

Mehanizmi delovanja vodika v kovinah in vodikova krhkost

Vehovar Leopold^{*1}

UDK: 620.193.55:539.56:669.788

ASM/SLA: R2, Q26s, EGm

S ponovnim uveljavljanjem materiala kot »Material Science« in njegovo uporabo v vse bolj zahtevni procesni tehniki, kjer so prisotni agresivni mediji, stopajo v ospredje novi cilji: za povsem določene elemente, vgrajene v različno strojno opremo, s programirano življenjsko dobo in veliko zanesljivostjo se naj uporabljajo natančno določeni materiali, ki so združljivi z okoljem. Takšna združljivost pa je pogosto problematična v primerih delovanja vodika, ki lahko povzroča številne katastrofe. Novejši napor so usmerjeni v resne raziskave, ki dajejo nove poglede na njegovo delovanje.

1. UVOD

Poškodbe zaradi delovanja atomskega vodika v kovini spadajo v tako imenovane z okoljem povzročene poškodbe, ki so pogosto, vendar ne nujno, podprte z napetostmi v materialu. Tovrstne poškodbe se manifestirajo v specifičnih zlitinah ali določenih skupinah zlitin v različnih oblikah, kot npr. krhko pokaanje, upadanje duktilnosti, mehurjavost, nastajanje hidridov itd. Izraz »vodikova krhkost« je bil do nedavnega uporabljen zato, da bi ponazoril vsa delovanja atomskega vodika v kovini, toda tega je sedaj nadomestil splošen izraz »poškodbe zaradi vodika«, katerega masovno producirajo predvsem korozijski pojavi in drugi elektrokemični procesi. Številni krhki zlomi vitalnih delov opreme v procesnih industrijah, aeronavtiki, termo in jedrskih elektrarnah, pri prevozu tekočih plinov itd., so lahko posledica prisotnosti atomskega vodika, ki se sprošča pri elektrokemičnih procesih zaradi delovanja agresivnih medijev na kovino (vodne raztopine kislin organskega ali anorganskega izvora ob pogosti prisotnosti različnih ionov v vlogi pospeševalcev katodnih elektrokemičnih reakcij, pare, kondenzati, odpadne vode, morska voda, raztopine različnih soli, atmosferilije itd.). V mnogih primerih je prisotno vzajemno delovanje napetostne korozije in vodika, pri čemer pa en proces prevladuje nad drugim. Z vodikom podprto napetostno korozijsko pokaanje, v katerem je rast razpoke predvsem pogojena z delovanjem vodika v kristalni mreži, je npr. značilno za številna jekla, zlitine na osnovi niklja, za titanove, aluminijeve zlitine itd.

Poškodbe zaradi vodika pa niso le posledica delovanja atomskega vodika, temveč jih lahko povzroča tudi plinasti vodik (H_2). Vodičenje kovine iz plinaste faze poteka preko različnih stadijev, med katerimi so bistveni

procesi adsorpcije, kemisorpcije in disociacije H_2 molekul v atomski vodik, kajti samo ta je sposoben migrirati v kristalno mrežo kovine. Direktna poškodba s plinastim vodikom torej niso možne. Atomski vodik, ki je migriral v kristalno mrežo kovine, je t.i. »notranji vodik«. Različni mehanizmi delovanja tega pa povzročajo različne oblike poškodb.

Zanimanje za mehanizme delovanja vodika v kovini pa ni le posledica katastrofalnih poškodb različne procesne opreme, temveč zaradi vse bolj pogostega omenjanja plinastega vodika kot pogonskega goriva prihodnosti. Pri njegovi produkciji, uskladiščenju, transportu in uporabi se porajajo številna vprašanja, povezana z vzdržljivostjo oziroma krhkim pokaanjem različnih zlitin.

Na poškodbe zaradi vodika pa ne vpliva le okolje in napetost v materialu, temveč je velikost poškodb odvisna od vrste zlitine, njene kemične sestave, kristalne zgradbe, številnih napak v kristalni mreži, med katerimi so najvplivnejše dislokacije, zasedenosti kristalnih ravnin z atomi, medatomarne razdalje, elektronske konfiguracije, načina kristalizacije kovinskega sistema, mikrostrukture, vrste in načina razporeditve ter količine faz oziroma drugih sestavin, stanja površine, trdnostnih lastnosti in žilavosti materiala itd. Takšni problemi z materialom so torej zelo kompleksni. Povezani so z dogajanjem na elektrodnih površinah (če govorimo o korozijskem oziroma elektrokemičnem izvoru vodika kot najbolj razširjeni obliki vodičenja materiala), s procesi migracije atomskega vodika v kovino, transportom v njeni notranjosti in njegovim destruktivnim delovanjem v kristalni mreži.

2. KLASIFIKACIJA PROCESOV VODIČENJA

Poškodbe zaradi vodika so različne, ta raznolikost pa je posledica delovanja različnih mehanizmov vodičenja. V tabeli 1 in 2 je podana na novo zasnovana klasifikacija, ki upošteva različne vrste poškodb (pokaanje, mehurjavost, tvorba hidridov, znižanje duktilnosti pri nategu itd.) in ne kot dosedaj, ko so bile številne poškodbe izražene z enim samim izrazom — vodikova krhkost. V tabeli so prikazani materiali, ki kažejo občutljivost do določenih vrst poškodb, pogoji, pri katerih se te poškodbe porajajo, izvor vodika in začetna mesta, od koder starta vodičenje. Naveden je tudi mehanizem za vsako vrsto poškodb. Klasična vodikova krhkost je predstavljena v tabeli 1 s kolektivom treh oblik delovanja vodika, kajti mehanizmi teh so tipični za tovrstno krhkost. Ker je klasična vodikova krhkost najvažnejša in predvsem najbolj razširjena oblika med obravnavanimi, bodo v nadaljevanju številni mehanizmi delovanja »notranjega vodika« (atomskega vodika, ki je migriral v kristalno mrežo) osre-

^{*1} dr. Leopold Vehovar, dipl. ing. — Slovenske železarne — Metalurški inštitut Ljubljana, Lepi pot 11

^{**} Rokopis prejet: november 1990

^{***} Originalno preključeno: ŽZB 1991/1

Tabela 1: Klasifikacija procesov degradacije kovin zaradi delovanja vodika

	Vodikova krhkost zaradi delovanja okolja	Vodikova krhkost Vodikovo napetostno pokanje	Izguba duktil. pri raztezanju
Tipični materiali	Jekla, Ni-zlitine, metastabilno nerjavno jeklo, titanove zlitine	Ogljikova in malolegirana jekla	Jekla, Ni-zlitine, Be-Cu broni, Al-zlitine
Običajen izvor vodika	Plinasti H ₂	Toplotni procesi, elektroliza, korozija	Plinasti H ₂ , elektrokemično navodičenje z atomskim vodikom
Tipični pogoji za vodičenje	Tlak H ₂ plina 10 ⁻⁶ do 10 ⁶ N/m ² Zaznavno od -100 do 700° C; največja možnost nastajanja pri ca. 20° C. Vrednost napetosti zelo važna — večja krhkost pri nižjih napetostih, na splošno večja krhkost pri zarezanih vzorcih ali tistih z vgrajeno razpoko	Celoten delež vodika od 0,1 do 10 ppm Zaznavno od -100 do 700° C največja možnost nastajanja pri 20° C. Vrednost napetosti zelo važna — večja krhkost pri nižjih napetostih, na splošno večja krhkost pri zarezanih vzorcih ali tistih z vgrajeno razpoko	Celoten delež vodika od 0,1 do 10 ppm odvisno od tlaka plinastega vodika Zaznavno od -100 do 700° C; Pojavlja se ne da bi se zaznala napetost tečenja; napetost važen faktor
Začetek poškodbe	Na površini ali v notranosti; inkubacijska doba ni zaznana	Notranji začetek razpok	Na površini in v notranosti, ali samo v notranosti
Mehanizmi	Površinski ali podpovršinski procesi	Notranja difuzija v področja koncentracije napetosti	Površinski ali podpovršinski procesi

dotočeni predvsem nanjo, in sicer v povezavi z vplivi različnih metalurških dejavnikov. Toda oglejmo si še prej različne oblike poškodb!

Vodikova krhkost zaradi delovanja okolja

Pojavlja se med plastično deformacijo zlitin, ki so v stiku s plini, ki vsebujejo vodik, ali z mediji, ki povzročajo korozijo, pri čemer pa je stopnja degradacije odvisna od hitrosti naraščanja napetosti. Zmanjšanje mehanskih lastnosti feritnih jekel, nikljevih in titanovih zlitin ter metastabilnih avstenitnih nerjavnih jekel je večje, če je hitrost naraščanja napetosti majhna, tlak vodika pa velik. S tem počasnejšim naraščanjem obremenitve pa je omogočena migracija absorbiranega atomskega vodika na mesta, kjer lahko doseže največjo koncentracijo.

Vodikovo napetostno pokanje

Pogosto je omenjeno kot »z vodikom povzročeno pokanje«, pa tudi »statično utrujanje«. Karakteristično za takšne poškodbe so krhki zlomi, in sicer duktilnih zlitin, katerih pokanje povzroča konstantna obremenitev in prisotnost vodika. Najbolj pogosti zlomi nastajajo pri obremenitvah, ki so pod napetostjo tečenja materiala. Mehanizem vodikovega napetostnega pokanja je odvisen od fugativnosti vodika, trdnosti materiala, njegove toplotne obdelave (mikrostrukture), napetosti in temperature. Za mnoga jekla je karakteristična mejna napetost, pod katero se v prisotnosti vodika ne porajajo zlomi. Ta mejna napetost je funkcija trdnostnega nivoja jekla in medija, ki povzroči navodičenje. Splošno lahko trdimo, da mejna napetost (faktor intenzitete napetosti) pada, če napetost tečenja in trdnost materiala naraščata. Vodikovo napetostno pokanje povzroča nastajanje ostrih enojnih razpok, ki niso razvejane, kot je to značilno za napetostno korozijo. Katastrofalno pokanje jekel v medijih s H₂S pa je eden od posebnih primerov vodikovega napetostnega pokanja.

