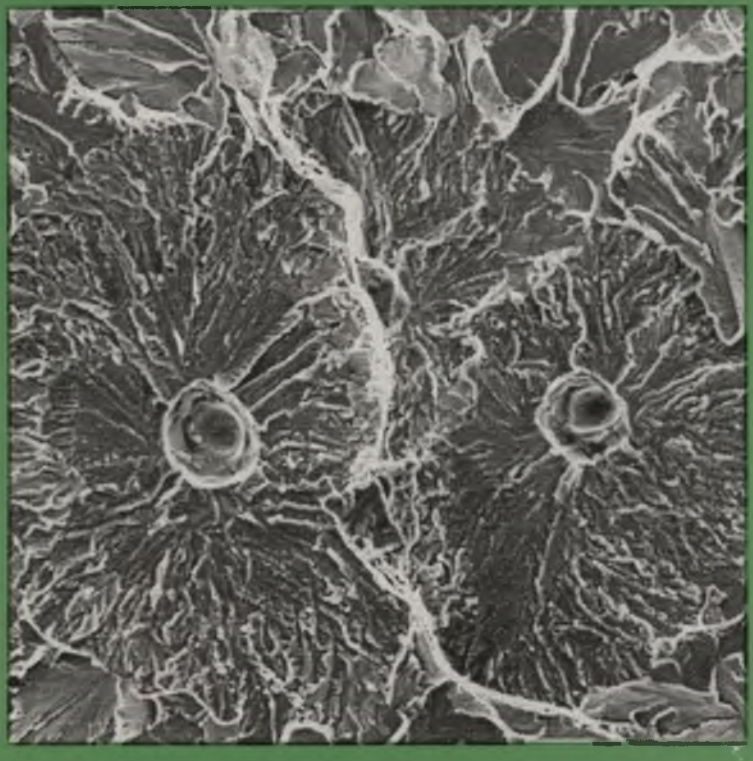
Maria SOZAŃSKA

P. 3354/06

NISZCZENIE WODOROWE TYPU "RYBIE OCZY" WYBRANYCH STALI DLA ENERGETYKI



Gliwice 2006

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 1705

P. 3354/06

POLITECHNIKA ŚLĄSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA

Maria SOZAŃSKA

NISZCZENIE WODOROWE TYPU „RYBIE OCZY" WYBRANYCH STALI DLA ENERGETYKI

Gliwice 2006

Opiniodawcy

Prof. dr hab. inż. Jan SIENIAWSKI
Prof. dr hab. inż. Andrzej Stefan ZIELIŃSKI

Kolegium redakcyjne

Redaktor naczelny – Prof. dr hab. inż. Andrzej BUCHACZ
Redaktor działu – Prof. dr hab. inż. Stanisław SERKOWSKI
Sekretarz redakcji – Mgr Elżbieta LEŚKO

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0324-802X

© Copyrihgt by
Maria SOZAŃSKA
Gliwice 2006

Spis treści

Strona

WPROWADZENIE 5

1. CZYNNIKI WPŁYWAJĄCE NA ZNISZCZENIE WODOROWE I POWSTANIE EFEKTU „RYBIE OCZY" W STALI 8
1.1. Zjawiska niszczenia wodorowego 8
1.2. Czynniki wpływające na zjawisko niszczenia wodorowego stali 11
1.2.1. Wnikanie wodoru do stali 12
1.2.2. Dyfuzja wodoru w stali 15
1.2.3. Pułapkowanie wodoru 18
1.2.4. Podstawy teoretyczne kruchości wodorowej 21
1.2.5. Czynniki wpływające na odporność stali na niszczenie wodorowe 30

2. PODSUMOWANIE BADAŃ ZNISZCZENIA WODOROWEGO „RYBIE OCZY" 38
2.1. Analiza wyników badań efektu „rybich oczu" 38
2.2. Metody badań efektu „rybich oczu" w stali 42

3. ZAŁOŻENIA, CEL I TEZA PRACY 48

4. PROGRAM BADAŃ 49
4.1. Dobór materiału do badań 50
4.2. Metodyka badań 51
- Badania metalograficzne 52
- Nawodorowanie próbek i określenie zawartości wodoru 53
- Badania właściwości mechanicznych 53
- Badania fraktograficzne 54
Badanie profili 55
- Symulacja numeryczna powstawania „rybich oczu" 58

5. WYNIKI BADAŃ 61

5.1. Ilościowa ocena mikrostruktury stali 61
5.1.1. Mikrostruktura stali 61
5.1.2. Ilościowa ocena wtrąceń niemetalicznych w stali 65
5.2. Wpływ wodoru na właściwości mechaniczne i przełomy stali 75
5.2.1. Właściwości mechaniczne stali po nawodorowaniu 75
5.2.2. Analiza fraktograficzna przełomu stali po nawodorowaniu 80
5.3. Ilościowa ocena powierzchni przełomów z „rybimi oczami" 89
5.3.1. Ilościowa ocena „rybich oczu" na powierzchni przełomów 89
5.3.2. Parametry stereologiczne „rybich oczu" 93
5.3.3. Ilościowa ocena profili przełomów 103
5.4. Analiza wpływu stanu naprężeń na efekt „rybich oczu" 108

6. ANALIZA WYNIKÓW 112
6.1. Dyfuzja i pułapkowanie wodoru na wtrąceniach niemetalicznych 119
6.2. Oddziaływanie pułapek wodorowych z obciążeniem zewnętrznym 121
6.3. Inicjacja mikropęknięcia prowadząca do powstania „rybich oczu" 124
6.4. Oddziaływanie wodoru z dyslokacjami podczas powstawania „rybich oczu" 126
6.5. Wzrost i koalescencja mikropęknięć typu „rybie oczy" 128
6.6. Model numeryczny pękania wodorowego prowadzący do efektu „rybie oczy" 130

7. WNIOSKI 137

Literatura 140

Streszczenie 153

Contents

	Page
INTRODUCTION	**5**
1. FACTORS AFFECTING HYDROGEN DAMAGE PHENOMENA AND FORMATION OF "FISH EYES" IN STEEL	**8**
1.1. Hydrogen damage phenomena	8
1.2. Factors affecting hydrogen damage phenomena in steel	11
1.2.1. Penetration of hydrogen into metal volume	12
1.2.2. Hydrogen diffusion in steel	15
1.2.3. Hydrogen trapping	18
1.2.4. Theoretical background of hydrogen damage	21
1.2.5. Factors affecting hydrogen damage resistance in steel	30
2. REVIEW OF STUDIES ON "FISH EYE" - LIKE HYDROGEN DAMAGE	**38**
2.1. Analysis of the "fish eyes" effect examination results	38
2.2. Examination methods of the "fish eyes" effect in steels	42
3. ASSUMPTIONS, THE GOAL AND THE THESIS	**48**
4. RESEARCH PROGRAMME	**49**
4.1. Selection of material for examination	50
4.2. Examination methods	51
- metallographic studies	52
- sample hydrogenation and determination of the hydrogen content	53
- examination of mechanical properties	53
- fractographic examination	54
profile analysis	55
- mathematical simulation of "fish eyes" formation	58
5. RESULTS	**61**
5.1. Quantitative description of a steel microstructure	**61**
5.1.1. The steel microstructure	61
5.1.2. Quantitative description of non-metallic inclusions in steel	65
5.2. Hydrogen effect on steel fracture and its mechanical properties	**75**
5.2.1. Mechanical properties of steels after hydrogenation	75
5.2.2. Fractographic analysis of steel fractures after hydrogenation	80
5.3. Quantitative description of fracture surface with "fish eyes"	**89**
5.3.1. Quantitative description of "fish eyes" at a fracture surface	89
5.3.2. Stereological parameters of "fish eyes"	93
5.3.3. Quantitative description of fracture profiles	103
5.4. Analysis of stress field effect on the "fish eye" phenomenon	**108**
6. ANALYSIS OF RESULTS	**112**
6.1. Hydrogen diffusion and trapping at non-metallic inclusions	119
6.2. Interaction of hydrogen trap with an external load	121
6.3. Microcrack initiation followed by the "fish eyes" formation	124
6.4. Hydrogen – dislocation interaction during "fish eyes" formation	126
6.5. Growth and coalescence of the "fish eye"-like microcracks	128
6.6. Mathematical model of the hydrogen cracking resulting in the "fish eye" effect	130
7. CONCLUSIONS	**137**
References	**140**
Summary	**153**

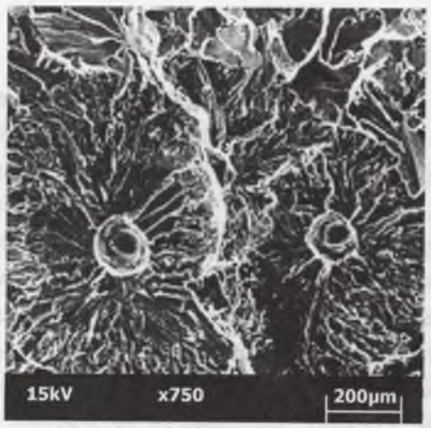
WPROWADZENIE

Kruchość wodorowa metali jest zjawiskiem znanym już od końca XIX wieku. Obecnie wiadomo, że dotyczy prawie wszystkich metali i ich stopów. Problem degradacji materiałów metalicznych spowodowanych oddziaływaniem wodoru wciąż jednak nie jest w pełni rozwiązany ani teoretycznie, ani też praktycznie, mimo że wykonano wiele prac naukowych dotyczących tych zagadnień. Żadna z proponowanych teorii nie opisuje w pełni wszystkich przypadków niszczenia wodorowego. Nie jest znane uniwersalne rozwiązanie problemów związanych z oddziaływaniem wodoru w metalach z powodu różnorodności czynników na nie wpływających i złożoności warunków pracy materiałów. Rozwiązanie przyjęte w warunkach dobrze określonych jest często bezużyteczne, jeśli warunki te ulegną zmianie (MARCUS & OUDAR, 1995; TKACHOV, 2000).

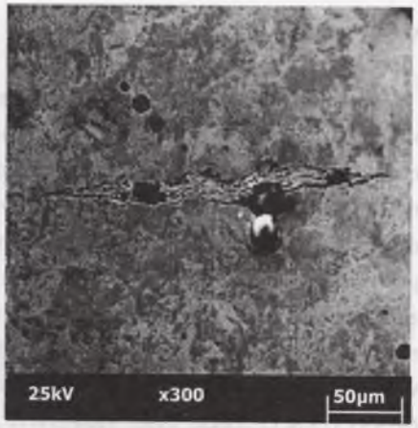
Podjęcie problematyki oddziaływania wodoru w stalach jest ściśle związane z tworzeniem nowych zaawansowanych technologii produkcji wodoru (np. z wykorzystaniem węgla jako surowca energetycznego) oraz rozwojem koncepcji utworzenia systemu energetycznego opartego na wodorze jako podstawowym nośniku energetycznym. W tych nowoczesnych systemach energetycznych konieczne jest użycie materiałów metalicznych odpornych na niszczenie wodorowe (ORIANI, HIRTH & ŚMIAŁOWSKI, 1985). W pracy podjęte zostały badania określenia procesów niszczenia wodorowego wybranej grupy stali, ze szczególnym uwzględnieniem zmian zachodzących w ich mikrostrukturze i morfologii przełomów po nawodorowaniu. Poznanie procesów niszczenia zachodzących z udziałem wodoru umożliwi ocenę degradacji badanych materiałów i pozwoli również na opracowanie kryteriów doboru tworzyw metalicznych odpornych na niszczenie wodorowe na potrzeby energetyki wodorowej, magazynowania i transportu wodoru oraz do projektowania nowych materiałów o wysokiej odporności na działanie wodoru.

Dotychczasowe dane, dotyczące roli czynników strukturalnych w procesie pękania wodorowego, mają głównie charakter jakościowy. W nielicznych pracach stosowano metody ilościowej oceny mikrostruktury stali, i to głównie tylko w odniesieniu do wtrąceń niemetalicznych lub pasm ferrytu i austenitu w stali austenityczno-ferrytycznej typu duplex.

W pracy szczególną uwagę zwrócono na jeden z efektów wywołanych obecnością wodoru w metalach, tzw. „rybie oczy" (DUBOVOJ, 1950 ; MILLION & MILLION, 1971, ŚMIAŁOWSKI, 1961; GRDINA & KREPICHEVA, 1964). Efekt ten przedstawia się na przełomach w postaci okrągłych lub owalnych obszarów o średnicach od 0,1 mm do kilkudziesięciu mm z wtrąceniem niemetalicznym w środku (rys.1), Obecność wtrącenia niemetalicznego wyróżnia je od „płatków śnieżnych". „Rybie oczy" na powierzchniach przełomów i wąskie mikropęknięcia w mikrostrukturze są dwoma aspektami tego samego zjawiska. Na przekroju prostopadłym do powierzchni przełomu „rybie oczy" uwidaczniają się w postaci cienkich wydłużonych pęknięć, biorących swój początek na wtrąceniach niemetalicznych (rys.2).



Rys. 1. *Powierzchnia przełomu stali A508Gr.3 – „rybie oczy"*
Fig. 1. *Fracture surface in the A508Gr.3 steel – "fish eyes"*



Rys. 2. *Zgład metalograficzny prostopadły do powierzchni przełomu stali A508Gr.3 – mikropęknięcie „rybiego oka"*
Fig. 2. *Polished section perpendicular to the A508Gr.3 steel fracture surface – "fish eye" microcrack*

„Rybie oczy" są efektem oddziaływania wodoru obserwowanym na powierzchniach przełomu, stąd uwagę szczególną zwrócono na badania fraktograficzne. Przeprowadzone badania wykazały, że wodór powoduje zmiany w morfologii przełomów. Przełomy próbek przed nawodorowaniem miały przełom plastyczny, natomiast po nawodorowaniu plastyczny lub łupliwy z „rybimi oczami".

