

Effect of hydrogen on structural steels used in equipment and devices for its transport and storage

Wpływ wodoru na stale konstrukcyjne stosowane w sprzęcie i urządzeniach do jego transportu i magazynowania

DOI: 10.15199/62.2024.3.11

A review, with 53 refs., on the fundamentals of the H₂ corrosion process, the types of steel damage caused by H₂, and the main factors affecting H₂ embrittlement, such as the material's microstructure, mech. properties, the nature of the grain boundary, crystallographic texture, inclusions and precipitates, and temp. Two models of the H₂ destruction mechanism were presented. Attention was also paid to the conditions necessary for the initiation and propagation of H₂-induced cracking.

Keywords: hydrogen, corrosion, hydrogen embrittlement, hydrogen transport, hydrogen storage

Przegląd literatury dotyczący wpływu wodoru na wyroby stalowe. Opisano proces korozji rur, podstawowe rodzaje uszkodzeń stali wywoływane przez wodór oraz główne czynniki wpływające na kruchość wodorową, takie jak m.in. mikrostruktura, właściwości mechaniczne, charakter granicy ziaren, tekstura krystalograficzna, wtrącenia i wydzielenia oraz temperatura. Mechanizmy niszczenia wodorowego przedstawiono za pomocą dwóch modeli: dekohezji wzmocnionej wodorem HEDE oraz miejscowego odkształcenia plastycznego pod wpływem wodoru HALP. Zwrócono także uwagę na warunki niezbędne do inicjacji i propagacji pęknięć HIC.

Słowa kluczowe: wodór, korozja, kruchość wodorowa, transport wodoru, magazynowanie wodoru

W czasach transformacji energetycznej związanej z ograniczeniem emisji ditlenku węgla konieczna jest dywersyfikacja źródeł energii. Jednym ze znanych sposobów rozwiązywania problemów magazynowania energii może być produkcja wodoru z nadmiaru energii elektrycznej wytwarzanej głównie ze źródeł odnawialnych¹⁾. Zmagazynowaną energię można ponownie uwolnić, wykorzystując ten gaz jako paliwo w silniku spalinowym lub ogniwie paliwowym²⁾. Inną z idei wykorzystania wodoru może być wprowadzenie go do istniejącej sieci gazociągów, w której byłby mieszany z gazem ziemnym. Mieszanina ta mogłaby być następnie wykorzystywana bezpośrednio przez konsumentów jako paliwo w istniejących urządzeniach zasilanych gazem. Niestety, z uwagi na specyficzne właściwości wodoru jego transport, magazynowanie, a następnie bezpieczne

wykorzystanie przez odbiorców końcowych stwarza wiele problemów. Wpływ wodoru na właściwości użytkowe materiałów konstrukcyjnych, w szczególności stopów żelaza, od wielu lat pozostaje przedmiotem intensywnych badań.

Odmienne właściwości chemiczne i fizyczne wodoru w porównaniu z gazem ziemnym mogą niekorzystnie wpływać na integralność lub trwałość wyrobów stalowych³⁾. Pojęcie kruchości wodorowej HE (*hydrogen embrittlement*) jest dość stare, ponieważ pierwsze opracowanie na temat szkodliwego wpływu wodoru na degradację właściwości mechanicznych stali zostało opublikowane w 1874 r.⁴⁾ i od tego czasu ukazała się ogromna liczba publikacji dotycząca tego zagadnienia. Jednak nadal wiele konstrukcji stalowych ulega katastrofalnym awariom z powodu uwalniania wodoru



Dr inż. Mateusz MASŁOWSKI (ORCID: 0000-0003-1181-8804) w roku 2003 ukończył studia na Wydziale Wiertnictwa Nafty i Gazu AGH w Krakowie. W 2022 r. uzyskał stopień doktora na Wydziale Górnictwa, Inżynierii Bezpieczeństwa i Automatyki Przemysłowej Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Jest adiunktem w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym w Krakowie. Specjalność – intensyfikacja wydobycia węglowodorów, korozja.



Dr inż. Marek CZUPSKI (ORCID: 0000-0002-6151-8044) w roku 1997 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza. W 2008 r. uzyskał stopień doktora nauk technicznych na Wydziale Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH w Krakowie. Jest kierownikiem Zakładu Stymulacji Wydobywania Węglowodorów w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym w Krakowie. Specjalność – intensyfikacja wydobycia węglowodorów, korozja.

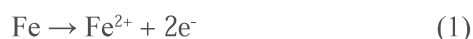
* Adres do korespondencji:

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Armii Krajowej 3, 38-400 Krosno, tel.: (13) 434-96-39, (13) 436-89-41 wew. 5139, fax: (13) 436-79-71, e-mail: maslowski@inig.pl

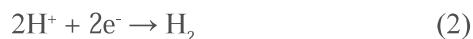
z ich środowiska eksploatacji w wyniku reakcji korozyjnych i/lub ochrony katodowej oraz dalszej penetracji wodoru w głąb stali^{5, 6}. Dlatego w celu zwiększenia odporności stali rurociągowej na etapie jej produkcji optymalizowane są różne parametry procesowe. Zmiany warunków procesowych w połączeniu z odpowiednim doбором składu chemicznego doprowadziły do opracowania gatunków stali stosowanych do wytwarzania rur o doskonałych właściwościach mechanicznych, spełniających jednocześnie wymagania specyfikacji API 5L⁷. Jednak poprawa właściwości mechanicznych wpływa również na właściwości korozyjne i podatność na pękanie.