Izguba duktilnosti pri raztezanju

To je ena od najpogostejših oblik poškodbe zaradi delovanja vodika. Njena značilnost je znižanje raztezka in kontrakcije pri nateznem preizkusu. Pojavlja se v jeklih (tudi nerjavnih) in nikljevih, aluminijevih ter titanovih zlitinah, ki so bile v stiku z medijem, ki producira vodik. Ta oblika poškodbe je še posebej značilna za zlitine spodnjega trdnostnega razreda. Velikost zmanjšanja raztezka, in s tem tudi kontrakcije, je funkcija količine absorbiranega vodika.

Vodikov napad

Vodikov napad je visokotemperaturna oblika poškodbe, ki je značilna za ogljikova in malo legirana jekla, ki so bila izpostavljena vodiku pri visokih temperaturah in tlakih. Atomski vodik vstopa v jeklo in reagira z raztopljenim ogljikom ali z ogljikom, ki je vezan kot železov karbid:



Pravzaprav H₂ ne reagira neposredno s Fe₃C, ampak na površini kovine najprej disociira v H, ki difundira v kristalno mrežo. Pri tem nastaja metan (CH₄), ki zaradi visokega tlaka povzroča v materialu mikro razpoke, mehurnjavost in praznine. Reakcija poteka po enačbi:



Ta proces je tesno povezan s temperaturo in kemično sestavo materiala. Mejna temperatura znaša ca. 220° C (z naraščanjem temperature hitrosti reakcij naraščajo). Legiranje jekel s kromom in molibdenom je v tem primeru dobrodošlo, saj zaradi velike afinitete do ogljika oba elementa tvorita stabilne karbide. Vodikov napad ni značilen npr. za avstenitna nerjavna jekla. Pri ogljikovih in malo legiranih jeklih pa je razširjenost vodikovega napada odvisna od časa izpostavitve pri neki

Tabela 2: Klasifikacija procesov degradacije kovin zaradi delovanja vodika

	Vodikov napad	Mehurjenje	Raztrganine, kosmiči, ribja očesa	Mikro-perforacija	Degradacija plastičnosti	Tvorba hidridov
Tipični materiali	Ogljikova in malolegirana jekla	Jekla, baker aluminij	Jekla (izkovki in ulitki)	Jekla (kompresorji)	Železo, jekla, Ni-zlitine	V, Nb, Ta, Ti, Zr, U
Običajen izvor vodika	Plinasti H ₂	H ₂ S korozija, elektroliza, plinasti H ₂	Para v stiku z raztaljenim jeklom	Plinasti H ₂	Plinasti H ₂ ali navodičenje z atomskim vodikom	Vodičenje iz taline z atomskim vodikom, korozija, elektroliza, varjenje
Tipični pogoji za vodičenje	Do 10 ⁸ N/m ² pri 200—595° C	Ekvivalent aktivnosti vodika od 0,2 do 1 × 10 ⁸ N/m ² pri 0—150° C	Izločanje pri ohlajanju ingotov	2 do 8 × 10 ⁸ N/m ² pri 20—100° C	Delež vodika 1—10 ppm (20° C pri železu) pri tlaku H ₂ 10 ⁸ N/m ² (različne kovine, T > 0,5 od tališča)	Aktivnost plinastega H ₂ izražena s tlakom v območju med 10 ⁵ do 10 ⁸ N/m ² mora presežati mejo topnosti pri ca. 20° C
Iniciacija poškodb	Na površini (razogljčenje), vmesne površine karbid-osnova (tvorba metana)	Notranje napake	Notranje napake	Neznano		Notranje napake
Mehanizmi	Difuzija ogljika (razogljčenje), difuzija vodika (nastajanje mehurčkov)	Difuzija vodika; nastajanje in rast mehurčkov, nastajanje pare	Difuzija vodika do praznin, vključkov itd.	Neznano	Adsorbcija na dislokacije, vpliv trdne raztopine	Izločanje hidridov

temperaturi. Zaradi reakcije po enačbi 2 poteka tudi razogljčenje jekla. Površinsko razogljčenje se pojavlja pri temperaturah nad 540° C.

Mehurjavost

Mehurjavost je značilna predvsem za zlitine z majhno trdnostjo, v katerih se atomski vodik na nekovinskih vključkih in drugih napakah v materialu spaja v plinastega. Visoki tlaki, ki nastajajo pri tvorbi molekulskega vodika povzročajo v mehki kovini mehurje. V običajnem malolegiranem konstrukcijskem jeklu, ki je bilo izpostavljeno vlažnemu H₂S ali luženju, pogosto prihaja do takšnih poškodb.

Mikroperforacija

Nastanek mikroperforacije je pogojen z velikim tlakom molekulskega vodika pri razmeroma nizkih temperaturah (sobne temperature). S procesi kemisorbcije se tvori atomski vodik, ki prodira v kristalno mrežo. Mikroperforacija se pojavlja predvsem v jeklih. Poškodbe se manifestirajo v obliki mreže drobnih razpok, ki povečujejo propustnost za pline in različne tekočine korodirnih medijev v kovino.

Raztrganine, kosmičaste razpoke, ribja očesa

Raztrganine, kosmičaste razpoke in ribja očesa so značilnosti, ki se pojavljajo v izkovkih in ulitkih zaradi atomskega vodika, ki vstopa v talino med procesom pretaljevanja, ko je njegova topnost večja kot v strjeni kovini. Med ohlajanjem taline se topnost atomskega vodika v kovini drastično zniža; izloča se v prazninah in drugih napakah v kristalni mreži, kjer se spaja v plinasti vodik (tako nastajajo ribja očesa v ulitkih). Del tega notranjega

atomskega vodika pa ostaja nevezan in lahko vpliva pri kovanju. Tako so številne kratke in nepovezane notranje razpoke v izkovkih posledica velikih notranjih lokalnih napetosti, ki so nastale z lokalnim zmanjšanjem topnosti vodika in pri njegovem spajanju v molekulski med ohlajanjem izkovka po vroči predelavi. Na prelomni ploskvi se pojavljajo svetle srebrne površine, ki so videti kot kosmiči oziroma raztrganine, ki se enostavno odkrijejo z jedkanjem. Številne razpoke in ribja očesa v zvarih so lahko posledica absorbiranega atomskega vodika med procesom varjenja (vlažne elektrode itd.).

Tvorba hidridov

Tvorba hidridov povzroča krhkost v Mg, Ta, Nb, V, U, Th, Zr in Ti ter v njihovih zlitinah, pa tudi v nekaterih manj znanih zlitinskih sistemih. Železo, pa tudi jekla, ne tvorijo hidridov.

3. TEORIJE VODIKOVE KHRKOSTI IN DRUGIH POŠKODB ZARADI DELOVANJA VODIKA

Opisane različne oblike poškodb zaradi delovanja vodika kažejo, da ni enovite teorije, s katero bi bilo možno razložiti vsa dogajanja v materialu. Vodikova krhkost in ostale poškodbe so povezane z vrsto različnih teorij oz. mehanizmov, ki vsaka po svoje poskuša interpretirati vsa ta dogajanja po vstopu (absorbciji) atomskega vodika v kristalno mrežo kovine. Danes sprejete teorije o mehanizmi poškodb zaradi vodika temeljijo na spremembi tlaka v kovini, površinski adsorbciji, dekoheziji, povečanju ali zmanjšanju plastičnosti, vodikovem napadu in tvorbi hibridov. Čeprav so bile predložene tudi številne druge teorije, pa vendar predstavljajo te le različne izpeljanke iz naslednjih temeljnih teorij:

Teorija tlaka

To je ena od starejših teorij, ki jo je razvil Zappfe. Ta trdi, da so vodikove poškodbe posledica difuzije atomskega vodika v kovino. Na ugodnih lokacijah, kot so praznine, številne nečistoče, in na drugih notranjih površinah pa se atomski vodik veže v plinasti vodik (H_2). Pri tem se sproščajo visoki notranji tlak (ca. 10^5 bara), ki zadoščajo, da se tvorijo mikrorazpoke, z njihovo koalescenco pa tudi makrorazpoke. Čeprav je ta mehanizem, ki ga je razložil Zappfe dovolj prepričljiv za nastajanje mehurjavosti (npr. v jeklih in Ni zlitinah pri veliki fugacitivnosti vodika, povzročeni z elektrokemičnim navodičenjem) in upadanja duktilnosti pri raztezanju, pa vendar ne nudi nobene razlage za krhko pokanje v primerih, ko je parcialni tlak vodika v kovini manjši od 1 bara ali ko so poškodbe posledica vodikovega napetostnega pokanja.

Adsorpcijska teorija

Ta teorija predlaga t.i. adsorpcijski — Petchev mehanizem, po katerem adsorbirani atomski vodik znižuje površinsko energijo kovine in s tem olajšuje oblikovanje razpoke. Zmanjšanje površinske energije kovine z adsorpcijo vodika na površini v neposredni bližini razpoke pa omogoča lažje napredovanje razpoke, saj je tudi delo, potrebno za zlom, manjše. Vendar pa obstaja precej dokazov proti tej teoriji; bistvena pomanjkljivost je zelo slabo vrednotenje dela, ki je kljub zmanjšanju površinske energije potrebno za zlom. Če je vpliv površinske energije nad delom tako prevladujoč, čemu potem nastajanje nezveznosti razpok, ki so tipične za pokanje v prisotnosti vodika?

