

## Ocena odpornosti jekel proti vodikovi krhkosti na osnovi ugotavljanja permeabilnosti

UDK: 620.194-2:693.564:669.788:539.56:56:624.012.46  
ASM/SLA: Q26S, EGn, R1d, P10m, U7d

L. Vehovar\*, V. Kuhar\*\*

To delo obravnava problematiko vodikove krhkosti, ki je najpogostejša posledica korozijskih procesov, galvanizacije ali luženja, pri čemer se tvori atomarni vodik, ki v določenih pogojih lahko migrira v kristalno rešetko kovine in povzroča njeno navodčenje.

Prikazana je kinetika elektrokemičnega izločanja vodika na katodnih površinah oziroma njegova adsorpcija ( $H_{ad}$ ) kot prvi stadij, kateremu sledi drugi, t.j. absorpcija  $H$  v notranjost kovine (po ruski šoli absorpcija protona vodika  $H^+$ ).

Obdelana je metoda merjenja propustnosti kovin za vodik (določa se hitrost permeacije oziroma permeabilnost in difuzijska konstanta), opisane pa so tudi tovrstne raziskave na visokotrdnostnih jeklih, v patentirani ali poboljšani obliki, ki se uporabljajo v prednapetih konstrukcijah.

### 1. UVOD

Vpliv vodika so v začetku pripisovali delovanju napetostne korozije, vendar pa so kasneje dokazali, da obstaja sorodnost med vodikovo krhkostjo in nekaterimi tipi napetostne korozije. Vsekakor pa ne obstaja enovita teorija, s katero bi bilo možno razložiti vsa dogajanja v zvezi s tem fenomenom, ki variira v odvisnosti od materiala, njegove strukture, elektrolita temperature itd. Povezan je z vrsto različnih teorij oziroma mehanizmov, ki vsak po svoje poskuša interpretirati različna dogajanja v materialu pri vstopu atomarnega vodika. Danes so v svetu priznani naslednji mehanizmi vodikove krhkosti:

1. Zapfov mehanizem, ali mehanizem pritiska, ki je posledica rekombinacije atomarnega vodika v molekularnega (v materialu se tvorijo pritiski cca.  $10^5$  bar). V okolici plinskih mehurčkov je možno pričakovati precejšnje nakopičenje dislokacij, upadanje žilavosti materiala in pojav mikro ali makro razpok.

2. Petchev mehanizem ali adsorpcijski mehanizem po katerem adsorbirani vodik znižuje površinsko energijo kovine in s tem olajšuje formiranje razpoke. Znižanje se doseže z interakcijo vodika z elektroni iz »d« elektronske oble in na osnovi tega zaključujemo, da

topnost vodika narašča z naraščanjem gostote elektronov na Fermijevo površini.

3. Troianijev dekohezijski mehanizem, katerega je povzel Oriani, po katerem vodik znižuje kohezijsko silo med atomi kovine in sicer na mestih, kjer je koncentriran, to se pravi, v področjih triosnosti po Troianiju oziroma po Orianiju v konici razpoke, v kateri je prisotna maksimalna napetost. S takega gledišča na stanje v korenju razpoke se je porajal mehanizem plastične deformacije.

4. Mehanizem plastične deformacije, ki upošteva stanje v konici razpoke, z maksimalno koncentracijo dislokacij. Te omogočajo transport vodika v to cono, tako da je gonilna sila, potrebna za napredovanje razpoke, stalno prisotna.

5. Mehanizem izločanja hidridov je nastal na osnovi dejstva, da je v kovinskih sistemih, ki tvorijo z vodikom hidride, prisotna zelo močna vodikova krhkost zaradi ekstremne občutljivosti te faze do notranjih ali od zunaj vnešenih napetosti, predvsem pa zaradi povečanja njenega volumna, posledica česar so visoki pritiski in deformacija kristalne rešetke. Nizka reakcijska entalpija, potrebna za tvorbo hidridov, omogoča njihov nastanek tudi pri razmeroma nizkih temperaturah.

Številna raziskovalna dela so dokazala in tudi podprla dva mehanizma, ker najbolj kompleksno obravnavata in omogočata razlago vodikove krhkosti. To sta:

- mehanizem Troiano-Oriani
- mehanizem plastične deformacije

Vsi ostali omenjeni mehanizmi oziroma pogoji so sicer potrebni, toda ne vedno zadostni.

Morfološke preiskave prelomnih površin omogočajo dodatna spoznanja o vodikovi krhkosti in še posebej o načinu njenega širjenja.

Ločimo tri vrste prelomov, ki so posledica vodikove krhkosti, in sicer:

- interkristalni krhki prelom
- transkristalni krhki prelom
- duktilni prelom

V sistemu Fe-H, kjer ni možna tvorba hidridov, običajno opazimo krhek interkristalen prelom, ki poteka vzdolž mej avstenitnega zrna. Transkristalen prelom se pojavlja pri Fe-Si zlitinah, in tudi Fe kot rezultat visoke stopnje navodčenja (katodna polarizacija). Čeprav železo ne tvori hidridov (izraziti tvorci hidridov so napr. Ti, Zr, V, Nb, Cr, Pd), pa je vendar poznano, da se ne-

\* dr. Leopold Vehovar, dipl. ing. metal. — SŽ Metalurški inštitut Ljubljana

\*\* Viljem Kuhar dipl. teh. — ZRMK Ljubljana



katere njegove zlitine obnašajo podobno kot legirni elementi. Krom in nikelj tvorita hidride, nerjavno jeklo pa ravno tako, čeprav ti hidridi niso stabilni pri normalnih atmosferskih pogojih.

Rentgenske raziskave so pokazale, da nastopa navodičenje Cr-Ni jekla le v površinskem pasu, kajti ta jekla imajo ploskovno centrirano kristalno mrežo, za katero pa je poznana slaba difuzivnost vodika (v kubično centrirani je difuzija vodika največja). V navodičenih conah se konkretno za 18 Cr-8 Ni jeklo avstenit pretvarja v tako imenovani »inducirani martenzit« kot posledica tvorbe hidridne faze, ki avstenitno matrico širi. To povzroča visoke notranje napetosti v zunanji coni, kar se tudi dokazuje s povišano trdoto in krhkostjo.

Novejše raziskave kažejo na znaten vpliv nekaterih oligo elementov, ki segregirajo po kristalnih mejah jekel, kjer delujejo kot pasti, ki pospešujejo rekombinacijo atomarnega vodika v molekularnega. Takšni so Sb, Te, Sn, S in As, katerih delovanje vodi do interkristalnih prelomov. Vpliv karbidov na absorbcijo vodika v jeklih, in s tem na naravo preloma, je poznan. V odvisnosti od kemične sestave jekla in njegove strukture lahko delujejo precipitirani Cr karbida, tipa Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, kot pasti. Krom povečuje vsebnost absorbiranega vodika, ne le s povečanjem količine karbidov, temveč tudi s tem, da popači fizikalno in celo kemično naravo mejnih površin. Podobno kot karbidi, delujejo tudi vključki MnS.

Na naravo prelomnih površin izrazito vpliva tudi mikrostruktura. Visokotrdnostna martenzitna jekla kažejo krhke prelome vzdolž mej avstenitnega zrna že pri zelo nizkih koncentracijah vodika. Perlitna jekla so podvržena enakim prelomom pri mnogo višjih koncentracijah, avstenitna pa so relativno neobčutljiva. Pri avstenitnih nerjavnih jeklih je zaradi navodičenja potrebna manjša lomna napetost, vendar pa je videz preloma pogosto duktilne narave.