Proces korozji rur

Korozja jest procesem elektrochemicznym obejmującym uwalnianie elektronów w wyniku roztwarzania metalu w obszarach anodowych, przeniesienie ich do obszarów katodowych, w których natleniona woda jest redukowana do jonów hydroksylowych (OH⁻)^{4, 8}. Z kolei jony wodorowe (H⁺) mogą ulegać redukcji do gazowego wodoru. Reakcja anodowa przebiega wg schematu (1) (roztwarzanie żelaza)⁴:



a reakcje katodowe wg schematów (2)–(4) (kolejno redukcja jonów wodorowych, redukcja tlenu w środowisku obojętnym lub zasadowym oraz redukcja tlenu w środowisku kwaśnym):



Ogólne równanie reakcji korozji opisuje reakcja (5):



Obydwa obszary, czyli katodowy i anodowy, bardzo często są zlokalizowane na powierzchni rury, a przebieg procesu korozyjnego jest uzależniony od obecności elektrolitu, który zamyka obwód elektryczny w ogniwie korozyjnym, zapewniając medium transportowe dla jonów. Degradacja korozyjna przyspiesza znacznie, gdy płyn, który płynie w rurociągu jest zanieczyszczony różnymi substancjami, np. w obecności H₂S może tworzyć się gazowy wodór i siarczek żelaza (FeS), zgodnie z reakcją (6)^{4, 9}:



Siarczek żelaza może tworzyć ogniwo galwaniczne ze stalą rurociągową, powodując miejscowe uszkodzenia spowodowane korozją. Natomiast w niskich temperaturach i przy braku jonów chlorkowych i tlenu siarczek żelaza pasywnie powierchnię stali rurociągowej¹⁰.

Wodór atomowy uwolniony w wyniku procesu korozyjnego opisanego równaniami (1)–(5) może ulegać rekombinacji, tworząc cząsteczki na powierzchni stalowej rury lub też migruje w jej strukturę, rekombinując się w miejscach defektów strukturalnych wg (7) i (8)^{4, 11, 12}:



Miejsca sprzyjające rekombinacji wodoru w mikrostrukturze stali rurociągu nazywane są miejscami pułapowania wodoru⁴. Wodór może migrować w głąb stali na 3 sposoby¹³: (i) poprzez absorpcję wodoru cząsteczkowego w strukturę stali z atmosfery otaczającej rurociąg, (ii) podczas procesów produkcji, w wyniku których wodór wprowadzany jest do stali i w sprzyjających warunkach może powodować jej kruchość (np. spawanie i obróbka cieplna), oraz (iii) poprzez obecność substancji, z których może powstawać wodór, reakcje elektrochemiczne, takie jak korozja i/lub wytrącanie wodorków.

Rodzaje uszkodzeń powodowanych przez wodór

Zaabsorbowane atomy wodoru mogą łatwo wywoływać różne rodzaje uszkodzeń, takich jak: (i) pęcherzenie wodoropochodne HB (*hydrogen blistering*) spowodowane przez wodór przenikający bezpośrednio pod powierzchnię materiału; podatność na ten typ korozji zależy od struktury metalu; stale ferrytyczne, martenzytyczne i stale typu duplex są mniej odporne na ten typ korozji niż stale austenityczne; (ii) pękanie wodoropochodne HIC (*hydrogen induced cracking*) spowodowane dyfuzją wodoru wewnątrz materiału, w którym jego atomy łączą się w cząsteczki; (iii) odsiarczkowe pękanie naprężeniowe SSC (*sulfide stress cracking*); zjawisko to występuje w środowisku, w którym jest obecny siarkowodór; jedną z jego cech charakterystycznych jest kruchość metalu ujawniająca się przy próbie rozciągania;



Dr hab. inż. Piotr KASZA, prof. INiG-PIB (ORCID: 0000-0002-8478-7650), ukończył studia na Wydziale Wiertnictwa Nafty i Gazu AGH w Krakowie. W 2002 r. uzyskał stopień doktora nauk technicznych na tym samym wydziale, a w 2020 r. stopień doktora habilitowanego w dyscyplinie inżynieria środowiska górnictwo i energetyka na Politechnice Śląskiej w Gliwicach. Jest zastępcą dyrektora ds. eksploatacji złóż węglowodorów Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego w Krakowie. Od 2017 r. reprezentuje INiG-PIB w pracach prezydium Międzynarodowego Centrum Doskonałości ds. Metanu z Kopalni działającego przy Europejskiej Komisji Gospodarczej ONZ. Specjalność – intensyfikacja wydobycia węglowodorów, geotermia, sekwestracja CO₂.



Mgr Rafał MOSKA (ORCID: 0000-0002-6353-9287) w roku 2012 ukończył studia na kierunku geologia, a w 2013 r. na kierunku geofizyka na Wydziale Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Jest starszym specjalistą badawczo-technicznym w Zakładzie Stymulacji Wydobycia Węglowodorów Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego w Krakowie. Specjalność – intensyfikacja wydobycia węglowodorów, geo-mechanika, geotermia.

jego kluczową przyczyną jest synergia podatnej mikrostruktury, środowiska korozyjnego oraz naprężeń rozciągających; (iv) pęknięcie wywołane wodorem zorientowane naprężeniowo SOHIC (*stress-oriented hydrogen induced cracking*), które zachodzi w obecności dodatkowych naprężeń; uszkodzenie materiału może przebiegać dwuetapowo w zależności od kierunku propagacji pęknięcia (równoległy lub prostopadły) w stosunku do przyłożonego naprężenia; Cayard i współpracownicy¹⁴⁾ wykazali, że większość stopów stali odpornych na HIC może być bardziej podatna na SOHIC i na odwrót, stale o niewielkiej lub żadnej podatności na HIC wykazywały szczególnie wysoką podatność na SOHIC; (v) wewnętrzne pęknięcie wodoropochodne IHAC (*internal hydrogen assisted cracking*) spowodowane przez wodór, który został zgromadzony wewnątrz materiału w trakcie jego produkcji lub montażu.

