

Przenikanie wodoru do wnętrza obciążonej zmęczeniowo konstrukcji metalowej oraz jego zapobieganie

Streszczenie: Autorzy opisują zjawisko przenikania wodoru przez powierzchnię metalowej konstrukcji obciążonej cyklicznie w powietrzu przy temperaturze od -400 do +500. Wodor głównie przenika przez szczeliny zmęczeniowe, gdzie następuje czysta i świeża powierzchnia pęknięcia. Czynnikiem warunkującym istnienie reakcji katalitycznej, w czasie której para wodna ulega dysocjacji na wodor i tlen, jest wodor. Przenika on do wnętrza metalu, a tlen tworzy związki powierzchniowe. Jednym ze sposobów ochrony przed wnikaniem wodoru z pary wodnej jest nanoszenie powłok ochronnych z tworzyw sztucznych. Na podstawie analizy literatury oraz badań własnych opisano i przytoczono zapobieganie wnikaniu wodoru do konstrukcji metalowej.

Słowa kluczowe: obciążenia cykliczne, zmęczenie materiałów, propagacja szczeliny zmęczeniowej, wnikanie wodoru do metali.

Hydrogen penetration into the interior of the metal fatigue of the loaded structure and its prevention

Summary: The authors describe the phenomenon of hydrogen penetration through the surface of the metal structure cyclically loaded in air at a temperature of from -400 to +500. Hydrogen passes through the slit mainly fatigue, where the clean and fresh fracture on the surface appear. The factor that determines the existence of a catalytic reaction at the time the steam is dissociated into hydrogen and oxygen is hydrogen. It penetrates into the interior of the metal and oxygen forms surface compounds. One way to protect against the penetration of hydrogen from water steam is the use of plastic coatings. Based on the analysis of literature and own studies the way to prevent the penetration of hydrogen into the metal structure was described.

Keywords: cyclic loading, fatigue of materials, fatigue crack propagation, penetration of hydrogen to metal.

1. Wstęp

Pokrywanie próbek metali obciążonych cyklicznie powłokami z tworzyw sztucznych podwyższa ich trwałość zmęczeniową w całym jej zakresie, niezależnie od rodzaju metali,

powłok i obciążenia, co stwierdzono w pracach [4, 6, 7, 13–16, 21, 27, 28]. Jak wykazano, największy przyrost wytrzymałości zmęczeniowej otrzymano na próbkach o niskiej grubości powłoki. W miarę wzrostu grubości powłoki przyrosty wytrzymałości zmęczeniowej cechowały się coraz to mniejszymi wartościami oraz potencjał elektrodowy przesunął się w stronę dodatnią [8, 16, 17, 25]. Wielkość tego przesunięcia zależy od porowatości powłoki. Porowatość powłoki sprzyja powstawaniu negatywnym zjawiskom absorpcji wodoru. Już wcześniej zauważono, że przy obciążeniach cyklicznych analizowanej konstrukcji na powietrzu przy temperaturze od -40° do $+50^{\circ}$ występuje przenikanie wodoru do metalu, mimo że są one powlekane różnymi powłokami. Na takiej to powierzchni są miejsca, gdzie wodór przechodzi łatwo z powietrza do metalowej konstrukcji, i miejsca z utrudnionym procesem wchłaniania tego wodoru [23, 35].

Autorzy niniejszego opracowania skupili swą uwagę na analitycznym ujęciu zjawiska powstawania i wchłaniania wodoru. A następnie przytoczeniu badań literaturowych i własnych ze szczególnym uwzględnieniem zapobiegania temu niepożądanemu zjawisku przy wzięciu pod uwagę metody przesunięcia potencjałów elektrodowych w kierunku dodatnim.

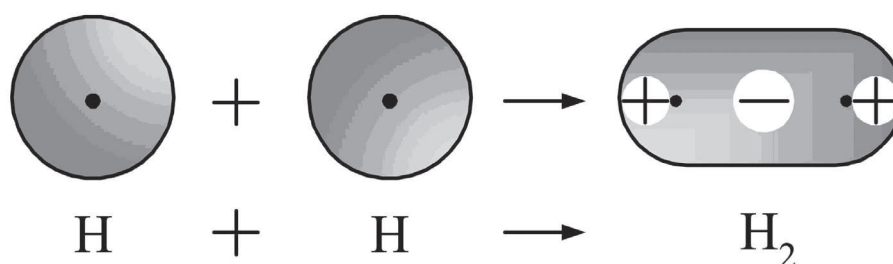
2. Charakterystyka wodoru w parze wodnej i atmosferze