Pri nerjavnih jeklih je stopnja navodičenja odvisna od stabilnosti v faze. Pri jeklu tipa 304, ki ni stabilizirano, se pojavljajo zelo razvejani interkristalni prelomi, medtem ko pri stabilizirani kvaliteti 310 pokanje ni zaznavno.

Vodikovo krhkost kovin lahko povzroči tudi medij plinastega vodika. Navodičenje iz plinaste faze poteka preko mnogih stadijev, in sicer:

- fizikalne adsorbcije H<sub>2</sub> na površino kovine
- kemisorbcije molekule H<sub>2</sub>
- disociacije molekule H<sub>2</sub> v atomarni vodik
- difuzija H v kristalno rešetko.

Mnogi od teh procesov niso najbolj razumljivi, ni pa še tudi jasno, katera od teh stopenj kontrolira hitrost migracije atomarnega vodika v notranjost kovine. Ker je aktivacija nekaterih od navedenih procesov odvisna od temperature, je povsem jasno, da je le-ta eden od dominantnih dejavnikov. Večina, če ne celo vse od navedenih stopenj, so specifične za določene materiale in v tesni povezanosti z njihovo strukturo ter stanjem površine. Čisti, nekorodirani deli površin, nastali s plastično deformacijo ali kot posledica delovanja kemičnih oziroma elektrokemičnih reakcij, so prednostna mesta za adsorbcijo, pri čemer znaša velikost Vander Waalsove vezne energije manj kot 0,1 eV/molekulo. Tudi proces kemisorbcije in tvorba atomarnega vodika se bosta prvenstveno odvijala na teh delih površine.

## 2. KINETIKA ELEKTROKEMIČNEGA IZLOČANJA VODIKA

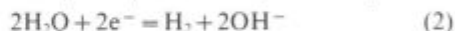
Kinetika elektrokemičnega izločanja vodika je važen moment pri reševanju problematike vodikove krh-

kosti. V odvisnosti od različnih dejavnikov se bo vodik zaradi reakcij na katodi bodisi izločal v obliki plina (H<sub>2</sub>) bodisi tvoril vodikovo nadnapetost, ki je osnovni pogoj za pojav navodičenja kovine.

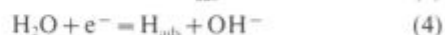
Elektrokemično izločanje vodika iz kislih in bazičnih raztopin je možno na različne načine (1). Vir za tvorbo vodika v kislih raztopinah so hidroksonijevi ioni H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (v nadaljnjem tekstu bodo ti zaradi enostavnosti označeni s H<sup>+</sup>, kar je običajno v literaturi), katerih razelektrenje na katodi vodi k tvorbi plinastega vodika:



V bazičnih raztopinah je ta reakcija naslednja:



Enačbe reakcij (1) in (2) predstavljajo le sumarne procese katodnega izločanja vodika, vendar pa so ti dejansko sestavljeni iz vrste različnih vmesnih stadijev. Prvi stadij je transport delcev k elektrodnim površinam za tem pa sledi stadij razelektrenja ionov vodika ali molekul vode s tvorbo adsorbiranih atomov vodika (H<sub>ads</sub>):



Neodvisno od tega, ali gre za razelektrenje v kislih ali bazičnih raztopinah je neposredni produkt adsorbirani vodik na elektrodni površini.

Za nadaljnji stacionirani potek elektrokemičnega procesa je potrebno, da so elektrodne površine zasedene z vodikovimi atomi oziroma da je omogočeno stalno odvajanje teh s katodne površine. Atomi vodika se lahko odstranijo na 3 načine:

- s katalitično rekombinacijo
- z elektrokemično desorbcijo
- emisijsko

Pri mehanizmu s katalitično rekombinacijo (mehanizem Volmer-Tafel), nastopa izločanje vodika z njegovo rekombinacijo v molekulo in istočasno desorbcijo:



Pri tovrstnih procesih ima vlogo katalizatorja kovina kot elektrodni material. Ugotovilo se je, da se vodik adsorbira na tistih mestih katodnega dela materiala, kjer je potrebna majhna adsorpcijska energija.

Pri elektrokemični desorbciji (mehanizem Volmer-Heyrowski) je izločanje vodika z elektrodnih površin posledica razelektrenja ionov vodika ali molekul vode po naslednjih enačbah:



Pri emisijskem mehanizmu, ki pa ni predmet obravnavave v tem sestavku, adsorbirani atomi vodika izporejajo iz elektrodnih površin v obliki atomov:



temu pa sledi v končni fazi rekombinacija atomarnega vodika v molekularnega.

Kateri mehanizem od prvih dveh predstavlja dejanski mehanizem izločanja vodika na določeni kovini, pri določenih pogojih, je težko predvideti brez raziskav. Velika verjetnost pa je, da se bo prvi odvijal takrat, ko je prisotna majhna stopnja prekritja elektrode z adsorbiranimi H atomi, in drugi, ko je stopnja prekritja velika.

## 2.1. Vodikova nadnapetost na elektrodnih površini katode

Kot je bilo že omenjeno, je vodikova nadnapetost odločujoč dejavnik pri tvorbi vodikove krhkosti, ki se lahko pojavi, če zaradi specifičnosti elektrokemičnega procesa ni povsem izvedljiva depolarizacija z vodikom na katodi ob tvorbi  $H_2$ , temveč nastali  $H_{ads}$ , ki ne reagira z elektroni, difundira v notranjost kristalne mreže kovine.

Literatura (3) navaja, da obstaja precej teorij o nadnapetosti vodika, na osnovi katerih je bilo možno najti empirične odvisnosti (linearne ali logaritmčne) med nadnapetostjo vodika in gostoto katodnega toka.

Vsekakor pa sta najbolj priznani dve, in sicer:

— teorija »zadrževanja razelektrenja  $H^+$  iona«, ki predpostavlja, da je najpočasnejša stopnja pri katodnem izločanju vodika Volmerjeva reakcija:



na osnovi česar tudi ruska šola trdi, da je vodikova krhkost posledica vstopa  $H^+$  ionov (vodikovih protonov) v kovino;

— teorija »zadrževanja rekombinacije« dveh adsorbiranih  $H$  atomov v molekulo vodika (Tafova reakcija):



Nadnapetost  $\eta_H$  je:

$$\eta_H = E_i - E_H \quad (11)$$

$E_i$  = stacionarni elektrodní potencial pri določeni gostoti toka, ki se poraja z izločanjem vodika

$E_H$  = potencial reverzibilne elektrode

$$E_H = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = -b^* pH \quad (12)$$

$$b^* = 2,303 \frac{RT}{F} \quad (13)$$

$R$  = plinska konstanta

$T$  = absolutna temperatura

$F$  = Faradayeva konstanta

$a_{H^+}$  = aktivnost  $H^+$  ionov

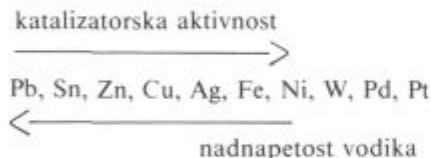
Tafel je ugotovil, da obstaja med nadnapetostjo in gostoto toka logaritmčni odnos, ki se lahko izrazi:

$$\eta = a + b \log i \quad (14)$$

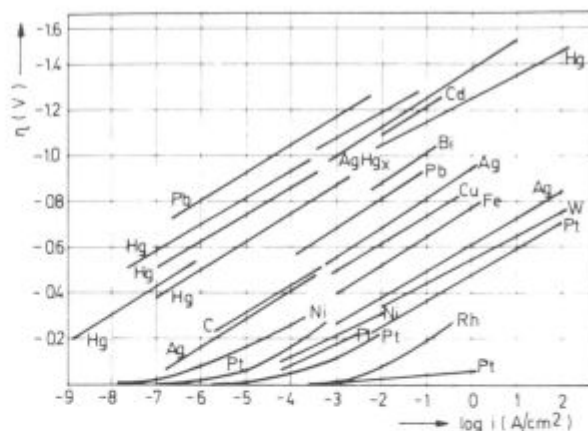
pri čemer sta  $a$  in  $b$  specifični konstanti, ki sta odvisni od vrste kovine oziroma zlitine, njene sestave, strukture itd., i pa je gostota toka.

