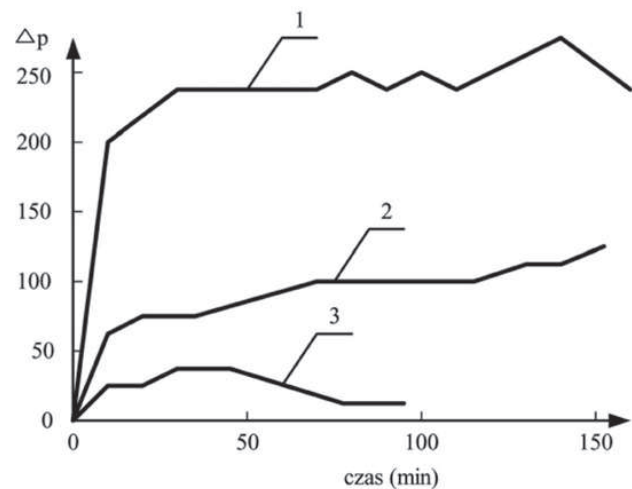
Przed czołem szczeliny zmęczeniowej występuje silnie zdefektowany obszar plastyczny, silnie obciążony, przesuwający się do przodu wraz ze wzrostem długości szczeliny [7]. Ułatwia on migrację wodoru przed czołem szczeliny zmęczeniowej.

W trakcie zamknięcia pęknięcia szczeliny zmęczeniowej następuje docisk [4] powierzchni metalicznych związanych z możliwością mechanicznego rozbijania cząstek pary wodnej. W obszarze szczeliny zmęczeniowej doświadczalnie stwierdzono występowanie istotnie większych ilości wodoru w metalu niż w innych jego częściach. Wnikał on w trakcie obciążania zmęczeniowego próbek lub konstrukcji. Sprzyjają temu wyżej wymienione czynniki zapewniające przebieg reakcji katalitycznych.

1.3. Przebieg reakcji katalitycznej

Zjawiskiem obecności wodoru w metalach nauka zajmuje się od dawna. W początkach naszego wieku rozwinęły się też badania eksperymentalne nad wnikaniem wodoru do pracujących zmęczeniowo metali, z których wynikało, że pochodzi on z atmosfery ziemskiej.

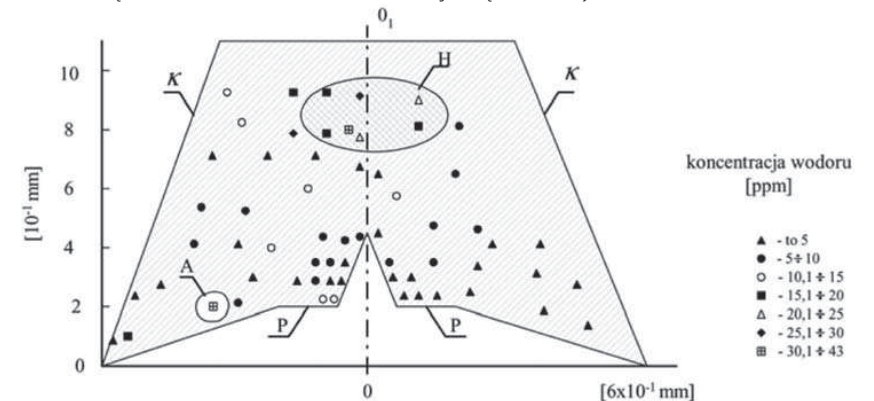
Świadczą o tym badania autorów [10] starających się wyjaśnić częściowo kruchy charakter rozwoju krótkich pęknięć zmęczeniowych na próbkach ze stopu tytanu WT3-1, obciążanych jednoosiowym zginaniem i skręcaniem. Uważano, że odpowiedzialnym za to zjawisko jest wodór. Pomierzono ilości zdesorbowanego wodoru w kilku wycinkach pobranych z próbek. Wycinki te to warstwa wierzchnia i środkowa ze strefy pęknięcia oraz koniec części chwytowej (nieobciążonej). Wyniki pokazano na rys. 3 w postaci wykresu.