Czynniki wpływające na kruchość wodorową

Czynniki, które mają wpływ na podatność stali na degradację związaną z wodorem można podzielić na trzy główne grupy: właściwości materiału, środowisko korozyjne oraz naprężenia rozciągające.

Mikrostruktur

Obróbka termomechaniczna prowadzi do tworzenia szerokiego zakresu mikrostruktur i anizotropii właściwości mechanicznych stali przeznaczonej do wytwarzania rur o wysokiej wytrzymałości. W skład tych stali często wchodzi: perlit ferrytyczny, ferryt wielokątny, ferryt *quasi*-wielokątny, ferryt Widmanstättena, ferryt iglasty, ferryt bainityczny, bainit i martenzyt. Tworzenie się każdej z tych mikrostruktur lub ich mieszanin jest uzależnione od parametrów obróbki stali, a szczególnie od szybkości chłodzenia zastosowanego po walcowaniu na gorąco. Duża szybkość chłodzenia i niskie temperatury przemiany powodują powstawanie ferrytu bainitycznego, a następnie ferrytu iglastego. Z kolei wyższe temperatury przemiany i mniejsza szybkość chłodzenia często prowadzi do tworzenia mikrostruktury ferrytu wielokątnego⁴⁾. Mori i współpracownicy¹⁵⁾ stwierdzili odporność stali rurociągowych zawierającej mikrostrukturę ferrytu bainitycznego i/lub iglastego na uszkodzenia spowodowane przez wodór. Powiązali to z występowaniem austenitu szczytkowego (odporniejszy na HIC w porównaniu z mikrostrukturami zawierającymi cementyt) i z jednorodnością mikrostruktury stali. We współczesnych wysokogatunkowych stalach rurociągowych TMCP zwykle dominuje dolny bainit¹⁶⁾. Procesy obróbki termomechanicznej, obejmujące rozpoczęcie chłodzenia w stosunkowo niskiej temperaturze, mogą zwiększyć szanse na uzyskanie dużego udziału fazy ferrytycznej i doskonałej odkształcalności stali rurociągowych X80¹⁷⁾. Ponadto niższa „końcowa temperatura chłodzenia” prowadziła do utworzenia płytek baini-

tycznych o ulepszonych właściwościach mechanicznych w stali rurociągowej X120. Autorzy przypisywali również doskonałą udatność gatunków X90-X100 dominacji płytek bainitycznych i obecności pierwiastków stopowych, takich jak molibden i bor, które ograniczają zarodkowanie ferrytu. Z kolei stale rurociągowie gorszych gatunków, takie jak X52, X60 i X65 charakteryzują się występowaniem mikrostruktur ferrytowo-perlitowych, co wynika z warunków obróbki. Badania wykazały, że mikrostrukturalne pasma składające się z faz ferrytowo-perlitowych zwiększają podatność stali na pęcherzenie wodoropochodne¹⁸⁾. Ramirez i współpracownicy¹⁹⁾ stwierdzili, że obecność fazy martenzytycznej w stali rurociągowej zwiększa jej podatność na uszkodzenia wodorowe. Spowodowane jest to faktem, że mikrostruktury martenzytyczne są bardzo naprężone i uwięzione jest w nich dużo węgla międzykrystalicznego. Segregacja węgla wzdłuż granicy ziaren oraz wysoka energia zmagazynowana w martenzytcie powodują, że tego typu stal na rury jest podatna na działanie wodoru.

Właściwości mechaniczne

Wysokogatunkowa stal na rury o doskonałej wytrzymałości zazwyczaj zawiera w swojej mikrostrukturze dużo ferrytu iglastego i bainitycznego, co przekłada się na ulepszenie (rozdrobnienie) ziaren, wzmocnienie i zwiększenie gęstości dyslokacji. Jednak większa wytrzymałość często powoduje zmniejszenie odporności na kruchość wodorową. Stal rurociągową o mikrostrukturze bainitycznej zazwyczaj ma dobre właściwości mechaniczne, ale kosztem jej odporności na degradację wodorową. Wpływa to na utratę plastyczności, którą można zmierzyć jako zmniejszenie powierzchni po próbie rozciągania, co zbadali Hardie i współpracownicy²⁰⁾ dla gatunków stali: X60, X80 i X100. Na charakter uszkodzeń wpływa również różnica w procesie dyfuzji wodoru przez różne gatunki stali podczas obciążenia rozciągającego. Często znaczny wzrost dyfuzji wodoru następuje na etapie odkształcenia sprężystego przed odkształceniem plastycznym.

Charakter granicy ziaren

Atomy wodoru mają tendencję do gromadzenia się na granicach ziaren, stąd też dąży się do otrzymywania stali o odpowiednich granicach ziaren. Dlatego obróbki termomechaniczne stali są często projektowane w celu zwiększenia ilości granic ziaren o niskim kącie LAGB (*low angle grain boundary*) i specjalnych granic miejsc koincydentnych CSL (*coincidence site lattice*) (wspólnych węzłów dla sąsiednich ziaren). Granice te mają małą energię i są mniej podatne na oddziaływanie wodoru. Dodatkowo stanowią one odwracalne miejsca pułapki wodoru, co nie pozwala na gromadzenie się wodoru atomowego do poziomów krytycznych, przy których zaczynają pojawiać się pęknięcia. Zamiast tego wspierają równomierny rozkład wodoru w rurze, a następnie umożliwiają zajście desorpcji bez zwiększenia ryzyka pęknięcia⁴⁾.