Odvisnost nadnapetosti izločanja vodika  $\eta$  od gostote toka —  $\log i$  je prikazana na sl. 1.

Podobno kot zgoraj je Bongroffer leta 1924 ugotovil, da z naraščanjem aktivnosti kovine kot katalizatorja v smislu reakcije rekombinacije atomarnega vodika v molekularnega pada njena zmožnost tvorbe nadnapetosti:



Tako imata napr. Pd in Pt visoko katalitično aktivnost (potencirata izločanje  $H_2$ ) in najmanjšo možnost tvorbe nadnapetosti vodika, Pb in Sn pa najmanjšo aktivnost in možnost tvorbe največje nadnapetosti izločanja vodika na katodi, kar pomeni, da ostaja  $H$  adsorbiran na elektrodnih površinah, s tem pa je dana možnost njihove difuzije v notranjost kovine in njeno navo-



Slika 1

Odvisnost nadnapetosti izločanja vodika od gostote toka za različne kovine

Fig. 1

Relationship between the overvoltage of hydrogen precipitation and the current density for various metals.

dičenje. Na osnovi tega je tudi možno sklepati, zakaj novejši kemične analize visokotrdnostnih jekel vsebujejo rezultate za vsebnost Pb, Sn, Sb, Zn, Cu, itd., kajti te nečistoče med drugim zvišujejo nadnapetost izločanja vodika za tisto jeklo, kar potencira možnost nastanka vodikove krhkosti.

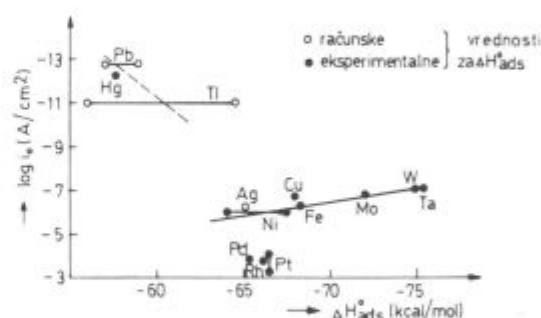
Leta 1951 je Bockris ugotovil odvisnost nadnapetosti od medatomarne razdalje. Najmanjša nadnapetost se dobi pri kovinah z medatomarno razdaljo, ki je blizu 0,27 nm, medtem ko s povečanjem ali zmanjšanjem te razdalje od navedene vrednosti, nadnapetost raste in s tem možnost navođenja.

Pri izločanju vodika razlikujemo nekaj vrst nečistoč, ki so lahko v korozijskem mediju ali elektrolitu in lahko močno vplivajo na realno hitrost izločanja molekularnega vodika:

— kovinski ioni, ki se lahko reducirajo na elektrodnih površinah, kjer znižujejo nadnapetost vodika;

— različni inhibitorji ali organske snovi, ki se adsorbirajo na elektrodi in s tem zmanjšujejo njeno površino, ki je sicer potrebna za odvijanje neke elektrokemične reakcije;

— substance, ki se adsorbirajo na elektrodi in tudi vstopajo v reakcijo ter jo potencirajo, npr.  $H_2S$ , ki sam reagira z elektroni na katodi in s tem onemogoča depo-



Slika 2

Odvisnost gostote katodnega toka od entalpije adsorpcije  $H$  atomov za različne kovine

Fig. 2

Relationship between the cathode-current density and the enthalpy adsorption of  $H$  atoms for various metals.

larizacijo z vodikom (4), ki ima tako možnost difuzije v notranjost kovine.

V smislu klasifikacije kovin, ki so lahko bolj ali manj podvržene vodikovi krhkosti, je potrebno poudariti še entalpijo adsorpcije  $\Delta H_{ads}^0$  in stopnjo prekritja elektrodnih površin  $\theta$  H z adsorbiranim vodikom ( $H_{ads}$ ). Če katodna reakcija poteka po Volmerju (enačba 6), bo hitrost te reakcije večja na elektrodnih površinah kovin, pri katerih je entalpija adsorpcije H atomov večja.

Če pa reakcija izločanja vodika poteka po Heyrowskem (enačba 8), bo hitrost izločanja molekularnega vodika manjša na kovinah z večjo entalpijo adsorpcije H atomov. Na sl. 2 je prikazan vpliv entalpije adsorpcije za različne kovine.

## 2.2 Kinetika transporta vodika v kovino

Posamezni mehanizmi transporta atomarnega vodika oziroma  $H^+$  iona v kristalno rešetko so razmeroma komplicirani in povezani z mnogimi dejavniki, ki so si v medsebojni odvisnosti. Tako je transport vodika odvisen že od mikrostrukturnih napetostnih gradientov, od njegove interakcije z dislokacijami, možnostjo, da se ujame v »pasti« kristalne rešetke itd.

Za nastanek vodikove krhkosti sta na razpolago dva vira atomarnega vodika, in sicer notranji ali raztopljeni vodik, in zunanji, ki izvira iz plinastega ali tekočega medija. Vendar pa je predmet te razprave le tekoči korozijski medij in mediji, potrebni za luženje, galvaniko itd., zato so dogajanja na elektrodnih površinah bistvenega pomena za tvorbo vodika in njegovo difuzijo v notranjost materiala. Na sl. 3 je prikazan osnovni korozijski proces železa, katerega posledica je v končni fazi absorpcija atomarnega vodika v njegovo notranjost. Hitrost absorpcije R je enostavno produkt med specifično konstanto hitrosti absorpcije atomarnega vodika ( $k_{abs}$ ) in ravnotežno koncentracijo na površini adsorbiranega vodika ( $H_{ads}$ ), ki dejansko predstavlja stopnjo prekritja elektrodne površine  $\theta$  — lit. (5).