Dekohezijska teorija

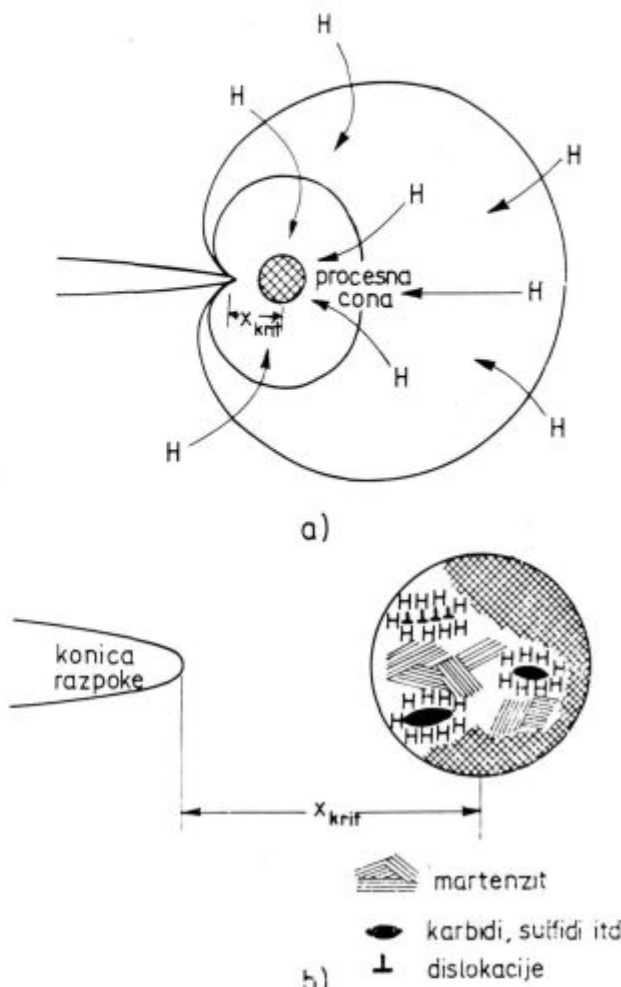
Troianijev dekohezijski mehanizem, ki ga je prevzel in še izpopolnil Oriani, temelji na dejstvu, da atomski vodik slabi vezalno silo med atomi kovine. To je možno na tistih lokacijah, kjer je vodik skoncentriran, to se pravi v področjih triosnega napetostnega stanja po Troianiju oziroma v konici razpoke po Orianiju, kjer je prisotna napetost in številne mikrostrukturne sestavine, ki poleg dislokacij in drugih napak v kristalni mreži tudi omogočajo kopičenje vodika v tem področju (slika 1). Tako je nastanek razpoke, hitrost njenega napredovanja in morfologija prelomne površine razpoke v tesni povezavi s stanjem površine kovine, velikostjo kristalnega zrna, zasedenostjo kristalnih mej z nečistočami, razporeditvijo nekovinskih vključkov in različnih drugih sestavin v matrici.

Teorija plastične deformacije

Osnova te teorije je vzajemno delovanje atomskega vodika z dislokacijami v konici razpoke. Vodik dejansko omogoča večjo gibljivost dislokacij s tem, da lokalno zmanjša silo, ki je sicer potrebna za njihovo gibanje. Večja gibljivost dislokacij povzroča lokalno zmečkanje materiala v konici razpoke oziroma zmanjšanje napetosti tečenja, kar omogoča lažje napredovanje razpoke. Takšen učinek so ugotovili pri nekaterih jeklih, pa tudi v Ni-zlitinah. V nasprotju s tem pa vzajemno delovanje vodika z dislokacijami v konici razpoke lahko povečuje trdoto in s tem tudi napetost tečenja. Posledica tega so krhki transkristalni ali interkristalni zlomi. Ker napredovanje razpoke omogoča nastajanje novih dislokacij v korenu razpoke, je gonilna sila stalno prisotna.

Teorija tvorbe hidridov

Po tej teoriji povzroča krhke zlome Nb, V, Ta, Zr, Ti, U in Mg ter njihovih zlitin nastajanje krhke hidridne faze,



Slika 1

Delovanje notranjega vodika v konici razpoke. Interakcija vodika z različnimi sestavinami mikrostrukture je v področju največjih napetosti, ki nastopajo na razdalji x_{krit} .

Fig. 1

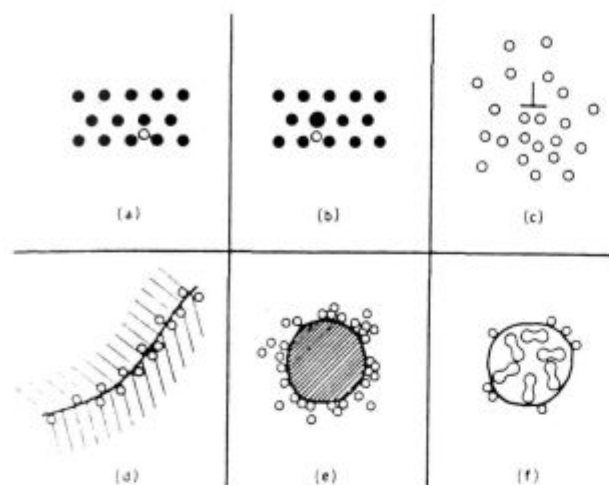
Action of internal hydrogen on the crack point. Interaction of hydrogen with various constituents of microstructure in the region of maximal strains which occur at the distance x_{krit} .

ki je izredno občutljiva na napetosti v materialu. Posledica povečanega volumna hidridne faze so visoki pritiski in deformacija kristalne mreže, kar še dodatno povečuje krhkost.

Teorija pasti

Eden od temeljnih dejavnikov, ki določa občutljivost Fe-zlitin do poškodb zaradi vodika, se nanaša na fenomen pasti. Pasti, na katere se lahko ujame atomski vodik v kovini, predstavljajo napake v kristalni mreži, številne nečistoče ali določene mikrostrukturne sestavine (slika 2). Na teh pasteh se lahko atomski vodik združuje v molekule (Zappfe mehanizem), večja lokalna koncentracija atomskega vodika pa zmanjšuje vezalno silo med atomi železa (mehanizem Troiano-Oriani) itd.

Študije difuzije atomskega vodika v železu in različnih jeklih so pokazale, da obstaja neka začetna časovna zakasnitev pri merjenju t.i. navideznega poteka difuzije atomskega vodika skozi Fe oz. jekleno membrano, še preden je doseženo stacionarno stanje difuzije. Ta časovna zakasnitev je posledica zasedbe pasti z atomi



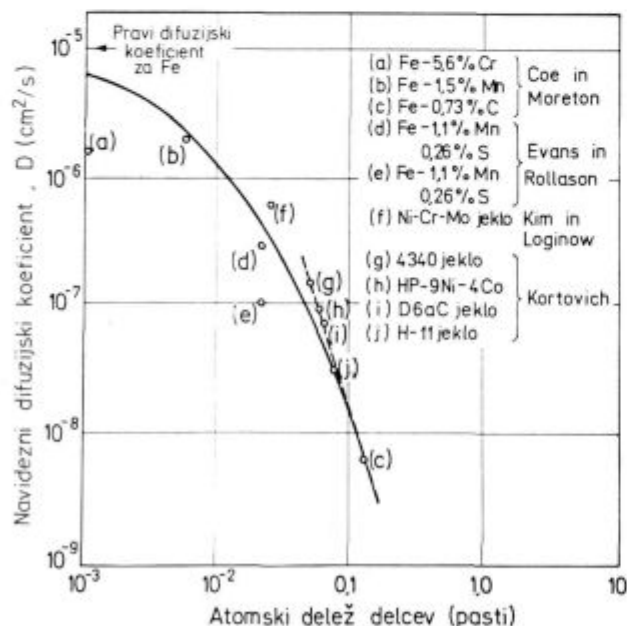
Slika 2

Shematski prikaz mest v mikrostrukturi, ki jih lahko zasedejo atomi vodika: a) trdna raztopina, b) v paru s tujim substitucijsko raztopljenim atomom, c) na dislokacijah, d) po mejah kristalnih zrn, e) na vmesni površini vključek — osnovna, f) v praznini, kjer se je že spojil v H_2 .

Fig. 2

Schematic presentation of areas in the microstructure which can be occupied by hydrogen atoms: a) solid solution, b) in pair with alien substitutionally dissolved atom, c) on dislocations, d) on grain boundaries, e) on the inclusion/matrix interface, f) in vacancy where it is already recombined into H_2 .

vodika. Dejstvo je, da navidezna difuzija vodika v jeklu strmo pada (časovna zakasnitev se povečuje) z naraščanjem koncentracije in značajem pasti (slika 3). Lahko trdimo: hitrost difuzije vodika v kovini, v kateri so prisotne pasti, je funkcija aktivacijske energije pasti, vezalne



Slika 3

Zmanjševanje navidezne difuzije vodika z naraščanjem deleža pasti

Fig. 3

Reduction of apparent hydrogen diffusion with the increased portion of traps.

energije pasti in gostote pasti. Čeprav sposobnost difuzije vodika pada z naraščanjem števila različnih pasti, pa je količina ulovljenega vodika večja, kar povečuje občutljivost kovine za vodikovo krhkost.

Ujetje vodika v pasti razumemo kot vezavo atomov vodika na že omenjene nečistoče, defekte itd. To vezavo atomov vodika na različne pasti bi lahko pripisali lokalnemu električnemu polju, temperaturnemu gradientu, kemičnemu potencialnemu gradientu ali preprosto fizikalnemu ujetju.

Te pasti so lahko gibljive (dislokacije, napake zloga) ali stabilne (kristalne meje, karbidni delci, posamezni raztopljeni atomi v kristalni mreži). Pasti so bodisi reverzibilne bodisi irreverzibilne. Če pasti zadržujejo atome vodika le kratek — omejen čas, govorimo o reverzibilnih, če pa je zasedba pasti z vodikom dolgotrajna, kar je posledica velike vezalne energije, pravimo, da so to irreverzibilne pasti. V tabeli 3 je prikazana klasifikacija različnih pasti v jeklu. Energija interakcije med pastjo in vodikom predstavlja merilo za vezalno silo. Iz velikosti energije lahko sodimo o tem, ali je past reverzibilna ali irreverzibilna. Ti podatki so izjemno pomembni za razvoj jekel, odpornejših proti poškodbam zaradi delovanja vodika.