Wodór jest pierwiastkiem o największym udziale w przyrodzie. Jego liczba atomów jest w przybliżeniu sześciokrotnie większa od liczby atomów wszystkich innych pierwiastków. Stanowi główne źródło energii przemian termojądrowych gwiazd, przechodząc w hel. Udział wodoru w budowie skorupy ziemskiej, hydrosfery i atmosfery jest wagowo niewielki, bo około 0,87%, ale wyrażony w procentach atomowych wynosi już ponad 15%, ponieważ jest to najlżejszy pierwiastek. Wodór występuje głównie w związkach chemicznych. W powietrzu atmosferycznym występuje też w związkach chemicznych, takich jak: H_2O , H_2S , NH_3 , CH_4 , PH_3 , i innych. Gazowego wodoru cząsteczkowego H_2 jest bardzo mało [18, 31]. Główne skupisko wodoru to obszary wulkaniczne i stratosfera. Jedynie wodór zawarty w H_2O występuje powszechnie na Ziemi, a wodór zawarty w innych związkach chemicznych gromadzi się w okolicach zakładów przemysłowych. W dalszej analizie uwzględniono znaczenie i wpływ wodoru zawartego w parze wodnej na obiekty techniczne obciążone cyklicznie. Porównując budowę głównych składników gazów atmosfery, należy zauważyć, że gazowy wodór H_2 , gazowy tlen O_2 i gazowy azot N_2 charakteryzują się cząsteczkową strukturą liniową [2, 18, 24]. Para wodna H_2O ma cząsteczkę o strukturze kątovej. Jądra dwóch atomów wodoru związane z jednym jądrem tlenu tworzą między sobą pewien przyjęty kąt [2], który wynosi 105° , a wyliczony [24] wynosi $104,5^{\circ}$. Dlatego cząstka pary wodnej jest cząsteczką polarną, dipolem (dwubiegunem) o momencie dipolowym zmierzonym równym $1,85D$ [2] i obliczonym równym $1,82D$ [18, 24]. Tlen posiada elektryczny ładunek ujemny, a dwa wodory są dodatnie, dzięki czemu następuje równowaga.

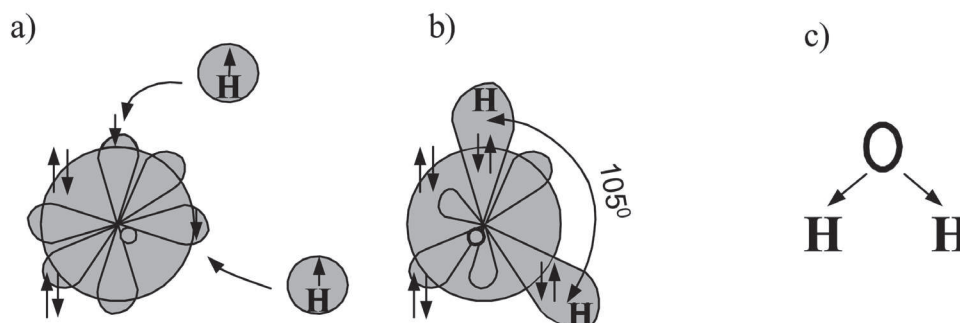
Cząsteczka H_2O na zewnątrz jest obojętna. W przypadku innych gazów atmosfery dwuatomowe cząsteczki O_2 , N_2 i H_2 charakteryzują się momentem dipolowym równym zeru i są niebiegunowe [2, 18, 24].

Polarna struktura cząsteczki H_2O (wody, pary, lodu), poza dużym znaczeniem dla środowiska życiowego, także wpływa w określony sposób na wszelkiego rodzaju infrastrukturę techniczną i jej niezawodność eksploatacyjną.

Na rysunkach 1 i 2 pokazano powstawanie cząsteczki wodoru H_2 i wody H_2O . Podobnie jak H_2 , powstają N_2 i O_2 . Na zewnątrz H_2 , O_2 i N_2 są elektrycznie obojętne.



Rys. 1. Powstawanie cząsteczki H_2 na podstawie opisu w pracach [2, 24]



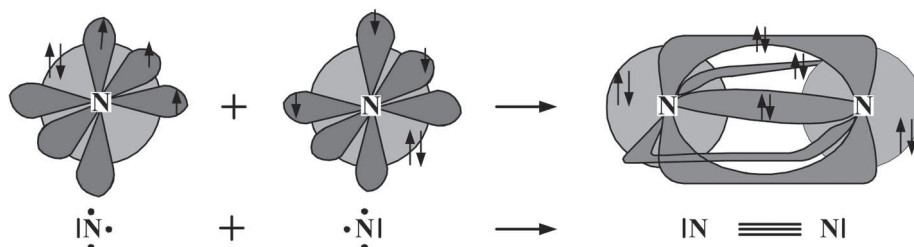
Rys. 2. Proces tworzenia polarnej cząsteczki pary wodnej H_2O : a – atom tlenu i dwu wodoroków, b – cząsteczka, c – wektory momentów dipolowych [24]

3. Charakterystyka azotu i tlenu

Nie mniej ważnym problemem do przeanalizowania ze względu na oddziaływanie innych gazów atmosferycznych na metalowe konstrukcje pracujące zmęczeniowo są głównie: azot, tlen, argon, dwutlenek węgla i oczywiście para wodna, która w znacznej mierze dostarcza wodór. Jej uzależnienie jest przede wszystkim podyktowane wahaniami pogodowymi [24].

Także zawartość dwutlenku węgla wpływa korzystnie na wzrost wodoru, którego zawartość zmienia się w granicach 310 do 320 promili, a w ciągu ostatnich dziesięcioleci jego ilość powiększyła się o blisko 10% [24]. Najwięcej w powietrzu jest azotu N_2 – 78,09%, tlenu O_2 – 20,95%, a argonu Ar – 0,93%. W dalszej analizie uwagę skoncentrowano na budowie azotu i tlenu w celu weryfikacji ich wpływu ubocznego na obiekty techniczne.