Rys. 3. Wykresy przebiegu zmiany ilości zdesorbowanego wodoru w zależności od czasu wygrzewania: 1 – warstwa wierzchnia, 2 – warstwa środkowa, 3 – koniec uchwytu próbki [10]

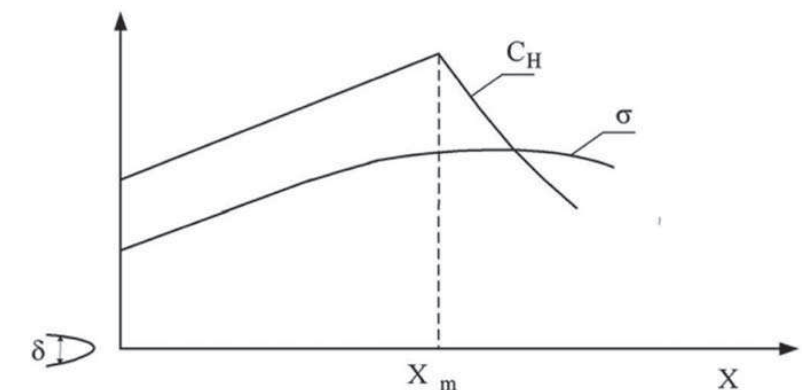
Widać wyraźnie, że wartości Δp dla części wierzchniej oznaczonej jako 1, odpowiadającej ilości zdesorbowanego wodoru w strefie pęknięcia są o rząd wyższe od Δp dla nieobciążonej części chwytowej 3. Warstwa wierzchnia jest domeną krótkich pęknięć zmęczeniowych sięgających na głębokość od 100 do 150 μm [7, 11]. Stężenie wodoru w tej strefie autorzy pracy [10] ocenili na 18 ppm (osiemnaście na milion). Według nich jest to ilość istotnie wyższa od średniej w próbce i wodór mógł się dostać do próbki tylko z atmosfery w procesie zmęczenia. Źródło wodoru znajdowało się w powietrzu w laboratorium. Tytan należy do metali wchłaniających wodór bez specjalnych trudności w warunkach ciśnienia atmosferycznego i temperatury otoczenia [12]. Do żelaza i jego stopów wodór wnika dopiero przy wysokim ciśnieniu i wysokiej temperaturze [12]. Świadczą o tym badania autorów pracy [13] dotyczące stężeń wodoru, tlenu, chloru, węgla, krzemu i wapnia w różnych miejscach ścianek, rur, kotłów parowych, korpusów turbin parowych, łopatek turbin itp. wykonanych ze stali stopowych i węglowych. Interesujący jest rysunek szczeliny zmęczeniowej (rys. 4) w ściance korpusu turbiny parowej cylindrów średniego ciśnienia, od strony wewnętrznej, ze stali 15X1M1ΦΩ. Pracowały one prawie dwieście tysięcy godzin,

w czasie których było około tysiąca zatrzymań (przerw w pracy). Stal tej ścianki miała idealne warunki do wnikania wodoru (wysoka temperatura i ciśnienie, para wodna). Podane zostało stężenie wodoru w obszarze szczeliny zmęczeniowej.



Rys. 4. Rozłożenie koncentracji wodoru w strefie szczeliny zmęczeniowej od strony wewnętrznej ścianki korpusu turbiny K-200-130 [13]

Autor tej pracy [13] z 2004 r. zauważył gromadzenie się wodoru przed czołem szczeliny zmęczeniowej (25–43 ppm). Średnie stężenia wodoru występują w pobliżu jej powierzchni po obu stronach. Szczególnie dużo wodoru gromadzi się w pewnej odległości przed wierzchołkiem szczeliny zmęczeniowej. Odległość ta została określona analitycznie przez autorów pracy [14] z 2001 r. Została ona obliczona matematycznie na $X_m \approx 2 \delta$ (δ – rozwarcie szczeliny). Nie podano w tej pracy skomplikowanych wzorów, ale zamieszczono wykres przedstawiający koncentrację wodoru przed czołem szczeliny zmęczeniowej (rys. 5).

