

Izabela PIETKUN-GREBER¹ i Ryszard M. JANKA¹

WPLYW SKŁADU CHEMICZNEGO I MIKROSTRUKTURY NA ODPORNOŚĆ STALI NA NISZCZENIE WODOROWE

EFFECT OF CHEMICAL COMPOSITION AND MICROSTRUCTURE ON RESISTANCE OF STEEL IN HYDROGEN DEGRADATION

Abstrakt: W pracy przedstawiono podsumowanie dotychczasowych wyników badań i poglądów dotyczących czynników wywierających wpływ na odporność stali na niszczenie wodorowe. O degradacji stali eksploatowanych w warunkach oddziaływania wodoru w głównej mierze decyduje ich stan, a w szczególności mikrostruktura, technologia wytwarzania oraz defekty występujące w ich strukturze.

Słowa kluczowe: niszczenie wodorowe, mikrostruktura, defekty struktury

Wstęp

Niszczenie wodorowe stali i ich stopów zdeterminowane jest takimi procesami, jak adsorpcja i absorpcja (nawodorowanie) oraz dyfuzja (transport wodoru w stali), a także lokalizacją wodoru w stali (pułapkowanie) [1]. Wymienione powyżej procesy, zachodzące w sposób ciągły w materiale o pewnym poziomie naprężenia i odkształcenia, powodują jego całkowite zniszczenie.

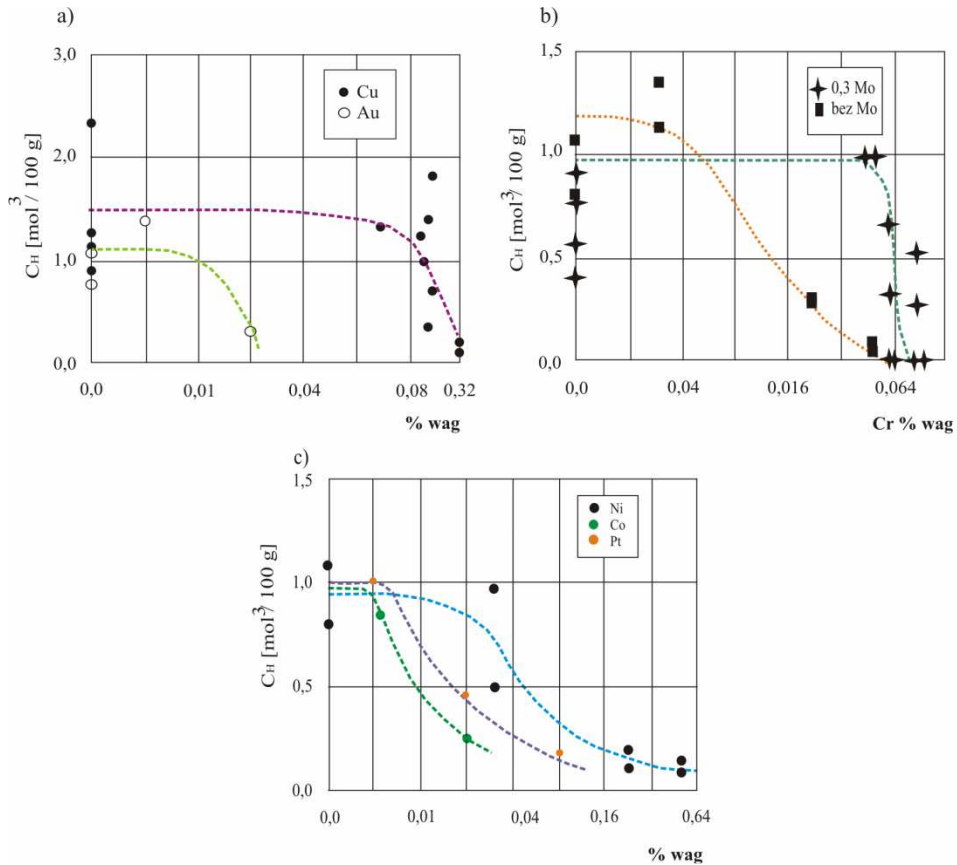
Proces niszczenia wodorowego stali przyczyniający się do pogorszenia ich właściwości użytkowych uzależniony jest od wielu czynników, mających wpływ na ich stan, występujące w materiale stany naprężenia i związane z tym odkształcenia, a także zależy od czasu oddziaływania otaczającego środowiska. W artykule przedstawiono ocenę wpływu czynników materiałowo-strukturalnych na odporność stali na niszczenie spowodowane oddziaływaniem wodoru. Analizę wpływu parametrów środowiska na niszczenie wodorowe stali przedstawiono w pracy [2].