V železu bo celotna vezalna energija (B) med nečistočo (pastjo) in vodikom izražena z W_1 , ki predstavlja

Tabela 3: Klasifikacija pasti (za vodik) v jeklu

Tip pasti	Naziv pasti		(a) Energija interakcije eV	Značaj pasti
	Elementi levo od Fe	Elementi z negativ. ϵ_H (b)		
Točkovni	...	Ni	(0,083)	Najbolj verjetno reverzibilne
	Mn	Mn	(0,09)	
	Cr	Cr	(0,10)	
	V	V	(0,16)	
	...	Ce	(0,16)	Reverzibilne
	...	Nb	(0,16)	
	Ti	Ti	0,27	
	Sc	O	(0,71)	Precej irreverzibilne
	Ca	Ta	(0,98)	
	K	la	(0,98)	
Linijski	Dislokacije		0,31 0,25 (povprečne vrednosti)	Reverzibilne Reverzibilne
	Ploščat ali dvodimen- zijski	Vmesna površina delec/osnova TiC (nekoherentne) Fe_3C MnS	0,98 0,8—0,98	Irreverzibilne, postajajo vse bolj reverzibilne, kolikor bolj so delci povezani
	Meje zrn		0,27 (povprečna vrednost) 0,55—0,61 (veliko- kotne)	Reverzibilne Reverzibilne ali irreverzibilne
	Dvojčki			Reverzibilne
Prostorski	Praznine		> 0,22	

(a) Vrednosti energije interakcije so bodisi eksperimentalne, bodisi računske

(b) ϵ_H je koeficient interakcije. Njegova negativna vrednost pomeni, da past privlači vodik k sebi.

neko energijo pri elastičnem vzajemnem delovanju med pastjo in vodikom ter energijo U_1 , ki pa upošteva še število valenčnih elektronov nečistoče. Vezna energija B , ki predstavlja tudi sposobnost ujetja vodika v past, je:

$$B = U_1 + W_1 \quad (3)$$

Če pasti širijo kristalno mrežo, ima W_1 negativen predznak. Ujetje v past se lahko pričakuje, ko je vrednost B negativna. Za nekatere pare kovina-vodik so te vrednosti podane v tabeli 4.

Tabela 4

Ulovljeni H v paru	B (eV)	W_1 (eV)	U_1 (eV)
Co—H	> 0	-0,007	+ 0,08
Ni—H	> 0	-0,038	+ 0,16
Pd—H	> 0	-0,153	+ 0,16
Ti—H	-0,27 do -0,45	-0,096	-0,32
Zr—H	< 0	-0,321	-0,32
Cr—H	< 0	-0,113	-0,16
Mn—H	< 0	-0,028	-0,08
Mo—H	< 0	-0,117	-0,16
V—H	< 0	-0,038	-0,24
C—H	-0,034	-0,107, -0,171	—
N—H	-0,138	-0,110, -0,174	—

Nečistoče levo od železa v periodnem sistemu imajo negativno U_1 , kot tudi W_1 , kar omogoča učinkovito adsorpcijo vodika na te pasti. Na desni strani od železa imajo sicer ugodno W_1 , toda prispevek U_1 je tako velik in nasproten, da te vrste nečistoč ne predstavljajo pasti za vodik. Elementi Ti, Cr, Mn, Mo, V, C in N v jeklu torej niso zaželeni v obliki nečistoč, ko se postavlja v ospredje vprašanje dobre odpornosti proti vodikovi krhkosti.

4. IZVORI ATOMSKEGA VODIKA

Atomski vodik je lahko prisoten v materialu, še preden je bil ta izpostavljen različnim delovnim medijem. Tako ostaja vodik v materialu pri procesu strjevanja taline (v zvarih ali ingotih) ali kot posledica toplotnih obdelav v atmosferi vodika. Toda ker vodičenje preko teh postopkov po obsegu poškodb ni primerljivo s korozijskimi in drugimi elektrokemičnimi procesi (proizvod pa je v vseh primerih atomski vodik), se omejimo le na naslednje procese:

Vpliv korozije in drugih elektrokemičnih procesov na nastajanje atomskega vodika in vodikove krhkosti

Kinetika elektrokemičnega izločanja vodika iz korodirnega medija je važen dejavnik pri reševanju vodikove krhkosti. Korozijski proces je sestavljen iz parcialnega anodnega procesa (raztapljanje, t. j. oksidacija kovine M na anodi s produkcijo kovinskega iona M^{n+} in osvobajanje n valenčnih elektronov):



in parcialnega katodnega procesa (redukcija oksidacijskega sredstva iz korodirnega medija; v kislem mediju so to H^+ ioni, ki na katodi reagirajo z elektroni, sproščeni pri anodni reakciji, ob tvorbi plinastega vodika H_2):



Enačba 5 predstavlja le sumaren proces katodnega izločanja plinastega vodika, vendar pa je ta proces dejansko sestavljen iz vrste različnih vmesnih stadijev. Prvi stadij je transport H^+ iona h katodnim elektrodnim povr-

šinam, za tem pa sledi razelektrenje teh ionov s tvorbo atomskega vodika, ki se adsorbira na katodni površini (H_{ad}):



Za nadaljni stacionarni potek korozijskega procesa je potrebno, da so katodne površine zasedene s H_{ad} in da je tudi omogočeno stalno odvajanje teh s te površine. Adsorbirani atomi vodika pa se lahko odstranijo s:

— katalitičnim spajanjem (mehanizem Volmer-Tafel)



— elektrokemično desorpcijo (mehanizem Volmer-Heyrowsky)



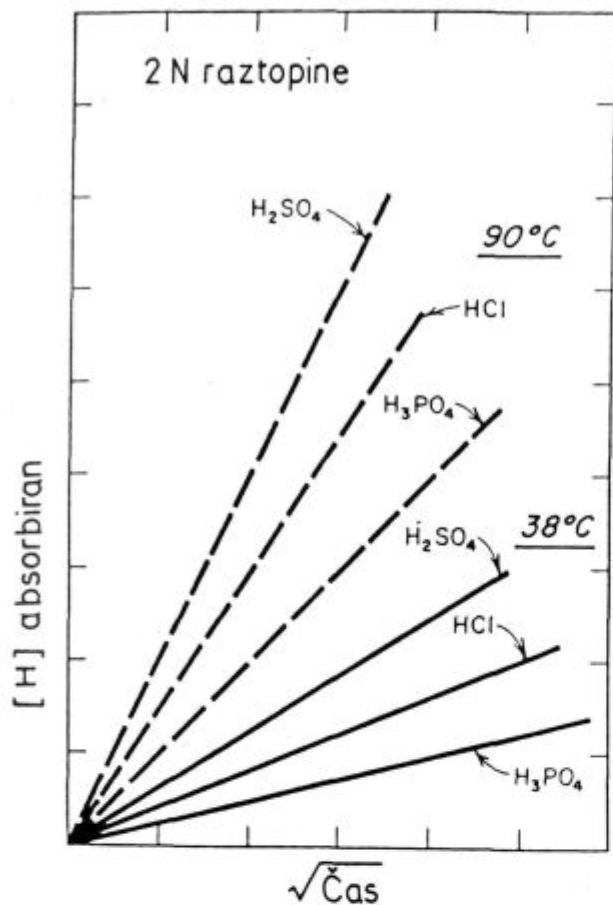
Toda reakcije 6, 7 in 8 zaradi specifičnosti elektrokemičnih procesov niso vedno povsem izvedljive. Po teoriji »zadrževanja razelektrenja H^+ iona« domnevamo, da je najpočasnejša stopnja pri katodnem izločanju plinastega vodika reakcija 6 in od tod tudi trditve ruske šole, da je vodikova krhkost v vodnih raztopinah dejansko posledica vstopa H^+ ionov v kovino. Po teoriji zadrževanja spajanja dveh H_{ad} v molekulo vodika pa se predpostavlja, da je najpočasnejša reakcija 7. Ne glede na napovedi teh dveh in še številnih drugih teorij, je rezultat takšnega poteka elektrokemičnih reakcij zaostajanje atomskega vodika (H_{ad}) na katodnih površinah, kar povzroča t. i. »prenapetost izločanja vodika«. S pojavom prenapetosti pa se poraja večja možnost migracije atomskega vodika z elektrodne površine v notranjost kristalne mreže. Čim večja je prenapetost, tem večja je lahko stopnja navodičenja kovine pri korozijskem procesu. Prenapetost izločanja vodika pa ni odvisna le od zunanjih dejavnikov (vrsta korodirnega medija, t. j. elektrolita in dogajanja v njem), temveč predvsem od notranjih — metalurških dejavnikov v materialu, ki korodira (kemična sestava, mikrostruktura, nečistoče, stopnja hladne predelave itd.).

Zaradi večje koncentracije H^+ ionov so kisli mediji večji povzročitelji navodičenja kot bazični. Možnost pojava navodičenja raste z znižanjem pH vrednosti. Pri bazičnih je možno navodičenje z zunanjo polarizacijo pri potencialih, ki so v katodnem področju.

Različni anioni v disociiranih kislinah pa lahko bistveno spremenijo reakcijo absorpcije vodika. Raziskave, opravljene na maloogljiknem jeklu v različnih raztopinah kislin, kažejo znatno razliko v količini absorbiranega vodika — **slika 4**. V HNO_3 raztopinah je vodikova krhkost slabo izražena ali pa sploh ne nastopa zaradi redukcije nitratnega iona (NO_3^-) z atomskim vodikom oz. H^+ ionov v NO_2 , NO , N_2 ali celo NH_3 . V nekaterih primerih lahko HNO_3 izzove krhkost pri koncentracijah od 0,3 do 0,8 N. Pri večjih koncentracijah pa nitrati ioni pomikajo potencial kovine v žlahtnejše področje (k pozitivnejšim potencialom). Ta pomik pa je povezan z velikim zmanjšanjem hitrosti nastajanja atomskega vodika in njegove absorpcije.