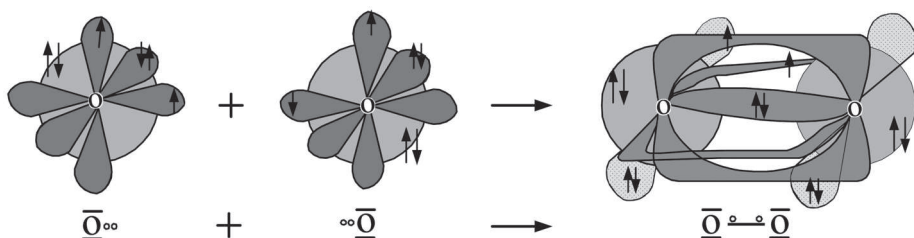
Cząsteczka azotu N_2 jest bardzo trwała, gdyż tworzą ją trzy orbitalne molekularne (wiązanie potrójne), jeden orbital sigma – σ i dwa typu π zorientowane względem siebie w płaszczyznach prostopadłych, co pokazano na rysunku 3. Dwa atomy wodoru łączą sześć elektronów (trzy pary po dwa elektrony). Na rysunku 3 wyeksponowano w postaci pary kropek i kresek usytuowanych prostopadle do osi x elektrony sparowane [24].



◦ Rys. 3. Powstawanie orbitali molekularnych w cząsteczce azotu N_2 [24], ◦- elektrony sparowane, -◦◦ elektrony niesparowane

Cząsteczka tlenu zawiera dwa elektrony niesparowane. Atomy tlenu łączą się w cząsteczkę O_2 , uwspólniając cztery elektrony, dwa z nich tworzą wiązania sigma z dwoma sparowanymi elektronami, ale dwa pozostałe niesparowane tworzą dwa oddzielne orbitale π (podobnie jak w N_2). Schematycznie ujęto to na rysunku 4, utworzonym według opisu [24].

Wodór cząsteczkowy H_2 , azot N_2 i tlen O_2 są w minimalnym stopniu spolaryzowane (rys. 1), nie są dipolami i na zewnątrz są elektrycznie obojętne. Po nałożeniu ich orbitali molekularnych (σ i π) otrzymano elipsoidy obrotowe jak dla cząsteczki H_2 (rys. 1) [2, 24].



Rys. 4. Powstanie orbitali molekularnych w cząsteczce tlenu O_2 , na podstawie opisu w pracy [24]

Wodór cząsteczkowy H_2 , podobnie O_2 i N_2 , jest w minimalnym stopniu spolaryzowany, a na zewnątrz elektrycznie obojętny. Momenty dipolowe tych cząsteczek są równe zero. Nie są więc dipolami.

4. Badania eksperymentalne przenikania wodoru przez powierzchnię metali na przykładzie wybranych prac

Badaniem obecności wodoru w metalach i ich stopach zajmowano się już w ubiegłym stuleciu. Wynikało to z dwóch powodów, a mianowicie z zastosowania wodoru jako paliwa w silnikach samochodowych ze względu na ekologiczność [32], które proponowano magazynować w pojemnikach metalowych. Drugi obszar badań dotyczył ujemnego wpływu wodoru wewnątrz sieci krystalicznej metali konstrukcyjnych [3, 31].

Wodór zawarty w metalach zniekształca sieć krystaliczną, co sprzyja powstawaniu wewnętrznym naprężeniom. Kolejne prace ukierunkowano na trwałość zmęczeniową obiektu technicznego w zakresie niekorzystnego wpływu wodoru. Wstępnie zakładano, że wodór pochodzi z atmosfery, oraz powszechnie uważano, że jest to wodór cząstkowy H_2 . Na przykładzie prac [20, 22, 34] udowodniono wnikanie wodoru z powietrza.

O tym, że wodór wnikający do wnętrza metalowej konstrukcji jest zawarty w parze wodnej, przekonują badania także autora pracy [34]. Są to badania stężenia wodoru w ścianie korpusu turbiny parowej cylindrów średniego ciśnienia, od strony wewnętrznej wykonane ze stali. Stal ta miała idealne warunki do wnikania wodoru ze względu na wysoką temperaturę, ciśnienie i obecność pary wodnej. Według pracy [31] do żelaza wodór wnika trudniej, dopiero przy wysokiej temperaturze i ciśnieniu.

Zarejestrowano znaczne wartości gromadzenia się wodoru przed czołem szczeliny zmęczeniowej (w ilości 25–43 ppm, czyli 25–43 na milion atomów) [31]. Średnie stężenie wodoru szacowano w pobliżu powierzchni szczeliny po obu jej stronach.

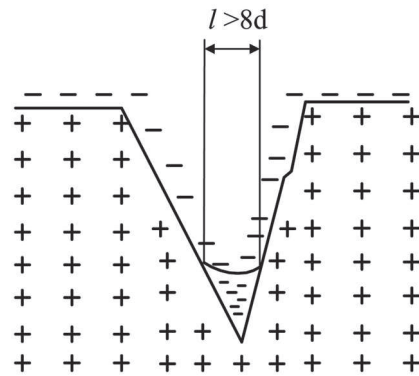
Najmniejsze stężenie wodoru (do 5 ppm) szacowano w najdalszych miejscach od szczeliny zmęczeniowej. Szczególnie dużo wodoru (jego maksimum) rejestrowano w pewnej odległości przed wierzchołkiem szczeliny zmęczeniowej w strefie plastycznej [22, 33].