Zmiany morfologii przełomów po nawodorowaniu dotyczą szczególnie stali o dużej wytrzymałości na rozciąganie (R_m > 1000 MPa), najbardziej wrażliwych na działanie wodoru. Miejscami inicjacji pęknięć najczęściej są wtrącenia niemetaliczne, ziarna silnie zdefektowane lub obszar fazy z wysoką twardością. Jeśli bez wodoru obserwuje się przełom plastyczny, to po nawodorowaniu najprawdopodobniej będzie łupliwy lub międzykrystaliczny (RICE, 1976; THOMPSON & BERNSTEIN, 1980; CHAKRAVARTTY i in., 1984; ARAÚJO & De MIRANDA, 1991). W stalach o średniej i niskiej wytrzymałości na rozciąganie, które są mniej podatne na kruchość wodorową, przełom po nawodorowaniu może pozostać niezmieniony, natomiast właściwości mechaniczne, w szczególności plastyczne, ulegają znacznemu obniżeniu. Zaznaczyć należy, że poglądy przedstawione w wielu pracach dotyczących wpływu wodoru na charakter przełomów nie są jednoznaczne (CIALONE & ASSARO, 1979; PARK & THOMPSON, 1990). W niewielu badaniach podjęto próby uzyskania zależności pomiędzy parametrami ilościowej charakterystyki przełomów a parametrami stereologicznymi mikrostruktury stali oraz zawartością wodoru i właściwościami mechanicznymi stali po nawodorowaniu (DAUSKARD i in., 1990).

Zastosowanie metod metalografii i fraktografii ilościowej do opisu „rybich oczu" umożliwia wyznaczenie ilościowych zależności pomiędzy wartościami liczbowymi wielkości charakteryzujących „rybie oczy" a parametrami ilościowej charakterystyki wtrąceń niemetalicznych (typ, wielkość, morfologia i rozkłady statystyczne) i właściwościami mechanicznymi stali po nawodorownaiu, które są podstawowym kryterium oceny oddziaływania wodoru w stali. Wyznaczone wartości podstawowych parametrów ilościowej charakterystyki wtrąceń niemetalicznych, „rybich oczu" oraz przełomów pozwolą na opracowanie modelu pękania wodorowego, prowadzącego do powstania efektu „rybie oczy".

Przyjęto w modelu matematycznym dystorsyjny charakter oddziaływania wodoru wokół wtrąceń niemetalicznych (RENOWICZ, 1994 i 1999; RENOWICZ & SOZAŃSKA, 1997, 2001a,b i 2002). Uwzględnianie wpływu pola dystorsji wywołanej oddziaływaniem wodoru w stali umożliwi poprawę dokładności opisu zjawiska pękania wodorowego prowadzącego do niszczenia materiału w postaci efektu „rybich oczu". Ze względu na różnorodność czynników wpływających na stan materiału po nawodorowaniu do opisu kinetyki oddziaływań dystorsyjnych stosowano metody elementów skończonych (BEREMIN, 1980a,b i 1983; KANTIDIS, 1993).

Użycie dystorsji w modelowaniu procesu pękania wodorowego „rybich oczu" pozwoliło ustalić relacje pomiędzy oddziaływaniami o charakterze lokalnym, wywołanych obecnością wodoru wokół wtrąceń niemetalicznych i makro, związanych z obciążeniami zewnętrznymi. Rozważono także wpływ efektów wzajemnego lokalnego oddziaływania sąsiednich mikropęknięć inicjowanych na pułapkach wodorowych - wtrącenia niemetaliczne wraz ze zgromadzonym wokół nich wodorem. Określono proces rozwoju mikropęknięcia, ich łączenie się oraz przyspieszanie lub hamowanie ich rozprzestrzeniania się.

Przeprowadzone badania oceny oddziaływania wodoru ujawniającego się w postaci efektu „rybie oczy" miały zarówno charakter poznawczy, jak i praktyczny. W aspekcie poznawczym dotyczyły zjawiska oddziaływania wodoru wokół wtrąceń niemetalicznych oraz określenia roli czynników determinujących proces pękania wodorowego wywołującego powstanie „rybich oczu". W praktyce otrzymane wyniki badań dotyczyły określenia degradacji mikrostruktury i właściwości mechanicznych wybranych stali do zastosowania w złożonych warunkach obciążeń mechanicznych i korozyjnych zawierających wodór.

1. CZYNNIKI WPŁYWAJĄCE NA NISZCZENIE WODOROWE I POWSTANIE EFEKTU „RYBIE OCZY" W STALI

1.1. Zjawiska niszczenia wodorowego

Obecność wodoru w metalach może być przyczyną zmiany wielu ich właściwości fizycznych, np. elektrycznych, magnetycznych oraz mechanicznych (ŚMIAŁOWSKI, 1961). Podwyższona zawartość wodoru w stali i stopach innych pierwiastków często wywołuje ich degradację, przejawiającą się w rozmaitych formach. Podstawowym wynikiem degradacji wodorowej jest pogorszenie się właściwości mechanicznych, objawiające się przede wszystkim obniżeniem plastyczności. Efektem niebezpiecznym obecności wodoru w stali są zmiany w jej mikrostrukturze w postaci pęknięć, na przykład rozwarstwienia i pęcherze wypełnione wodorem lub metanem. Mogą one spowodować całkowite zniszczenie konstrukcji, zbiorników ciśnieniowych, rurociągów itd. ze wszystkimi tego negatywnymi ludzkimi, ekologicznymi i ekonomicznymi skutkami (FLIS & CZACHOR-JANIK, 1980; BERGE, 1992; CROLET, 1992; FERAT & MAZILE, 1992). Zjawisko to obserwowane w formie pęknięć (inicjowanych przez czynniki mechaniczne lub korozyjne) może występować jako **opóźnione pękanie wodorowe** (*hydrogen delayed cracking*), zachodzące w stali przy naprężeniach mniejszych od granicy plastyczności.

Różnorodność oddziaływania wodoru w metalach powoduje, że obejmuje ono szeroki zakres zagadnień od odwęglania przez gorący wodór do pęknięć i pęcherzy, rozwarstwień, pęknięć typu „rybich oczu" wokół wtrąceń niemetalicznych, płatków śnieżnych do charakterystycznych pęknięć na przełomach w strefach spiętrzenia naprężeń.

Degradację metali przez wodór, w szczególności stali, określa się terminem „**kruchość wodorowa**" (ang. „*hydrogen embrittlement*", fr. „*fragilisation par l'hydrogène*"). Obecnie pojęcie „*kruchość wodorowa*" jest zastępowane terminem „***niszczenie wodorowe***". Ustalono w wielu pracach, że niszczenie metali wywołane obecnością wodoru zachodzi często w początkowej fazie w skali atomowej w sposób plastyczny, chociaż makroskopowo obserwuje się pęknięcia i przełom kruchy (ZIELIŃSKI, 1999).

Zjawiska kruchości wodorowej są klasyfikowane według różnych kryteriów (PRESSOUYRE i in., 1982a,b; PLUSQUELLEC, 1982; PRESSOUYRE, 1982a,b; PRESSOUYRE & BERENSTEIN, 1978 I 1979; CHENE & BRASS, 1992). Często stosowanym kryterium jest stadium wnikania wodoru do stali (PRESSOUYRE, 1982a,b). Najczęściej wyróżnia się 3 stadia wnikania wodoru do stali (BENHAMOU, 1992):

1. *w procesie metalurgicznym wytwarzania stali oraz w procesach jej obróbki cieplnej.* Zawartość wodoru w stali zależy od surowców użytych do produkcji, sposobu prowadzenia procesu metalurgicznego oraz warunków obróbki cieplnej, stosowanej atmosfery itd. Nadmiar wodoru prowadzi do powstania defektów, są to płatki śnieżne, segregacje, mikropęknięcia i pęcherze,

2. *w procesach technologicznych często niezbędnych do otrzymania wyrobu finalnego* - spawanie, zgrzewanie i pokrywanie galwaniczne. Podczas tych procesów stężenie wodoru lokalnie może być wystarczające do zapoczątkowania mikropęknięcia podczas chłodzenia,
3. *podczas pracy (eksploatacji) w środowisku nawodorowującym* w wyniku reakcji korozyjnej zarówno w niskiej, jak i wysokiej temperaturze, na przykład podczas transportu wodoru lub mieszanin wodoru z innymi gazami (N_2, NH_3, H_2O) oraz w rezultacie wydzielania się wodoru podczas rozkładu H_2S.

Obecnie spośród wielu klasyfikacji efektów wywołanych obecnością wodoru w metalach największe znaczenie praktyczne ma klasyfikacja przedstawiona przez Coudreuse'a (COUDREUSE, 1992). Oparta jest na opisie fenomenologicznym różnych rodzajów niszczenia wodorowego (rys. 1.1) i stanowi rozwinięcie klasyfikacji zaproponowanej przez Hirtha i Johnsona (HIRTH & JOHNSON, 1976).

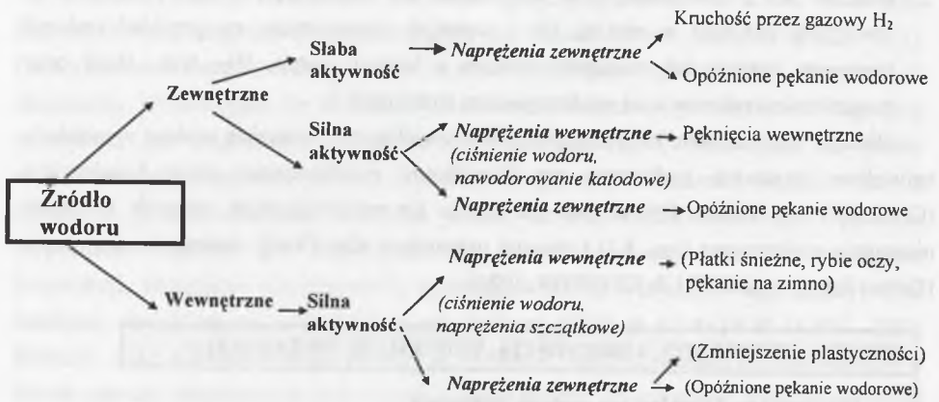
EFEKTY WYWOŁANE OBECNOŚCIĄ WODORU W METALACH

- **Kruchość pod działaniem wodoru gazowego**
- **Zmniejszenie plastyczności**
- **Pęknięcia wewnętrzne / rozwarstwienia**
- **Pęknięcia segregacyjne, płatki śnieżne, rybie oczy**
- **Pęknięcia na zimno (podczas spawania)**
- **Pękanie pod działaniem naprężeń towarzyszących wodorowi**
  (Opóźnione pękanie wodorowe, SSC - Sulfide Stress Cracking)
- **Atak chemiczny wodoru**
- **Wodorki i przemiany fazowe**

Rys. 1.1. *Klasyfikacja zjawisk powodowanych obecnością wodoru w metalach*
Fig. 1.1. *Classification of phenomena arising with respect to the hydrogen appearance in metals*

Klasyfikacja następna efektów wywołanych obecnością wodoru w metalach wyróżnia **zewnętrzną kruchość wodorową** (*Hydrogen External Embrittlement*) i **wewnętrzną kruchość wodorową** (*Internal Hydogen Embrittlement*) ((COUDREUSE, 1992; CROLET & BONIS, 2000) (rys. 1.2). Wewnętrzna kruchość wodorowa występuje w trakcie pochłaniania wodoru. Objawia się jako efekt wyłącznie oddziaływania naprężeń wewnętrznych - bez udziału zewnętrznego naprężenia. Natomiast zewnętrzna kruchość wodorowa objawia się po przyłożeniu zewnętrznego obciążenia. Niekiedy, w następstwie takiego oddziaływania wodoru pojawiają się defekty na powierzchni lub w jej pobliżu. Nie jest to jednak regułą. Silna i słaba aktywność wodoru rozumiana jest jako znacząca lub pomijalna ilość wodoru, która może zostać wprowadzona do objętości materiału.

Ważnym kryterium klasyfikacji efektów oddziaływania wodoru często branym pod uwagę są naprężenia. Rozważa się naprężenia od obciążeń zewnętrznych i wewnętrznych. W warunkach rzeczywistych jest to trudne do rozróżnienia, bowiem często oba przypadki są ściśle ze sobą połączone.



Rys. 1.2. *Źródła wodoru i klasyfikacja kruchości wodorowej (COUDREUSE, 1992)*
Fig. 1.2. *Hydrogen sources and hydrogen embrittlement classification (COUDREUSE, 1992)*

Klasyfikacja kolejna uwzględnia źródła wodoru, wnikającego do metalu i zjawiska kruchości wodorowej. Wodór może wnikać do wnętrza metalu z fazy gazowej albo powstaje w wyniku polaryzacji katodowej. Wówczas niszczenie wodorowe określa się jako kruchość wodorową (*Hydrogen Embrittlement*). Natomiast gdy wodór wydziela się w wyniku reakcji korozyjnej metalu, w którym jednocześnie występują naprężenia od zewnętrznego obciążenia, a oddziaływanie wodór-dyslokacje lub wspomaganie przez wodór propagacji mikropęknięcia niezależnie od mechanizmu (nie dotyczy to zatem niszczenia wodorkowego oraz od wodoru cząsteczkowego) pozostaje głównym mechanizmem niszczenia, to wtedy używa się pojęcia „naprężeniowe pękanie korozyjne wspomagane przez wodór – *Hydrogen Enchanced Stress Corrosion Cracking*". Ponadto, niszczenie wodorowe jest przyspieszane przez niektóre związki chemiczne występujące w środowisku, zwane promotorami wnikania. Ułatwiają one wnikanie tworzącego się wodoru wskutek hamowania reakcji rekombinacji. Spośród nich zwłaszcza siarkowodór lub siarczki często są spotykane w eksploatacji i często powodują groźne w skutkach awarie. Stąd wyróżnia się siarczkowe naprężeniowe pękanie korozyjne (*Sulfide Stress Corrosion Cracking*) (ORIANI, 1984).