$k_{abs}$  se določi iz enačbe:

$$\frac{1}{P_{\infty}} = \frac{L}{D \cdot \theta} \frac{k_{des}}{k_{abs}} + \frac{1}{k_{abs} \cdot \theta} \quad (15)$$

pri čemer je:

$P_{\infty}$  = stacionarni fluks vodika

$D$  = difuzijska konstanta vodika v jeklu

$L$  = debelina kovinske membrane, ki služi za določanje permeabilnosti

$k_{des}$  = specifična konstanta hitrosti desorpcije vodika s površine kovine

$$H_{ads} \xrightleftharpoons[k_{des}]{k_{abs}} H_{abs} \quad (16)$$

$$R = k_{abs} [H_{ads}] \quad (17)$$

$[H_{ads}]$  = koncentracija adsorpcije atomarnega vodika

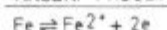
Korozijski proces, ki vodi do absorpcije vodika v železo, je prikazan na naslednji shemi:

Transport atomarnega vodika v kovino je možen na dva načina (6,7):

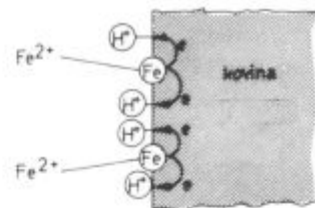
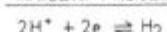
- z difuzijo
- s pomočjo dislokacij

Transport vodika z difuzijo so študirali v mnogih kovinskih sistemih in kaže, da je difuzija proces, ki omogoča razmeroma hitro penetracijo vodika, še posebej v kubičnih — prostorsko centriranih sistemih, za katere je značilna nizka entalpija aktivacije. V temperatur-

### ANODNI PROCES

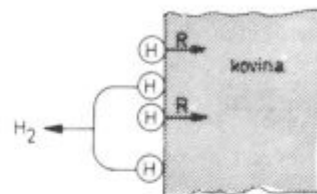
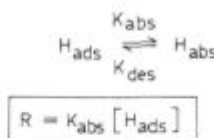


### KATODNI PROCES



### RAZELEKTRENJE VODIKA IN ABSORPCIJSKI PROCES

- 1)  $H^+ \rightleftharpoons H_{ads}$
- 2)  $H_{ads} + H_{ads} \rightleftharpoons H_2$
- 3)  $H_{ads} + H^+ + e \rightleftharpoons H_2$



Slika 3

Shematski prikaz korozijskega procesa, ki vodi do absorpcije atomarnega vodika v železo

Fig. 3

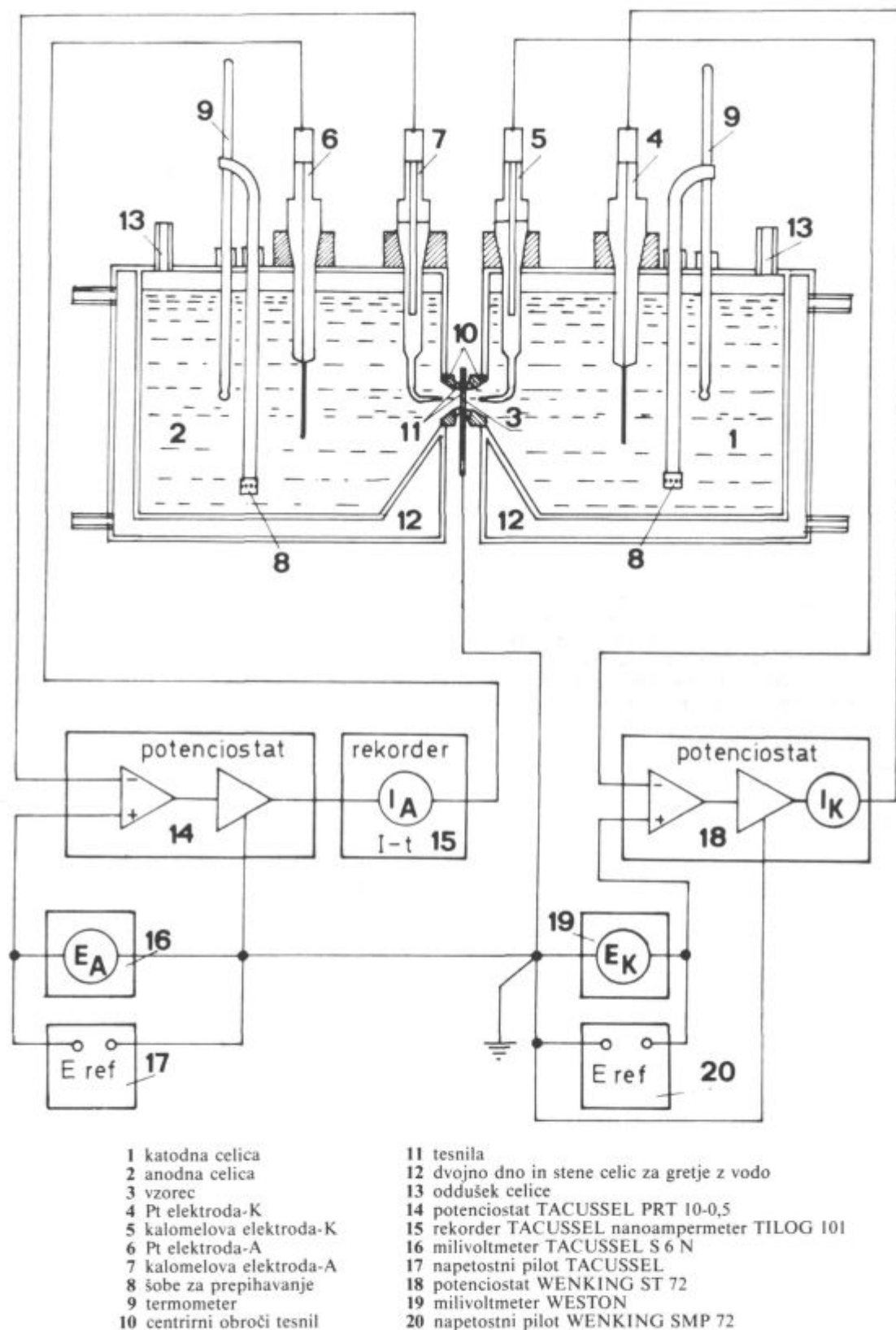
Schematical presentation of the corrosion process which leads to the absorption of atomic hydrogen into iron.

nem območju, kjer je vodikova krhkost zaznavna, je difuzija običajno reda velikosti  $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Za difuzijo atomarnega vodika v kovino je na splošno značilna nizka aktivacijska energija, ki znaša 0,1 eV v kovinah s kubično — prostorsko centrirano kristalno rešetko (8). S tem je še omogočena difuzija pri razmeroma nizkih temperaturah. Vendar pa difuzija lahko močno upade, aktivacijska entalpija pa naraste, s tem da se vodnik ujame v »pasti« (9, 10, 11), katere dejansko predstavljajo različni defekti oziroma nehomogenosti v kovini: poleg dislokacij so to še kristalne meje, poligonizacijske pregrade, intersticijsko raztopljeni tuji atomi, lokalne zgostitve tujih atomov, različni vključki ali izločki tujih faz itd. S tem da se atomarni vodik ujame v pasti z nizko energijo, se povečuje možnost rekombinacije tega v molekularnega posledica česar pa je navodilčenje in vodikova krhkost. Tako moderna teorija vodikove krhkosti sloni na efektu pasti (trapping effect) in na osnovi tega se je tudi izoblikovala »Trap Theory of Hydrogen Embrittlement«. Po tej teoriji se bo pojavila razpoka takrat, ko količina ulovljenega vodika preseže kritično vrednost (12, 13). Potrebno je torej operirati z izrazom »ulovljeni vodik«, kajti v mnogih kovinah, napr. paladiju ali monokristalih, je difuzija atomarnega vodika zelo velika, nagnjenost k vodikovi krhkosti pa zelo majhna, ker ni možna rekombinacija v  $H_2$  na lokacijah, kjer bi naj bile prisotne pasti. Očitno pa je, da takšni kovinski sistemi niso podvrženi navodilčenju niti na osnovi dekohezije med atomi kovine zaradi delovanja intersticijsko raztopljenega vodika, kar propagira mehanizem v teoriji Troiano-Oriani. Takšne kovine so torej odporne proti vodikovi krhkosti (razen če ni izvedena intenzivna in dolgotrajna katodna polarizacija).