Tekstura krystalograficzna

Dominująca orientacja ziaren, znana również jako tekstura, jest ważnym czynnikiem wpływającym na uszkodzenia powodowane przez wodór w stalach na rury. Proces obróbki termomechanicznej stali powoduje rozległe odkształcenia, rekrytalizację, przemiany fazowe oraz zmiany właściwości ziaren²¹. Wszystkie te procesy zmieniają strukturę stali i niekorzystnie wpływają na jej zachowanie w różnych warunkach eksploatacji. Na przykład kontrola wielkości ziaren i zwiększenie gęstości dyslokacji oferują ogromny potencjał w ewolucji mikrostruktury i wzmacnianiu stali. Jednak niejednorodność właściwości ziaren w połączeniu ze zmianami tekstury może wpływać na inicjację i propagację pęknięć w rurach. Większość obecnie używanych stali rurociągowych ma przypadkową teksturę z niejednorodną morfologią ziaren. Badania przeprowadzone dla stali X70 wykazały¹⁸, że największe spękania wystąpiły w stali o pasmowej mikrostrukturze ferrytyczno-perlitycznej, natomiast przeszkodą w propagacji pęknięć były granice ziaren o niskim kącie (LAGB) i specjalne granice miejsc koincydentnych (CSL). Pęknięcia propagowane były przede wszystkim przez najlepiej wyrównane płaszczyzny poślizgu, co odpowiadało płaszczyznom {110}, {123} i {112}, oraz przez płaszczyznę łupliwości {100}. W konsekwencji stwierdzono, że pękanie było kontrolowane głównie przez mechanizm oparty na poślizgu, a w mniejszym stopniu przez łupliwość.

Tekstura krystalograficzna jest przekształcana w wyniku zmian procesu kontrolowanego walcowania termomechanicznego (TMCP) i wpływa na wytrzymałość stopu^{22–25}. Zakładając, że HIC występuje równoległe do płaszczyzny walcowania, postulowano, że zmniejszenie liczby płaszczyzn równoległych do płaszczyzny walcowania będzie zwiększać odporność na HIC.

Wtrącenia i wydzielenia

Wtrącenia i wydzielenia niemetaliczne wspomagają atak wodoru na stal rurociągową, gdyż są miejscami gromadzenia się wodoru atomowego. Wtrącenia są zwykle twardsze niż struktura stali, w związku z czym tworzą niekoherentne połączenie ze stalową matrycą, zwiększając pułapowanie wodoru, a w konsekwencji pękanie. Stal, w której wtrącenia charakteryzują się bardziej koherentnym połączeniem z matrycą będzie bardziej odporna na inicjację i propagację pęknięć niż stal zawierająca wtrącenia niekoherentne. Jednakże cząstki, które są albo koherentne, albo częściowo koherentne ze stalową matrycą, często mają mniejszą energię wiązania w porównaniu z tymi, które są niekoherentne²⁶. Puste przestrzenie, które powstają na styku wtrąceń i stali stają się miejscami pułapowania wodoru. Dodatkowo w przypadku wydłużonych wtrąceń atomy wodoru mają tendencję do gromadzenia się bardziej na ich krawędziach, gdzie koncentracja naprężeń jest zwykle większa. Jest to więc mechanizm migracji wodoru do pustych przestrzeni na styku wtrąceń, a następnie wzrostu

ciśnienia w warunkach dużego naprężenia, co prowadzi do inicjacji pęknięć²⁷. Mohtadi-Bonab i Eskandari²⁸ zaobserwowali wzdłuż ścieżki propagacji pęknięć wywołanych wodorem HIC, wiele różnego rodzaju wtrąceń, również metalicznych, które zawierały głównie wydzielenia węglikoazotku tytanu (Ti(C, N)), węgla (C), siarki (S), azotu (N) i wanadu (V), jak również wydłużony siarczek manganu (MnS). Z kolei Mohtadi-Bonab i współpracownicy²⁹ stwierdzili, że wtrącenia tlenków glinu, wapnia, manganu i magnezu, które stanowiły 70% ogólnej liczby wtrąceń w stali X70, nie spowodowały uszkodzeń związanych z korozją wodorową, natomiast były przyczyną obniżenia odporności na pękanie. Na podstawie teorii koncentracji naprężeń stwierdzono więc, że wtrącenia o kulistym kształcie nie zwiększają ryzyka wystąpienia pęknięć. W przeciwieństwie do tej konkluzji Jin i współpracownicy²⁷ wykazali, że wtrącenia tlenków glinu i krzemu oraz Ca-S-Al-O i MnS były odpowiedzialne za pękanie wodoropochodne zidentyfikowane w stali X100. Mogło to być spowodowane słabą adhezją na granicy wtrąceń i stalowej matrycy, co powodowało tworzenie pustych przestrzeni, w których zarodkowały pęknięcia. Na zniszczenie stali pod wpływem wodoru ma również wpływ ilość, kształt, wielkość i skład chemiczny wtrąceń. Na przykład wielkość wydzieleni tytanu ma duży wpływ na odporność stali na pękanie, gdyż im wydzielenia Ti są większe, tym mniej skutecznie zatrzymują wzrost ziaren austenitu i zmniejszają odporność na pękanie wywołane przez wodór³⁰. Z kolei stal charakteryzująca się większą liczbą krótkich wtrąceń może mieć taką samą odporność na HIC co stal o mniejszej liczbie dłuższych wtrąceń. Domizzi i współpracownicy³¹ stwierdzili, że wzrost średniej długości wtrąceń (siarczków i glinu) zwiększał podatność na HIC każdego gatunku stali.