Inna klasyfikacja rozróżnia kruchość wodorową (niszczenie wodorowe) *nieodwracalną*, powodującą powstawanie pęcherzy lub siatki mikropęknięć lub – całkowicie albo częściowo – *odwracalną*, gdy właściwości mechaniczne po odwodorowaniu metalu ulegają powrotowi do wartości przed nawodorowaniem (COUDREUSE, 1992).

1.2. Czynniki wpływające na zjawisko niszczenia wodorowego stali

Powstało dotychczas wiele modeli efektów wywołanych obecnością wodoru w stali. Zazwyczaj każdy nowo opracowany stanowił próbę wyjaśnienia konkretnego zjawiska degradacji stali przez wodór. Często podstawą opisu modelowego były zjawiska już znane, na przykład pęknięcia segregacyjne, płatki śnieżne oraz „rybie oczy". Często zakłada się, że mechanizmy rozpatrywane w różnych teoriach kruchości wodorowej mogą zachodzić jednocześnie w materiale. Historycznie najbardziej znanymi teoriami są: ciśnienia wewnętrznego (naprężeń wewnętrznych) (ZAPFFE & SIMS, 1941), dekohezji (TROIANO, 1960; ORIANI, 1969 i 1972), energii powierzchniowej (PETCH, 1952), oddziaływania wodoru z dyslokacjami podczas odkształcenia plastycznego (BASTIEN & AZOU, 1951) oraz stężenia krytycznego wodoru (PRESSOUYRE i in., 1982). Ze względów praktycznych najważniejsze jest określenie warunków wnikania wodoru do materiałów, jego zawartości, powodującej niebezpieczne obniżenie właściwości użytkowych, jak również sposobów usuwania wodoru z materiału.

Ogólnie można stwierdzić, że modele procesów niszczenia wodorowego metali (ZIELIŃSKI, 1999) wiążą to zjawisko z:

- obecnością ruchliwego wodoru rozpuszczonego w sieci,
- oddziaływaniem wodoru z różnego rodzaju defektami struktury, stanowiącymi tzw. „pułapki wodorowe",
- tworzeniem i rozpadem faz wodorkowych,
- powstawaniem mikropęcherzy wypełnionych wodorem lub produktem jego reakcji z węglem - metanem.

Rozpuszczalność wodoru w sieci krystalicznej i jego oddziaływanie z defektami oraz tworzenie i rozpad wodorków może występować w niskiej temperaturze. W przypadku gdy temperatura jest na tyle niska, że nie zachodzi desorpcja wodoru, natomiast jego pułapkowanie jest znaczące, to proces taki określa się jako niskotemperaturowy atak wodorowy (*Low-Temperature Hydrogen Attack*). Powstawanie pęcherzy wodoru lub metanu (odwęglenie) z reguły występuje w wysokiej temperaturze i określane jest jako wysokotemperaturowy atak wodorowy (*High-Temperature Hydrogen Attack*).

Wśród znanych i stosowanych modeli pękania wodorowego wyodrębnić można grupę procesów i czynników spełniających najważniejszą rolę w zjawiskach kruchości wodorowej:

- **Wnikanie wodoru do stali**
  - *w środowisku gazowym* - wysokie ciśnienie rzędu 100 MPa i podwyższona temperatura (350°C - 450°C, nawet do 600°C), cykle cieplne → *rozwarstwienia („disbonding") i atak wodorowy*,

- *w środowisku ciekłym* - nawodorowanie przy potencjale korozyjnym (naprężeniowe pękanie korozyjne wywołane przez wodór → rozwój pęknięcia może być zainicjowany przez wodór w wyniku reakcji elektrochemicznych (zwykle we wżerach i szczelinach) i wnika do metalu w obszarze wierzchołka pęknięcia (ZIELIŃSKI, 1999) lub nawodorowanie katodowe.

- **Dyfuzja wodoru** - temperatura, gradienty stężeń wodoru i naprężeń.
- **Pułapkowanie wodoru** - defekty strukturalne (wtrącenia, węgliki, dyslokacje, granice ziarn).
- **Stan naprężeń, odkształcenie plastyczne** - obecność obszarów koncentracji naprężeń, oddziaływanie wodór - dyslokacje podczas odkształcania plastycznego.

Nie można jednak wykluczyć poglądu, że wszystkie proponowane mechanizmy kruchości wodorowej mogą efektywnie zachodzić jeden po drugim lub w tym samym czasie. Dyskusje stosowalności i ograniczeń poszczególnych modeli przedstawiono w wielu pracach (np. ŚMIAŁOWSKI, 1961; MILLION & MILLION, 1971; PRESSOUYRE, 1982; FLIS, 1991).

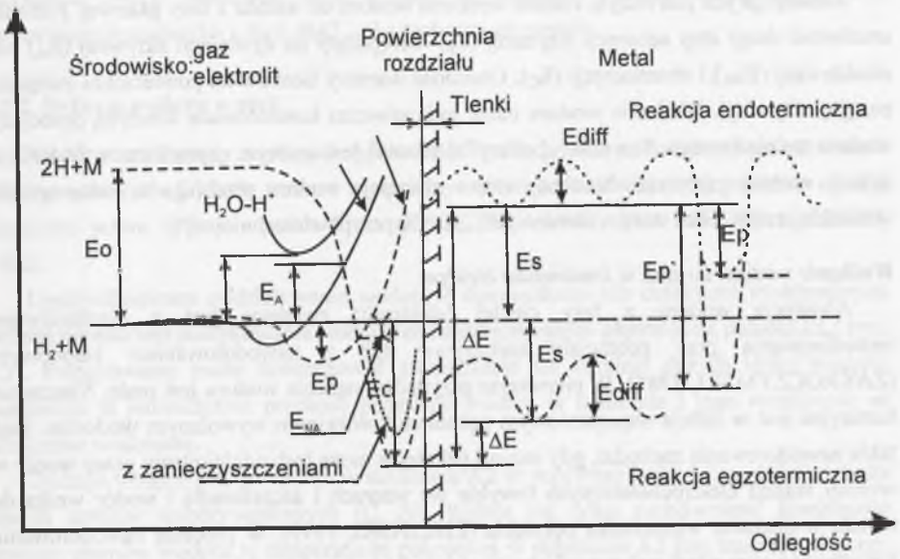
1.2.1. Wnikanie wodoru do stali

Proces wnikania wodoru do metali najlepiej można rozważać dla różnych etapów i poziomów energii (rys. 1.3). Najmniej znane są zjawiska oddziaływania wodoru na powierzchni metalu. Wodór, aby wniknął do metalu, musi przejść przez jego powierzchnię. W przenikaniu wodoru z fazy gazowej do stałej współdziałają 3 zjawiska:

- **fizykosorpcja** („adsorpcja fizyczna"): jest to wynik oddziaływań van der Waalsa między powierzchnią ciała stałego a adsorbentem (wodorem), tworzy się wielopoziomowa warstwa (multilayer fluid) adsorbentu na powierzchni. Jest to zjawisko całkowicie odwracalne, chwilowe i charakteryzuje się małą entalpią kondensacji adsorbentu ok. 20kJ/mol (PASCO i in., 1985);
- **chemisorpcja** („adsorpcja chemiczna"): reakcja chemiczna pomiędzy atomami na powierzchni metalu a molekułami adsorbentu i ograniczona jest do monowarstwy na powierzchni; zachodzi powoli i może być odwracalna lub nieodwracalna;
- **absorpcja**: entalpia przemiany (ciepło adsorpcji) może być odniesiona do tworzenia jednego spolaryzowanego kowalencyjnego wiązania między zaadsorbowanym atomem, molekułą i atomem na powierzchni. Ciepło absorpcji dla chemisorpcji wodoru molekularnego przechodzącego do metalu jest odniesione do energii wiązania M-H i H-H.

W strukturze metali przejściowych, do których należy żelazo, wodór cząsteczkowy dysocjuje przy małej energii (ok. 20 kJ/mol) (fizykosorpcja H_2: -84 kJ/mol wg. ATKINS, 1992 i chemisorpcja H_2 – Fe: -134 kJ/mol wg ATKINS, 1992). Ma jednak bardzo dużą energię wiązania Fe-H (282 kJ/mol), Ni-H (276kJ/mol) wielokrotnie większą niż energia wiązania Fe-Fe i Ni-Ni (ok.70 k J/mol), (PASCO i in., 1985). Dlatego wodór atomowy może pokryć powierzchnię cienką warstwą o grubości kilku warstw monoatomowych.

Proces ulega zmianie, jeśli wodór na powierzchni spotka pierwiastki elektroujemne, np. siarkę lub tlen. Zdolność metalu do adsorpcji wodoru jest wówczas obniżona (mniejszy jest stopień dysocjacji H_2).



Rys. 1.3. *Proces wnikania wodoru do metalu (CHENE & BRASS, 1992)*
Fig. 1.3. *Penetration of hydrogen into metals (CHENE & BRASS, 1992)*

Zakłada się, że wodór po wniknięciu do stali przyjmuje postać „ekranowanego protonu" i zajmuje miejsce w lukach międzywęzłowych. Oddziałuje wtedy elektrostatycznie z elektronami w chmurach elektronowych metali (COUDREUSE, 1992; CHENE & BRASS, 1992). Najczęściej wodór ten określa się jako atomowy (wolny, ruchliwy, mobilny). Nie wyklucza to jednak obecności wodoru w postaci molekularnej w stali i stopach metalicznych, w postaci klasterów lub cząsteczek; ma to miejsce, zwłaszcza wtedy gdy w materiale istnieją nieciągłości, pory lub mikropęknięcia, gdzie wodór może rekombinować (COUDREUSE, 1992). Ponadto, wodór często występuje jako związany z pułapkami lub w postaci wodorków (ZIELIŃSKI, 1999). Zgodnie też stwierdza się, że wodór powoduje dylatację sieci

krystalicznej zarówno żelaza α, jak i γ. Występują natomiast różnice w ocenie wartości tego zniekształcenia (CHENE & BRASS, 1992; MILLION i in., 1971).

Wnikanie wodoru do stali w środowisku gazowym

Aparatura przemysłu chemicznego, petrochemicznego lub energetycznego pracuje często w środowisku nawodorującym pod wysokim ciśnieniem rzędu 100 MPa i w podwyższonej temperaturze od 350°C do 450°C, a nawet do 600°C. Nawodorowanie stali i innych stopów metali w tak ekstremalnych warunkach jest dużo większe, gdy praca ich przebiega w cyklach cieplnych. W konsekwencji, może powodować ich kruchość typu: rozwarstwienia („disbonding") i korozja wodorowa.

Adsorpcja jest pierwszym etapem wnikania wodoru do metalu z fazy gazowej. Pozwala uruchomić drugi etap adsorpcji fizycznej (E_p) następujący po dysocjacji aktywnej (E_A) lub nieaktywnej (E_{NA}) i chemisorpcji (E_C). Obecność warstwy tlenków na powierzchni zwiększa energię aktywacji. Wnikanie wodoru może być wówczas kontrolowane kinetyką dysocjacji wodoru molekularnego. Ten efekt „bariery" tlenkowej jest ważnym czynnikiem w badaniach dyfuzji wodoru gazowego. Następny etap - absorpcja wodoru przebiega w różny sposób w cienkiej, rzędu kilku warstw atomowych, „strefie przypowierzchniowej".

Wnikanie wodoru do stali w środowisku ciekłym

Absorpcja wodoru z fazy ciekłej (elektrolit) związana jest z mechanizmem nawodorowania przy potencjale korozyjnym lub z nawodorowaniem katodowym (ZAKROCZYMSKI, 1985). W pierwszym przypadku stężenie wodoru jest małe. Niszczenie korozyjne jest w istocie naprężeniowym pękaniem korozyjnym wywołanym wodorem. Stąd takie nawodorowania zachodzi, gdy rozwój pęknięcia może być zainicjowany przez wodór w wyniku reakcji elektrochemicznych (zwykle we wżerach i szczelinach) i wodór wnika do metalu w obszarze wierzchołka pęknięcia (ZIELIŃSKI, 1999). W procesie nawodorowania katodowego przy silnej polaryzacji obserwuje się także inne zjawiska. Występuje alkalizacja przypowierzchniowych warstw roztworu i w efekcie szybkie rozpuszczenie metalu. Tworzą się fazy wodorkowe (Nb, Ti, Ta) oraz powstają pęcherze wodorowe (Cu, Zr) lub zachodzi erozja metalu.

Przejście wzdłuż powierzchni rozdziału odpowiada przejściu atomu wodoru z położenia adsorpcji chemicznej do położenia międzywęzłowego (rys. 1.3). Jest to zawsze związane z podwyższeniem energii potencjalnej (ΔE), której wartość zależy od rodzaju metalu. Wartość i znak entalpii rozpuszczania (E_S) charakteryzują naturę egzo- lub endotermiczną reakcji rozpuszczania. Wodór może więc dyfundować w wyniku przeskoku z położenia międzywęzłowego do położenia sąsiedniego. Ten rodzaj dyfuzji jest aktywowany cieplnie (E_{dyf}) w zakresie temperatury pracy metali (T > -50°C). Wartość entalpii dyfuzji zmienia się w szerokim zakresie w zależności od typu struktury krystalicznej metalu.