Transport vodika skozi kovino pa je možen še z gibanjem dislokacij (7), kar je še posebej evidentno pri nizkih temperaturah, kjer je difuzija zanemarljiva. Ta prenos atomarnega vodika je hitrejši kot z difuzijo.

Hladna plastična deformacija kovin vedno vodi do »razrahljanja« strukture, to pa je vzrok za povečanje nagnjenosti materiala do navodilčenja (vstop vodika v



Slika 4

Korozivna celica s sklopom aparatur za merjenje permeabilnosti vodika

Fig. 4

Corrosion cell with the equipment for measuring the hydrogen permeability.

vakance, interakcija vodika z dislokacijami itd.). Dodatno pa lahko plastična deformacija povzroči znatne spremembe v mehanizmu površinske adsorpcije.

### 3. PERMEABILNOST KOVIN ZA ATOMARNI VODIK

Iz dosedanjih razprav je možno soditi, da študij difuzije vodika v kovinah oziroma ugotavljanje permeabilnosti (propustnosti za atomarni vodik) ni le akademskega značaja. Permeabilnost določenih kovin in njihovih zlitin bi lahko predstavljala merilo za stopnjo navodičenja, kajti povsem poenostavljeno gledanje lahko vodi do takega zaključka: več ko bo vodika difundiralo v kovino ali več ko ga bo ta propuščala, večja je možnost za njegovo rekombinacijo v pasteh, za dekohezijsko delovanje med atomi železa, tvorbo hidridov itd. Toda če je za določene kovinske sisteme odločilna za vodikovo krhkost rekombinacija atomarnega vodika v molekularni (za to so potrebne pasti), ali pa napr. tvorba hidridov, potem permeabilnost ne more biti merilo za navodičenje, kot je v primeru paladija, ki sicer izkazuje visoko permeabilnost, vendar pa ima premalo pasti (ali pa je struktura tako ugodna, da »amortizira« visoke pritiske molekularnega vodika), da bi se porajala vodikova krhkost. Vsekakor pa je v določenih sistemih ta metoda zaradi svoje natančnosti in velike senzibilnosti izvrstno merilo za vodikovo krhkost. S to metodo je možno dokazovati produkcijo atomarnega vodika v različnih medijih, za katere pogosto le domnevamo, da so tvorci vodika, napr. visoko bazične raztopine z določenimi primesmi organskega ali anorganskega karakterja, ki delujejo kot akceleratorji vodikove krhkosti na elektrodni površini (pogosto imenovane »strupci«), kjer slabijo vez med kovino in  $H_{ads}$ , pa tudi možnost razelektrjenja  $H^+$  ionov, kar omogoča njihovo penetracijo v notranjost kovine.

Metodo merjenja permeabilnosti sta razvila Devanathan in Stachurski (14). S to metodo je možno ugotavljanje difuzije atomarnega vodika s hitrostjo permeacije  $0,003 \mu A/mm$ , oziroma hitrost pronicanja  $3 \cdot 10^{-4} g/atom/s$ , ali  $3 \cdot 10^{-9} ml H_2/s$ .

### 4. REZULTATI PREISKAV

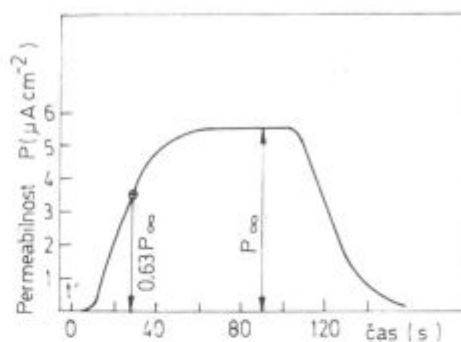
V eksperimentalne namene je bila izdelana specialna dvojna korozijska celica, ki je z ostalim sklopom aparatur shematsko prikazana na sl. 4.

Levi del celice je katodni predel, ki služi za produkcijo atomarnega vodika, v desni pa se odvijajo anodne reakcije. Atomarni vodik, ki se tvori, struji skozi jekleno membrano, katera je na anodni strani galvansko zaščitena s paladijem. Vodik se na anodno polarizirani površini paladija oksidira v proton vodika  $H^+$ , kar povzroči spremembo potenciala na anodni strani oziroma anodni tok, ki se direktno meri. Stacionarni tok vodikovega protona, izražen v  $\mu A/cm^2$ , pa predstavlja permeabilnost  $P_{\infty}$ .

Tipičen zapis transporta vodika skozi kovinsko membrano je prikazan na sliki 5.

Po gornjem grafičnem zapisu transporta vodika sta Devanathan in Stachurski določila difuzijsko konstantno ( $D$ ) na več načinov (metoda časovnega zaostanka, konstanta časa naraščanja ali upadanja, prebojni čas), s pripombo, da je metoda časovnega zaostanka  $t_{lag}$ , katero sta utemeljila Daymes in Barrer, sicer enostavna, toda še vedno dovolj natančna.

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



Slika 5

Odvisnost permeabilnosti  $P$  od časa katodne polarizacije

Fig. 5

Dependence of the permeability  $P$  on the time of cathodic polarization.

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

$$t_{lag} = \frac{L^2}{6D} \quad (18)$$

Devanathan je potrdil, da se metoda » $t_{lag}$ « najlažje uporablja tako, da se določi čas, v katerem je delež permeacije dosegel vrednost, ki znaša 0,6299-krat vrednost za stacionarno stanje fluksa vodika skozi membrano. Iz tega sledi, da je:

$$t_{lag} = 0,63 P = \frac{L^2}{6D} \quad (19)$$

Na osnovi te enačbe so bile tudi v prezentiranem delu določene difuzijske konstante, hitrost difuzije vodika skozi membrano pa iz Faradayevega zakona, ki trdi, da  $1 \mu A$  ioniziranega vodika ustreza hitrosti difuzije  $1,16 \cdot 10^{-7} cm^3/s$ .

Permeabilnost za vodik je bila določena na treh visokotrdnostnih jeklih, in sicer:

| Material                                                        | Napetost tečenja<br>$R_p 0,2$<br>$N/mm^2$ | Natezna trdnost<br>$R_m$<br>$N/mm^2$ | Raztezek<br>$A_{10}, \%$ | Kontrakcija<br>$Z, \%$ |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|------------------------|
| Stabilizirana patentirana žica F. Guilleaume $\varnothing 7 mm$ | 1529                                      | 1700                                 | 7,5                      | 46,9                   |
| Stabilizirana patentirana žica RMK Zenica $\varnothing 7 mm$    | 1520                                      | 1727                                 | 6,0                      | 26,5                   |
| Poboljšano jeklo vrste Dywidag                                  | 1430                                      | 1550                                 | 7,7                      | —                      |

Preiskave so bile izvedene iz dveh namenov:

— ali se v visoko bazičnem mediju s pH 12,6 ob prisotnosti sulfidnega žvepla lahko tvorijo na elektrodni površini  $H^+$  ioni in s tem vodikova krhkost;

— ali je permeabilnost lahko merilo oziroma realna osnova za ugotavljanje odpornosti določenih skupin jekel proti vodikovi krhkosti.