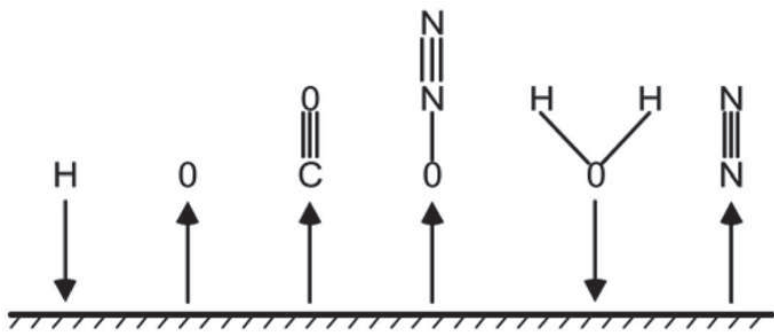


Rys. 5. Model rozłożenia koncentracji wodoru C_H w strefie przed czołem szczeliny zmęczeniowej [15]: $X_m \approx 2 \delta$, (δ – rozwarcie szczeliny zmęczeniowej)

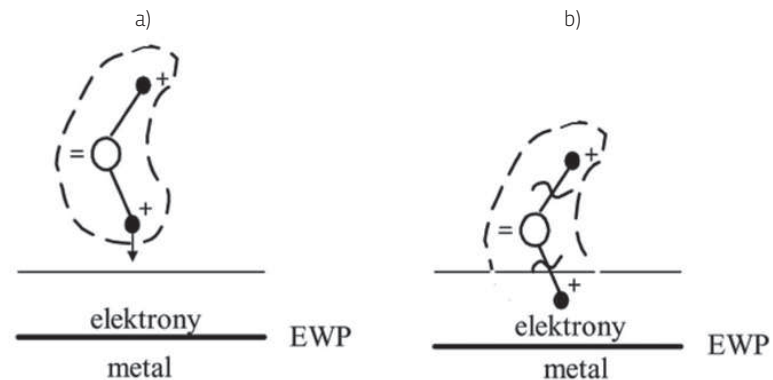
Podane powyżej eksperymenty w laboratorium i na obiekcie rzeczywistym wskazują na to, że wodór w metalach pracujących zmęczeniowo wnika z otoczenia (z powietrza) i gromadzi się w większości przed czołem szczeliny zmęczeniowej w strefie silnie odkształconej (plastycznej). Przenika on od powierzchni w głąb metalu i powoduje zjawisko kruchości. Wraz ze wzrostem długości szczeliny zmęczeniowej strefa z wchłoniętym wodorem przesuwa się do przodu.

Para wodna jako gaz ma zdolność do adsorpcji, czyli osiadania na powierzchniach metalicznych. Jest to adsorpcja fizyczna polegająca na wiązaniu z powierzchnią metalu siłami fizycznymi (van der Waalsa przyciągania elektrostatycznego itp.). Znana jest też adsorpcja chemiczna, zwana absorpcją lub chemisorpcją, w której występują wiązania typu chemicznego, co związane jest z wymianą elektronów na linii metal–gaz [18]. Odległość między cząstkami gazu (pary wodnej) a cząstkami metalu jest w niej zwykle dużo mniejsza niż dla adsorpcji [14]. Również czas działania adsorpcji jest bardzo krótki w porównaniu do absorpcji. Są więc dwa etapy wnikania wodoru zawartego w atmosferze pod postacią pary wodnej (lub innych związków chemicznych): etap adsorpcji i etap absorpcji po zbliżeniu się do powierzchni metalu. Ważna jest jeszcze czystość powierzchni metalu będącego katalizatorem. Przednia część szczeliny zmęczeniowej spełnia ten wymóg, jest świeża i czysta po każdym rozwarciu. Na niej to pojawia się cienka warstwa elektronów (część EWP o polaryzacji ujemnej), których pole elektrostatyczne przyciąga dodatnie wodory w cząstkach pary wodnej. Tak działa pierwszy etap – adsorpcja. W drugim etapie po zbliżeniu się cząstek pary wodnej do powierzchni metalu, gdy chmury elektronowe zachodzą na siebie (pary wodnej i EWP) następuje reakcja katalityczna związana z wymianą elektronów i dysocjacją cząsteczek H_2O . Jest to absorpcja.