Efektu bariery potencjału tlenków nie uwzględnia się przy nawodorowaniu katodowym: gdy tlenek na powierzchni metalu odgrywa tylko role zmiany właściwości elektrycznych przy przekazywaniu ładunków. Odpowiada to 2 możliwym reakcjom nawodorowania w zależności, czy elektrolit jest zasadowy lub obojętny, czy też kwasowy:

$$H^+ + e^- + M \leftrightarrow MH_{ads} \text{ (ośrodek kwaśny)} \quad (1.1)$$

$$H_2O + e^- + M \leftrightarrow MH_{ads} + OH^- \text{ (ośrodek zasadowy)} \quad (1.2)$$

Niezależnie od obecności tlenku na powierzchni rozdziału elektrolit - elektroda proces przejścia elektronów przez podwójną warstwę jest zgodny z prawami kinetyki elektrochemicznej. Prędkość reakcji jest funkcją nadnapięcia wodoru (-ηF) dla danego metalu (ATKINS, 1992). Stwierdzić więc można, że zachodzą procesy transportu cząstek, zawierających wodór (H_2), H_2S, H_3O^+,...) z roztworu do metalu.

1.2.2. Dyfuzja wodoru w stali

Wodór rozpuszczony w stopach żelaza znajduje się przede wszystkim w przestrzeniach międzywęzłowych. Dyfuzję wodoru w sieci krystalicznej nie zawierającej defektów opisują klasyczne prawa dyfuzji - prawa Ficka (KĘDZIERZAWSKI, 1985; CHENE & BRASS, 1992).

Uprzywilejowane oddziaływanie wodoru z domieszkami lub defektami strukturalnymi wyraża się efektem pułapkowania wodoru, charakteryzowanym głębokością pułapki (E_p) (rys. 1.3). Pułapkowanie może faworyzować gromadzenie się lokalnie dużych ilości wodoru; warunkuje to jednocześnie prędkość penetracji wodoru w materiale i jego wrażliwość na niszczenie wodorowe.

Dyfuzja wodoru jest łatwiejsza w strukturze A2 w porównaniu do A1, podobnie jak dla innych atomów międzywęzłowych (C, N). Różnią się tylko ruchliwością. Ruchliwość bowiem atomów wodoru w temperaturze pokojowej w strukturze A2 jest znacznie większa. Dlatego wodór nawet w krótkim czasie (rzędu sekund) przemieszcza się na odległość kilku milimetrów.

Zmiana współczynnika dyfuzji D w funkcji temperatury procesu wyraża się prawem Arrheniusa:

$$\mathbf{D = D_0 \exp(-E/RT)} \quad (1.3)$$

gdzie: D_0 - współczynnik zależny głównie od rodzaju ciała i struktury krystalicznej, $m^2 s^{-1}$,

E - energia aktywacji, $J mol^{-1}$,

R - stała gazowa, R = 8,31 $J K^{-1} mol^{-1}$,

T - temperatura, K.

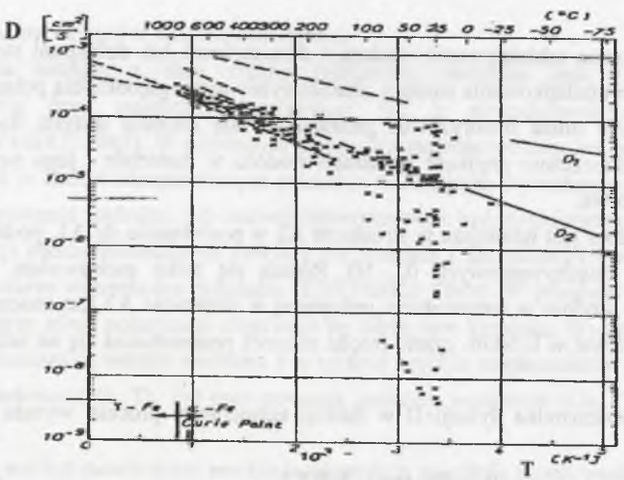
Wyznaczone wartości współczynników dyfuzji wodoru w czystych metalach i wielu gatunkach stali zmieniają się w szerokim zakresie. Różnice wynoszą nawet kilka rzędów wielkości. Na przykład, dla żelaza ARMCO w temperaturze pokojowej różnice wartości współczynników dyfuzji zmieniają się od $5 \cdot 10^{-6}$ do $2 \cdot 10^{-4}$ $cm^2 s^{-1}$. Dla stali ferrytycznej większość wartości współczynników dyfuzji mieści się w zakresie od 10^{-6} do 10^{-5} $cm^2 s^{-1}$

(CHENE & BRASS, 1992). Wartości współczynników dyfuzji wodoru w stali austenitycznej w temperaturze pokojowej są o kilka rzędów wielkości mniejsze niż dla stali ferrytycznej. Wahają się od 10^{-12} do 10^{-10} cm^2s^{-1} (CHENE & BRASS, 1992; LENARTOVÁ i in., 1999). Tak duże różnice wartości współczynników dyfuzji wynikają przede wszystkim z różnic w składzie chemicznym i mikrostrukturze badanych materiałów (domieszki, zanieczyszczenia, granice ziarn, defekty, odkształcenie itd.) oraz ze sposobu pomiarów. Najczęściej używaną metodą jest pomiar przenikalności wodoru. Polega na analizie zgodnie z prawem Ficka zmiany strumienia wodoru $\bar{J}$ przy przejściu przez cienką membranę w funkcji czasu t.

Współczynniki dyfuzji dla żelaza w zależności od struktury krystalicznej (Fe_α i Fe_γ) oraz temperatury można wyznaczyć na przykład z równań (CHENE & BRASS, 1992):

$$D_{Fe_\alpha} = 7{,}5 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{7950}{RT}\right), \quad \text{zatem} \quad D_{Fe_\alpha} \cong 3 \cdot 10^{-5}\ cm^2s^{-1} \qquad (1.4)$$

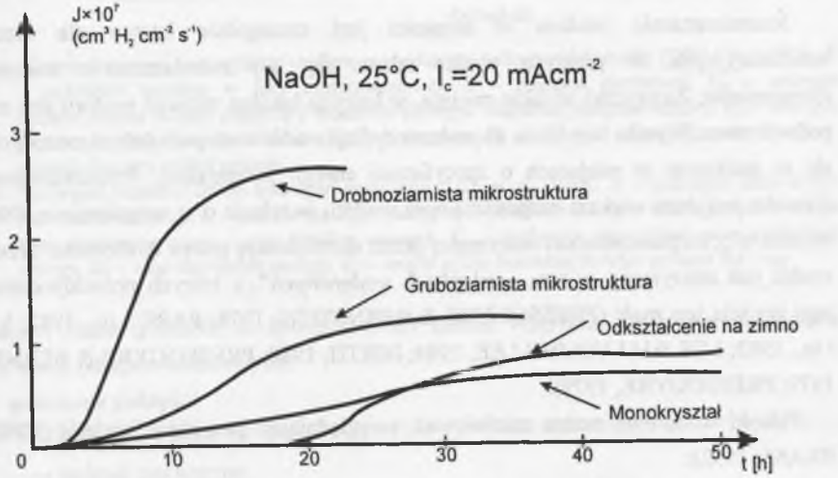
$$D_{Fe_\gamma} = 4{,}35 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{51700}{RT}\right), \quad \text{zatem} \quad D_{Fe_\gamma} \cong 3{,}8 \cdot 10^{-12}\ cm^2s^{-1} \qquad (1.5)$$



Rys. 1.4. *Zmiana wartości współczynnika dyfuzji dla żelaza w funkcji temperatury (CHENE & BRASS, 1992)*
Fig. 1.4. *Diffusion coefficient of hydrogen in iron versus temperature (CHENE & BRASS, 1992)*

Różnice w wartościach współczynników dyfuzji między dwoma fazami Feα i Feγ wzrastają wraz z obniżaniem się temperatury (rys. 1.4). Wodór w temperaturze pokojowej ma więc trudności przy przemieszczaniu się w austenicie. W temperaturze 200°C współczynnik dyfuzji wodoru w austenicie jest już rzędu 10^{-7} cm^2s^{-1}. Umożliwia to również łatwiejszą jego dyfuzję w tej fazie. W niskiej temperaturze (od 20°C do 200°C) zachodzi efekt pułapkowania

wodoru jako wynik bardzo małego współczynnika dyfuzji wodoru. W zależności od struktury współczynniki dyfuzji osiągają wartości, wynikające z prawa Arrheniusa, dopiero w temperaturze powyżej 200°C. Dlatego często w temperaturze poniżej 200°C wyznacza się zamiast sieciowego współczynnika dyfuzji tzw. ***pozorny współczynnik dyfuzji*** uwzględniający hamowanie dyfuzji przez pułapki lub przyspieszanie, np. poprzez dyfuzję po granicach ziarn lub w rdzeniach dyslokacji.



Rys. 1.5. *Wpływ wielkości ziarna oraz odkształcenia na zimno na wartość prądu dyfuzyjnego w czystym niklu (CHENE & BRASS, 1992)*
Fig. 1.5. *Effect of grain size and cold deformation on hydrogen diffusion current in pure nickel (CHENE & BRASS, 1992)*

Dyfuzja międzywęzłowa wodoru nie jest bowiem jedynym możliwym mechanizmem dyfuzji. Inny mechanizm dyfuzji występuje w przypadku udrożnienia tzw. podwyższonych kanałów dyfuzji. Najczęściej są to ***migrujące dyslokacje i granice ziarn***. Pierwszy mechanizm zachodzi podczas lokalnego odkształcenia plastycznego (na przykład w miejscu inicjacji pęknięcia). Przemieszczająca się dyslokacja pułapkuje wodór tworzący wokół niej chmurę. Dyslokacja następnie pod wpływem naprężenia porusza się razem z wodorem. Ustalono zmiany wartości prądu dyfuzyjnego wodoru w funkcji czasu z wykorzystaniem metody przenikania dla czystego niklu (rys.1.5) (CHENE & BRASS, 1992). Najszybsze zmiany prądu dyfuzyjnego wodoru, a tym samym największa jego ruchliwość występuje w niklu o drobnoziarnistej mikrostrukturze. Dużo mniejsze są te wartości dla mikrostruktury gruboziarnistej i najmniejsze dla monokryształu. Jednoznaczne porównanie tych danych z wynikami uzyskanymi dla niklu po odkształceniu plastycznym na zimno nie jest możliwe. Znaczącą rolę może pełnić bowiem wpływ pułapkowania wodoru, powodując obniżenie

współczynnika dyfuzji. Szczególnie istotne jest to w stali dwufazowej, na przykład ferrytyczno-austenitycznej typu duplex. W ferrycie prędkość transportu wodoru przez migrujące dyslokacje jest 10 000 większa od prędkości dyfuzji. Natomiast granice ziarn ferryt-austenit stanowią miejsca sieci, gdzie współczynnik dyfuzji wodoru jest wtedy większy.

1.2.3. Pułapkowanie wodoru

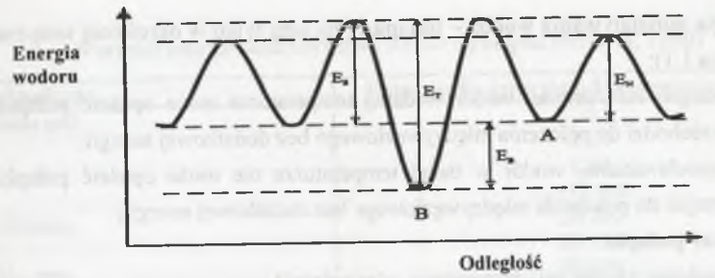
Rozmieszczenie wodoru w objętości jest szczególnie istotne dla materiałów konstrukcyjnych. W praktyce, rzadko zdarza się, aby rozmieszczenie wodoru było równomierne. Zazwyczaj są takie miejsca, w których lokalne stężenie wodoru jest znacznie podwyższone. Wynika to z faktu, że podczas dyfuzji wodór w stopach żelaza może gromadzić się w strukturze w miejscach o specyficznej energii potencjalnej. Potwierdzeniem tego zjawiska jest dużo większa rozpuszczalność wodoru w żelazie α w temperaturze 400°C, niż wynika to z rozpuszczalności otrzymanej przez ekstrapolację prawa Arrheniusa. Przesycony wodór jest zatrzymany w tzw. ***„pułapkach wodorowych"***, z których prawdopodobieństwo jego wyjścia jest małe (PRESSOUYRE & BERNSTEIN, 1978; PARC i in., 1982; LEE J.L i in., 1983; LEE &JAI YOUNG LEE, 1984; HIRTH, 1980; PRESSOUYRE & BERNSTEIN, 1979; PRESSOUYRE, 1979).

Pułapki wodorowe można zdefiniować, uwzględniając dwa różne kryteria (CHENE & BRASS, 1992):

- *termodynamiczne* - miejsce w strukturze materiału, gdzie wodór może obniżyć swój potencjał chemiczny,
- *kinetyczne* - miejsce w strukturze, w którym prawdopodobieństwo przeskoku atomu wodoru w kierunku ***położenie międzywęzłowe → pułapka*** jest większe niż w kierunku przeciwnym.

Znanych jest wiele różnych schematów oddziaływania wodoru w pułapce wodorowej. Pierwszy zastosował Oriani (ORIANI, 1969). Z tym schematem jest zgodna propozycja przedstawiona przez Lee (LEE i in., 1983) (rys.1.6). Z punktu widzenia potencjału pułapka wodorowa przedstawia więc „studnię" potencjału. Energia wodoru w niej jest znacznie mniejsza niż w położeniu międzywęzłowym. Stąd wynika trwałość umiejscowienia wodoru w pułapce i jednocześnie lokalne zakłócenia periodyczności potencjału sieci.