Številni elementi, raztopljeni v korodirnih medijih, imajo vpliv na kinetiko razvoja vodika in na njegov vstop v kristalno mrežo železa in železovih zlitin. Dejstvo je, da že zelo majhne količine teh pospeševal znatno povečujejo adsorpcijske oz. absorpcijske procese. Za te snovi se je udomačil izraz »katodni strupi« ali »katodna pospeševala«. Znane strupe predstavljajo elementi V-A in VI-A skupine periodnega sistema (**slika 5**), pa tudi jod v raztopini kislin, cianidni ion v alkalnih raztopinah, ali pa soli težkih kovin, kot so Hg, Sn in Pb.

Strupi delujejo različno. Ioni joda, sulfidni in cianidni so poznani po tem, da imajo izredno veliko adsorpcijsko



Slika 4

Vpliv vrste raztopine in temperature na količino absorbiranega vodika v maloogljičnem jeklu

Fig. 4

Influence of solution type and temperature on the amount of absorbed hydrogen in low-carbon steel.

spособnost na površino kovine. Mnogi strupi tvorijo stabilne hidride, kot npr. H_2S , H_2Te , H_2Se , PH_3 , AsH_3 in SbH_3 . V elementarni obliki dajejo As, Sb, Bi, Hg, Pb in Sn zelo majhen tok pri reakcijah, katerih osnova je razvijanje vodika. Posledica tega je že omenjena prenapetost izločanja. Vrstni red učinkovitosti na hitrost permeacije atomskega vodika skozi maloogljično jeklo je naslednji:



Mnogi dokazi kažejo pomemben vpliv strupov na zmanjšanje vezalne sile med kovino in vodikom, kar pospešuje absorpcijo vodika v kristalno mrežo. Prisotnost takšnih molekul z veliko adsorpcijsko sposobnostjo na površini kovine lahko poruši zvezo med atomi kovine, s tem da znižuje kohezijsko silo. Zaradi tega nastala pregrupacija atomov pa omogoča vdor vodika v notranjost materiala. Takšni akceleratorji navodičenja torej odstranijo različne površinske pregrade in s tem zmanjšujejo aktivacijsko energijo, potrebno za različno stopnjo migracije vodika v notranjost materiala. Adsorbirane snovi povzročajo na površini kovine različne poškodbe. Ker imajo vodikovi atomi izrazito tendenco migracije k dislokacijam, ki so se tako porajale v površinskem pasu, je povsem jasno, da takšne snovi predstavljajo katalizatorje vodikove krhkosti.

Enako kot pri koroziji, tudi drugi elektrokemični procesi (galvaniziranje, luženje, elektroliza itd.) omogočajo

V	VI	VII
N	O	F
P	S	Cl
As	Se	Br
Sb	Te	I
Bi	Po	At

Slika 5

Del periodičnega sistema z elementi (občrtano), ki pospešujejo vodičenje

Fig. 5

Part of periodic system with elements (encircled) which accelerate the hydrogen pick-up.

pojav vodikove krhkosti. Znani so primeri krhkosti po luženju ali številne poškodbe srednje in zelo trdnih jekel v galvanski tehniki (npr. vijaki). Izjemno nevarna je katodna zaščita zelo trdnih jekel (npr. prednapete armiranobetonske konstrukcije), ker se v potencialnem območju katodne zaščite odvijajo le katodne reakcije elektrochemičnega procesa, ki producirajo H_{ad} .

Vodičenje iz plinaste faze

Vodičenje iz plinaste faze poteka preko mnogih stadijev, katerih vrstni red je naslednji:

- fizikalna adsorpcija H_2 na površino kovine,
- kemisorpcija molekule H_2 ,
- disociacija molekule H_2 v atomski vodik, ki je povzročitelj vodikove krhkosti.

Mnogi od teh procesov vodičenja iz plinaste faze niso najbolj razumljivi, ni pa še tudi jasno, katera od teh stopenj je odločilna za hitrost difuzije atomskega vodika v notranjost kovine. Za napredovanje vodika v notranjost pa je potrebna določena aktivacijska energija, saj je atomski vodik čvrsto vezan na površino (ta vez je močnejša kot v primeru vezave molekulskega vodika). 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 tesno povezane z njihovo mikrostrukturno ter stanjem površine. Čisti, nekorodirani deli površin, nastali s plastično deformacijo ali kot posledica delovanja kemičnih oziroma elektrokemičnih reakcij, so prednostna mesta za adsorpcijo, pri čemer znaša velikost Van der Waalove vezne energije na površini manj kot 0,1 eV/mol. Tudi proces kemisorpcije in tvorba atomskega vodika se bosta prvenstveno odvijala na teh delih površine. Vendar pa se mnoge nečistoče v jeklu (C, P, S, O) in tudi legirni elementi (Cr, Ni, Mo) izločajo na površini jekla ali na površini že izoblikovane razpoke. Za C, S in O je bilo dokazano, da zmanjšujejo energijo, potrebno za vezavo vodika.

5. KINETIKA TRANSPORTA ATOMSKEGA VODIKA V KOVINO

Posamezni mehanizmi transporta atomskega vodika v kristalno mrežo 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 mreže itd. V primerih, ko je izvor atomskega vodika plinasti vodik ali neka elektrokemična reakcija, stanje površine kovine pomembno vpliva na kinetiko transporta. Običajno lahko trdimo, da je gibljivost vodika v večini kovin razmeroma velika. Sposobnost difuzije je torej velika, zato pa je potrebna nizka aktivacijska energija. V temperaturnih območjih, v katerih se običajno pojavlja vodikova krhkost, je vrednost difuzijske konstante približno $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Na mestih, kjer nastajajo prelomi, je torej možno pričakovati znatne količine vodika.

Prostorsko centrirana kubična kristalna mreža omogoča največjo hitrost difuzije. Kovine Nb, Ti, V, Ta, Fe in njihove zlitine s to kristalno zgradbo pa kažejo tudi največjo občutljivost do vodika, celo pri nizkih temperaturah. W in Mo, ki imata majhno difuzijsko sposobnost za vodik, sta razmeroma neobčutljiva za raztopljeni vodik. Podobno manjšo občutljivost kažejo tudi sistemi s ploskovno centrirano kubično in gosto zloženo heksagonalno mrežo, kar je razumljivo, saj je gostota atomov tu večja, mobilnost vodika pa zaradi tega precej manjša. Aktivacijska energija, potrebna za difuzijo vodika, znaša v teh primerih od 21 do 63 kJ/mol.

Material postane občutljiv za vodik takrat, ko difundira na določena potencialna področja kritična količina vodika, pod katero se razpoka ne bo niti inicirala niti napredovala, kar izključuje nastajanje vodikove krhkosti. Takšna potencialna področja so že omenjene raznolike pasti. Tako moderna teorija vodikove krhkosti sloni na pojavu ujetja vodika na pasti (angl. trapped hydrogen). Po tej teoriji se bo torej pojavila razpoka takrat, ko količina ulovljenega vodika na mestu razpoke preseže kritično vrednost. Potrebno je torej operirati z izrazom »ulovljeni vodik«, kajti v mnogih kovinah, npr. paladiju ali monokristalih, je difuzija atomskega vodika zelo velika, nagnjenost k vodikovi krhkosti pa zelo majhna, saj ni možno spajanje v H_2 na lokacijah, kjer naj bi bile prisotne pasti. Očitno pa je, da takšni kovinski sistemi niso podvrženi vodičenju niti na osnovi dekohezije med atomi kovine zaradi delovanja intersticijsko raztopljenega vodika, kar propagira mehanizem Troiano-Oriani. Takšne kovine so torej odporne proti vodikovi krhkosti (razen, če ni izvedena intenzivna in dolgotrajna katodna polarizacija).

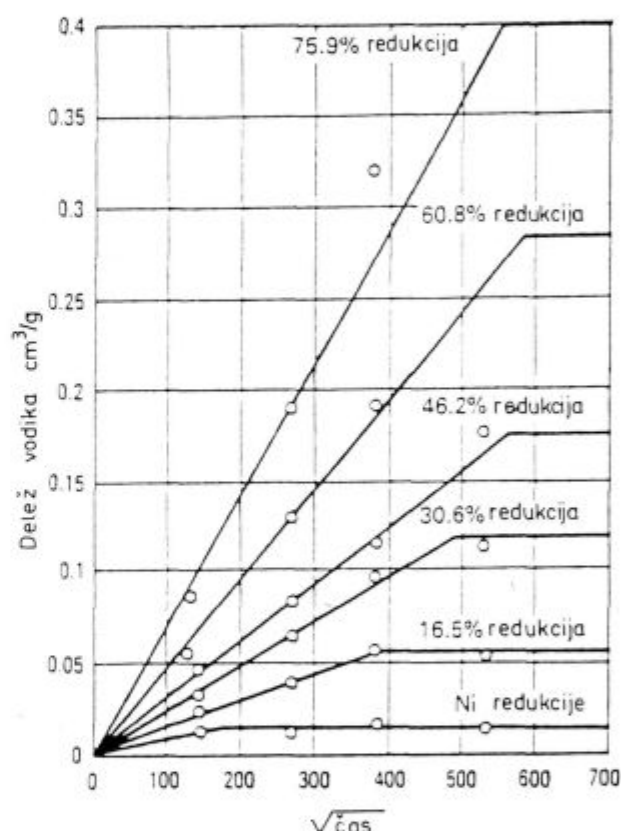
Transport atomskega vodika v kovino temelji na dveh difuzijskih mehanizmi:

- intersticijski difuziji,
- difuziji s pomočjo dislokacij.