Skład chemiczny

Istnieje wiele różnych opinii oraz danych doświadczalnych dotyczących oceny roli różnych pierwiastków w procesie niszczenia materiałów pod wpływem wodoru. Pierwiastki występujące w składzie stali wywierają różny - zarówno pozytywny, jak i negatywny - wpływ na ich zdolność do pochłaniania wodoru. Przeprowadzone w ostatnim okresie badania nad sorpcją wodoru przez metale wykazały [3, 4], że pierwiastki, takie jak platyna (Pt), kobalt (Co) czy nikiel (Ni), zawarte w stali węglowej, przyczyniają się do obniżenia wnikania wodoru do stali węglowej, a tym samym poprawy jej odporności na niszczenie wodorowe (rys. 1c). Także dodatek chromu w zależności od ilości molibdenu (Mo) zawartego w stali również sprzyja obniżeniu nawodorowywania materiału (rys. 1b). Ze wzrostem stężenia wymienionych powyżej pierwiastków zwiększa się odporność stali na atak wodoru (rys. 2).

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

^{*}Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'14, Jarnołtówek, 15-17.10.2014



Rys. 1. Wpływ pierwiastków chemicznych na zmianę sorpcji wodoru [3, 4]

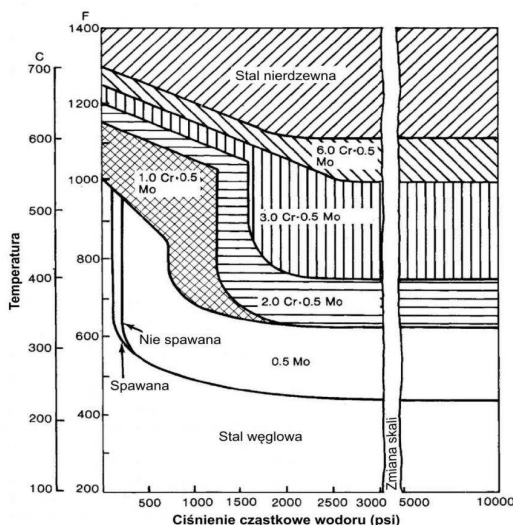
Fig. 1. Effect of chemical elements to change the hydrogen sorption [3, 4]

Wnikanie wodoru do struktury stali jest również utrudnione, jeżeli w jej składzie chemicznym obecna jest pewna ilość złota (Au) lub miedzi (Cu) (rys. 1a). Wymienione powyżej pierwiastki wzbogacają powierzchnię stali w pierwiastki szlachetne, co powoduje, że podczas selektywnego jej roztwarzania powstają produkty korozji utrudniające wnikanie wodoru.

Najefektywniejszym pierwiastkiem obniżającym ilość wodoru pochłanianego przez stal jest miedź (Cu), szczególnie w środowisku o pH powyżej 4,5-4,8. Wynika to z reakcji miedzi z siarkowodorem i utworzeniem się powłoki z siarczku miedzi na całej powierzchni stali, która chroni ją przed wnikaniem wodoru [5]. W warunkach bardziej agresywnych korzystne oddziaływanie Cu zanika, gdyż powłoka siarczku miedzi ulega rozpuszczeniu i nie chroni przed wnikaniem wodoru.