Para wodna H_2O oddaje elektrony do metalu, wodór tak samo, a tlen je pobiera. Zostało to eksperymentalnie zbadane przez P.W. Selwoda [15] na niklu, pokazano na rys. 6. Na rys. 7 schematycznie przedstawiono wnikanie cząsteczki pary wodnej przez powierzchnię metalu w etapie adsorpcji i absorpcji.



Rys. 6. Przemieszczania elektronów w trakcie adsorpcji różnych gazów na niklu [16]



Rys. 7. Wnikanie cząsteczki pary wodnej przez powierzchnię metali: a – adsorpcja, b – absorpcja

W czasie absorpcji (rys. 7b) następuje dysocjacja (rozpad) cząsteczek pary wodnej na jony wodoru i tlenu. Jest to typowa reakcja katalityczna, a katalizatorem jest czysta świeża powierzchnia pracującego zmęczeniowo metalu odsłonięta na uskokach oraz w szczelinach zmęczeniowych.

Wodór przenika do metalu a tlen tworzy wiązania elektronowe z powierzchniowymi jonami metalu, które są szkieletem sieci krystalicznej. W poniższej tabeli 1 podano typowe związane formy tlenu na powierzchni różnych metali (w tym szczeliny zmęczeniowej) zaczerpnięte z pracy [17].

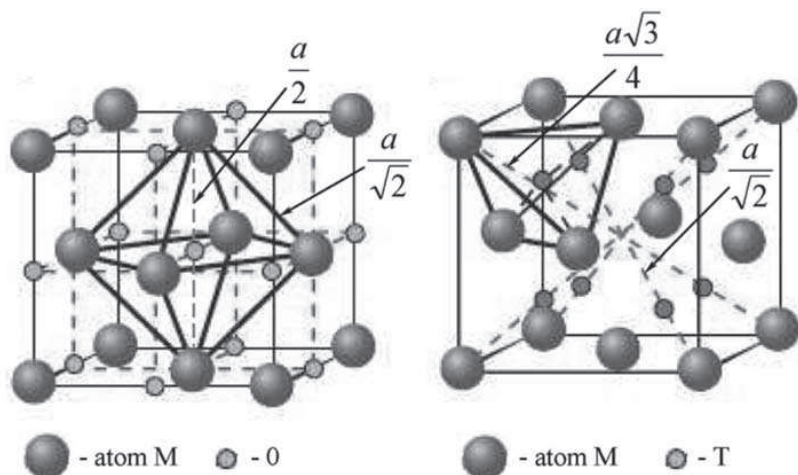
Tab. 1. Typowe związane formy tlenu na powierzchni metalu [17]

Metal	Co ^I	Fe ^{II} , Co ^{II}	Fe ^{II} , Co ^{II}	Ti, V, Cr, Zr, W	V, Cr, Mn, Fe, Mo
Sposób wiązania tlenu					
	kompleks perokso	kompleks hiperokso	kompleks μ -perokso	kompleks okso	kompleks μ -okso

Wodór wewnątrz metalu

Według zgodnej opinii badawczy wodór w metalu przemieszcza się z miejsca na miejsce w postaci wodoru atomowego H^0 , mającego jeden elektron walencyjny na orbicie K. W miejscach gdzie się zatrzymuje, tworzy różnego rodzaju związki chemiczne z jonami metalu lub niemetalu zwane wodorkami, w których może występować jako kation H^+ lub anion H^- [12].