Wątpliwości stanowi wartość energii bariery E_S wokół pułapki (Lee i in., 1983). Zwiększenie energii wokół pułapki popiera Oriani (ORIANI, 1969). Natomiast w wielu innych pracach (PRESSOUYRE & BERNSTEIN, 1978; PARC i in., 1982; HIRTH, 1980; PRESSOUYRE & BERNSTEIN, 1979; PRESSOUYRE i in., 1982) podkreśla się, że znaczne podwyższenie bariery potencjału E_S względem E_N powoduje też znaczne zmniejszenie prawdopodobieństwa przejścia wodoru do pułapki. Problem ten okazuje się być znacznie bardziej złożony, niż zostało to pokazane w tym prostym modelu.



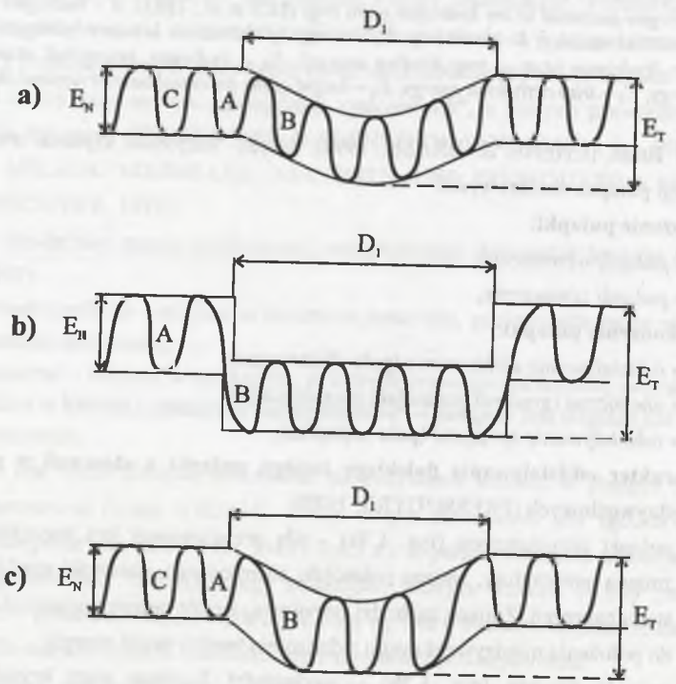
Rys. 1.6. *Schemat energii potencjalnej wodoru w punktowej pułapce wodorowej (LEE i in., 1983). A – położenie wodoru w luce międzywęzłowej, B – pułapka punktowa, E_B – energia oddziaływania między pułapką a wodorem (energia wiązania pułapka-wodór), E_N – energia aktywacji wodoru w położeniu międzywęzłowym, E_T – energia aktywacji pułapki, E_S – energia bariery wokół pułapki*

Fig. 1.6. *Hydrogen potential in the hydrogen point trap (LEE et al., 1983). A – hydrogen atom in the interstitial vacancy, B – point trap, E_B – energy of interaction between hydrogen atom and a trap (hydrogen atom – trap binding energy), E_N – hydrogen interstitial atom activation energy, E_T – trap activation energy, E_S – height of the potential barrier around the trap*

Chêne i Brass (CHENE & BRASS, 1992) zebrali wszystkie kryteria uwzględnione w klasyfikacji pułapek wodorowych:

- **położenie pułapki:**
  - → *pułapki wewnętrzne,*
  - → *pułapki zewnętrzne,*
- **pochodzenie pułapki:**
  - → *oddziaływanie elektronowe* (pole elektryczne),
  - → *chemiczne* (gradient potencjału chemicznego),
  - → *oddziaływanie sprężyste* (pole naprężeń),
- **charakter oddziaływania dalekiego zasięgu pułapki z atomami w położeniach międzywęzłowych** (PRESSOUYRE, 1979):
  - → *pułapki przyciągające* (rys. 1.7a) - siłą przyciągającą jest naprężenie, lokalna zmiana temperatury, zmiana potencjału chemicznego, obecność stref trójosiowego stanu naprężeń. Zmiana zachodzi stopniowo, wodór pułapkę opuszcza i przechodzi do położenia międzywęzłowego z dodaniem bardzo małej energii;
  - → *pułapki fizyczne* (rys. 1.7b) - nieciągłości fizyczne sieci krystalicznej, np. dyslokacje, powierzchnie rozdziału cząstka-faza lub niekoherentne granice ziarn. Zmiana przebiega nagle, wodór może pułapkę opuścić i przejść do położenia międzywęzłowego z dodaniem znacznej energii, np. poprzez podwyższenie temperatury;
  - → *pułapki mieszane* (rys. 1.7c) - kombinacje pułapek przyciągających i pułapek fizycznych, jak dyslokacje i trójosiowy stan naprężeń wokół każdej z nich;

- **energia oddziaływania wodór – pułapka** (ma sens tylko w określonej temperaturze) (tablica 1.1):
  - → *pułapki odwracalne,* wodór w danej temperaturze może opuścić pułapkę, tzn. przechodzi do położenia międzywęzłowego bez dodatkowej energii;
  - → *nieodwracalne*, wodór w danej temperaturze nie może opuścić pułapki, tzn. przejść do położenia międzywęzłowego bez dodatkowej energii;
- **rozmiar pułapki**:
  - → *punktowe* (atomy międzywęzłowe, nieciągłości),
  - → *liniowe* (dyslokacje),
  - → *powierzchniowe* (granice międzyfazowe, granice ziarn),
  - → objętościowe (mikroporowatości, pęknięcia).



Rys. 1.7. *Zmiany energii pułapki: a) przyciągającej, b) fizycznej, c) mieszanej (PRESSOUYRE, 1997)*
Fig. 1.7. *Changes of the trap energy: a) attractive b) physical c) combined (PRESSOUYRE, 1997)*

Wartości energii oddziaływania wodór – pułapka przedstawiono w tablicy 1.1 (HIRTH, 1980; PRESSOUYRE, 1997).

Tablica 1.1

Wartości energii oddziaływania wodór – pułapka (HIRTH, 1980)

Rodzaj pułapki	**Entalpia E_B** (energia oddziaływania), **kJ mol^{-1}**
H – idealna sieć	0
H – C	3300
H – H	4200
H – N	≥12 500
H – dyslokacje,	20 200
H – Ti	26 100
H – ½ H_2, para	28 600
H – rdzeń dyslokacji śrubowej	20 000 do 30 000
H – rdzeń dyslokacji mieszanej	58 600
H – granice ziarna	~ 58 600
H – powierzchnia rozdziału AlN - osnowa	65 000
H – swobodna powierzchnia	70 700
H – granica rozdziału Fe_3C- osnowa	>84 000
H – granica rozdziału TiC- osnowa	94 600

Oddziaływanie atomu wodoru (protonu) podczas międzywęzłowej dyfuzji w sieci krystalicznej („jonowy szkielet") można opisać poprzez oddziaływanie elektrostatyczne i przyjąć dla niego okresowe zmiany potencjału. W takim przypadku pułapki wodorowe będą stanowiły zakłócenie idealnie okresowego potencjału sieci (LEE i in., 1983; CHOO & LEE JAI-YOUNG, 1982; LEE & JAI- OUNG LEE, 1983; LEE JONG-LAM & LEE JAI-YOUNG, 1987).

1.2.4. Podstawy teoretyczne kruchości wodorowej

Model naprężeń wewnętrznych - historycznie najstarszy model kruchości wodorowej. Inaczej model dyfuzyjny ponieważ uwzględnia dyfuzję wodoru do miejsc o określonym potencjale (w okresie jej powstania nie znano terminu pułapka wodorowa). Została przedstawiona przez Zapffe i Sims w 1941 roku (ZAPFFE & SIMS, 1941). Zakłada się, że wodór w postaci atomowej rozpuszczony w osnowie stali dyfunduje i gromadzi się w miejscach o wartości potencjału, umożliwiającej jego rekombinację w wodór molekularny (granice ziarn, powierzchnia rozdziału wtrącenie-osnowa, pasma segregacji, pory itd.). Obecność wodoru molekularnego spowoduje lokalną koncentrację naprężeń wewnętrznych. Gdy ich wartość lokalnie przekroczy granicę plastyczności, może doprowadzić do odkształcenia plastycznego, w przypadku ciał kruchych do lokalnej dekohezji wskutek zerwania wiązań.

Model rozwinęli Bastien i Azou (BASTIEN & AZOU, 1951) o wpływ jonu wodorowego (protonu) w polu dyslokacji. Rozważali energię oddziaływania i pole naprężeń wokół dyslokacji (wodór w atmosferach Cottrela spowalniających ruch dyslokacji). Ruchliwość jonów wodorowych jest znacznie większa w porównaniu z atomami węgla. Stąd wzajemne ich oddziaływanie z dyslokacjami jest o wiele mniejsze. Protony przy małej prędkości odkształcania (np. próby statycznego rozciągania) są ciągnięte przez dyslokacje. Obniżają

w ten sposób plastyczność materiału. Dla dużych prędkości odkształcania efektu tego nie zaobserwowano.

Innej modyfikacji modelu naprężeń wewnętrznych dokonał Kazinczy i De Hannrz (KAZINCZY & De HANNRZ, 1965), wprowadzając pojęcie ciśnienia hydrostatycznego. Ciśnienie to w pewnych określonych miejscach (mikrodefektach) podwyższa poziom potencjału energetycznego. Praca wywołana ekspansją wodoru molekularnego na mikrodefekcie prowadzi natomiast do obniżenia całkowitego potencjału. W wyniku zmniejsza się praca potrzebna do rozwoju szczeliny, prowadząc do kruchości osnowy.

Model ten był dalej rozwijany. Na przykład, uwzględniono obecność dodatkowego wewnętrznego naprężenia w osnowie (TETELMAN, 1963). Model ten jest obecnie wykorzystywany do wyjaśniania zjawisk wywołanych obecnością wodoru w materiale, wszędzie tam gdzie obecność wodoru molekularnego jest prawdopodobna, np. do wyjaśnienia pęknięć w wielkich odkuwkach, pęknięć w pasmach segregacji, powstawania pęcherzy (MILLION & MILLION, 1971; BLONDEAU, 1994), a w szczególności do dziś jest to podstawowa teoria dla wyjaśnienia pękania w środowiskach zawierających H_2S.

Model dekohezji - przedstawiony został przez Troiano (TROIANO, 1960), następnie przez Oriani (ORIANI, 1984). Zakłada, że obecność rozpuszczonego wodoru w stali prowadzi do zmniejszenia sił wiązania. Wynika to ze struktury elektronowej metali przejściowych. Uwzględniono fakt, że wodór z powodu swojej dużej objętości cząsteczkowej przede wszystkim gromadzi się na czole istniejących mikropęknięć w materiale. Powoduje to w tym miejscu wysoki poziom rozciągającego naprężenia sprężystego. Osiągnięcie wartości krytycznej stężenia wodoru prowadzi do inicjacji i rozprzestrzeniania się szczeliny do miejsc z małym stężeniem wodoru. Proces ten może się powtórzyć po pewnym czasie na nowym czole szczeliny (skokowy rozwój szczeliny). Model ten uniemożliwia opis kinetyki wzrostu szczelin przy oddziaływaniu wodoru. Oriani (ORIANI, 1973) wykazał, że jest ściśle związany z teorią wpływu wodoru na energię powierzchniową. Mimo to jest wciąż jeszcze uwzględniany, chociaż większość autorów bierze raczej pod uwagę oddziaływanie wodoru z dyslokacjami.

Model energii powierzchniowej - przedstawiony został przez Petcha (PETCH & STABLES, 1952; PETCH, 1956). Zakłada, że kruchość wodorowa jest spowodowana aktywnym oddziaływaniem wodoru (adsorpcją) z powierzchnią nowo powstającego przełomu (pęknięcia). Adsorpcja wodoru powoduje zmniejszenie entalpii swobodnej i jednocześnie obniżenie energii powierzchniowej wg kryterium Griffitha kruchego pękania:

$$\sigma_{kryt} \approx \sqrt{\frac{2E(\gamma_s + \gamma_p)}{\pi c}} \qquad (1.6)$$

gdzie: σ_{kryt} - krytyczna, tzn. minimalna wartość naprężenia powodującego niekontrolowany wzrost pęknięcia, MPa,

2c - długość pęknięcia, m,

E - moduł Younga, MPa,

γ_s - względna rzeczywista energia powierzchniowa, J m^{-2},

γ_p - względna energia powierzchniowa odkształcenia plastycznego, J m^{-2}.

Zmniejszenie energii powierzchniowej prowadzi więc do wzrostu kruchości materiału. Przedstawiono jednak w wielu badaniach wyniki przeczące przyjętemu założeniu:

- Adsorpcja wodoru na powierzchni przełomu (szczeliny) nie powinna wpływać na γ_p, a wartość γ_p może być i 2-4 rzędów wielkości większa niż energia γ_s. Stąd kwestionowana jest ważność tego modelu.
- Inne gazy, np. O_2, N_2, mają większe w porównaniu z wodorem energie adsorpcji na powierzchni. Powinny więc w podobny sposób oddziaływać, prowadząc do kruchości materiału. W rzeczywistości jest odwrotnie. Nie powodują kruchości, a w niektórych przypadkach, np. przy pewnej zawartości tlenu lub pary wodnej w wodorze jako gazie podstawowym, obserwowano obniżenie skłonności stali do kruchości wodorowej (COUDREUSE, 1992) .