Z kolei obecność manganu (Mn), siarki (S) oraz fosforu (P) w składzie chemicznym stali wywiera szkodliwy wpływ ze względu na obniżenie jej odporności na niszczenie pod wpływem wodoru. Pierwiastki te ułatwiają wnikanie wodoru do struktury stali. Szkodliwy

wpływ tych pierwiastków wynika z ich zdolności do „zatrutowania” wielu reakcji katalitycznych, m.in. rekombinacji wodoru oraz do segregacji po granicach ziaren, powodując tym samym obniżenie ich siły wiązania oraz ułatwienia powstawania pęknięć międzykrystalicznych.



Rys. 2. Wykres Nelsona ilustrujący odporność stali na atak wodoru [6]

Fig. 2. Nelson graph illustrating the resistance of steel to hydrogen attack [6]

Obecność metali przejściowych w stali (dodatki stopowe) oraz jej obróbka cieplna wpływa w znaczący sposób na zachowanie się wtrąceń (niemetalicznych) w obecności wodoru. Zwiększeniu segregacji szkodliwych wtrąceń sprzyja obecność chromu i manganu, natomiast grupa takich metali, jak molibden, wanad czy wolfram, oddziałując z wtręciami, zmniejsza ich stężenie w roztworze stałym [7].

Mikrostruktura

Oprócz składu chemicznego istotny wpływ na odporność stali na działanie wodoru wywiera również mikrostruktura. Pod względem narastającej odporności stali na działanie wodoru można je uszeregować następująco: martenzyt nieodpuszczony, bainit górny, perlit/ferryt, bainit dolny, martenzyt odpuszczony (sorbit) [7, 8]. Szczególnie wrażliwą mikrostrukturą na działanie wodoru jest martenzyt nieodpuszczony. Jej niska odporność na działanie wodoru związana jest z wydzielaniem się martenzytu w postaci igiełek, które nadają stali twardość i wysoką wytrzymałość mechaniczną. Najbardziej odporną mikrostrukturą jest wysoko odpuszczony martenzyt. Mikrostruktura ta ze względu na dużą gęstość tzw. „słabych” pułapek strukturalnych wchłania dużą ilość wodoru bez wyraźnego wzrostu kruchości.

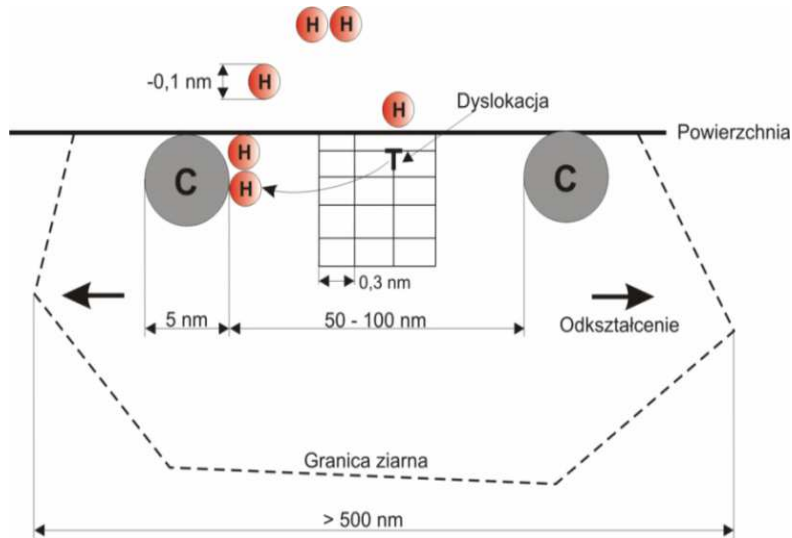
W obecności wodoru nieodpuszczony martenzyt traci prawie całą swoją ciągliwość, podczas gdy płytkowy perlit traci około 40%, a perlit z cementytem sferoidalnym poniżej

30% swojej ciągliwości [9]. Eksploatowanie w środowiskach, w których występuje wodór, elementów czy urządzeń wykonanych ze stali i stopów o strukturze regularnej ściennie centrowanej jest bardziej bezpieczne z punktu widzenia zmniejszenia wystąpienia zjawiska niszczenia wodorowego aniżeli materiałów o strukturze regularnej przestrzennie centrowanej [10]. Odporność stali na działanie wodoru zwiększa się ponadto wraz z rozdrobnieniem ziarna austenitu.