Intersticijska difuzija je možna takrat, kadar atomi vodika v kristalni mreži zasedejo vmesne prostore, ne pa ogljišča elementarne celice. Takšen proces je možen v trdnih raztopinah, v katerih so intersticijsko raztopljeni atomi majhni glede na atome osnovne kovine. Takšna difuzija je značilna za ogljik, dušik in vodik v železu. Njeno delovanje ni pogojeno z obstojem napak v kristalni mreži, difuzijski procesi pa so razmeroma hitri. Difuzija atomskega vodika v kovino je povezana z nizko aktivacijsko energijo, ki znaša v kovinah s kubično prostorsko centrirano kristalno zgradbo le od 4 do 21 kJ/mol. S tem je omogočena difuzija pri razmeroma nizkih temperaturah. Vendar pa se difuzija lahko močno zmanjša, aktivacijska energija pa naraste, če se vodik ujame v pasti.

Transport vodika skozi kovino omogoča tudi gibanje dislokacij, kar je še posebej evidentno pri nizkih temperaturah, kjer je intersticijska difuzija znatno manjša. Ta prenos atomskega vodika je torej hitrejši kot z intersticijsko difuzijo, prenesene količine na daljše razdalje pa so znatne. V tem primeru se vodik nahaja v obliki Cottrellove atmosfere, njegova izjemna gibljivost pa je pove-

zana z veliko vezalno energijo, ki obstaja med njim in dislokacijami, katere jasno predstavljajo učinkovite pasti. Intersticijska energija med vodikom in dislokacijami znaša približno 0,3 eV. Eksperimenti in teoretični izračuni kažejo, da hitrost difuzije vodika s pomočjo dislokacij v primerjavi z intersticijsko difuzijo presega faktor 10^4 . Hladna plastična deformacija kovin vedno vodi do povečanja dislokacij. V resnici je dislokacija izražena z nekim elastičnim napetostnim poljem, ki vzajemno deluje z raztopljenimi H atomi. To pa je tudi vzrok za povečanje nagnjenosti materiala do vodičenja. Dodatno pa lahko plastična deformacija povzroči znatne spremembe v mehanizmu površinske adsorpcije. Številne površinske mikro-razpoke in praznine, nastale pri hladni predelavi, predstavljajo učinkovite pasti. Vpliv hladne predelave ogljikovega jekla na količino absorbiranega vodika je prikazan na sliki 6.



Slika 6

Vpliv hladne redukcije ogljikovega jekla na količino absorbiranega vodika. Test je bil opravljen na žici s premerom 13 mm v 1 N H_2SO_4 pri 35°C

Fig. 6

Influence of cold reduction of carbon steel on the amount of absorbed hydrogen. Test was made on the wire of 13 mm diameter in 1 N H_2SO_4 at 35°C.

Vodik bo difundiral v kovino na mestih, kjer je potrebna najmanjša aktivacijska energija (različne napake na površini, določene nečistoče in faze v materialu, izvori dislokacij, ugodno orientirane kristalne meje itd.). V kovini pa se lahko vodik nahaja kot:

- intersticijsko raztopljeni atomski vodik v obliki atomskega oblaka (po drugih navedbah je to oblak protonov H^+), ki ima težnjo po zasedbi pasti ali njegovi migraciji navzven,

- atomski, ki je priklenjen na pasti,
- molekulski, ki je nastal s spajanjem atomskega na pasteh
- vezan kot hidrid.

Povsem jasno je, da molekulski vodik ni več gibljiv. Svoje delo je opravil pri pretvorbi v plin, in sicer s tem, da je molekula plina izvršila pritisk na sosesčino (Zappfov mehanizem), v kateri lahko tvori mikrorazpoke, z združevanjem teh makrorazpok, pa tudi druge vrste poškodb.

Atomski vodik, ujet v past, pa se pri dovolj visoki aktivacijski energiji (npr. z dovajanjem toplote ali z deformacijo kristalne rešetke) odtrga in ponovno postane gibljiv. Ravno ta gibljivost je nevarna, ker na ugodnih lokacijah, t.j. na pasteh, ki so sposobne akumulirati največ vodika, zmanjšuje vezalno silo med atomi kovine, lahko se spaja v molekulski ali pa v določenih kovinskih sistemih tvori nevarne hidride. Na osnovi delovanja gibljivega vodika pa se lahko porajajo zapozneli lomi, ki so ena najbolj značilnih oblik časovnega delovanja vodika. Železo in mehko maloogljikno jeklo ni občutljivo za zapoznele lome. Pri zelo trdnih jeklih (npr. $R_m > 500 \text{ N/mm}^2$) pa se po določenem času lahko porajajo zapozneli lomi, ki so značilni za večino poškodb v praksi, nastalih zaradi delovanja vodika. Takšno zapoznelo delovanje se prvenstveno negativno manifestira na žilavost oz. duktilnost pri natezanju, in sicer na mestih, kjer je možno lokalno preseganje meje tečenja in kjer so prisotne pasti z nizko aktivacijsko ter veliko interakcijsko energijo. Posledica tega so krhki cepilni prelomi, ki pa so lahko tudi interkristalne narave.

Nastajanje zapoznelih lomov je razdeljeno v tri obdobja:

1. inkubacijsko obdobje
2. propagacija razpoke
3. končni zlom

V fazi inkubacije atomski vodik migrira na ugodna mesta (pasti) oz. v predele, kjer je prisotno povečanje napetosti, npr. triosno napetostno stanje na čelu razpoke. Ko je na takšnem mestu dosežena kritična količina ulovljenega vodika, nastane prva razpoka, ki pa z nadaljnim delovanjem vodika raste. Končni prelom nastopi, ko material ne vzdrži aplicirane napetosti.

Veliko je bilo izdelanih raziskav na področju vodikove krhkosti v plinski atmosferi vodika, ki lahko predstavlja sredstvo za nastajanje atomskega vodika (s procesi kemisorpcije). Če izhajamo iz zakonitosti, ki jih nudi ta zunanji plinasti vodik in notranji atomski, lahko zapišemo:

$$C_H = \eta(T) P_{H_2}^{1/2} \quad (9)$$

Pri tem je $\eta(T)$ konstanta, odvisna od temperature, P_{H_2} pa parcialni tlak plina. **Enačba 9** torej predstavlja topnost atomskega vodika v kovini, ki je nastal z disociacijo molekulskega (H_2) iz plinske faze.

Ravnotežna koncentracija vodika (C_H), ki se nahaja v mnogih intersticijskih mestih kristalne mreže železa, narašča s temperaturo T in z zunanjim tlakom P_e vodikove atmosfere:

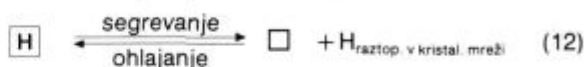
$$C_H = 42,7 P_e^{1/2} \exp\left(-\frac{6500}{RT}\right) \text{ (ppm)} \quad (10)$$

Povsem jasno je, da je koncentracija notranjega vodika (intersticijsko raztopljenega in vezanega na pasti) večja v jeklih kot železu. Njegova večja absorpcija v jeklih je posledica večjega števila pasti, kar lahko povežemo z različnimi stanji predelave, mikrostrukture oz. trdnostjo (z naraščanjem trdnosti raste količina absorbirane vodika v jeklu).

Nad 150°C ($T > 423 \text{ K}$) difuzijska konstanta D_H za vodik ravno tako narašča s temperaturo, in sicer eksponentialno:

$$D_H = 1,4 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{3200}{RT}\right) (> 423 \text{ K}) \quad (11)$$

Z naraščanjem temperature pa postajajo tudi pasti aktivnejše (potrebna je manjša energija aktivacije), kar se manifestira z večjo akumulacijo vodika v njihovi okolici. Povsem jasno je, da količina ulovljenega vodika ne raste linearno z naraščanjem temperature, saj obstaja nad nekim temperturnim nivojem težnja po večji difuziji raztopljenega in ulovljenega atomskega vodika navzven. Na ta način se z dovajanjem energije atomski vodik odtrga iz objema pasti (postane intersticijsko raztopljen v obliki oblaka atomskega vodika) in pri dovolj visokih temperaturah celo difundira na površino kovine. Poenostavljeno lahko to reakcijo zapišemo takole:



$[H] = H$ ulovljen v past

$\square = \text{past}$

Reakcija 12 je torej reverzibilna, kajti pri določenih nižjih temperaturah (odvisno od tipa zlitine) bo obstajala tendenca vezave H na past.

Difuzivnost, določena z merjenjem količine plinastega vodika (atomski, ki izstopa na površino se spaja v molekulskega), potrjuje zgornje navedbe. Pri temperaturah, nižjih od 150°C ($T < 423 \text{ K}$), se difuzija vodika navzven hitro zmanjšuje. To je izraženo z naslednjo enačbo:

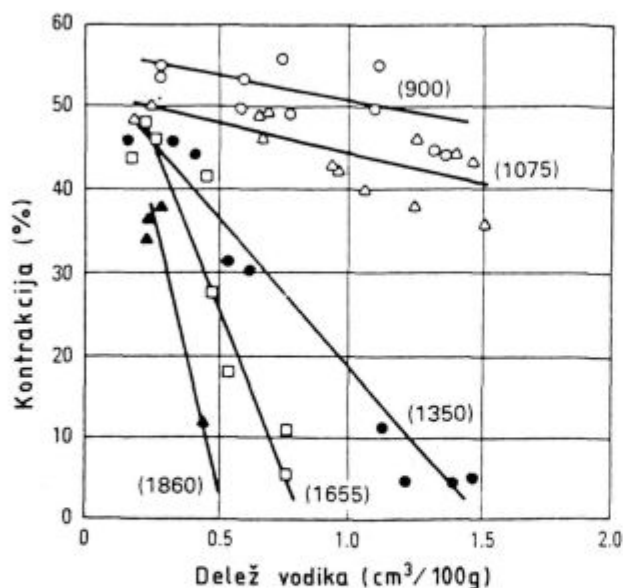
$$D_H = 0,12 \exp\left(-\frac{7280}{RT}\right) (T < 423 \text{ K}) \quad (13)$$

Po luženju jeklenih izdelkov ali pa po galvanskem našenju različnih kovinskih prevlek je torej potrebno čim prej izgnati v kovini absorbirani vodik, ker lahko le-ta tvori zapoznele lome. Izganjanje mobilnega ali na pasteh ujetega atomskega vodika pa je dovolj učinkovito le pri temperaturah, ki so višje od 150°C (običajno žarimo pri 200 do 250°C). Vendar je izločanje notranjega vodika nemogoče iz naprav v procesni tehniki in iz številnih drugih konstrukcij (npr. prednapete armiranobetonske konstrukcije, jeklene morske ploščadi za črpanje nafte, naftni cevovodi, rezervoarji itd.), kjer je bilo vodičenje možno pri delovanju korozije. V takšnih primerih je torej potrebna vgradnja takšnih materialov, ki imajo povečano ali visoko odpornost proti vodikovi krhkosti.