Model oddziaływania wodór – dyslokacje - podstawą jest istnienie wyraźnego oddziaływania pomiędzy wodorem i dyslokacjami oraz transportu wodoru przez dyslokacje. Bastien i Azou (BASTIEN & AZOU, 1951) ustalili rolę oddziaływania wodór - dyslokacje w procesie kruchości wodorowej. Założyli, że wodór (w postaci protonu) skupia się wokół dyslokacji w utworzonych międzywęzłowych przestrzeniach. Większe ich rozmiary ułatwiają rozpuszczanie wodoru oraz tworzenie atmosfer Cottrela złożonych z atomów wodoru. Wodór transportowany z dyslokacjami tworzy klastery tam, gdzie wskutek spiętrzenia dyslokacji (np. w formie bariery Lomera-Cottrella) powstają przed czołem pęknięcia pustki (*voids*). Wzrost pęknięcia następuje wtedy, gdy wodór atomowy przemieści się do powstałych pustek i uruchomi wskutek ekranowania dyslokacji ich ponowny poślizg lub też pustki łącząc się ze sobą powodują powstanie pęknięcia.

Stwierdzono, że kruchość wodorową większości stali można zmniejszyć lub wyraźnie ograniczyć w niskiej temperaturze oraz przy dużych prędkościach odkształcania. Zatem, odkształcenie plastyczne wpływa na dyfuzję i pułapkowanie wodoru. Można postawić pytanie odwrotne, dotyczące wpływu wodoru na odkształcenie plastyczne. Przez wiele lat było to przedmiotem ożywionej dyskusji i wielu prac badawczych.

Obecnie dla stali wyróżnia się dwa przeciwstawne mechanizmy oddziaływania wodoru z dyslokacjami. Pierwszy stwierdza, że obecność wodoru podwyższa granice plastyczności przez zmniejszenie ruchliwości dyslokacji i prowadzi do obniżenia plastyczności stali. Drugi natomiast przeciwnie, że obniża granice plastyczności przez zwiększenie ruchliwości dyslokacji i powoduje lokalne zwiększenie plastyczności stali.

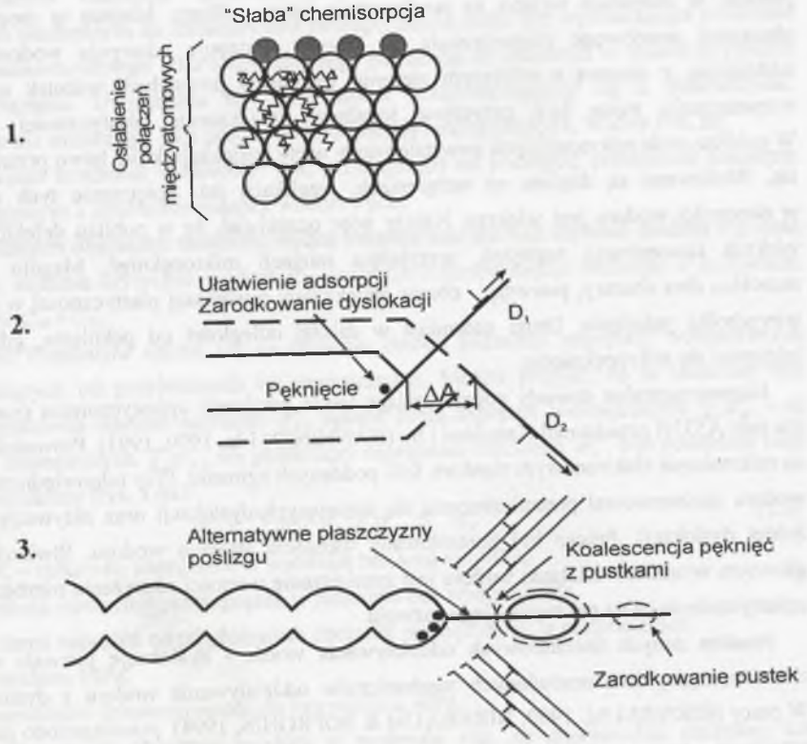
Te dwa zupełnie odmienne poglądy na oddziaływanie wodoru z dyslokacjami traktowano równorzędnie przez wiele lat. Wydaje się, że silnie zależą od warunków prowadzenia eksperymentu. Na przykład, Kimura i Matsui (KIMURA & MATSUI, 1987) wykazali, że w zależności od składu chemicznego i temperatury można obserwować zmniejszenie lub zwiększenie twardości stali.

Do początku lat siedemdziesiątych uważano, że wodór ogranicza ruchliwość dyslokacji. Stroh (STROH, 1957) przyjął, że wpływ wodoru ujawnia się przez oddziaływanie w wierzchołku istniejącego mikropęknięcia. Kumulacja wodoru w tym miejscu może spowodować zablokowanie ruchliwości dyslokacji i podwyższenie wartości granicy plastyczności. Zwiększy się więc jednocześnie prawdopodobieństwo inicjacji pęknięcia kruchego zamiast plastycznego. Podobny pogląd przedstawiono i potwierdzono eksperymentalnie w pracach Birnbaum i Sofronis (BIRNBAUM, 1977 i 1990; BIRNBAUM & SOFRONIS, 1994; SOFRONIS & BIRNBAUM, 1995).

Od początku lat siedemdziesiątych zaczęła przeważać hipoteza, że wodór zwiększa lokalnie ruchliwość dyslokacji, a więc i plastyczność stali. Galland (GALLAND, 1968) na przykład badał zachowanie stali z wyraźną dolną i górną granicą plastyczności w warunkach nawodorowania katodowego i naprężeń rozciągających. Stal w przypadku przyłożonego naprężenia pomiędzy dolną i górną granicą plastyczności bez wodoru znajdowała się w zakresie odkształcenia plastycznego. Jeśli w tych samych warunkach poddano próbki nawodorowaniu katodowemu, to dochodziło do spontanicznego odkształcenia plastycznego. Galland wyjaśnił to tym, że wodór w stali obniżył naprężenie krytyczne i spowodował odkształcenie plastyczne.

Kompleksową pracę o przełomowym znaczeniu dla problematyki oddziaływania wodoru w procesach odkształcenia plastycznego przedstawił Beachem (BEACHEM, 1972). Wykazał on, że wodór rozpuszczony o określonym stężeniu przed czołem szczeliny może ułatwić jakikolwiek proces odkształcenia plastycznego, który umożliwia mikrostruktura materiału, a cały proces odbywa się w zakresie mikroskopijnym. Beachem założył, że pojawienie się wyraźnie kruchych przełomów w obecności wodoru przy wyjątkowo małych wartościach naprężenia, nie jest wynikiem ograniczenia lub wyczerpania się plastyczności materiału, ale przeciwnie wynikiem silnego zlokalizowanego odkształcenia przed czołem szczeliny, i to również w przypadku pękania międzykrystalicznego. Stad zaproponował jego nazwę - pękanie w obecności wodoru (*Hydrogen Assisted Cracking*) zamiast kruchości wodorowej (*Hydrogen Embrittlement*). W latach późniejszych przyjęto termin - lokalnie podwyższona plastyczność przez wodór (*Hydrogen Enhanced Localized Plasticity – HELP)* (BIRNBAUM, 1990; BIRNBAUM & SOFRONIS, 1994; SOFRONIS & BIRNBAUM, 1995; ROBERTSON, 2001).

Problematyką lokalnie podwyższonej plastyczności w obecności wodoru zajmował się Lynch (LYNCH, 1988 i 1997). W połączeniu z modelem energii powierzchniowej rozważał oddziaływanie wodoru zaadsorbowanego na czole mikropęknięcia oraz znajdującego się w kilku pierwszych warstwach atomowych od powierzchni mikropęknięcia. Tak więc rolą wodoru nie tylko był udział w obniżeniu energii powierzchniowej, ale również w inicjacji i przemieszczaniu się dyslokacji. Ponadto, wodór, według Lyncha, ułatwia koalescencję mikropęknięcia z porami tworzącymi się przed jej czołem. Pękanie w obecności wodoru przejawia się też i przy dużych prędkościach powstawania pęknięć, kiedy dyfuzja wodoru przed czołem pęknięcia nie jest możliwa. Lynch przedstawił kolejność stadiów adsorpcyjnie wzbudzonego procesu uplastycznienia zlokalizowanego (*adsorption-induced localized-slip process*) (rys.1.8).



Rys. 1.8. *Schemat procesów pękania z udziałem wodoru wg Lyncha, na podstawie (LYNCH, 1988)*
Fig. 1.8. *Hydrogen – involved fracture process pattern according to Lynch (LYNCH, 1988)*

Schemat procesów pękania wg Lyncha można opisać następująco:

1. Atomy wodoru adsorbowane na powierzchni oraz atomy z kilku warstw przypowierzchniowych obniżają siły międzyatomowe i ułatwiają poślizg atomów na czole mikropęknięcia, m.in. i inicjację ruchu dyslokacji.
2. Inicjacja ruchu i przemieszczanie się dyslokacji w dwóch różnych płaszczyznach poślizgu (D_1 i D_2) prowadzi do przyrostu jednostkowego mikropęknięcia (ΔA).
3. Przed czołem mikropęknięcia tworzą się pustki, które w wyniku odkształcenia plastycznego zwiększają się, a czoło mikropęknięcia ulega zaokrągleniu, rozwój mikropęknięcia prowadzi do jego koalescencji z tymi porami.

Duży wkład w ustaleniu efektów oddziaływania wodoru z dyslokacjami wniosły prace Magnina (MAGNIN, 1990 i 1996) nad korozją naprężeniową stali austenitycznych i stopów na bazie niklu. Przyjął, że pod wpływem obciążenia następuje przerwanie pasywnej powłoki w miejscach wyjścia na powierzchnię pasm poślizgu. Miejsca te mogą stać się obszarami anodowego rozpuszczania, w których następuje adsorpcja wodoru. Wodór oddziałując z osnową o większym stężeniu wakansów powstałych wskutek anodowego rozpuszczania może być przyczyną lokalnego zwiększenia plastyczności materiału. W pobliżu czoła mikropęknięcia powstaje wtedy wiele dyslokacji, które łatwo przemieszczają się. Blokowane są dopiero na wtrąceniach, węglikach itd. Spiętrzenie tych dyslokacji w obecności wodoru jest większe. Należy więc oczekiwać, że w pobliżu defektów będzie większa koncentracja naprężeń, sprzyjająca inicjacji mikropęknięć. Magnin wyraźnie rozróżnia dwa obszary, pierwszy - obszar zmiękczony o większej plastyczności w otoczeniu wierzchołka pęknięcia. Drugi natomiast w dalszej odległości od pęknięcia, gdzie mogą inicjować się mikropęknięcia.

Eksperymentalne dowody potwierdzające teorie lokalnego uplastycznienia przez wodór dla stali A533B przedstawił Hanninen i in. (HANNINEN i in, 1990, 1993). Prowadził badania na mikroskopie elektronowym cienkich folii poddanych zginaniu. Przy odpowiednim stężeniu wodoru zaobserwował przemieszczanie się istniejących dyslokacji oraz aktywację nowych źródeł dyslokacji. Proces był kontrolowany wartością stężenia wodoru. Stwierdzono, że głównym wynikiem działania wodoru jest zmniejszenie wartości naprężenia niezbędnego do uplastycznienie czoła pęknięcia i jego rozwoju.

Analiza danych literaturowych oddziaływania wodór - dyslokacje pozwala wyróżnić charakterystykę dwu omówionych mechanizmów oddziaływania wodoru z dyslokacjami. W pracy (BIRNBAUM, 1990; BIRNBAUM & SOFRONIS, 1994) przedstawiono pogląd, że przyczyną tych rozbieżności jest stosowanie różnych metod badawczych. Prace potwierdzające lokalne uplastycznienie materiału przez wodór opierają się na analizie strukturalnej (metalografia, badania „in situ" na mikroskopie elektronowym). Natomiast wyniki badań właściwości mechanicznych nie są już tak jednoznaczne. Wiąże się to z koniecznością uwzględnienia dwóch istotnych czynników: wpływu wodoru na lokalizację

uplastycznienia oraz na przemieszczanie się dyslokacji. Okazuje się jednak, że zjawisko lokalizacji uplastycznienia zawsze prowadzi do podwyższenia granicy plastyczności. Efekt oddziaływania wodoru, jego wpływ tylko na lokalizację uplastycznienia, a nie na ruchliwość dyslokacji, zależy więc od właściwości materiału. W zależności od czynnika dominującego otrzymuje się zmiękczenie lub utwardzenie materiału.

Model krytycznego stężenia wodoru - analiza kruchości wodorowej prowadzi do wniosku, że większość przyjętych modeli oparta jest na jednoczesnym występowaniu dwóch zjawisk:

- *gromadzenia się wodoru w miejscach pułapkowania na defektach struktury,*
- *inicjacji i rozwoju szczeliny przy minimalnym stężeniu wodoru.*

Pozwoliło to Pressouyre (PRESSOUYRE i in., 1982) sformułować teorię kruchości wodorowej opartą na krytycznym stężeniu wodoru C_K (równanie 1.3) powodującym w najsłabszym elemencie materiału powstanie mikropęknięcia. Tym decydującym czynnikiem niezbędnym do zainicjowania mikropęknięcia może być wystarczająca zawartość wodoru zaabsorbowanego albo rozpuszczonego potrzebna do obniżenia w sposób krytyczny energii wiązania. Uwzględnia się także wodór przemieszczający się z dyslokacjami. Pressouyre nie rozstrzyga, jaka postać wodoru inicjuje mikropęknięcie. Ważne jest, że:

- zjawisko kruchości wodorowej jest, przynajmniej na początku, problemem lokalnym związanym z istnieniem pułapek wodorowych,
- w różnych obszarach materiału można lokalnie zdefiniować stężenie wodoru C_H oraz tzw. stężenie krytyczne wodoru C_K. Inicjacja mikropęknięcia zachodzi w miejscach, gdzie $C_H > C_K$.