W przypadku stali węglowych i niskostopowych ich wrażliwość na oddziaływanie wodoru silnie rośnie ze wzrostem wytrzymałości na rozciąganie. Stale stopowe o strukturze austenitycznej wykazują wprawdzie większą rozpuszczalność wodoru aniżeli stale o osnowie alfa-żelaza, ale dzięki gęstszej budowie sieci i mniejszej wartości współczynnika dyfuzji wodoru są bardziej odporne na szkodliwy wpływ tego pierwiastka (rys. 2) [6]. Ponadto struktura ferrytyczno-perlityczna o średniej pasmowości, otrzymana podczas wyżarzania normalizacyjnego, charakteryzuje się największym współczynnikiem dyfuzji sieciowej wodoru w stosunku do struktur otrzymanych w wyniku wyżarzania przegrzewającego i ulepszenia cieplnego oraz symulacji strefy wpływu ciepła [11].

Defekty

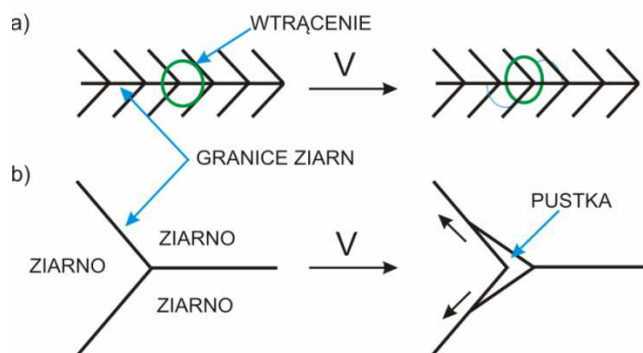
W stopach metalu rozmieszczenie wodoru w materiale jest nierównomierne. Występują obszary, w których lokalne stężenie wodoru jest znacznie podwyższone w porównaniu do pozostałych. Jest to związane z możliwością gromadzenia się wodoru w obszarach metalu, w których atomowy wodór posiada obniżoną energię potencjalną w porównaniu z jego normalnymi pozycjami w strukturze.



Rys. 3. Schemat absorpcji wodoru w stali przy występowaniu drobno rozproszonych nieodwracalnych pułapek wodoru: C - węgiel, H - wodór [12]

Fig. 3. Diagram absorption of hydrogen in the steel in the presence of finely dispersed irreversible hydrogen traps C - carbon, H - hydrogen [12]

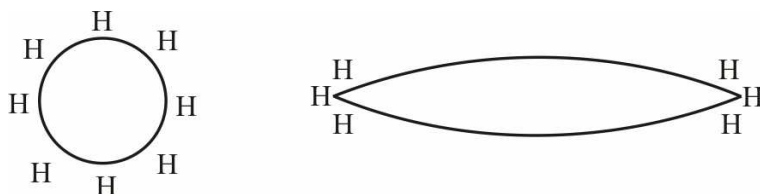
Takimi obszarami są dyslokacje (rys. 3) i ich skupiska, granice ziaren (rys. 4b), granice międzyfazowe, wtrącenia niemetaliczne (rys. 4a) oraz obszary, w których istnieje trójosiowy stan naprężeń rozciągających, zwłaszcza w okolicach wtrąceń obcej fazy [13-16]. W stopach żelaza zawierających nikiel i chrom dodatkowo mogą tworzyć się fazy wodorowe, które można traktować jako swego rodzaju pułapki wodoru [17, 18]. Oddziaływanie wodoru z tymi pułapkami, nazywane od mechanizmu działania pułapkowaniem, w znacznym stopniu modyfikuje jego transport i wpływa na przebieg niszczenia wodorowego metali.