Reasumując, omówione wyniki badań eksperymentalnych wykazały, że wodór zawarty w parze wodnej, w powietrzu przenika do pracującej cyklicznie metalowej konstrukcji przez szczeliny zmęczeniowe i gromadzi się w strefie plastycznej przed jej czołem. W innych miejscach jego stężenie jest dużo mniejsze. Nie znaleziono jednoznacznego rozwiązania przenikania się wodoru przez powierzchnię metali, a tym samym kwestią otwartą jest problem różnych źródeł jego wnikania.

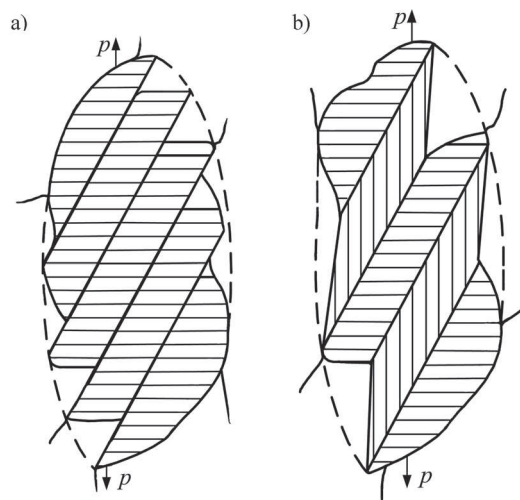
5. Ocena przenikania wodoru do wnętrza metalowej konstrukcji

W normalnych warunkach ciśnienia i temperatury para wodna, azot i tlen są gazami i jako takie mają zdolność do osiadania na czystych i świeżych powierzchniach metali, czyli do adsorpcji. Taka adsorpcja (fizyczna) charakteryzuje się wiązaniami Van der Waalsa. Drugim typem adsorpcji jest chemiczna, zwana chemisorpcją lub absorpcją, w której występują wiązania typu chemicznego związane z elektronami swobodnymi [30]. Adsorpcja

trwa krótko (około 10^{-8} sek), a absorpcja o wiele dłużej. W absorpcji odległość między cząstkami gazu (w przypadku pary wodnej) a cząstkami powierzchniowymi metalu jest zwykle dużo mniejsza niż w adsorpcji [1]. Niezbędnym warunkiem dla absorpcji (chemisorpcji) jest czysta powierzchnia metaliczna, która nie będzie pokryta tlenkami, azotem, tlenem itp. Takie warunki spełnia świeża, czysta powierzchnia w przedniej części szczelin zmęczeniowych w chwili ich rozwarcia (nowe pęknięcia) i powierzchnie uskoków w ziarnach powierzchniowych metalowych konstrukcji obciążonych cyklicznie. Powierzchnie na uskoku są bardzo małe w porównaniu z powierzchniami odsłanianymi w szczelinach zmęczeniowych. Jeszcze mniejsze są miejsca po jamkach dyslokacyjnych wychodzące na powierzchnię ziaren. Dlatego wzięto pod uwagę tylko przenikanie wodoru z pary wodnej przez szczeliny zmęczeniowe, ponieważ gromadzenie się wodoru przed jej czołem ma wpływ na dalszy rozwój pęknięcia. Powierzchnie przenikania wodoru przez szczelinę zmęczeniową i uskoki pokazano na rysunkach 5 i 6.



Rys. 5. Tworzenie się ładunku w czole szczeliny zmęczeniowej [8, 18]



Rys. 6. Zmiany kształtu ziaren na skutek przemieszczeń [26]:
a – wzdłuż płaszczyzny poślizgu, b – w płaszczyznach bliźniakowania