Teoria Pressouyre opiera się na istnieniu dwóch rodzajów naprężeń, wewnętrznych i pochodzących od przyłożonych sił zewnętrznych. Można przyjąć, że w materiale bez wodoru całkowita wartość naprężeń σ_T^o, będąca sumą naprężeń wewnętrznych $\sum\sigma_R^o$ i od obciążeń zewnętrznych $\sum\sigma_A^o$, nie przekroczy naprężenia dekohezji σ_C^o. Nie powoduje więc inicjacji szczeliny (rys. 1.9a):

$$\sigma_T^o = \sum\sigma_R^o + \sum\sigma_A^o < \sigma_C^o \qquad (1.6)$$

gdzie: σ_T^o – całkowite naprężenie w materiale bez wodoru, MPa,

$\sum\sigma_R^o$ – suma wewnętrznych naprężeń w materiale bez wodoru, MPa,

$\sum\sigma_A^o$ – suma naprężeń od przyłożonych obciążeń zewnętrznych w materiale bez wodoru, MPa,

σ_C^o – naprężenie dekohezji materiału bez wodoru, MPa.

W przypadku obecności wodoru w materiale (np. na powierzchni szczeliny lub w aktywnej strefie na wierzchołku szczeliny) może suma naprężeń wewnętrznych i od obciążeń zewnętrznych przekroczyć lokalnie naprężenie kohezji materiału z następnym zainicjowaniem i rozwojem szczeliny (rys. 1.9b). Wodór może prowadzić do pękania poprzez zmniejszenie sił spójności i energii powierzchniowej oraz ruch lokalny dyslokacji. Dąży więc

do odkształcenia plastycznego, prowadzącego do złomów ciągliwych lokalnie oraz także do gromadzenia się wodoru w pułapkach.

$$\sigma_T^H = \sum\sigma_R^H + \sum\sigma_A^H + (p_{H_2}) > \sigma_C^H \qquad (1.7)$$

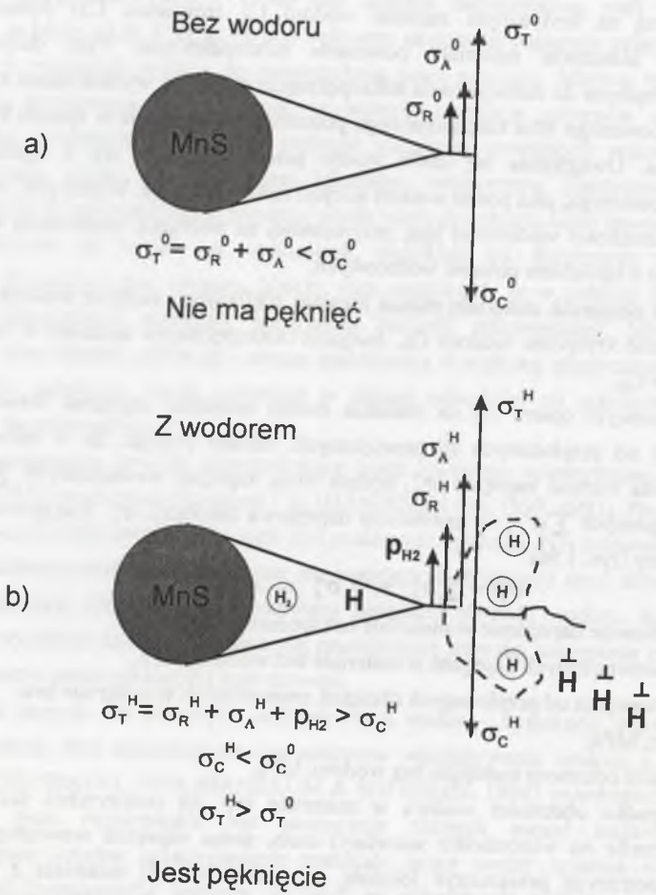
gdzie: σ_T^H – całkowite naprężenie w materiale w obecności wodoru, MPa,

$\sum\sigma_R^H$ – suma wewnętrznych naprężeń w materiale w obecności wodoru, MPa,

$\sum\sigma_A^H$ – suma naprężeń od przyłożonych obciążeń zewnętrznych w materiale w obecności wodoru, MPa,

(p_{H_2}) – ciśnienie cząstkowe wodoru, MPa,

σ_C^H – naprężenie dekohezji materiału w obecności wodoru, MPa.



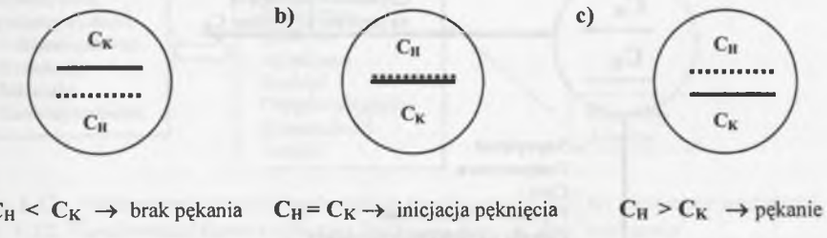
Rys. 1.9. *Schemat zjawiska kruchosci wodorowej według modelu krytycznego stężenia wodoru (PRESSOUYRE i in., 1982)*

Fig. 1.9. *Hydrogen embrittlement phenomenon pattern according to the theory of the critical hydrogen content (PRESSOUYRE et al., 1982)*

Stężenie krytyczne wodoru C_K - lokalna zawartość wodoru C_H w miejscu, w którym zachodzi relacja:

$$\sigma_C^H = \sigma_T^H \qquad (1.8)$$

Z zależności (1.8) wynika, że materiał może mieć zwiększoną odporność na pękanie przy zwiększonej wartości C_K (tzn. że materiał nie pęknie przy zwiększonym lokalnie stężeniu wodoru) lub przy zmniejszonej wartość C_H (tzn. że w materiale nie będą występować miejsca o wyraźnie zwiększonej zawartości wodoru) (PRESSOUYRE, 1979; TIMMINS, 1997).



Rys. 1.10. *Inicjacja pęknięcia w zależności od wzajemnej wartości parametrów C_K i C_H*

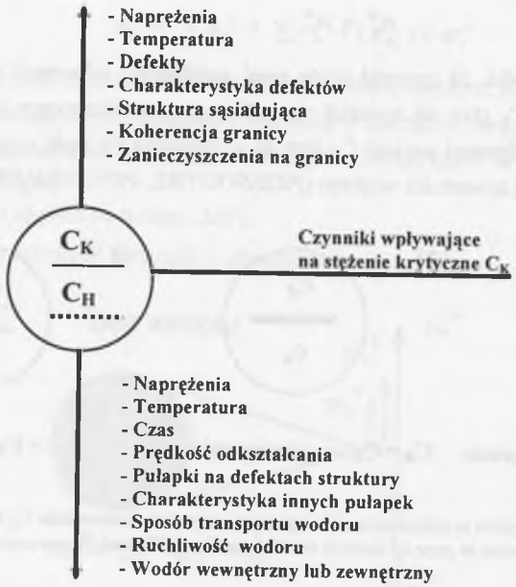
Fig. 1.10. *Fracture initiation in case of various mutual values of C_K and C_H parameters*

Ponadto, model krytycznego stężenia wodoru pozwala ustalić czynniki, wpływające na wartości stężeń C_K i C_H. Tym samym umożliwia określenie skłonności materiału do kruchości wodorowej. Przyjmuje się, że lokalnie mogą zaistnieć trzy przypadki wzajemnych zależności między C_K i C_H (rys. 1.10). Pękanie materiału zachodzi, gdy lokalnie jest spełniona nierówność $C_H > C_K$. Parametry, które wpływają na rodzaj relacji pomiędzy C_K i C_H, są bardzo liczne, np.: mikrostruktura (w pojęciu ogólnym), defekty strukturalne (ich liczba, wielkość, rozmieszczenie), poziom naprężeń, temperatura (rys. 1.11).

Analiza oddziaływania tych czynników umożliwia ustalenie warunków polepszenia zachowania materiału po nawodorowaniu (brak inicjacji pęknięć) (rys. 1.11). Największy wpływ mają:

- zmniejszenie stężenia krytycznego wodoru na defekcie C_H,
- zwiększenie stężenia krytycznego wodoru przy pękaniu C_K.

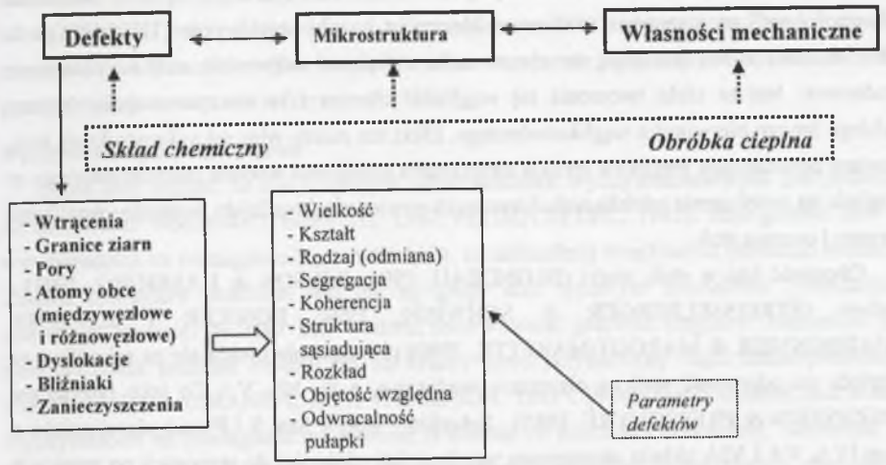
Podstawowy czynnik umożliwiający osiągnięcie tych celów w rzeczywistych warunkach pracy materiału (temperatura, naprężenia, stężenie wodoru) polega na kształtowaniu jego mikrostruktury. Takie podejście umożliwiło Pressouyre wskazać na istotną zależność pomiędzy skłonnością stali do kruchości wodorowej a jej mikrostrukturą (PRESSOUYRE, 1982).



Rys. 1.11. *Czynniki wpływające na stężenie krytyczne C_K i na stężenie wodoru pułapkowanego na defekcie C_H (PRESSOUYRE, 1982)*
Fig. 1.11. *Factors affecting hydrogen critical content C_K and defect trapped hydrogen content C_H (PRESSOUYRE, 1982)*

1.2.5. Czynniki wpływające na odporność stali na niszczenie wodorowe

Odporność stali konstrukcyjnej na niszczenie wodorowe, na które składa się mechanizm dyfuzji, pułapkowania oraz oddziaływania wodoru z dyslokacjami (wpływ stanu naprężeń), wyraźnie zależy od technologii wytwarzania, ale przede wszystkim od jej mikrostruktury. Uwzględnić należy rodzaj, objętość względną, kształt, wielkość ziarn i rozmieszczenie wszystkich składników fazowych (ferrytu, austenitu, perlitu, bainitu, martenzytu itp.) oraz wtrąceń niemetalicznych, granic ziarn itp. O degradacji stali w obecności wodoru decydować może każdy z tych elementów. Stąd ważne jest określenie roli każdego składnika mikrostruktury stali oddzielnie w procesach oddziaływania z wodorem oraz pełnej charakterystyki wszystkich tych składników (rys. 1.12).



Rys. 1.12. *Podstawowe czynniki wpływające na odporność stali na niszczenie wodorowe*
Fig. 1.12. *Fundamental factors affecting hydrogen damage steel resistance*

Skład chemiczny

Analiza danych literaturowych wskazuje, że istnieje wiele różnych opinii oraz danych określających rolę poszczególnych pierwiastków w procesie niszczenia wodorowego. Przedstawione wyniki są często sprzeczne. Dla wielu pierwiastków można znaleźć dane o ich dobrym lub złym wpływie (BERNSTEIN & PRESSOUYRE, 1985; ŁUNARSKA, 1985). Na przykład, tytan, który wpływa pozytywnie na odporność stali na działanie wodoru lub negatywnie (BERNSTEIN & PRESSOUYRE, 1985). Można przypuszczać, że jest to spowodowane zróżnicowaniem warunków badań eksperymentalnych. Przedmiotem badania były gatunki stali o tym samym składzie chemicznym, ale o różnej mikrostrukturze jako skutek przeprowadzonej obróbki cieplnej. Ponadto, w większości badań ustalono kompleksowy wpływ pierwiastków. Tylko w nielicznych przypadkach jest możliwość określenia roli dowolnego pierwiastka, gdy jego zawartość przyjmie wartości, dla których zwiększy się znacznie skłonność do kruchości wodorowej (PRESSOUYRE i in., 1982; TIMMINS, 1997), na przykład dla niklu lub molibdenu (MORIKAWA i in., 1982; GOJIC i in., 2003). W stali zawierającej 0,2-0,4% C wpływ Cr jest ściśle połączony z zawartością Mo i Cu. Chrom do zawartości 2% nie zmienia odporności stali na działanie wodoru, jeżeli zawartość Cu < 0,25%, a Mo < 0,3%. Obecność miedzi od 0,25 do 0,35% obniża skłonność stali węglowej na pękanie w środowisku H_2S. Efekt związany jest z powstawaniem warstewki siarczku miedzi na powierzchni stali. Warstewka ta działanie ochronne traci w środowisku o pH < 4,5, ulegając rozpuszczeniu.