W miejscach do tego sprzyjających (rzadziżny, wakanse, pustki) wodór atomowy przemieszcza się w metalu w postaci przeskoków. Do przeskoków potrzebna jest energia aktywacji [12]. W badaniach eksperymentalnych najwięcej wodoru stwierdzono przed czołem szczeliny zmęczeniowej w silnie zdeformowanych, odkształconych plastycznie miejscach, gdzie jest dużo energii (w tym ciepłej), co ułatwia przeskoki, wakanse itp. Metale, w tym konstrukcyjne, krystalizują się w trzech strukturach, A_1 (płaskocentryczna), A_2 (przestrzenniecentryczna), A_3 (heksagonalna), w których istnieją miejsca, gdzie może umieścić się wodór, zwane lukami. Wyróżniono luki oktaedryczne O i tetraedryczne T [12]: o różnej ilości na jeden atom metalu. Na rys. 8 pokazano luki w strukturze A_1 dla Al, Cu, Ni, Pb.



Rys. 8. Luki w strukturze A_1 (płaskocentrycznej) Al, Cu, Ni, Pb: a – oktaedryczne O, b – tetraedryczne T [12]

Nie wszystkie luki w metalach są wypełnione wodorem i dlatego tworzy on związki chemiczne niestechiometryczne. Ze względu na charakter wiązań chemicznych podzielono wodorki metaliczne na trzy grupy: 1 – wodorki jonowe (solo podobne), 2 – wodorki metaliczne, 3 – wodorki kowalencyjne. Wodorki jonowe tworzą metale alkaliczne z wodorem jako anionem H^- (na orbicie K ma dwa elektrony). Nie mają one znaczenia konstrukcyjnego. Metale przejściowe (przeważnie konstrukcyjne) tworzą wodorki metaliczne będące stopami stałymi, z wodorami w lukach, zwykle niestechiometryczne, monowodorki (FeH, NiH, MnH, NoH, VH, CrH), dwuwodorki (TiH_2 , VH_2 , CrH_2). Wiele metali pochłania wodór bez specjalnych trudności (pod warunkiem czystej powierzchni). Inne metale konstrukcyjne (Fe, Ni, Mn i Mo) wymagają oprócz czystej powierzchni wysokiej temperatury i ciśnienia. Wodór występuje w nich w postaci kationowej H^+ . Dla wodorków w metalach stworzono dwa modele: anionowy dla H^- oraz protonowy dla H^+ [12].

Wodór w metalach konstrukcyjnych pracujących zmiennie pełni negatywną funkcję, zniekształca sieć krystaliczną, dając wewnętrzne naprężenie. Wodór nie tylko pełni negatywną funkcję w pracy konstrukcji metalowych, ale jest pożytecznym pierwiastkiem energetycznym mogącym służyć do napędu np. samochodów. Wielkie nadzieje łączy się z magazynowaniem wodoru przez metale lub ich stopy z niemetalami [20]. Badania nad magazynowaniem wodoru dotyczą wodoru gazowego pod wysokim ciśnieniem, wodoru ciekłego, wodoru magazynowanego chemicznie i magazynowania wodoru przez wodorki metali, z którym wiąże się największe nadzieje.

