

Prepustnost mikrolegiranih jekel za vodik

Hydrogen Permeation Transients for Microalloyed Steels

L. Vehovar, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana*
in

T. Pavlin, *Oddelek za montanistiko, FNT, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 20*

Prepustnost za vodik različnih mikrolegiranih vrst jekel, običajnega konstrukcijskega jekla in armco železa, je bila merjena pri sobni temperaturi. Merjenje prepustnosti predstavlja občutljivo elektrokemično tehniko, ki omogoča takojšnje beleženje pronicanja atomskega vodika skozi material. Rezultati, dobljeni pri teh pogojih z uporabo dvojne korozijske celice in dveh elektronskih potenciostatov, odgovarjajo zahtevam teorije difuzijskih procesov za vodik in prav tako teoriji pasti vodikove krhkosti. Difuzijske konstante so bile izračunane z metodo časovnega zaostanka (t_{lag}). Devanathen je razložil, da je t_{lag} možno enostavno dobiti z ugotavljanjem časa, pri katerem znaša stopnja prepustnosti 0.63 krat vrednost stacionarnega stanja. Rezultati testov so pokazali, da ima drobnozrnato mikrolegirano jeklo NIOMOL 490K s feritno-bainitno mikrostrukuro, veliko difuzijsko konstanto, toda zmerno količino pasti, ki so odgovorne za pojav vodikovega pokanja.

Hydrogen permeations transients for different microalloyed steel grades, ordinary structural steel and Armco iron, were measured at room temperature. Permeability measurements represent a sensitive electrochemical technique, which permits the recording of the instantaneous rate of permeation of atomic hydrogen through material. Results were obtained under conditions required by theory for the diffusion of hydrogen with the use of double corrosion cell and electronic potentiostats, and quite so according with trap theory of hydrogen embrittlement. The diffusion constants were calculated by the time lag method (t_{lag}). Devanathen has shown that the t_{lag} may be simply obtained by spotting the time at which the rate of permeation is 0.63 times the steady-state value. Test results has shown that microalloyed grade NIOMOL 490K with fine grain ferrite-bainite microstructure has high diffusion constant, but moderate amount of traps, liable to occur hydrogen cracking.

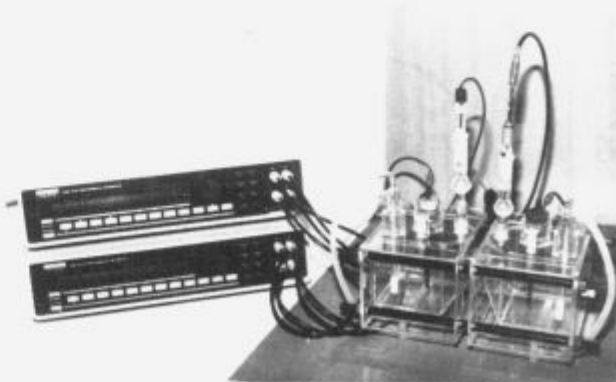
1 Uvod

Vodikova krhkost je posledica delovanja t.i. notranjega—absorbiranega atomskega vodika, ki je v kristalni mreži intersticijsko raztopljen. Kako bo deloval v kovini, je odvisno od različnih mehanizmov, ki se lahko sprožijo, če se na določenih mestih ujame kritična količina vodika. Takšna mesta so t.i. pasti (to so dislokacije, različni nekovinski vključki in nečistoče, določene mikrostrukturne sestavine, substitucijsko raztopljeni kovinski atomi itd.), ki so sposobne ujeti atomski vodik. Za takšno ujetje pa so potrebne pasti z majhno energijo aktivacije in veliko energijo interakcije med njimi in absorbiranim vodikom¹. Čim večje je število pasti, večja je možnost za pojav vodikove krhkosti v določeni mikrostrukтури. Število in karakter pasti torej določata bodisi prepustnost (permeabilnost) kovin za atomski vodik, bodisi odpornost teh kovin na delovanje vodika po njegovem vstopu v kristalno mrežo. Krivulja transporta vodika tako dovolj uspešno ponazarja količino in karakter pasti, ter prepustnost različnih mikrostruktur za atomski vodik.