Dokaz o obstoju vodika v bazičnem področju, v prisotnosti sulfidnega žvepla  $\text{CaS}$ , ki se nahaja v žilindri, ki je dodana cementnemu klinkerju, ta pa v beton ali injekcijsko maso, kjer povzroča vodikovo krhkost jekel v prednapetih konstrukcijah, je bil izveden pri naslednjih pogojih:

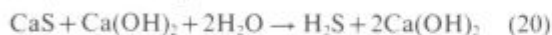
— raztopina  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  s  $\text{pH} = 10$  in  $T = 25^\circ\text{C}$   
 — dodatek  $0,472 \text{ g S}^{-2}/\text{l}$   
 — prepihovanje raztopine z argonom 8 minut s 400 l/h, s čimer se odstrani kisik kot depolarizator na katodi

— katodna polarizacija  $6 \text{ mA}/\text{cm}^2$   
 — anodna polarizacija + 1000 mV  
 — debelina jeklene membrane  $0,51 \text{ mm}$   
 — membrana ni bila obremenjena osnovežno

Na anodni strani je bila membrana galvansko paladizirana z debelino Pd sloja  $8 \mu\text{m}$ .

Tvorba atomarnega vodika v prisotnosti sulfidnega žvepla poteka po zakonitostih, ki so že bile dokazane z nekaterimi elektrokemičnimi meritvami in rentgensko kvalitativno analizo mineraloške sestave produktov reakcij (lit. 15).

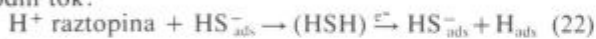
Osnovne reakcije v raztopni  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ki je prezentirala beton, so naslednje:



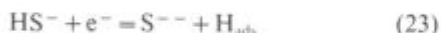
Ker  $\text{H}_2\text{S}$  nad  $\text{pH} 9$  ni obstojen, razpada:



Tako se producira vodik, ki je izvor kislosti, in  $\text{HS}^-$  anion z izrazito adsorpcijsko sposobnostjo na elektrodnih površinah, kjer pospešuje tvorbo  $\text{H}_{\text{ads}}$  in s tem katodni tok:



ali pa:



Tvorba atomarnega vodika in njegova penetracija v material, ki je pogojena z vodikovo nadnapetostjo in prekritjem elektrodnih površin s  $\text{H}_{\text{ads}}$ , pa je osnova za vodikovo krhkost. Nadnapetost vodika je dosežena s tem, da na katodi z elektroni reagirajo  $\text{HS}^-$  ioni, ki ima-

jo večjo aktivnost kot  $\text{H}^+$  ioni, ki se adsorbirajo na površini jekla oziroma na ugodnih lokacijah tudi migrirajo v njegovo notranjost.

Rezultati raziskav permeabilnosti za vsa tri jekla so prikazani na diagramih sl. 6. Iz začetnih delov krivulj, ki so prikazani v večjem merilu, so bile določene difuzijske konstante oziroma hitrost difuzije vodika.

Difuzijske konstante so bile izračunane po metodi časovnega zaostanka na osnovi enačbe 19, hitrost difuzije vodika v jeklo pa iz že omenjenega Faradayevega zakona.

V naslednji tabeli so rezultati prikazani tudi numerično.

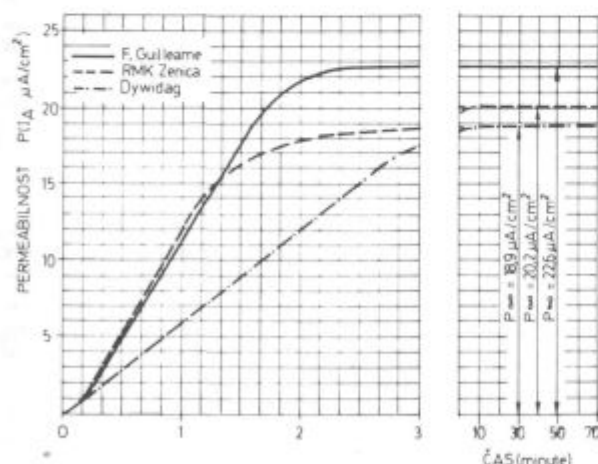
| Material                                     | Permeabilnost — stacionarno stanje $P_{\infty}$ ( $10^{-10} \text{ A}/\text{cm}^2$ ) | Difuzijska konstanta $D$ $25^\circ\text{C}$ ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) | Hitrost difuzije vodika ( $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) |
|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Stabilizirana patentirana žica F. Guilleaume | 18,9                                                                                 | $1,60 \cdot 10^{-6}$                                                         | $2,19 \cdot 10^{-6}$                                     |
| Stabilizirana patentirana žica RMK Zenica    | 20,2                                                                                 | $2,81 \cdot 10^{-6}$                                                         | $2,34 \cdot 10^{-6}$                                     |
| Poboljšano jeklo vrste Dywidag               | 22,6                                                                                 | $3,21 \cdot 10^{-6}$                                                         | $2,62 \cdot 10^{-6}$                                     |

Očitno je, da izkazuje poboljšano jeklo vrste Dywidag največjo propustnost oziroma topnost vodika, nekoliko manjšo žica iz RMK — Zenica in najmanjšo F. Guilleaume.

Na osnovi teh meritev in z upoštevanjem danes priznanih teorij je tudi možno sklepati, da ima tisto jeklo, ki je najbolj podvrženo vodikovi krhkosti, tudi največjo permeabilnost, čeprav tovrstni parametri niso vedno pravo merilo za odpornost materiala proti vodikovi krhkosti (že navedeni primer paladija, monokristalov in nekaterih drugih kovinskih sistemov). Obstaja pa velika verjetnost, da je ta metoda ustrezna za določevanje odpornosti istega ali podobnega kovinskega sistema, z različno termično ali kakšno drugo obdelavo, katerih posledica so napr. strukturne spremembe, koncentracijske razlike različnih elementov, pojavi dislokacij itd.

Rezultati meritev permeabilnosti in v zvezi s tem navedena možnost selekcije so bili potrjeni tudi z nekaterimi našimi meritvami življenjske dobe istih materialov, v 20 % raztopini  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , pri  $50^\circ\text{C}$  in obremenitvi vzorcev do 80 % od natezne trdnosti (test za ugotavljanje odpornosti proti vodikovi krhkosti jekel za prednapeti beton). Tudi te vrste poskusi, pa tudi izkušnje iz prakse so pokazale, da je Dywidag jeklo najmanj odporno, precej bolje se obnaša patentirana žica RMK — Zenica, ki pa ni primerljiva z istim materialom F. Guilleaume.