W miarę wzrostu długości szczeliny zmęczeniowej strefa plastyczna z wodorem przesuwa się do przodu, a poprzednie są przecinane przez nowe pęknięcia powstające z każdym półcyklem rozwarcia [29, 33]. W ten sposób wodór od powierzchni przenika w głąb pracującej zmęczeniowo metalowej konstrukcji i wpływa na zjawisko kruchości. W trakcie rozwarcia szczeliny zmęczeniowej do jej wnętrza wchodzi powietrze atmosferyczne zawierające azot, tlen i parę wodną. Najistotniejszą częścią tej szczeliny zmęczeniowej jest jej przednia świeżo pęknięta i czysta powierzchnia. Na niej to natychmiast pojawia się elektryczna warstwa podwójna (EWP) o ujemnej polaryzacji w postaci ładunku elektronów nad powierzchnią metalu (rys. 5). Dzieje się tak, ponieważ elektrony mają zdolność do przeskakiwania we wnętrzu metalu przez puste przestrzenie na odległość około ośmiu parametrów sieci [5, 10]. Ten ujemny ładunek elektryczny wytwarza pole elektryczne przyciągające dodatkowo atomy wodoru w polarnej dipolowej (dwubiegunowej) cząsteczce pary wodnej. Inne cząsteczki powietrza N_2 , O_2 nie są dipolami, nie doznają takiego oddziaływania. Ten elektryczny ładunek elektronów nad powierzchnią metalu w przedniej części szczeliny zmęczeniowej jest motorem napędzającym reakcje katalityczne pary wodnej, w czasie których rozpada się ona na tlen i wodory, wodór wnika do metalu, a tlen tworzy związki powierzchniowe (tlenki) na jego powierzchni [18, 37]. Również czas rozwarcia szczeliny zmęczeniowej jest bardzo długi w porównaniu z czasem działania reakcji katalitycznej pary wodnej, co sprzyja wnikaniu wodoru. Szczeliny zmęczeniowe powstające w pracujących cyklicznie metalowych konstrukcjach i stale rosnących długościach można nazwać pompami wodorowymi tłoczącymi wodór do wnętrza metalu. Na konstrukcji metalowej obciążonej zmęczeniowo są także miejsca, gdzie wodór nie przechodzi łatwo do jej wnętrza, mimo istnienia na jej powierzchni EWP. Są to obszary powierzchni metalicznej poza strefą szczelin zmęczeniowych, mniej obciążone, pokryte powłokami z różnych farb i lakierów, gdzie brak jest powierzchni przyjaznych do przenikania wodoru, czyli świeżej i czystej powierzchni, która zapewnia dostęp cząsteczkom pary wodnej powodującej zajście reakcji katalitycznych, adsorpcji i absorpcji. Powierzchnie styku z metalem por i kanałików powłok są bardzo „mikroskopijnie małe”, ale one i inne miejsca są już zajęte przez cząsteczki gazów atmosfery, takich jak azot i tlen. Gazy te (N_2 , O_2) też podlegają adsorpcji na powierzchniach metali już z chwilą jej utworzenia po zakrzepnięciu ciekłego metalu i różnych obróbkach mechanicznych jak kucie, obróbka wiórowa itp. Jednak i przez taką powierzchnię może przeniknąć wodór z pary wodnej. Wodór przenikający do konstrukcji w takich miejscach poza szczelinami zmęczeniowymi tworzy tylko ogólne tło, jest go niewiele i nie stanowi realnego zagrożenia dla pracy konstrukcji w porównaniu z tym przenikającym przez szczeliny zmęczeniowe. Jedyne dobre miejsca przenikania wodoru do pracującej zmęczeniowo konstrukcji metalowej stanowią wszelkiego rodzaju mikroszczeliny, szczeliny czy uskoki na ziarnach powierzchniowych, bo są świeżo utworzone w czasie cyklicznej pracy konstrukcji i dociera do nich para wodna wraz z cząsteczkami azotu i tlenu. Zagadnienia przenikania azotu i tlenu zostaną omówione w odrębnym opracowaniu.

6. Wodór wewnątrz konstrukcji

Według opinii badaczy wodór w metalach konstrukcyjnych pełni negatywną funkcję, zniekształca sieć krystaliczną, dając wewnętrzne naprężenia, powoduje zjawisko kruchości, przyspiesza rozwój szczeliny zmęczeniowej. Wodór w metalach przemieszcza się z jednego miejsca do drugiego w postaci wodoru atomowego, ponieważ porusza się w morzu gazu elektronowego [10, 30, 31, 33]. Do przeskoków z miejsca na miejsce potrzebuje pewnej ilości energii, zwanej energią aktywacji [31].

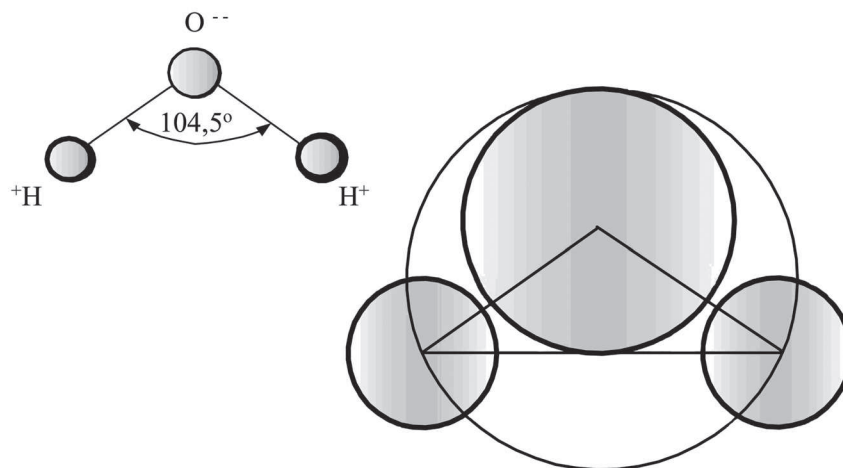
Najwięcej wodoru występuje przed czołem szczeliny zmęczeniowej w strefie plastycznej, gdzie są duże naprężenia, odkształcenia i dużo energii (cieplnej), co ułatwia przeskoki atomom wodoru. W miejscach, gdzie wodór zatrzymuje się w sieci krystalicznej metali, tworzy różnego rodzaju związki chemiczne, zwane wodorkami z jonami metali lub niemetalu (wtrącenia niemetaliczne), w których może występować jako kation H^+ lub anion H^- (w metalach konstrukcyjnych jako H^+). Jeżeli w konstrukcji metalicznej występują puste miejsca, takie jak rzadziny wakansy, pustki, to wodór występuje w postaci cząsteczkowej jako gaz [31]. Metale konstrukcyjne krystalizują w trzech strukturach: A_1 (płaskocentryczna) (Al, Ni, Cu, Pb), A_2 (przestrzennie – centryczna) (Fe, W, Mo, Cr) i A_3 (heksagonalna) (Ti, Zn, Cd, Co, Mg) [19].