Na takšnih zakonitostih temelji metoda prepustnosti za vodik, katero sta utemeljila Devanathan in Stachurski². S to metodo je možno določiti hitrost permeacije do 3×10^{-14} g atom/s oziroma 3×10^{-9} ml H_2 /s.

2 Eksperimentalni del

Izvedena je bila specialna dvojna korozijska celica, ki z ostalim sklopom aparatur (slika 1) omogoča merjenje prepustnosti kovin za vodik.

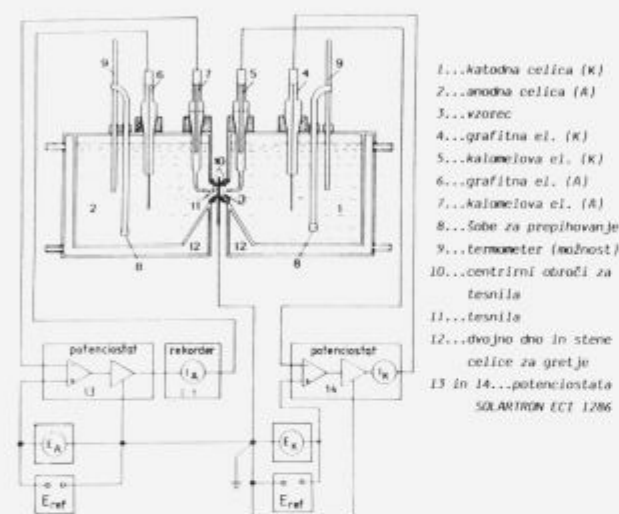


Slika 1. Dvojna celica s potenciostatoma.

Figure 1. Double cell with potentiostats.

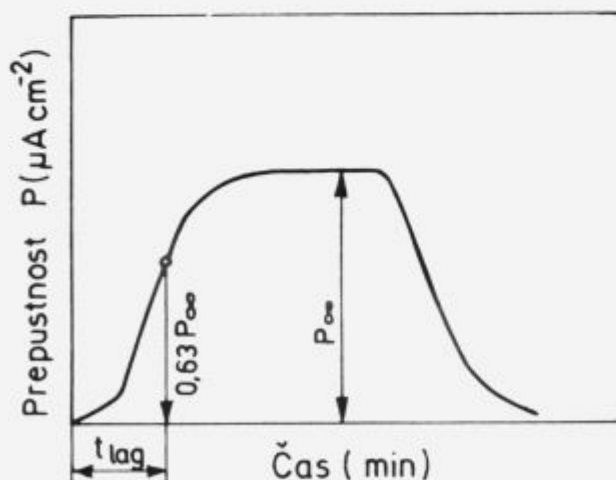
Način merjenja je shematsko prikazan na sliki 2. Desni del celice je katodni predel, v katerem nastaja H^+ ion oziroma po reakciji tega z elektroni na membrani H_{ad} , ki

migrira v njeno notranjost, in je na anodni strani zaščiten z galvansko nanešenim paladijem debeline okoli 7 μm . Atomi vodik, ki se ne ujame na pasti v membrani (membrana je preiskovani material), difundira do anodno polariziranega predela membrane (levi del celice), kjer se na površini paladija oksidira v vodikov proton. Nastajanje protona vodika povzroča neko gostoto anodnega toka, ki dejansko predstavlja prepustnost, izraženo v $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Stacionarni tok vodikovega protona skozi membrano pa predstavlja P_∞ , ki ga dosežemo po zasedbi vseh pasti v membrani. Tipičen zapis transporta atomskega vodika skozi kovinsko membrano je prikazan na sliki 3. Iz takega diagrama sta Devanathan in Stachurski določila difuzijsko konstanto (D) in sicer z metodo časovnega zaostanka (t_{lag}), ki je enostavna, vendar še vedno dovolj natančna.