Temperatura

W niskich temperaturach ruchliwość wodoru atomowego w sieci krystalicznej jest mała. Wraz ze wzrostem temperatury zwiększa się również ruchliwość atomów wodoru, ale zwykle towarzyszy temu zmniejszona możliwość łączenia ich w cząsteczki w defektach struktury. W przypadku rur pracujących w środowisku H₂S uważa się, że odporność na degradację jest optymalna w zakresie temp. 20–50°C, ze względu na tworzenie się ochronnej warstwy siarczku żelaza (FeS)³². Powyżej określonego zakresu temperatur na warstwie pasywacyjnej może zacząć pojawiać się łuszczenie, co prowadzi do wnikania wodoru i w konsekwencji pękania.

Mechanizmy niszczenia wodorowego

Dla uniknięcia problemów eksploatacyjnych związanych z wodorem kluczowa jest liczba mikroskopijnych defektów powstałych podczas obróbki blach stalowych oraz techniki spawania zastosowanej podczas produkcji. Wpływ migracji atomów wodoru (H), węgla (C) lub azotu (N) w sieci krystalicznej na właściwości fizykochemiczne i mechaniczne

materiałów zależy od czasu ekspozycji, temperatury otoczenia oraz czynników związanych z rozmiarem atomu. W sieci żelaza α wodór jest raczej mniej rozpuszczalny niż azot, chociaż jego mały promień atomowy wspiera jego ruchliwość³³. Podatność na kruchość wodorową wzrasta wraz ze zwiększeniem wytrzymałości stopów stali, ponadto badania wykazały również korelację ze składnikami mikrostruktury (m.in. perlit, martenzyt, ferryt lub bainit) oraz innymi cechami mikrostruktury, takimi jak wydzielenia, granice ziaren, dyslokacje i wtrącenia^{34, 35}. Migracja atomów wodoru w strukturę stali, szczególnie w kierunku niedoskonałości kryształów, stanowi podstawę degradacji spowodowanej przez wodór. Bardzo ważne jest zrozumienie sposobu transportu i akumulacji atomów wodoru, które łączą się w cząsteczki w defektach struktury stali. Miejsca w sieci krystalicznej, które są trudne do przejścia przez atomy wodoru i w których są one uwięzione, uważane są za miejsca nieodwracalnego pułpowania. Miejsca te charakteryzują się barierą energetyczną o wysokim potencjale, którą należy pokonać, aby atomy wodoru mogły z nich uciec. Nieodwracalne pułpki wodorowe, takie jak granica międzyfazowa pomiędzy martenzytem, granicami ziaren austenitu i strukturą dyslokacyjną w rdzeniu stali, zwykle mają energię wiązania w zakresie 61,3–62,2 kJ/mol²⁶. Dlatego nieodwracalnie uwięzione atomy wodoru są wykluczone z dalszej dyfuzji przez stal. Z kolei pułpki odwracalne, charakteryzujące się mniejszą energią wiązania, zmniejszają ruchliwość wodoru w metalu, hamując jego transport do miejsc nieciągłości struktury. Spośród wszystkich miejsc pułpowania wodoru najbardziej skuteczne są granice ziaren. Potencjalnie im więcej nieodwracalnych pułpek, tym większe jest stężenie wodoru obecnego w stali, ale z drugiej strony zmniejsza się także ilość wodoru dyfundującego w stali. Uważa się, że łączenie się wodoru atomowego w cząsteczki w nieodwracalnych pułpkach, utrudnia ich dyfuzję przez przestrzenie międzywęzłowe w kierunku obszarów podatnych na pęknięcie. Większa liczba nieodwracalnych pułpek może potencjalnie powodować zmniejszenie stężenia wodoru w pułpkach odwracalnych, a tym samym zmniejszać kruchość wodorową³⁶. Pułpki odwracalne o małej energii wiązania umożliwiają większe przenikanie wodoru przez stal, zwiększając w ten sposób podatność na pęknięcie³⁷. Ogólnie uważa się, że gromadzenie się wodoru w pułpkach może spowodować zwiększenie wewnętrznego ciśnienia i zapoczątkowanie pęknięć w strefach o wysokiej koncentracji naprężeń, jednak wiele proponowanych mechanizmów pułpowania i kruchości jest wciąż rozbieżnych. Pęknięcia prowadzące do kruchości wodorowej są inicjowane w podatnym materiale poprzez połączenie określonej koncentracji wodoru i krytycznych poziomów naprężeń, ale ich mechanizm jest przedmiotem intensywnych badań i dyskusji. Starsze teorie wskazywały na możliwość ograniczonego lub promowanego ruchu dyslokacyjnego pod wpływem wodoru w przestrzeniach międzywęzłowych, co potwierdzały doniesienia o zmniejszonej

kohezji pomiędzy płaszczyznami łupliwości i/lub granicami ziaren³⁸. W związku z tym wysunięto kilka teorii, z których dwie uznano za hipotezy o pewnym zaawansowanym poziomie akceptowalności dla HIC. Pierwszą z nich jest model dekohezji wzmocnionej wodorem HEDE (*hydrogen enhanced decohesion*), wg którego siły wiązania, a co za tym idzie energia pęknięcia, są redukowane przez wodór zawarty w przestrzeniach międzywęzłowych³⁹. Wywołane przez wodór osłabienie wiązań atomowych metal-metal spowodowane zgromadzeniem się go na określonej granicy faz (np. granicy ziaren) prowadzi do dekohezji zamiast poślizgu. Kiedy przyłożone naprężenie (σ_{app}) jest większe niż siła kohezji (σ_{coh}) wzdłuż powierzchni międzyfazowych (obecność zanieczyszczeń zmniejsza całkowitą wytrzymałość kohezyjną), następuje inicjacja i propagacja pęknięć międzyfazowych⁴⁰.