W nich występują miejsca, gdzie może umieścić się wodór, zwany lukami. Wyróżnia się luki oktaedryczne, znaczone literą O, i tetraedryczne, znaczone literą T [31] o różnej ilości na jeden atom i w zależności od struktury sieciowej. Nie wszystkie luki w metalach są wypełnione wodorem i dlatego wodorki metaliczne są związkami chemicznymi niestechiometrycznymi. Metale konstrukcyjne to przeważnie metale przejściowe. Tworzą one wodorki metaliczne, będące stopami stałymi, z wodorem w lukach, przeważnie niestechiometryczne. Są to głównie monowodorki lub dwuwodorki [18, 31].

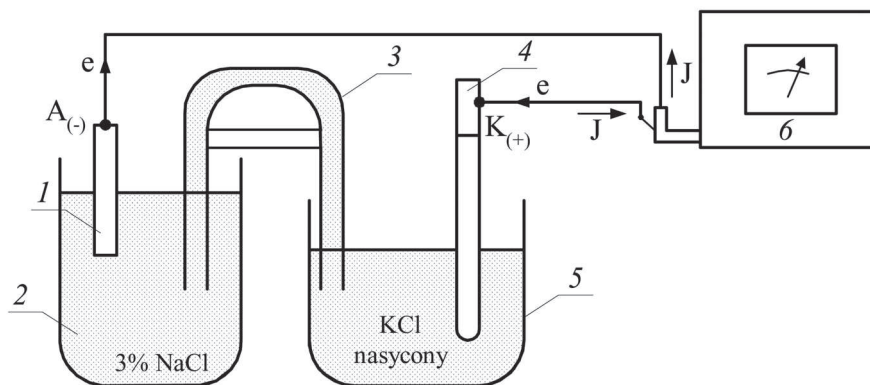
7. Badanie powłok antywodorowych z tworzyw sztucznych

Badania nad ochroną konstrukcji metalowych przed wnikaniem wodoru koncentrują się nad zastosowaniem odpowiedniej obróbki cieplno-chemicznej [36] oraz nad pokrywaniem ich powłokami z tworzyw sztucznych [9]. W pracy [36] zaproponowano zastosowanie azotowania powierzchni, ponieważ zmniejsza ono prędkość wnikania wodoru, ale nie jest zupełną przeszkodą dla niego. Badanie powłok antywodorowych z tworzyw sztucznych miało na celu określenie ich hermetyczności na przenikanie pary wodnej do powierzchni konstrukcji metalowej, głównego dostawcy wodoru. Użyto do tego celu pomiarów przesunięcia potencjału elektrodowego w kierunku dodatnim (od wartości ujemnych do zera woltów) w 3-proc. roztworze NaCl [9, 11, 12]. Każda powłoka z tworzywa sztucznego charakteryzuje się małymi mikrokanalikami i porami, przez które może przenikać para wodna do powierzchni metalowej. W miarę wzrostu grubości powłoki staje się ona szczelniejsza.

Istnieje taka grubość powłoki, przy której jest ona hermetyczna. Badania takie można było przeprowadzić, ponieważ gabaryty cząsteczki pary wodnej są zbliżone do gabarytu jonu Cl^- , który jest penetratorem przechodzącym przez pory i kanaliki powłoki do metalu, co uwidoczniło na rysunku 7. Do pomiarów użyto układu pokazanego na rysunku 8 z sondą kalomelową i z automatyczną rejestracją co 10 sekund [9].



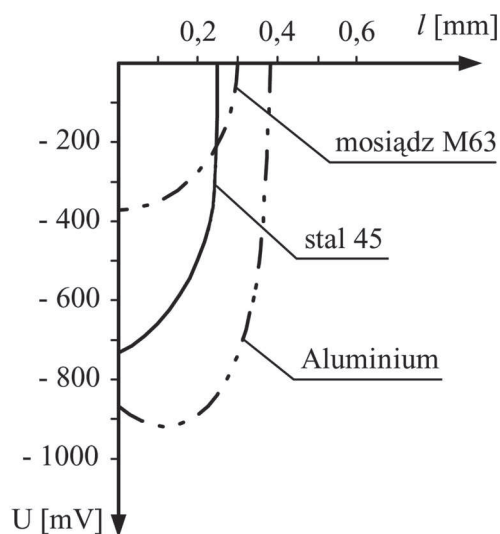
Rys. 7. Porównanie gabarytów cząsteczki pary wodnej i jonu Cl^- : $r_{\text{H}} = 0,0037 \cdot 10^{-9}$ mm, $r_{\text{O}} = 0,074 \cdot 10^{-9}$ mm, $r_{\text{Cl}} = 0,09 \cdot 10^{-9}$ mm. Długość cząstki H_2O wynosi $0,249 \cdot 10^{-9}$ mm, a jej wysokość $0,185 \cdot 10^{-9}$ mm, na podstawie opisu w pracach [2, 24]



Rys. 8. Schemat układu do pomiaru potencjału elektrodowego:
 1 – badana próbka, 2 – naczynie elektrolityczne z 3-proc. NaCl, 3 – klucz elektrolityczny, 4 – elektroda kalomelowa, 5 – naczynie elektrolityczne z nasyconym KCl, 6 – mostek potencjometryczny z rejestratorem

Używano też elektrody betonowej (do pomiaru korozji betonu). W miarę wzrostu grubości powłoki z tworzywa sztucznego potencjał elektrodowy od wartości ujemnych przesunął się w kierunku dodatnim do zera woltów.