Rys. 4. Miejsca gromadzenia wodoru: a) wokół wtrąceń, b) na granicy trzech ziarn [19]

Fig. 4. Hydrogen storage space: a) around the inclusions, b) on the border of three grains [19]

Liczba i efektywność pułapek w stalach uzależniona jest m.in. od ich mikrostruktury. W stalach o strukturze ferrytyczno-perlitycznej dominującymi pułapkami są siarczki (MnS), węgliki i azotki, jak również granice ziaren i faz (feryt-feryt, feryt-perlit) [20]. W strukturze bainityczno-martenzytycznej pułapkami są granice węglików, faza martenzytyczna oraz granice austenitu. Uaktywnienie poszczególnych pułapek wodorowych zależy od warunków nawodorowania metalu, a mianowicie od pH roztworu, gęstości prądu katodowego oraz obecności trucizn katalitycznych.



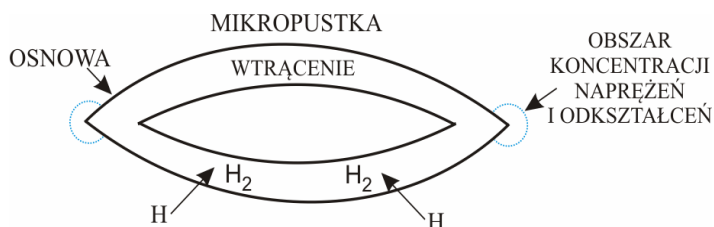
Rys. 5. Rozkład atomów wodoru wokół wtrąceń o różnym kształcie [21]

Fig. 5. Distribution hydrogen atoms around the inclusions of varying size [21]

W procesach niszczenia wodorowego, szczególnie podczas pęknięcia wodorowego (HIC) w środowiskach zawierających siarkę, istotną rolę obok pułapek odgrywa kształt wtrąceń. Kształt wtrącenia wpływa nie tylko na przemieszczanie wodoru do wtrącenia,

ale także na jego stężenie zgromadzone na granicy „wtrącenie-osnowa” (rys. 5) oraz rozkład naprężeń wokół wtrącenia (rys. 6).

Najbardziej niepożądanym kształtem wtrącenia jest kształt wydłużony ze względu na powstawanie koncentracji naprężeń na końcach pułapki. Najbardziej pożądanym jest więc kształt kulisty wtrącenia, który można osiągnąć poprzez redukcję rozmiarów wtrącenia lub odpowiednią obróbkę cieplno-plastyczną.



Rys. 6. Położenie obszaru koncentracji naprężeń wokół wtrącenia [21]

Fig. 6. Position of the area of stress concentration around the inclusions [21]

Podsumowanie i wnioski

Wodór wnikający do stali zarówno na etapie jej wytwarzania, obróbki cieplnej, jak i eksploatacji w środowiskach korozyjnych przyczynia się nie tylko do zmian jej właściwości mechanicznych, fizycznych i chemicznych, ale także właściwości użytkowych wykonanych z niej konstrukcji czy urządzeń. Przeprowadzone dotychczas badania wykazały, że w decydującym stopniu na odporność stali na oddziaływanie wodoru wpływa rodzaj mikrostruktury. Na poziom degradacji stali pod wpływem wodoru wpływają również skład chemiczny, wielkość ziaren, kształt wtrąceń, pułapki, rozmieszczenie składników fazowych, wtrącenia niemetaliczne i defekty struktury.