Slika 2. Shema celice s potenciostatom.

Figure 2. Schematic diagram of the cell with potentiostats.



Slika 3. Tipičen zapis transporta vodika skozi kovinsko membrano.

Figure 3. Typical permeation transient of hydrogen through metallic membrane.

Z integriranjem prikazane krivulje lahko določimo količino difundiranega vodika za vsako časovno obdobje

katodne polarizacije. Če torej ekstrapoliramo zapis količine vodika s časom, dobimo časovni zaostanek t_{lag} , ki je povezan z difuzijsko konstanto in membrano debeline L preko naslednje enačbe:

$$t_{lag} = \frac{L^2}{6D}$$

Devanathan je potrdil, da se metoda časovnega zaostanka najlažje uporablja tako, da se določi čas, v katerem je prepustnost dosegla vrednost, ki znaša 0.6299-krat vrednost za stacionarno stanje pretoka vodika skozi membrano. Iz tega sledi:

$$t_{lag} = 0.63P_\infty = \frac{L^2}{6D}$$

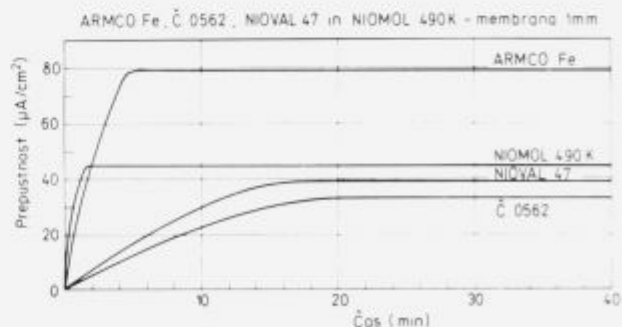
Čim daljši je čas potreben za prehod vodika skozi membrano, tem manjša je difuzijska konstanta in bolj položna je krivulja transporta vodika. Takšno stanje pa je posledica vezave določenega deleža vodika na pasti.

3 Rezultati raziskav in diskusija

Prepustnost za vodik je bila določena na treh vrstah jekel in sicer v primerjavi z ARMCO železom, na katerem so številni raziskovalci že določali difuzijsko konstanto. Membrane debeline 1 mm smo izdelali iz dveh mikrolegiranih jekel, NIOMOL-a 490K s feritno-bainitno in NIOVAL-a 47 s feritno-perlitno mikrostrukturo. Č.0562 konstrukcijsko jeklo je imelo razmeroma grobozrnato feritno-perlitno mikrostrukturo. V mikrostrukturi so bili v vseh primerih prisotni oksidni vključki, pri NIOVAL-u 47 in Č.0562 jeklu pa še sulfidni in pa trakasta mikrostruktura s številnimi martenzitnimi gnezdi.

Kemična sestava jekel je prikazana v tabeli 1.

Z dušikom odzračen preskusni medij je predstavljala 1M H_2SO_4 s temperaturo 20°C, potencial katodne polarizacije je znašal -640 mV, anodne 100 mV, jakost katodnega toka pa je bila za vse štiri materiale do 6.5 mA. Rezultati meritev so prikazani v tabeli 2 oz. na diagramih slike 4. Difuzijska konstanta je bila izračunana iz enačbe $t_{lag} = L^2/6D$, časovni zaostanek pa je bil določen iz grafičnega zapisa permeacije.



Slika 4. Krivulje transporta vodika skozi membrane iz različnih materialov.

Figure 4. Permeation transient curves of hydrogen through membranes made by various materials.

Tabela 1. Kemična sestava preiskovanih jekel.

Jeklo	Kemična sestava (v 0.01 ut. %)												
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	V	Sn	Nb	Al
NIOMOL 490K	8	34	36	1.1	0.4	54	17	35	27	<1	1.7	3	4
NIOVAL 47	17	41	148	1.2	0.2	12	9	21	2	7	0.7	4.5	6.1
Č.0562	16	37	121	1	0.5	15	11	17	4	<1	2.6	0.3	3.7

Tabela 2. Opomba: α predstavlja naklonski koeficient začetnega dela krivulje do t_{lag} .