6. POGOJI ZA NASTANEK IN RAZVOJ RAZPOKE

Čas, potreben za zlom vodičenega materiala, je precej odvisen od njegove trdnosti in žilavosti. Material z večjo trdnostjo lahko sprejme manjšo količino vodika kot mehkejši pri še isti kontrakciji, ki je na **sliki 7** prikazana kot funkcija koncentracije absorbiranega vodika. Pri zelo trdnih jeklih ob prisotnosti vodika povsem izgine vpliv napetosti tečenja in žilavosti. Isti problem pa srečamo tudi pri običajnih maloogljiknih konstrukcijskih jeklih, ki so bila izpostavljena agresivnim korodirnim medijem (npr. korozija v H_2S raztopinah — petrokemija, kemična industrija itd.).

Po mehanizmu tlaka (Zappfe) je navodičenje posledica delovanja plinastega vodika, nastalega s spajanjem absorbiranega atomskega. V tem primeru razpoka na-



Slika 7
Vpliv trdnosti materiala in deleža vodika na kontrakcijo

Fig. 7
Influence of material strength and the hydrogen content on the contraction (toughness).

preduje na osnovi združevanja mikrorazpok oz. praznin, nastalih pri ekspanziji molekul H_2 , ki povzročajo tlak (P). Za napredovanje nestabilne razpoke je torej potreben naslednji notranji tlak plinastega vodika:

$$P_{H_2} = 10^{1.5} \exp \frac{-\eta_{krit} F}{2 RT} \quad (14)$$

η_{krit} = kritična prenapetost izločanja vodika

F = Faradayeva konstanta

R = plinska konstanta

T = temperatura

Pri tej prenapetosti se pod površino kovine ujame kritična količina vodika (C_{krit}). Ta količina je dovolj velika, saj se spreminja narava kristalne mreže (njena deformacija). Kritično koncentracijo lahko izračunamo iz kritičnega tlaka P_{krit} in iz difuzijske konstante D , ki se določi z metodo prepustnosti vodika skozi membrano debeline L :

$$P_{krit} = (DF/L) C_{krit} \quad (15)$$

Difuzijo vodika skozi kovino lahko opišemo z drugim Fickovim zakonom:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_H \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (16)$$

Ko koncentracija (C) preseže kritično vrednost (C_{krit}), to je tisto največjo količino vodika, ki se npr. v železu intersticijsko raztaplja (enačba 10), se preostali atomski vodik začne vezati na pasti. Šele pri C_{krit} pa se začnejo razvijati efektne razpoke. Reakcija vezave vodika na pasti gre v tem primeru od desne na levo v enačbi 12.

V primeru delovanja dekohezijskega mehanizma, ki je najbolj pogosto prisoten, pa zakonitosti, povezane z enačbama 14 in 15, ne veljajo. V tem primeru je potrebna neka druga kritična količina atomskega vodika, pri kateri je zmanjšanje vezalne sile med atomi železa dovolj učinkovito.

7. MEHANIZMI NAPREDOVANJA RAZPOKE ZARADI DELOVANJA VODIKA IN MORFOLOGIJA PRELOMNIH POVRŠIN

Proces krhkega pokanja lahko razdelimo v tri stadije:

- nastanek razpoke,
- počasna rast razpoke,
- hitro nestabilno napredovanje razpoke.

Nastanek razpoke je povezan z zaostalimi notranjimi napetostmi ali tistimi, ki so posledica mehanske obremenitve in pri tem nastalimi dislokacijami, z delovanjem na površini adsorbiranega vodika ali na osnovi absorbiranega vodika tik pod površino. Začetna mikrorazpoka se lahko tvori z zagozdenjem nakopičenih dislokacij (npr. ob kristalni meji) ter kasnejšo koalescenco takšnih skupin, pa tudi ob vključkih, različnih fazah itd. Takšno začetno jedro pa se lahko poraja tudi z delovanjem ene molekule vodika (v odvisnosti pač od trdnostnih lastnosti in žilavosti materiala), nastale po absorpciji atomskega. Če napetost v materialu narašča, narašča tudi število napak na površini kovine in v njeni notranjosti. To pa omogoča nastajanje novih jeder in povečanje koncentracije nadaljnjih količin absorbiranega vodika ter njegovo hitrejše delovanje.

Po vzpostavi začetnih mikrorazpok oz. praznin, ki so lahko le z vodikom zasedeni medprostori v kristalni mreži, ter z združevanjem teh napak se prične rast mikrorazpoke. Hitrost napredovanja te, pa tudi topologija prelomne površine, je odvisna od vrste materiala, temperature preizkušanja ali obratovanja in od trdnostnih lastnosti predvsem od napetosti tečenja. V kovinah s prostorsko centrirano kubično mrežo (jeklo) je pri nizkih temperaturah prisoten hiter nastanek in napredovanje razpoke, oziroma hiter nastanek združevanje in napredovanje razpoke.

Za zelo trdne zlitine, ki so bolj ali manj toge, je značilno, da se v materialu pred razpoko tvori večje število manjših praznin oz. z vodikom zasedenih medprostorov, kot pri zlitinah z nižano oz. majhno trdnostjo, kjer so te praznine redkejšje. Posledica tega so krhki zlomi z majhnim razmikom ustja razpoke pri zelo trdnih materialih, pri materialih z majhno trdnostjo pa žilavi, z večjim razmikom ustja.

Nastajanje krhkih zlomov v določenih materialih, kjer je prisotna vodikova krhkost, je možno razložiti s pospeševanjem procesov drsenja v konici razpoke z dislokacijami, ki postanejo v prisotnosti atomskega vodika v področju triosnosti (na čelu konice razpoke), bolj gibljive. To lahko izrazimo z enačbo:

$$\frac{C_H^o}{C_H^s} = \exp \left(\frac{\bar{V}_H \sigma_s}{RT} \right), \quad (17)$$

pri čemer sta C_H^o in C_H^s koncentraciji atomskega vodika v kristalni mreži proč od konice razpoke ter v napetostnem polju pred konico razpoke. $\bar{V}_H$ je parcialni molarni volumen raztopljenega vodika v kristalni mreži, σ_s je sferična komponenta napetostnega polja, R je plinska konstanta in T temperatura.

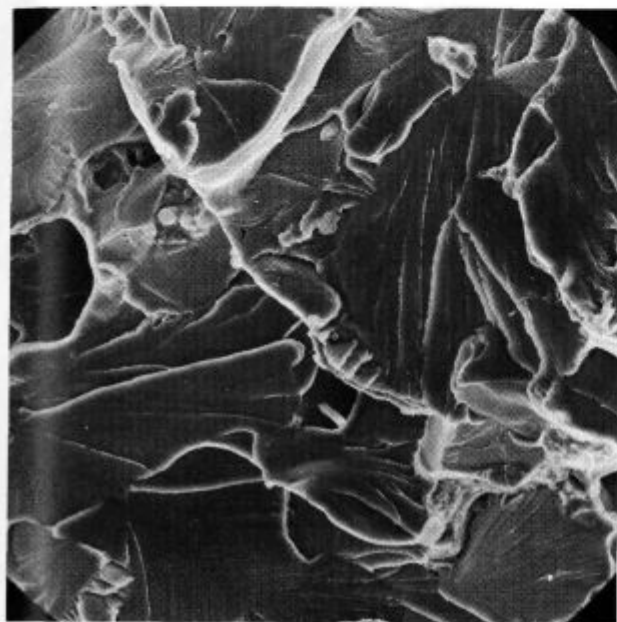
Koncentracija vodika pa lahko na čelu razpoke še narašča z interakcijo med tistim raztopljenim vodikom v glavnini kristalne mreže in napetostnim poljem, ki ga povzročajo dislokacije v področju triosnosti. Pretok vodika je torej v tesni povezavi z napetostnim gradientom med področjem na čelu razpoke in ostalim nedeformiranim. Posledica napetostnega gradienta je tudi gradient kemičnega potenciala vodika med obema področjema. Takšna razlika v kemičnem potencialu pa povzroča stalno migracijo vodika iz nedeformirane okolice v napetostno polje zaradi težnje po izenačitvi njegove koncen-

tracije. Večja prisotnost vodika povečuje gibljivost dislokacij (te delujejo kot transportno sredstvo za vodik), s tem pa je omogočeno lokalno drsenje vzdolž aktivnih drsnih ravnin v področju trisnosti oziroma lokalno krhko transkristalno cepljenje. Iz takšne začetne razpoke se razvije enovita transkristalna razpoka s cepilnim morfološkim izgledom lomnine. Opisani način napredovanja razpoke je tipičen za nikelj in njegove zlitine.

Delovanje vodika v jeklih z majhno trdnostjo pretežno povzroča žilave prelome, čeprav najdemo pogoste

primere krhkih, ki so nastali z izrazitim prenasitčenjem materiala z atomskim vodikom (katodna zaščita, laboratorijski preizkusi s poudarjeno katodno polarizacijo, delovanje H_2S itd.). Takšno delovanje je lahko podprto še z delovanjem korozijskih strupov in drugih pospeševalcev anodnih in katodnih procesov. Na **sliki 8** je prikazan videz prelomne površine po vodičenju jekla Č.1204. Prisotni so krhki transkristalni cepilni prelomi; v določenih conah, kjer je bil vpliv vodika manjši, pa zasledimo mešano naravo prelomne površine — **slika 9**.