Drugi model sugeruje, że występowanie miejscowego odkształcenia plastycznego jest spowodowane procesami dyslokacji wywołanymi przez wodór i znany jest jako miejscowa plastyczność pod wpływem wodoru HALP (*hydrogen-affected localized plasticity*). Model ten ma dwie odmiany, miejscową plastyczność wzmocnioną wodorem HELP (*hydrogen enhanced localized plasticity*) i emisję dyslokacji wywołaną wodorem AIDE (*adsorption induced dislocation emission*). W HELP w określonych temperaturach i prędkościach odkształcenia wodoru atomowego wewnątrz struktury materiałów zmniejsza ograniczenia ruchu dyslokacji, co prowadzi lokalnie do zwiększenia deformacji. W tych miejscach, blisko powierzchni pęknięć proces uszkodzenia nie jest kruchością, a raczej miejscowym pęknięciem plastycznym. Obecnie uważa się, że żaden mechanizm nie wyjaśnia kompleksowo zjawisk związanych z kruchością wodorową, a poszczególne przypadki są tłumaczone przez różne teorie lub kombinację kilku z nich.

Wiele badań wykonuje się w celu ustalenia warunków niezbędnych do inicjacji i propagacji pęknięć HIC⁴¹. Do wyjaśnienia HIC stosowana jest zwykle teoria wewnętrznego ciśnienia wodoru^{36, 42}, wg której atomy wodoru dyfundują przez sieć krystaliczną i łączą się w cząsteczki, które gromadzą się w nieciągłościach, głównie na granicy wtrącenie/metal. Kiedy ciśnienie wodoru jest wystarczająco duże, zaczynają tworzyć się i propagować puste przestrzenie i pęknięcia. Ciśnienie wodoru zależy od jego zawartości w mieszaninie, zgodnie z prawem Sieverta, wg którego rozpuszczalność gazu dwuatomowego w metalu jest proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego ciśnienia cząstkowego gazu w równowadze termodynamicznej.

Wyniki licznych projektów badawczych dotyczących tolerancji materiałów na oddziaływanie wodoru wskazują, że wraz ze zwiększeniem wytrzymałości stali zwiększa się również jej podatność na pęknięcie wywołane wodorem (HIC). Problem szczególnie dotyczy spoin rurociągów, gdzie nieprawidłowości strukturalne, takie jak defekty, niemetaliczne wtrącenia, nieciągłości, grube ziarna, etapy utwardzania, a także naprężenia resztkowe dodatkowo

zwiększając możliwość wystąpienia HIC⁴³⁻⁴⁶). Dlatego, aby zwiększyć odporność na HIC, należy zwrócić uwagę na trzy podstawowe czynniki: czystość stali, jednorodność jej struktury oraz małą twardość⁴⁷.

Metody przeciwdziałania i zapobiegania korozji wodorowej

Obecnie na świecie trwają prace nad poszukiwaniem i opracowaniem materiałów odpornych na szeroko pojętą kruchość wodorową. Aktualnie nie ma całkowicie skutecznych i ekonomicznie efektywnych metod przeciwdziałania i zapobiegania tego typu korozji. Jednostki naukowe oraz zakłady przemysłowe prowadzą badania i analizy w celu opracowania skutecznego zabezpieczenia urządzeń. W tym celu brane są pod uwagę takie rozwiązania, jak: (i) kwalifikacja metali i stopów nieszlachetnych do obróbki cieplnej i do poziomu wytrzymałości pod względem odporności na uszkodzenia wywołane wodorem (wg norm NACE⁴⁸⁻⁵⁰); (ii) stosowanie silnych amin tworzących warstwę mogącą pomóc zmniejszyć ryzyko kruchości wodorowej⁵¹; (iii) metody chemiczne, obejmujące zastosowanie specjalnych inhibitorów pasywacji o wysokim pH lub środków tworzących pasywujący film; (iv) zmiana składu stali polegająca na ograniczeniu zawartości niektórych pierwiastków powodujących wzrost jej podatności na wodór⁹) i (v) stosowanie powłok ochronnych na powierzchni stali^{52, 53}.

Podsumowanie

Wodór w sposób niekorzystny wpływa na właściwości metali i stopów, co objawia się w postaci ich zwiększonej kruchości i zmniejszonej wytrzymałości mechanicznej. Zniszczenia wywołane oddziaływaniem wodoru na metale można podzielić na: pęcherzenie wodoropochodne (HB), pękanie wodoropochodne (HIC), odsiarczkowe pękanie naprężeniowe (SSC), pękanie wywołane wodorem zorientowane naprężeniowo (SOHIC) oraz wewnętrzne pękanie wodoropochodne (IHAC). Na kruchość wodorową wpływa wiele czynników związanych zarówno z właściwościami samego metalu, jak i środowiska jego eksploatacji. Do najważniejszych z nich należą: mikrostruktura, właściwości mechaniczne, charakter granicy ziaren, tekstura krystalograficzna, wtrącenia i wydzielenia. Im mikrostruktura stali jest bardziej homogeniczna, a liczba mikroskopijnych defektów powstałych podczas obróbki jest mniejsza, tym większa jest odporność na szeroko pojętą kruchość wodorową. Zależy ona również od czynników zewnętrznych, takich jak temperatura, występowanie naprężeń rozciągających i wartość ciśnienia cząstkowego wodoru. Temperatura wpływa na ruchliwość atomów wodoru w sieci krystalicznej, a z kolei powoli narastające odkształcenie plastyczne zwiększa ryzyko wystąpienia kruchości. Wyższe ciśnienie wodoru sprzyja powstaniu warunków niezbędnych do inicjacji i propagacji

pęknięć, w których następuje przekroczenie pewnego krytycznego stężenia wodoru w materiale.