Dla powłoki antywodorowej szczelnej będzie miał wartość zero woltów, nie będzie przepływu elektronów przenoszonych przez jony Cl^- , gdyż nie przedostają się do powierzchni metalu. Jeżeli jony nie przepływają, to tym bardziej nie przepłynie para wodna H_2O i nie będzie wnikać do metalu zawarty w niej wodór. Grubości powłok hermetycznych miały parametry od 0,25 mm do 0,35 mm w zależności od rodzaju tworzywa. Wszystkie wykresy, które otrzymano, były podobne do siebie jak te pokazane na rysunku 9.



Rys. 9. Wykresy potencjałów elektrodowych w funkcji grubości powłoki z polistyrenu na stali 45, aluminium i mosiądzu M63 [9]

8. Wnioski

Reasumując, na podstawie analizy literatury przedmiotu i wyników badań z uwzględnieniem badań własnych sformułowano następujące wnioski:

1. Przenikanie wodoru z pary wodnej do wnętrza obciążonej cyklicznie metalowej konstrukcji pracującej w powietrzu atmosferycznym zachodzi głównie przez świeżo pęknięte czyste powierzchnie metaliczne powstałe w przednich częściach szczelin i mikroszczelin zmęczeniowych w cyklu ich rozwarcia, a także na powierzchniach zewnętrznych ziaren w trakcie odślawiania się uskoków.
2. W przednich czołowych częściach, świeżo pękniętych szczelinach zmęczeniowych gromadzi się ładunek elektronów EWP, który wytwarza pole elektryczne przyciągające dodatnie wodory w cząsteczkach pary wodnej wchodzącej z powietrzem atmosferycznym w trakcie ich rozwarcia. Następuje dwuetapowo reakcja katalityczna składająca się z adsorpcji i absorpcji, a z rozbitych cząsteczek H_2O wodory wchodzi do wnętrza metalu, zaś tlen tworzy związki przypowierzchniowe (tlenki).

3. Gazy atmosferyczne omywające metalowe konstrukcje dzielą się na dwie główne grupy, do pierwszej należy para wodna o cząsteczkach silnie spolaryzowanych, dwubiegunowych (dipolowych) z dodatnim momentem dipolowym, na którą silnie działa pole elektryczne, a do drugiej – słabo spolaryzowane, dwuatomowe gazy z momentem dipolowym równym zero, azot N_2 , tlen O_2 i wodór cząstkowy H_2 , na które pole elektryczne nie oddziałuje.
4. Uwolniony wodór z cząsteczek pary wodnej przemieszcza się w postaci atomowej H^0 głównie do przodu przed szczelinę zmęczeniową do zdeformowanej strefy plastycznej, zatrzymując się w różnych miejscach, lukach, rzadzinach, wakansach, dyslokacjach, tworząc różnorodne niestechiometryczne związki chemiczne – wodorki lub łączy się w dwuatomowe gazowe cząsteczki H_2 . Wodór porusza się w metalu jako wodór atomowy. Na powierzchni konstrukcji pracującej, obciążonej cyklicznie w powietrzu występują miejsca, gdzie wodór przenika łatwo przez powierzchnię metalową, takie jak szczeliny zmęczeniowe i uskoki, bo są to świeżo pęknięte czyste powierzchnie oraz takie, gdzie para wodna nie ma łatwego dostępu, bo są zajęte przez cząsteczki głównie azotu i tlenu.
5. Wodór w sieci krystalicznej metalowej konstrukcji tworzy związki chemiczne albo jest w postaci gazu, rozpycha tę sieć, co daje wewnętrzne naprężenia ułatwiające propagację szczelin zmęczeniowych. Pełni więc negatywną funkcję w pracy konstrukcji. W dalszych badaniach zostanie omówiona rola wnikania azotu i tlenu, a przede wszystkim, w jakim stopniu te gazy wpływają na trwałość zmęczeniową metalowej konstrukcji.

Literatura

1. Atkins P.W., Chemia fizyczna, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2003.
2. Barrow G.M., Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 1963.
3. Ćwiek J., Niszczenie wodorowe stali spawalnych o wysokiej wytrzymałości, monografia, Politechnika Gdańska, Gdańsk 2006.
4. Dobrzański L.A., Honysz R., Fassois S., On the identification of composite beam dynamics based upon experimental data, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, vol. 16, iss. 1–2, 2006, p. 114–123.
5. Gajewski A., Procesy i technologie elektrostatyczne, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2000.
6. Gruin J., Materiały polimerowe, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1989.
7. Jamroziak K., Jarguliński W., Electrical double layer and adhesive force in fatigue strength of metals coated with plastics. *Archives of Materials Science and Engineering*, vol. 36, iss. 2, 2009, p. 82–88.
8. 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, raport z badań, etap I, WSOWL, Wrocław 2009.