Literatura

- [1] Lis T. Metalurgia stali o wysokiej czystości. Gliwice: Wyd Politechniki Śląskiej; 2009.
- [2] Pietkun-Greber I., Janka Ryszard M. Wpływ środowiska na niszczenie wodorowe stali. W: Wybrane zagadnienia szeroko pojętej inżynierii procesowej. Gawdzik A, redaktor. Opole: Wyd. Św Krzyża; 2014, w druku.
- [3] Oriani RA, Hirth JP, Smialowski M, eds. Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys N.J. USA: Noyes Publications, Park Ridge; 1985.
- [4] Łunarska E. Korozja wodorowa w instalacjach i rurociągach przemysłowych. Jej monitorowanie i zapobieganie. Materiały IV Krajowej Konferencji Korozyjnej Korozja '93, IChF PAN. 1993; 8-13.
- [5] Tasak E, Dziubiński J, Adamiec P, Frey I, Majka L. Odporność rur spawanych na pękanie w środowisku wilgotnego siarkowodoru. Hutnik-Wiadomości Hutnicze. 2000;5:210-218.
- [6] High-temperature hydrogen attack (Decarbonization). WebCorr; www.corrosionclinic.com.
- [7] Sozańska M. Niszczenie wodorowe typu "rybie oczy" wybranych stali dla energetyki. Gliwice: Wyd Politechniki Śląskiej; 2006.
- [8] Blicharski M. Inżynieria powierzchni. Warszawa: WNT; 2009.
- [9] Tasak E. Metalurgia spawania. Kraków: Wyd Jak; 2008.
- [10] Leda H. Strukturalne aspekty własności mechanicznych wybranych materiałów. Poznań: Wyd Politechniki Poznańskiej; 1998.
- [11] Szymlek K, Cwiek J. Niszczenie wodorowe złączy spawanych ze stali S355. Przegląd Spawalnictwa. 2007;11:31-35. www.pspaw.pl/pliki/Numery/200711_PSpaw.pdf.

- [12] Michler T, Naumann J. Microstructural aspects upon hydrogen environment embrittlement of various bcc steels. *Int J Hydrogen Energy*. 2010;35:821-832. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.10.092.
- [13] Darken LS, Smith RP. Behaviour of hydrogen in steel during and after immersion in acid. *Corrosion*. 1949;5(1):1-16.
- [14] Oriani RA. The diffusion and trapping of hydrogen in steel. *Acta Metall*. 1970;18:147-157.
- [15] Kirchheim R. Solubility, diffusivity and trapping of hydrogen in dilute alloys, deformed and amorphous metals. *Acta Metall*. 1982;30:1069. DOI: 10.1016/0001-6160(82)90003-7.
- [16] McNabb A, Foster PK. A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels. *Trans Metallurg Soc AIME*. 1963;227:618-627.
- [17] Szummer A, Janko A. Hydride phases in austenitic stainless steels. *Corrosion*. 1979;35(10):461-464. DOI: 10.5006/0010-9312-35.10.461.
- [18] Li Y-F, Zhao L-M, Pan H-L. Hydrogen permeation behavior and associated phase transformations in annealed AISI304 stainless steels. *Mater Struct*. 2013;46:621-627. DOI: 10.1617/s11527-012-9920-4.
- [19] Starczewski L. Wodorowe zużywanie ciernych elementów maszyn. Sulejówek: Wojskowy Instytut Techniki Panczernej i Samochodowej; 2002.
- [20] Łunarska E, Nikiforow K, Zieliński A, Domżałicki P, Sitko E. Nawodorowanie jakościowych stali w syntetycznej wodzie morskiej. *Ochr. przed Kor*. 1999;XLII:462-466.
- [21] Adamiec P, Dziubiński J. Pękanie wodorowe w stalowych rurach spawanych. *Przegląd Spawalnictwa*. 2000;4(LXXII):5-11.

EFFECT OF CHEMICAL COMPOSITION AND MICROSTRUCTURE ON RESISTANCE OF STEEL IN HYDROGEN DEGRADATION

Independent Department of Process Engineering, Opole University

Abstract: This paper summarizes the results of previous research and views on the factors affecting the resistance of steel to hydrogen degradation. The degradation of the steel operated under the influence of hydrogen largely depends on their condition, in particular the microstructure manufacturing technology and defects present in their structure.

Keywords: hydrogen degradation, microstructure, structural defects