Mechanizm występowania pęknięć wywołanych wodorem jest obecnie przedmiotem intensywnych badań i dyskusji. Spośród proponowanych teorii najbardziej promowane są dwie, model dekohezji wzmocnionej wodorem (HEDE) oraz miejscowa plastyczność pod wpływem wodoru (HALP). Według pierwszej teorii siły wiązania, a co za tym idzie energia pęknięcia, są redukowane przez wodór zawarty w przestrzeniach międzywęzłowych stali. Z kolei model HALP ma dwie odmiany, emisję dyslokacji wywołaną wodorem (AIDE) oraz miejscową plastyczność wzmocnioną wodorem (HELP). Według tej drugiej znacznie częściej stosowanej, w określonych temperaturach i prędkościach odkształcenia wodór atomowy wewnątrz struktury materiałów zmniejsza ograniczenia ruchu dyslokacji, co prowadzi lokalnie do zwiększenia deformacji. Mechanizm powstawania poszczególnych pęknięć najczęściej jest wyjaśniany przez kombinację kilku teorii.

Praca powstała na podstawie pracy statutowej pt. „Wpływ wodoru i mieszanin wodorowo-metanowych na infrastrukturę otworową, powierzchniową oraz skały złożowe podczas magazynowania w złożach szeszerpanych” – praca INiG-PIB na zlecenie (MNiSW); nr archiwalny: DK-4100-31/23; nr zlecenia: 48/KS/23.

Otrzymano: 22-01-2024

LITERATURA

- [1] A. Price, *Electrochemical energy storage for renewable sources and grid balancing*, Elsevier, 2015.
- [2] P. Breeze, *Power system energy storage technologies*, Academic Press, 2018.
- [3] B.J. Lowesmith, G. Hankinson, C. Spataru, M. Stobbart, *Int. J. Hydrog. Energy* 2009, **34**, nr 14, 5932.
- [4] E. Ohaeri, U. Eduok, J. Szpunar, *Int. J. Hydrog. Energy* 2018, **43**, nr 31, 14584.
- [5] M.B. Djukic, V. Sijacki Zeravcic, G.M. Bakic, A. Sedmak, B. Rajcic, *Eng. Fail. Anal.* 2015, **58**, part 2, 499.
- [6] B.N. Popov, J.W. Lee, M.B. Djukic, *Handbook of environmental degradation of materials*, Elsevier, 2018.
- [7] API 5L, *Specification for line pipe*, ed. **42**, 2000.
- [8] A. Charles, *Electrochim. Acta* 2003, **48**, 1081.
- [9] M.L. Martin, P. Sofronis, *J. Natural Gas Sci. Eng.* 2020, **101**, 104547, 1.
- [10] B.D.B. Tiu, R.C. Advincula, *React. Funct. Polym.* 2015, **95**, 25.
- [11] W. Beck, J.O. Bockris, J. McBreen, L. Nanis, *Proc. Math. Phys. Eng.* 1966, **290**, 220.
- [12] M. Al-Mansour, A.M. Alfantazi, M. El-boujdaini, *Mater. Des.* 2009, **30**, nr 10, 4088.
- [13] G.P. Tiwari, A. Bose, J.K. Chakravartty, S.L. Wadekar, M.K. Totlani, R.N. Arya, R.K. Fotedar, *Mater. Sci. Eng. A* 2000, **286**, nr 2, 269.
- [14] M.S. Cayard, R.D. Kane, R.J. Horvath, *Mat. Międzynarodowej Konf. "Corrosion 2002"*, Denver, Colorado, 7–11 April, 2002, Paper Number: NACE-02554.
- [15] G.K. Mori, J. Feyerl, H. Zitter, *Mat. Międzynarodowej Konf. "Corrosion 2002"*, Denver, Colorado, 7–11 April, 2002.
- [16] H.K.D.H. Bhadeshia, *Acta Metall.* 1980, **28**, nr 8, 1103.
- [17] J. Xu, R.D.K. Misra, B. Guo, Z. Jia, L. Zheng, *Mater. Sci. Eng. A* 2013, **574**, 94.
- [18] D.P. Dunne, D. Hejazi, A.A. Saleh, A.J. Haq, A. Calka, E.V. Pereloma, *Int. J. Hydrog. Energy* 2016, **41**, nr 28, 12424.
- [19] E. Ramirez, J.G. González-Rodríguez, A. Torres-Islas, S. Serna, B. Campillo, G. Dominguez-Patiño, J.A. Juárez-Islas, *Corros. Sci.* 2008, **50**, nr 12, 3534.