Vzroke za takšne razlike smo našli v mnogih nečistočah, izločenih po kristalnih mejah, predvsem pa v različnih strukturah in napr. medlamelarni razdalji med perlitnimi lamelami, ki znaša za F. Guilleaume žico  $0,0645 \mu\text{m}$ , za RMK — Zenica pa  $0,092 \mu\text{m}$ , kar je znatno več. Dejstvo je, da je medlamelarna razdalja pogojena s finisami termične obdelave in da ne vpliva le na trdnostne lastnosti in odpornost proti vodikovi krhkosti, temveč po tujih izkušnjah še na napetostno korozijo in relaksacijske izgube. Pogoji termične obdelave naj bodo



Slika 6

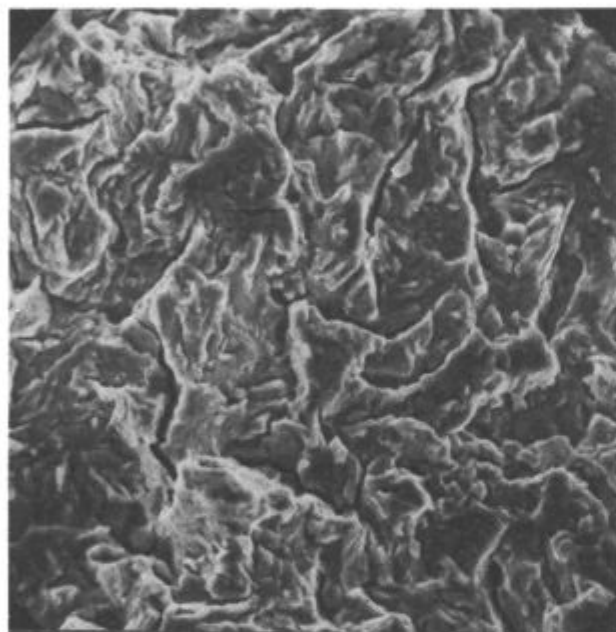
Krivulje permeacije za različne vrste jekel

Fig. 6

Permeation curves for various steel types.

torej takšni, da omogočajo čim manjšo razdaljo med lamelami perlita.

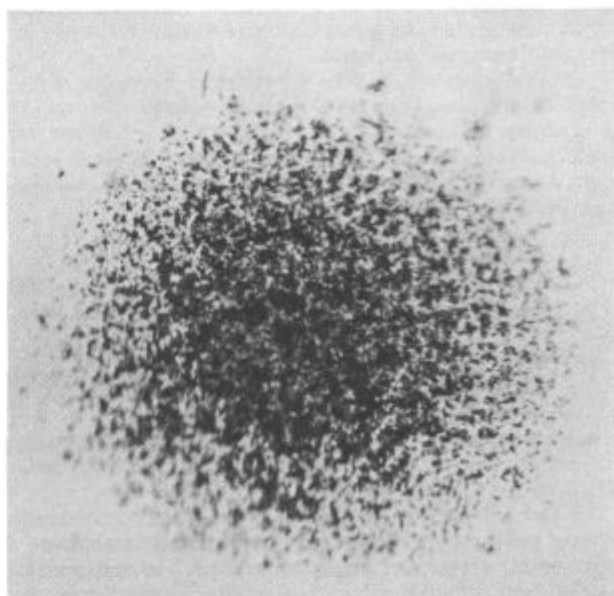
Vsekakor pa meritve permeabilnosti (predvsem začetni del krivulje) ne predstavljajo noben kriterij, ki bi omogočal razlago teorije pasti, kar pomeni, da bi se zaradi rekombinacije absorbiranega atomarnega vodika v molekularnega to moralo manifestirati z znižanjem gostote anodnega toka v anodnem predelu membrane, in sicer za tisti delež, ki ustreza rekombinaciji. Ti deleži pa so tako majhni, da jih ni možno zaslediti na krivulji permeacije, in vendar zadostni, da v visokotrdnostnih jeklih in mnogih drugih kovinskih sistemih povzročajo izrazito krhkost, ki je posledica deformacije kristalne rešetke, kopičenja dislokacij v conah, kjer se tvorijo visoki pritiski (nastajanje  $H_2$ ) in zaradi tvorbe mikro razpok. Te pojave smo zasledili na membranah, ki so bile uporabljene za merjenje permeabilnosti (60-minutna katodna polarizacija), in sicer z rentgenskim merjenjem roba osnovne celice ter z ugotavljanjem mikro razpok (sl. 7) ali celo mehurčkov rekombiniranega vodika (sl. 8).



Slika 7  
Mikro razpoke v navodičeni coni

Fig. 7  
Microcracks in the hydrogen-pick-up zone.

Manipulacije z naklonskim kotom prezentiranih krivulj tudi ne kažejo nobene zakonitosti v zvezi s teorijo pasti. Začetni del krivulje, v katerem bi se lahko manifestirala rekombinacija na pasteh, kaže v primeru F. Guillaume materiala celo manjšo permeabilnost in manj strm nagib tega dela krivulje, kar daje videz, da se v materialu morda nekaj dogaja (napr. poraba  $H$  s tvorbo  $H_2$ ), vendar pa ne moremo mimo dejstva, da izkazuje ravno ta žica najboljšo odpornost proti vodikovi krhkosti. Iz tega dodatno sledi, da na diagramih permeabilnosti ni možna zaznavna rekombinacija, čeprav ta pojav ni možno izključiti (dokaz sl. 7 in 8 ter deformacija kristalne rešetke). Vprašanje je le, kakšen delež navodičenja se opravlja po enem ali drugem mehanizmu. Najbrž pa je možno trditi, da bo pri prehodu vodika



Slika 8  
Plinski mehurčki vodika v navodičeni coni

Fig. 8  
Hydrogen pin holes in the hydrogen-pick-up zone.

skozi kovino le-ta izkoristil vse možnosti, ki so mu dane, in deloval s tem, da se bo ujel v pasti in rekombiniral (če so te prisotne), tvoril hidride (če je sistem podvržen takšni tvorbi) ali pa tvoril dekohezijo med atomi kovine (če ga je sistem sploh sposoben absorbirati oz. raztapljati).

Večja odpornost proti vodikovi krhkosti se torej doseže z bolj urejeno strukturo, manj dislokacijami, izločki in nečistočami po kristalnih mejah ali z izbiro takšnih kovinskih sistemov, ki že po naravi kažejo manjšo absorpcijsko sposobnost atomarnega vodika, oziroma ki ne povzročajo pri korozijskem procesu nadnapetosti na elektrodni površini.

Končno pa lahko trdimo, da metoda merjenja permeabilnosti omogoča izvrsto detekcijo  $H^+$  ionov tudi v takšnih medijih, ki so sicer bazičnega karakterja. Produkcija teh ionov je možna s specifičnimi, povsem lokalnimi reakcijami na elektrodni površini, prekritih z akceleratorji korozije in vodikove krhkosti (sulfidi, cianidi, kloridi, itd.), ki imajo visoko adsorpcijsko sposobnost.

## 5. ZAKLJUČEK

Rezultati meritev permeabilnosti in iz njih izračunane difuzijske konstante predstavljajo dovolj selektivno osnovo za ugotavljanje odpornosti določenih kovinskih sistemov (tudi visokotrdnostnih jekel) proti določenim mehanizmom vodikove krhkosti. Diagrami predvsem dobro sledijo zakonitostim teorije Troiano-Oriani, ki je osnovana na dekohezijskem delovanju absorbiranega atomarnega vodika med atomi železa. Večja ko je torej permeabilnost kovine, večja je možnost navodičenja. Ta zakonitost pa ni uporabna v nekaterih kovinskih sistemih, ki izkazujejo visoko permeabilnost, in vendar so v bolj ali manj neobčutljivi za pojav vodikove krhkosti.