Na **sliki 10** je prikazana shema, s pomočjo katere je možno prikazati vrsto preloma, katerega morfološka prelomne površine je odvisna od številnih dejavnikov: načina transporta vodika, smeri njegovega širjenja oz. delovanja, vpliva različnih izločkov napak v kristalni mreži itd. Vodik torej povzroča krhke transkristalne cepilne prelome, krhke interkristalne in duktilne.

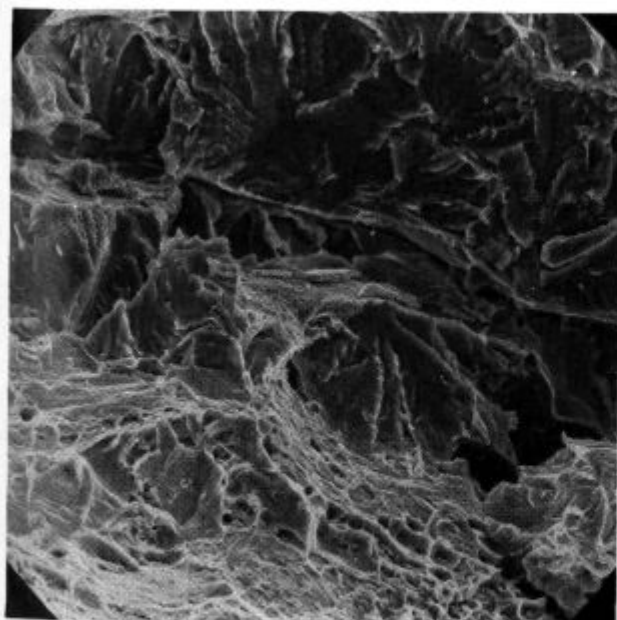


Slika 8

Cepilni prelom v vodičeni coni jekla Č.1204

Fig. 8

Slitting fracture in the hydrogen-pick up zone of Č.1204 steel.

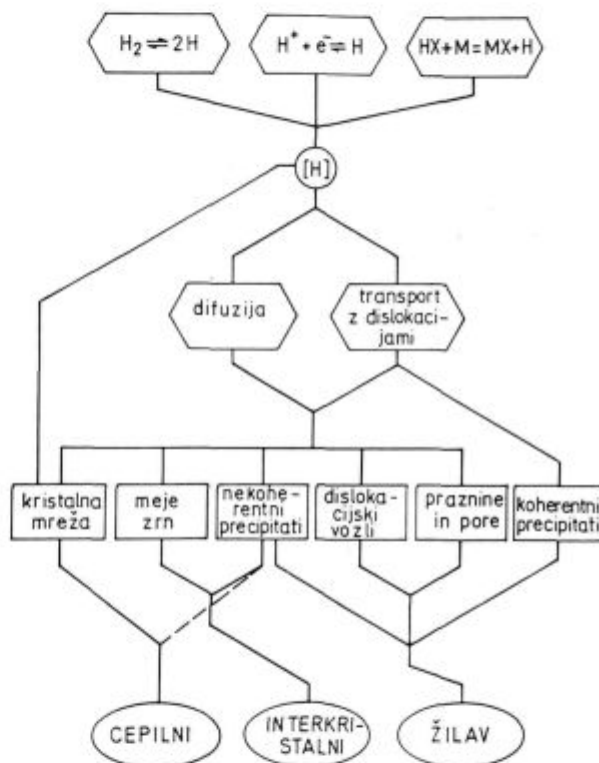


Slika 9

Mešan prelom po vodičenju Č.1204 jekla

Fig. 9

Mixed fracture after hydrogen pick up in Č.1204 steel.



Slika 10

Shematski prikaz različnih izvorov vodika, transportnih poti in mikrostrukturnih značilnosti, ki vplivajo na vrsto preloma. Prekinjena črta predstavlja nastajanje cepilnih zlomov hidridne faze.

Fig. 10

Schematic presentation of various origins of hydrogen, of transport paths, and of microstructural characteristics which influence the type of fracture. Interrupted line represents the formation of slitting fractures of hydride phase.

LITERATURA

1. Metals Handbook, Ninth Edition, Volume 13 — Corrosion st. 163—173, 283—302, 329—332, 1255—1259
2. M. O. Spidel, P. M. Fourt: Stress Corrosion Cracking nad Hydrogen Embrittlement in Industrial Circumstances, SCC and HE of Iron Base Alloys, June 12—16, 1973, Unieux-Firminy, France, 57—60.
3. H. Spähn, G. H. Wagner, U. Steinhoff: Stress Corrosion Cracking and Cathodic Hydrogen Embrittlement in the Chemical Industry, SCC and HE, Unieux-Firminy, France 1973, 81—109.

4. E. N. Pugh: A Post Conference Evaluation of our Understanding of the Failure Mechanisms, SCC and HE, Unieux-Firminy, France 1973, 37—49
5. M. G. Fontana, R. W. Staehle: *Advances in Corrosion Science and Technology*, Volume 7, Plenum Press — New York, London, 53—162
6. L. L. Shreir: *Corrosion*, Volume 1, 8:5
7. R. N. Parkins: *Environmental Aspects of Stress Corrosion Cracking in Low Strength Ferritic Steels*, st. 601—618, Unieux-Firminy, France 1973, SCC and HE of Iron Base Alloys
8. R. M. Latanision: *Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement: Differences and Similarities*, Chicago Symposium-Environment-Sensitive Fracture of Engineering Materials, 1977, 61—64
9. R. Gibala: *Hydrogen Defect Interactions in Iron Base Alloys, SCC and HE of Iron Base Alloys*, Unieux-Firminy, France 1973, 244—270
10. H. K. Birnbaum: *Hydrogen Related Failure Mechanisms in Metals*, st. 331, *Environment-Sensitive Fracture of Engineering Materials*, Symposium Chicago, 1977
11. A. Kawashima: *Corrosion* V. 32, No. 8, 1976, 321—331
12. A. S. Tetelman: *The Mechanism of Hydrogen Embrittlement in Steel*, st. 446—461, *Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking*, Symposium-Ohio State University 1967
13. R. D. Mc Cright: *Effects of Environmental Species and Metallurgical Structure on the Hydrogen Entry into Steel*, st. 306—325, *Stress Corrosion Cracking and HE of Iron Base Alloys*, Unieux-Firminy, France 1973
14. J. F. Newman, L. L. Shreir: *Corrosion Science*, 9, 1969, 631, 1969
15. J. O. M. Bockris: *On Hydrogen Damage and the Electrical Properties of Interfaces*, st. 286—305, *SCC and HE of Iron Base Alloys*, Unieux-Firminy, France 1973
16. A. W. Thompson: *Effect of Hydrogen on Behaviour of Materials*, A. I. M. E., New York, 1976, 467
17. G. Philipponeau, J. Gallard: *Third International Congress on Hydrogen and Materials*, 1982, 761—766
18. M. Smailowski: *Congres International L'hydrogen dans les metaux*, Paris 1972, 300
19. G. E. Kerns, M. T. Wang, R. W. Staehle: *SCC and HE in High Strength Steels* st. 701, Unieux-Firminy, France 1973
20. L. Vehovar, M. Gabrovšek, J. Kotnik: *Korozijska odpornost visokotrdnostnih mikrolegiranih jekel v medijih petrokemije*, Poročilo Metalurškega inštituta, 1989
21. *Perspectives in Hydrogen in Metals*, Edited by M. F. Ashby, J. P. Hirth, Pergamon Press, 1986, 145—162, 259—267, 341—342, 381—385, 421—435, 573—579, 581—687, 693—700, 717—728

ZUSAMMENFASSUNG

Zahlreiche Beschädigungen in der Prozesstechnik und anderen Industriezweigen verursacht durch Wirkung von atomarem Wasserstoff im Kristallgitter haben Spröde Brüche vitaler Teile der Ausrüstungen und dadurch einen grossen Wirtschaftsschaden zur Folge. Im Interesse der Materialerzeuger, der Hersteller der Einrichtungen und der Verbraucher ist es, dass die Probleme der Wasserstoffsprödigkeit erläutert wer-

den. Die Erkenntnis diesartiger Problematik ermöglicht die Entwicklung und Produktion besserer Materialien mit Längerer Lebensdauer und grösserer Sicherheit. Aus dieser Sicht gesehen werden im Artikel verschiedene Beschädigungen wegen der destruktiven Wasserstoffwirkung, gelöst im Kristallgitter von Metallen und dieser Verbindung bedeutsame Mechanismen bzw. Theorien bearbeitet.

SUMMARY

Numerous damages in chemical process technology and in other industrial branches have the origin in the action of atomic hydrogen in lattice, and they are exhibited in brittle fractures of vital equipment parts, and thus a great economic damages is made. The manufacturers of materials and equipment, and their users are interested to elucidate the problems connected to

the hydrogen embrittlement. This knowledge enables to design and manufacture better materials with longer life and greater safety. From this viewpoint the paper analyzes various damages due to destructive action of dissolved hydrogen in the lattice of metals, the connected mechanisms and theories.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Механизм воздействия водорода в металлах и водородная ломкость из-за воздействия атомарного водорода в кристаллической сети численные повреждения в процессной технике и иных видах промышленности являются причиной ломких изломов основных узлов оборудования, а тем самым и большого хозяйственного ущерба. Интерес изготовителей материалов и оборудования, а также потребителей есть испытать проблему водородной ломкости. Сознания об этой

проблематики нам позволяют проектирование и продукцию лучших материалов, имеющих большую долговечность и качество. С этой точки зрения в статье рассматриваются различные повреждения, являющиеся вследствие деструктивного воздействия водорода, растворенного в кристаллической сети металлов, а также все более важные механизмы т.е. теории в связи с этим.