9. Jamroziak K., Jarguliński W., Analiza potencjału elektrodowego powłok ochronnych z tworzyw sztucznych na metalach, Zeszyty Naukowe WSOWL, Wrocław, Nr 4(158), 2010, s. 121–129.
10. Jamroziak K., Jarguliński W., The analysis of the electrode potential shift in the examination of plastic-covered metal fatigue strength, Archives of Materials Science and Engineering, vol. 41, iss. 1, 2010, p. 21–27.
11. Jamroziak K., Jarguliński W., Piesiak S., The analysis of hydrogen absorption by the fatigue crack in changeable loaded structure, Advanced Materials Research, vol. 1036, 2014, pp. 541–546.
12. Jamroziak K., Jarguliński W., Szelka J., The electric double layer in hydriding metals, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, vol. 31, Iss. 2, 2008, p. 678–682.
13. 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, raport z badań, etap II, WSOWL, Wrocław 2010.
14. Jarguliński W., Pole elektrostatyczne a wytrzymałość metali, monografia, Wyższa Szkoła Oficerska Wojsk Lądowych, Wrocław 2006.
15. Jarguliński W., Reakcje katalityczne pary wodnej w szczelinie zmęczeniowej metali obciążonych cyklicznie, Zeszyty Naukowe Dolnośląskiej Wyższej Szkoły Przedsiębiorczości i Techniki, Studia z Nauk Technicznych DWSPiT, Polkowice, Zeszyt Nr 2, 2013, s. 87–98.
16. Jarguliński W., Szelka J., Formacion of a double electric layer on the metal – plastic boundary. Materials Science, vol. 40, No 5, 2004, p. 702–705.
17. Jarguliński W., Szelka J., Obrazowanie dvojnogo elektriceskogo sloja na granice metall-plastmassa, Fizyko-Khimichna Mekhanika Materialiv, No 5, 2004, s. 107–109.
18. Jarguliński W., Szelka J., Siła adhezji w wytrzymałości zmęczeniowej metali powlekanych tworzywem sztucznym, Zeszyty Naukowe WSOWL, Nr 4(142), 2005, s. 5–11.
19. Kittel W., Wstęp do fizyki ciała stałego, PWN, Warszawa 1976.
20. Kocańda S., et al., About a Possible Cause of Characteristics Development of Short Fatigue Cracks in Titanium Alloy WT3 – 1 (9th Conference of the Mechanics of Fracture), Kielce, Special Journal, 2003, p. 161–268.
21. Mościcka-Grzesiak H., Badanie wpływu polaryzacji ładunku przestrzennego na wytrzymałość udarową wybranych dielektryków stałych, praca doktorska, Wydział Elektryczny Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1967.
22. Panasiuk V., et al., Influence of Hydrogen – Containing Environments on Fatigue Crack Extension Resistance of Metals, Wybrani Praci 1991–2001, Lviv 2001, Narodna Akademia Nauk Ukrainy, p. 258–296.

23. Pigoń K., Ruziewicz Z., Chemia fizyczna cz. 1 i cz. 2, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2005.
24. Praca zbiorowa pod redakcją Pajdowskiego L., Chemia, WSiP, Warszawa 1982.
25. Przygocki W., Włochowicz A., Fizyka polimerów, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001.
26. Rabinowicz M.C., Nadwytrzymałość metali, WNT, Warszawa 1964.
27. Skinner S., Savage R., Rutzler I., Electrical Phenomena in Adhezion Elektron Atmospheres in Dielectrics, Journal of Applied Phisics, vol. 24, No 4, 1953, p. 438–450.
28. Skinner S., Savage R., Rutzler I., Electrical Phenomena in Adhezion Elektron Atmospheres in Dielectrics, Journal of Applied Phisics, vol. 25, No 8, April 1954, p. 1055–1056.
29. Skorupa M., Eksperymentalne badania zjawiska zamykania się pęknięć zmęczeniowych. Metody doświadczalne w zmęczeniu materiałów i konstrukcji. Zbiór monografii, Wydawnictwo Uczelniane Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy, Bydgoszcz 2000, s. 149–206.
30. Sozańska M., Niszczenie wodorowe typu „Rybie oczy” wybranych stali dla energetyki, monografia, Politechnika Śląska, Zeszyty Naukowe, Nr 1705, Gliwice 2006.
31. Staliński B., Terpiłowski J., Wodór i wodorki, WNT, Warszawa 1987.
32. Surygała J., Wodór jako paliwo, WNT, Warszawa 2008.
33. Szata M., Opis rozwoju zmęczeniowego pęknięcia w ujęciu energetycznym, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2002.
34. Waynman A., Modern state of the problem of hydrogen embitterment of metal of TPP thermo-mechanical equipment of pre-and overcritical parameters. 3rd International Conference „Fracture mechanics of materials and structural integrity” Lviv 2004, p. 445–456.
35. Włodarczyk P., Wpływ absorbowanego wodoru na właściwości mechaniczne konstrukcji ze stopów aluminium, praca doktorska, Politechnika Opolska Wydział Mechaniczny, Opole 2010.
36. Wolarek Z., Wnikanie, transport i absorpcja wodoru przez azotowane żelazo, Polska Akademia Nauk, Instytut Chemii Fizycznej, praca doktorska, Warszawa 2007.
37. Zaborski S., Obróbka elektryczno-ścierna, monografia, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2007.