Material	P_{∞} (μAcm^{-2})	$0.63P_{\infty}$ (μAcm^{-2})	t_{lag} (min)	D ($\times 10^{-6}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$)	α ($\mu\text{Acm}^{-2}\text{s}^{-1}$)
ARMCO ŽELEZO	79	49.8	1'50"	15.1	0.435
NIOMOL 490K	45.1	28.4	25"	66.6	1.13
NIOVAL 47	39	24.6	7'50"	3.55	0.052
Č.0562	33.6	21.1	8'	3.47	0.044

Iz rezultatov v tabeli 2 in diagramov lahko zaključimo:

- Difuzijska konstanta, ki smo jo določili za ARMCO Fe je v mejah vrednosti, ki so jih ugotovili tuji raziskovalci³. To potrjuje veljavnost naših meritev.
- Vrednost difuzijske konstante za mikrolegirano NIOMOL 490K jeklo je razmeroma visoka, kar kaže na veliko prepustnost feritno-bainitne mikrostrukture za atomski vodik in majhno vsebnost pasti. Velika prepustnost (visoka vrednost za D) torej ne more predstavljati pravo oceno za odpornost jekel proti vodikovi krhkosti. Določene kovine imajo veliko prepustnost, vendar odlično odpornost proti vodikovi krhkosti, ker ni efektne pasti, okoli katerih bi se vodik nabiral. Manjša prepustnost, daljši časovni zaostanek (t_{lag}) in položnejša krivulja transporta vodika (manjši naklonski koeficient α) pri mikrolegiranem jeklu NIOVAL 47 in običajnem konstrukcijskem jeklu Č.0562 pa kaže, da so v obeh jeklih efektne pasti, ki zadržujejo vodik v njihovi notranjosti. Pri jeklu NIOVAL 47 so te pasti oksidni in sulfidni vključki in vanadijev karbid, ki se omenja kot past z veliko energijo interakcije med njim in intersticijsko raztopljenim vodikom. Pri Č.0562 jeklu so to oksidni in sulfidni vključki ter trakasta mikrostruktura s številnimi martenzitskimi gnezdami (slednje smo zasledili tudi pri jeklu NIOVAL 47).
- Rezultati naših vzporednih raziskav vseh treh jekel v NACE raztopini (NACE standard MR-01-75) in določanje njihove odpornosti z vodikom podprtim napetostnim pokanjem⁴, potrjujejo ugotovitve z merjenjem prepustnosti kovin za vodik. Odpornost NIOVAL 47 in Č.0562 jekla proti vodikovi krhkosti je nanreč v primerjavi z jeklom NIOMOL 490K izrazito manjša.

4 Zaključek

Metoda določanja prepustnosti za vodik omogoča določanje difuzijske konstante, časovnega zaostanka in naklonskega koeficienta v začetnem delu krivulje transporta vodika. Ti faktorji nudijo grobo kvalitativno oceno o številu pasti, njihovi aktivacijski energiji in energiji interakcije med njimi ter notranjim intersticijsko raztopljenim atomskim vodikom. Na tej osnovi lahko s to metodo izvajamo selekcijo različnih materialov, ki imajo večjo ali manjšo odpornost proti vodikovi krhkosti.

5 Literatura

- ¹ L. Vehovar: Mehanizmi delovanja vodika v kovinah in vodikova krhkost, Železarski zbornik, leto 25, št. 1-1991
- ² M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski: Proceedings of the Royal Soc., Ser. A, Vol. 270, No. 1340, 1962
- ³ W. Beck, J.O'M Bockris...: Proceedings of the Royal Soc., Ser. A, Vol. 290, No. 1421, 1966
- ⁴ L. Vehovar, S.Ažman: Raziskave korozijske odpornosti mikrolegiranega jekla NIOMOL 490K v medijih petroke-mije, Naloga IMT št. 90-034, 1990