Wnioski

1. Wnikanie wodoru zawartego głównie w parze wodnej jest naturalnym procesem zachodzącym na czystych świeżych powierzchniach uskoków, mikroszczelin i szczelin zmęczeniowych powstających w czasie pracy metalowej konstrukcji obciążonej zmęczeniowo.
2. Gromadzące się elektrony ujemnej części EWP nad powierzchnią świeżego pęknięcia w czołe szczeliny zmęczeniowej w czasie jej półcyklu rozwarcia wytwarzają pole elektryczne przyciągające dodatnie wodory pary wodnej, co jest pierwszym etapem zwanym adsorpcją.
3. Po dalszym zbliżeniu do czystej powierzchni metalowej następuje nałożenie powłok elektronowych pary wodnej i EWP, zachodzi reakcja katalityczna związana z dysocjacją pary wodnej na wodór i tlen, co jest drugim etapem wnikania zwanym absorpcją.
4. Czynnikiem sprzyjającym wnikaniu wodoru jest czysta powierzchnia metalu, zassanie powietrza atmosferycznego zawierającego parę wodną w półcyklu rozwarcia szczeliny zmęczeniowej i długi czas jej rozwarcia oraz istnienie przed jej czołem zdeformowanej strefy plastycznej, co ułatwia przenikanie atomów wodoru z powietrza w głąb metalu.
5. Wodór przemieszcza się skokowo w sieci krystalicznej metalu w postaci atomowej z jednym elektronem na orbicie, ponieważ porusza się w ogromnej liczbie gazów elektronowego.
6. Wodór atomowy zatrzymuje się w różnych miejscach: lukach, wakansach, pęknięciach, tworzy różnorodne związki chemiczne zwane wodorkami, przeważnie niestechiometryczne, w których występuje jako anion H^- , kation H^+ lub tworzy wodór cząstkowy.
7. Wodorki i wodór cząstkowy zniekształcają sieć krystaliczną metalu, stwarzając naprężenia wewnętrzne osłabiające konstrukcję.

Streszczenie

Reakcje katalityczne pary wodnej w szczelinie zmęczeniowej metali obciążonej cyklicznie

W trakcie rozwarcia szczeliny zmęczeniowej obciążonego elementu metalowego w przedniej jej części odsłania się świeża, czysta powierzchnia wraz z elektryczną warstwą podwójną EWP o polaryzacji ujemnej, będąca katalizatorem w reakcji wejścia wodoru z pary wodnej do wnętrza metalowej konstrukcji. Para wodna wchodząca do szczeliny w czasie tej reakcji katalitycznej ulega dysocjacji, wodór przechodzi do metalu, a tlen tworzy związki powierzchniowe na jej powierzchni.

Summary

Catalytic reactions of water vapor in the cyclically loaded metal fatigue crack

During the opening out of the fatigue crack of the loaded metal element, in its front part the new and clean surface appears together with Electric Double Layer (EDL) of negative polarity. This layer is the catalyst for the reaction of hydrogen moving from water vapor into the metal structure. The water vapor that enters the crack during the catalytic reaction is dissociated, hydrogen passes to the metal and oxygen forms surface compounds.

Literatura

- Jarguliński W., Szelka J., *Obrazowanie dwójnego elektrycznego słoja na granicy metal-plastmasa*, „Fizyko-chemiczna Mechanika Materialik”, 3004, nr 5, s. 107–109.
- Jamroziak K., Jarguliński W., Szelka J., *The Electric Double Layer in Hydriding Metals*, “Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering”, t. 31, Jss. 2, December 2008, s. 678–682.
- Jamroziak K., Kulisiewicz M., Piesiak S., Jarguliński W., *Badania wytrzymałości zmęczeniowej materiałów. Praca naukowo-badawcza, etap II*, WSOWL, Wrocław 2010.
- Jamroziak K., Kulisiewicz M., Piesiak S., Jarguliński W., *Badania wytrzymałości zmęczeniowej materiałów powlekanych tworzywami sztucznymi z wykorzystaniem elektrycznej warstwy podwójnej w aspekcie zastosowań do ochrony balistycznej. Praca naukowo-badawcza, etap I*, WSOWL, Wrocław 2009.
- Skorupa M., *Eksperymentalne badania zjawiska zamykania się pęknięć zmęczeniowych. Metody doświadczalne w zmęczeniu materiałów i konstrukcji*, Wydawnictwo Uczelniane Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy, Bydgoszcz 2000.
- Jarguliński W., Szelka J., *Formation of a double electric layer on the metal – plastic boundary*, “Materials Science”, t. 40, nr 5, 2004, s. 702–705.