- [20] D. Hardie, E.A. Charles, A.H. Lopez, *Corros. Sci.* 2006, **48**, nr 12, 4278.
- [21] D. Dwivedi, K. Lepková, T. Becker, *RSC Adv.* 2016, **7**, 4580.
- [22] V. Venegas, F. Caleyó, T. Baudin, J.H. Espina-Hernandez, J.M. Hallen, *Corros. Sci.* 2011, **53**, nr 12, 3873.
- [23] V. Venegas, F. Caleyó, J.M. Hallen, T. Baudin, R. Penelle, *Metall. Mater. Trans. A* 2007, **38**, 1022.
- [24] V. Venegas, F. Caleyó, J.L. González, T. Baudin, J.M. Hallen, R. Penelle, *Scr. Mater.* 2005, **52**, nr 2, 147.
- [25] V. Venegas, F. Caleyó, T. Baudin, J.M. Hallen, R. Penelle, *Corros. Sci.* 2009, **51**, nr 5, 1140.
- [26] D. Li, R.P. Gangloff, J.R. Scully, *Metall. Mater. Trans. A* 2004, **35**, 849.
- [27] T.Y. Jin, Z.Y. Liu, Y.F. Cheng, *Int. J. Hydrog. Energy* 2010, **35**, nr 15, 7667.
- [28] M.A. Mohtadi-Bonab, M. Eskandari, *Eng. Fail. Anal.* 2017, **79**, 351.
- [29] M.A. Mohtadi-Bonab, M. Eskandari, R. Karimdadashi, J.A. Szpunar, *Met. Mater. Int.* 2017, **23**, 726.
- [30] M. Zhou, H. Yu, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 2012, **19**, 805.
- [31] G. Domizzi, G. Anteri, J. Ovejero-García, *Corros. Sci.* 2001, **43**, nr 2, 325.
- [32] P.C. Okonkwo, M.H. Sliem, R.A. Shakoor, A.M.A. Mohamed, A.M. Abdullah, *J. Mater. Eng. Perform.* 2017, **26**, 3775.
- [33] N. Shohoji, *J. Mater. Sci.* 1986, **21**, 2147.
- [34] A. Barnoush, H. Vehoff, *Acta Mater.* 2010, **58**, nr 16, 5274.
- [35] E. Villalba, A. Atrens, *Eng. Fail. Anal.* 2009, **16**, nr 1, 164.
- [36] K.O. Findley, M.K. O'Brien, H. Nako, *Mater. Sci. Technol.* 2015, **31**, nr 14, 1673.
- [37] H.J. Grabke, F. Gehrman, E. Riecke, *Steel Res. Int.* 2001, **72**, nr 5–6, 225.
- [38] S.P. Lynch, Mat. Międzynarodowej Konf. "Corrosion 2007", Nashville, Tennessee, 11–15 March, 2007, Paper Number: NACE-07493.
- [39] A.R. Troiano, *Metallogr. Microstruct. Anal.* 2016, **5**, 557.
- [40] I.H. Katzarov, A.T. Paxton, *Phys. Rev. Mater.* 2017, **1**, nr 3, 033603.
- [41] H.K. Birnbaum, P. Sofronis, *Mater. Sci. Eng. A* 1994, **176**, nr 1–2, 191.
- [42] F. Terasaki, H. Ohtani, A. Ikeda, M. Nakanishi, *Proc. Inst. Mech. Eng. A: J. Power Energy* 1986, **200**, nr 3, 141.
- [43] Y. Sun, F. Cheng, *Int. J. Hydrogen Energy* 2021, **46**, nr 44, 10205.
- [44] R.A. Oriani, *Acta Metall.* 1970, **18**, nr 1, 147.
- [45] Y. Yang, L. Shi, Z. Xu, H. Lu, X. Chen, X. Wang, *Eng. Fract. Mech.* 2015, **148**, 337.
- [46] S.S. Babu, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2004, **8**, nr 3–4, 267.
- [47] T. Fujishiro, T. Hara, *J. Sci. Eng.* 2018, **74**, nr 10, 1054.
- [48] RP0475-1991, *Selection of metallic materials to be used in all phases of water handling for injection into oil bearing formations.*
- [49] MR-0175-2000, *Petroleum and natural gas industries. Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production. Part 1. General principles for selection of cracking-resistant materials.*
- [50] MR-0176-2000, *Standard material requirements metallic materials for sucker-rod pumps for corrosive oil field environments.*
- [51] B. Otsiz, A. Gourzoulidou, F. Dean, K. Bernemann, *Petrol. Technol.* 2009, **14**, nr 3, 79.
- [52] I. Thompson, J.R. Saithala, *Corros. Eng. Sci. Technol.* 2016, **51**, 1185.
- [53] J.C.B. Bertocello, L. Simoni, M.R. Tagliari, A. Scheid, M.T.P. Paes, C.E.F. Kwietniewski, *Surf. Coating Technol.* 2020, **399**, 126156.




**Stowarzyszenie Inżynierów i Techników
Przemysłu Chemicznego**

- Oddział Gliwice
- Sekcja Ochrony Środowiska przy Zarządzie Głównym
- NOT FSNT Rada Miejska w Gliwicach

zapraszają na

**Uwaga
zmiana
terminu**

**XXII Ogólnopolską Konferencję Naukowo-Techniczną
Ochrona Środowiska
Nauka i Przemysł dla ochrony Ziemi**

Ustroń - Jaszowiec 24 - 26 kwietnia 2024

Konferencja jest platformą wymiany wiedzy, doświadczeń i rozwiązań technicznych w ochronie środowiska. Tradycyjnie podejmowane będą najbardziej aktualne zagadnienia środowiskowe – w nauce, w przemyśle, w administracji różnych szczeblach.

Wykłady i postery zaprezentowane będą w następujących blokach tematycznych: Woda – odpady i ścieki – ochrona powietrza – energetyka – aspekty prawne i organizacyjne ochrony środowiska.

WYKŁADY Dyskusje Postery Konkurs na Najlepszy Poster

Szczegóły i bieżące informacje na www.gliwice.sitpchem.org.pl