Iz oblike in nagnjenosti začetnega dela krivulj ni možno dobiti informacije o rekombinaciji atomarnega vodika v molekularni. Dejstvo je, da v visokotrdnostnih

jeklih že majhne količine nastalih molekul  $H_2$  povzročajo kopičenje dislokacij (sistem postaja še manj žilav) in nastanek mikro ali makro razpok. Rekombinacija tako majhne količine atomarnega vodika pa ni zaznavna na krivuljah permeacije.

Merjenje permeabilnosti daje možnost zaznave  $H^+$  ionov tudi v medijih bazičnega karakterja, kar je sicer na videz nelogično, pa vendar omogočeno z lokalnim delovanjem akceleratorjev korozije in vodikove krhkosti na elektrodnih površinah. Tako ta metoda dodatno nudi spoznavanje različnih vrst medijev in nagnjenost teh za tvorbo vodikove krhkosti.

#### Literatura

1. L. I. Antropov: Teoretiška elektrohimijska — Moskva 1975, str. 428—449
2. A. Despič: Osnovi elektrohemije, Naučna knjiga — Beograd, 1970, 301—315
3. N. P. Žuk: Kurs teorije korozije i zaštiti metalov, Moskva 1976, str. 248—264
4. A. Kawashima: Corrosion V. 32, No 8, 1976, str. 321—331

5. B. E. Wilde in C. D. Kim: Corrosion Vol 37, No. 8, leto 1981, str. 449—455
6. M. R. Louthan, G. R. Caskey, J. A. Donovan: Mat Sci. And Eng. 10, leto 1972, str. 357—361
7. A. W. Thompson: Effect of Hydrogen on Behaviour of Materials, A. I. M. E., New York, Izdala A. W. Thompson in I. M. Bernstein, leto 1976, str. 309
8. J. Vokl, G. Alefeld: Diffusion in Solids — Recent Developments, Academic Press, New York, izdala A. S. Nowick in J. J. Burton, leto 1975, str. 272
9. G. Matusiewicz: R. Booker, J. Keiser, H. K. Birnbaum: Scripta Met. 8, leto 1974, str. 1419
10. A. J. Kurnick, H. H. Johnson: Met. Trans. 5, leto 1974, str. 1199
11. A. J. Kurnick, H. H. Johnson: Met. Trans. 6 A, leto 1975, str. 1087
12. G. M. Pressouyre, I. M. Bernstein: Met. Trans. 12 A, leto 1981, str. 835—844
13. G. M. Pressouyre, I. M. Bernstein: Acta Met. 27, leto 1979, str. 89—100
14. M. A. V. Devanathan, Z. Stachurski: Proceedings of the Royal Soc., Ser. A., 1962, Vol. 270, No. 1340, str. 90—10
15. Vehovar Leopold: Študij napetostne korozije visokotrdnostne armature za prednapeti beton — IV. del, Ljubljana 1983, Raziskovalna skupnost Slovenije

#### ZUSAMMENFASSUNG

Ergebnisse der Permeabilitätsmessungen und daraus errechnete Diffusionskonstanten stellen ein genügend selektives Grund für die Festlegung der Widerstandsfähigkeit bestimmter Metallsysteme (auch hochfester Stähle) gegen bestimmte Mechanismen der Wasserstoffsprödigkeit dar. Die Diagramme folgen sehr gut der Gesetzmässigkeit der Theorie Troiano-Oriani die auf der Dekohesionswirkung des absorbierten atomaren Wasserstoff zwischen den Eisenatomen basiert. Je grösser, die Permeabilität des Metalles ist desto grösser ist die Möglichkeit der Wasserstoffaufnahme. Diese Gesetzmässigkeit ist aber nicht anwendbar in einigen Metallsystemen die eine hohe Permeabilität aufweisen und sind doch in grösserem oder kleinerem Ausmass für die Wasserstoffsprödigkeit unempfindlich.

Aus der Form und der Neigung des Anfangsteiles der Kurven kann kein Schluss über die Rekombination des atomaren

Wasserstoffes in den molekularen gemacht werden. Die Tatsache ist es, dass in den Hochfesten Stählen schon kleine Mengen entstehender Molekülen  $H_2$ , die Anhäufungen der Dislokationen verursachen (System wird weniger Zäh) und so die Entstehung der Mikro und Makrorisse. Die Rekombination solcher kleiner Mengen des atomaren Wasserstoffes wird an den Permeationskurven nicht wahrnehmbar.

Durch die Permeabilitätsmessungen ist es möglich  $H^+$  Ionen auch in Medien basischen Charakters wahrzunehmen, was dem Scheine nach zwar nicht logisch ist jedoch aber durch die lokale Wirkung der Akzeleratoren der Korrosion und der Wasserstoffsprödigkeit an Elektrodenoberflächen möglich. So bietet diese Methode zusätzlich die Erkennung verschiedener Sorten der Medien und die Neigung dieser für die Bildung der Wasserstoffsprödigkeit dar.

#### SUMMARY

Permeability measurements and thus calculated diffusion constants represent an enough selective basis for determining the resistivity of single metallic systems (also high-strength steel) to certain mechanisms of hydrogen embrittlement. The diagrams quite well follow the laws of the Troiano-Oriani theory which is based on the decohesion effect of atomic hydrogen between the iron atoms. The higher is the permeability of metal the higher is the possibility of hydrogen pick-up. This law is not applicable in some metallic systems in which exists high permeability but they are more or less unsensitive to the hydrogen embrittlement.

From the shape and the inclination of the initial section of curves the information on recombining the atomic hydrogen

into a molecular one cannot be obtained. The fact is that already a small amount of formed  $H_2$  molecules causes the piling of dislocations in high-strength steel (the system becomes even less tough), and thus the formation of micro- and macro-cracks. The recombination of such a small amount of atomic hydrogen cannot be detected on the permeation curves.

Permeability measurements gives the possibility to detect  $H^+$  ions also in basic media which apparently seems unlogic but occurs due to the local action of corrosion accelerators and hydrogen embrittlement on electrode surfaces. Thus this method additionally gives the knowledge on various media and their susceptibility to the hydrogen embrittlement.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты измерения проницаемости и из них вычисленные коэффициенты диффузий представляют собой достаточно селективное основание для определения сопротивления определенных металлических систем (также стали высокой прочности) на определенные механизмы водородной хрупкости. Диаграммы, главным образом, хорошо следят закономерностям теории Troiano-Oriani, которая основана на декогезийском действии абсорбированного водорода между атомами железа. Значит, чем больше проницаемость металла, тем больше водородная связь. Эта закономерность не применима при некоторых металлических системах, которые оказывают высокую проницаемость, хотя они в большей или меньшей части чувствительны на появления водородной хрупкости.

Из формы и наклона начальной части кривой нет возможности получить сведения о рекомбинации атомарного водорода в молекулярный водород. Факт в том, что в сталях высокой прочности уже незначительные количества образованных молекул водорода причина скопления дислокаций (система становится менее вязкая) и появления микро и макро трещин. Рекомбинация такого незначительного количества атомарного водорода не отмечается на кривых проницаемости.

Измерение проницаемости дает возможность наблюдению  $H^+$  ионов также в средах основного характера, что правда на вид нелогично, но дает возможность с локальным действием ускорителей коррозии и водородной хрупкости на поверхностях электродов. Таким образом этот метод дает научный вывод разных видов сред и их наклонов для образования водородной хрупкости.