- Szata M., *Opis rozwoju zmęczeniowego pęknięcia w ujęciu energetycznym*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2002.
- Kasprzak W., Kaleta J., Błotny M., Myszka W., Niżankowski M., *APII – Software*, raporty nr 26–27, Instytut Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1989.
- Dobrzański L. A., Honysz R., Fassois S. D., *On the Identification of Composite Beam Dynamics Based Upon Experimental Data*, “Journal of Achievements in Materials and of Manufacturing Engineering”, nr 16, 2006, s. 114–123.
- Kocańda D., Kocańda S., Mierzwiński J., Łunarska A., *O możliwej przyczynie charakterystycznego rozwoju krótkich pęknięć zmęczeniowych w stopie tytanu WT3-1*, IX Konferencja Mechaniki Pęknięcia, Kielce 2003, s. 261–268.
- Kocańda D., *Badania krótkich pęknięć zmęczeniowych, Metody doświadczalne w zmęczeniu materiałów i konstrukcji*, Wydawnictwa Uczelniane ATR, Bydgoszcz 2000, s. 59–148.
- Staliński B., Terpiłowski J., *Wodór i wodorki*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1987.
- Waynman A., *Modern state of the problem of hydrogen embrittlement of metal of TPP thermo-mechanical equipment of pre-and overcritical parameters. 3rd International Conference “Fracture Mechanics of Materials and Structural Integrity” Lviv 2004*, s. 445–456.
- Atkins P. W., *Chemia fizyczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa 2003.
- Panasiuk V. i inni, *Influence of hydrogen – containing environments on fatigue crack extension resistance of metals. Wybrani Praci 1991–2001*, Lviv 2001, Narodna Akademia Nauk Ukrainy, s. 258–296.
- Barrow G. M., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1978.
- Pigoń K., Ruziewicz Z., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1007.
- Zaborski S., *Obróbka elektryczno-ścierna*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2007.
- Przygocki W., Włochowicz A., *Fizyka polimerów*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001.
- Surygała J., *Wodór jako paliwo*, WNT Warszawa 2008.
- Włodarczyk P., *Wpływ absorbowanego wodoru na właściwości mechaniczne konstrukcji ze stopów aluminium*, praca doktorska, Politechnika Opolska Wydział Mechaniczny, Opole 2010.
- Skinner S., Savage R., Rutzler I., *Electrical Phenomena in Adhesion Elektron Atmospheres in Dielectrics*, “Journal of Applied Physics”, t. 24, nr 4, April 1953.
- Jarguliński W., *Pole elektrostatyczne a wytrzymałość metali, monografia*, Wyższa Szkoła Oficerska Wojsk Lądowych, Wrocław 2006.

24. Ćwiek J., *Niszczenie wodorowe stali spawalnych o wysokiej wytrzymałości, monografia*, Politechnika Gdańska, Gdańsk 2006.
25. Czerwiński A., Kiersztyn I., Grdeń M., *The study of hydrogen sorption in palladium limited volume electrodes (Pd-LVE). Part II, Basic solutions*, "Journal of Electroanalytical Chemistry", 492 (2000), s. 128–136.
26. Zuttel A., Sudan P., Mauron Ph., Kiyobayashi T., Emmenegger Ch., Schlapbach L., *Hydrogen storage in carbon nanostructures*, "International Journal of Hydrogen Energy", 27 (2002), s. 203–212.
27. Furuya Y., Hashishin T., Iwanaga H., Motojimas S., Hishikay Y., *Interaction of hydrogen with carbon coils at temperature*, Carbon 42 (2004), s. 331–335.