Dla większych zawartości Cu i Mo w obecności Cr obserwuje się silne obniżenie odporności stali na niszczenie wodorowe. Natomiast wyniki innych prac (THOMPSON & BERNSTEIN, 1980) pokazują, że chrom może zwiększać odporność stali na niszczenie wodorowe. Jest to efekt tworzenia się węglików chromu i w równym stopniu dotyczy każdego innego pierwiastka węglikotwórczego. Efekt ten zależy więc od mikrostruktury stali, bowiem powstawanie węglików sprzyja zwiększeniu zawartości wodoru zaabsorbowanego ze względu na zwiększenie udziału niekoherentnych powierzchni rozdziału pomiędzy węglikami chromu i osnową stali.

Obecność Mn w stali, siarki (BLONDEAU, 1994; WILSON & HAMBURG, 1993) i fosforu (STREISSELBERGER & SCHWINN, 1994; BOWKER i in., 1984; CHARBONNIER & MARGOT-MARETTE, 1980) powszechnie uważa się za szkodliwą ze względu na odporność stali na niszczenie wodorowe, a Si, Nb, V i Co jako pożyteczne (BERNSTEIN & PRESSOUYRE, 1985). Szkodliwy wpływ Mn, S i P oraz pierwiastków z grup IVA, VA i VIA układu okresowego wynika z ich zdolności do segregacji po granicach ziarn dużego kąta. Powoduje to obniżenie ich siły wiązania i ułatwienie tym samym powstawania pęknięć międzykrystalicznych o małej energii.

Metale przejściowe, które często są dodatkami stopowymi w stali, wpływają znacznie na ilość oraz zachowanie się wtrąceń w obecności wodoru. Ustalono, że jedna grupa metali przejściowych, Cr i Mn, zwiększa segregacje szkodliwych wtrąceń. Natomiast grupa druga: Mo, V, W, Ti wyraźnie oddziałuje ze szkodliwymi wtrąceniami, prowadząc np. do powstania fosforanów. Jednocześnie więc zmniejsza stężenie szkodliwego wtrącenia w roztworze stałym.

W większości przypadków wymaga się małej liczby wtrąceń w mikrostrukturze stali. W przypadku stali pracującej w środowisku zawierającym H_2S, zaleca się, aby zawartość tlenu nie przekraczała 0,002% (STREISSELBERGER & SCHWINN, 1994; BERNSTEIN & PRESSOUYRE, 1985). Stwierdzono w pracy (BERNSTEIN & PRESSOUYRE, 1985), że pierwiastki ziem rzadkich mogą ograniczyć szkodliwy wpływ wtrąceń niemetalicznych. Wprowadzenie ich do stali powoduje powstawanie wtrąceń globularnych, mniej niebezpiecznych w kontakcie z wodorem.

Rola węgla jako podstawowego pierwiastka stopowego w stali uniemożliwia określenie jego jednoznacznej granicznej zawartości, uwzględniającej kryterium odporności stali na niszczenie wodorowe. W danych literaturowych występuje stwierdzenie, że węgiel ułatwia wnikanie wodoru do stali. W wielu pracach stwierdzono, że zawartość węgla jednocześnie zwiększa wytrzymałość stali węglowych lub niskostopowych i zmniejsza ich odporność na kruchość wodorową (**HE**- *Hydrogen Embrittlement*) (THOMPSON & BERNSTEIN, 1980). Efekt ten jednak zależy silnie od obróbki cieplnej (ŁUNARSKA, 1985), czyli od mikrostruktury. Na przykład, w stali węglowej z zawartością do 0,4%C, gdzie po wyżarzaniu normalizującym lub po hartowaniu i odpuszczaniu w 550°C, degradację właściwości w

środowisku zawierającym H_2S zaobserwowano przy zawartości powyżej 0,25%C. Dla tego samego gatunku stali, po hartowaniu i odpuszczaniu w 300°C, obserwowano monotoniczne zmniejszenie odporności stali na kruchość wodorową wraz ze zwiększeniem zawartości C, od granicznej jego zawartości w ferrycie (0,03%).

Właściwości wytrzymałościowe

Znany jest pogląd, że stal o dobrych właściwościach wytrzymałościowych jest podatna na zniszczenie wodorowe (GRIFFITH, 1987; PLUSQUELLEC, 1982). Stąd gatunki stali o wytrzymałości na rozciąganie $R_m > 1000$ MPa są najbardziej wrażliwe na obecność wodoru. Zmiana charakteru przełomu jest dla tej grupy stali typowym zjawiskiem zwiększenia zawartości wodoru. W stali bez wodoru obserwowano przełom ciągliwy. Natomiast po nawodorowniu przełom zmienił się na kruchy międzykrystaliczny bądź transkrystaliczny (ARAÚJO & DE MIRANDA, 1991; THOMPSON, 1981 i 1984). Stal o średniej oraz małej wytrzymałości na rozciąganie ma również skłonność do kruchości wodorowej. Skłonność ta jest mniejsza, jakkolwiek stwierdzono degradację mikrostruktury spowodowaną obecnością wodoru. Podwyższona zawartość wodoru w tej stali w niektórych przypadkach nie prowadzi do wyraźnej zmiany mikromechanizmów pękania, ale do zmniejszenia właściwości mechanicznych, przede wszystkim do pogorszenia plastyczności. W przypadku gdy stal w obecności wodoru wykazuje ciągliwy charakter przełomu, należy ustalić, na którym etapie rozwoju pękania wodór oddziałuje najsilniej. Wodór, według (CIALONE & ASSARO, 1981), przyspiesza zarówno etap inicjacji, jak i rozwój oraz koalescencję mikropęknięć. Natomiast (PARK & THOMPSON, 1990) ustalili, że wpływa na przyspieszenie procesu pękania dopiero na etapie koalescencji mikropęknięć. Stąd wynika, że zależność między wytrzymałością na rozciąganie a odpornością na kruche pękanie wodorowe nie oznacza, że w przypadku stali o małej wytrzymałości ryzyko jej degradacji przez wodór nie występuje. Jednak często stal o małej wytrzymałości przy zastosowaniu w środowisku zawierającym H_2S jest niewskazana, ze względu na bezpieczeństwo konstrukcji (SOJKA, 2001).

Kryterium doboru stali niskostopowej pracującej w środowisku nawodorowującym zawierającym H_2S według normy NACE Standard MR 0175-94: *Standard Material requirement – Sulphide Stress Cracking Resistant Metallic Materials for Oilfield Equipment*, jest twardość maksymalna < 22 HRC. Należy jednak podkreślić, że zarówno wytrzymałość na rozciąganie oraz twardość nie są jedynymi czynnikami określającymi skłonność tej stali do kruchości wodorowej. Główne pozostają nadal: skład chemiczny, mikrostruktura, dodatki stopowe i wtrącenia (TIMMINS, 1997; EFC: A Working Party on Guidelines, 1995; ELBOUJDAINI, 1999).

Mikrostruktura

Podstawowe składniki mikrostruktury (ferryt, austenit, martenzyt, banit)

Mikrostruktura stali jest głównym czynnikiem wpływającym na skłonność do kruchości wodorowej stali. Podstawowe składniki mikrostruktury stali, przy założonym poziomie właściwości mechanicznych, można uszeregować w zależności od ich odporności na niszczenie spowodowane obecnością wodoru (COUDREUSE, 1990):

martenzyt nieodpuszczony < banit nieodpuszczony < ferryt/perlit < banit odpuszczony < martenzyt odpuszczony.

Mała odporność na niszczenie wodorowe faz martenzytycznych spowodowana jest ich dużą wytrzymałością oraz możliwością gromadzenia lokalnie dużej ilości wodoru wokół pułapek (struktura dyslokacyjna martenzytu). Większa odporność na niszczenie wodorowe charakteryzuje stal po hartowaniu i odpuszczaniu.

Przyjąć można, że wyższa temperatura odpuszczania zwiększa odporność na działanie wodoru stali. Podwyższenie temperatury odpuszczania prowadzi do zmniejszenia naprężeń wewnętrznych i twardości. Jednocześnie poprzez hartowanie i odpuszczanie można otrzymać mikrostrukturę z drobnymi globularnymi węglikami, mogącymi stać się dodatkowymi pułapkami dla wodoru (THOMPSON & BERNSTEIN, 1980; TIMMINS, 1997).

Ponadto, należy dodać, że dwa gatunki stali, mające takie same mikrostruktury, mogą się zachowywać zupełnie różnie w obecności wodoru z powodu różnicy w składzie chemicznym, obecności zanieczyszczeń (np. segregacji fosforu) lub atomów tytanu (różne stopnie odwracalności pułapek) (TIMMINS, 1997). Mikrostruktura stali ze względu na niszczenie wodorowe powinna więc być jednorodna.

Wtrącenia niemetaliczne

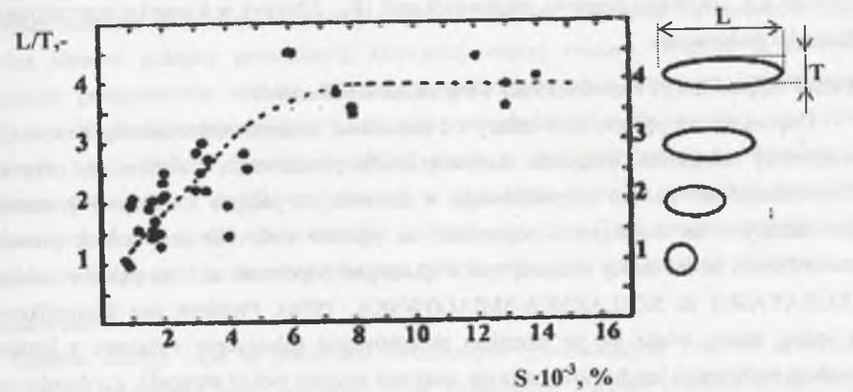
Stężenie wodoru pułapkowanego na wtrąceniach zależy od: typu pułapki, ich składu chemicznego, wielkości (rozkład statystyczny), kształtu, udziału objętościowego oraz od ich rozmieszczenia w osnowie, a także od odwracalności pułapkowania wodoru. Wartości energii oddziaływania wodór – wtrącenie niemetaliczne dla różnych typów wtrąceń różnią się znacznie (VENKATASUBRAMANIAN & BAKER, 1981; PRESSOUYRE i in., 1982; TOMITA, 1996).

Typ pułapki determinuje podstawowe kryterium jej zachowania w obecności wodoru - energię oddziaływania wodoru z wtrąceniem niemetalicznym. Dane literaturowe są często bardzo różne. Na przykład, dla siarczku manganu energia oddziaływania wodoru zmienia się od wartości bardzo małych (KIKUTA i in., 1978), uwzględniających tylko tworzenie pęknięć wskutek dużej różnicy wartości współczynników rozszerzalności cieplnej osnowy i wtrącenia aż do dużych wartości (IINO, 1988), gdy przyjmuje się, że wtrącenia MnS stanowią mieszane lub nieodwracalne pułapki w temperaturze pokojowej. Dla innych typów wtrąceń, szczególnie często spotykanych złożonych wtrąceń tlenko-siarczków jest brak danych.

Wielkość i kształt wtrąceń niemetalicznych

Kształt wtrąceń, obok wielkości, spełnia ważną rolę w procesach niszczenia wodorowego, szczególnie podczas pękania wodorowego (HIC) w środowiskach zawierających siarkę (PETERSEN & MAHMOUD, 1996; KARGOL & INTERRANTE, 1982). Kształt wtrącenia wpływa na dyfuzję wodoru do wtrącenia (PUMPHREY, 1981), stężenie wodoru zgromadzonego na granicy wtrącenie-osnowa oraz rozkład naprężeń wokół wtrącenia (CIAVATELLA, 2000). Za najbardziej szkodliwsze wtrącenia uważa się wtrącenia elipsoidalne typu MnS, powstające podczas przeróbki plastycznej na gorąco. Obniżają one znacząco właściwości stali w kierunku poprzecznym.

Kształt wtrąceń MnS, dla tych samych warunków przeróbki plastycznej, zależy od zawartości siarki w stali (rys. 1.13) (PRESSOUYRE i in., 1982b). Wtrącenia są zbliżone do kulistych dla zawartości siarki 0,005 % (L/t ≈ 1). Wzrost zawartości siarki do 0,14% zmienia kształt MnS na wydłużony (parametr L/t ≈ 4).



Rys. 1.13. *Wpływ stężenia siarki w stali na kształt wtrąceń MnS (PRESSOUYRE i in., 1982b; TIMMINS, 1998), (L - długość, mm/ t - grubość, mm)*

Fig. 1.13. *Influence concentration of sulfur on MnS inclusions forms (PRESSOUYRE et al., 1982b; TIMMINS, 1998), (L - length, mm/ t - thickness, mm)*

Obniżenie skłonności stali do kruchości wodorowej może nastąpić przez zmniejszenie zawartości siarki (poniżej 0,002%), lub przez modyfikację kształtu MnS. Modyfikację najczęściej prowadzi się wapniem pochodzącym z domieszkowania stali CaSi. Wapń wypiera z wtrąceń tlenkowych Al, a z siarczkowych Mn. Powstałe gliniany wapnia i wtrącenia CaS lub (CaMn)S przybierają kształt globularny. Pełna modyfikacja wtrąceń siarczkowych i tlenkowych występuje przy Ca/S >2 i Ca/Al > 0,14 oraz zawartości S < 0,005% (rys. 4.3.) (VÄINIÖLÄ i in., 1995). W procesie próżniowym odwodorowania ciekłej stali poprzez dodatki stopowe uzyskuje się usunięcie nie tylko wodoru, ale jednocześnie zachodzi

zmniejszenie tlenu i liczby wtrąceń. Modyfikację wtrąceń przeprowadza się również poprzez wprowadzenie Zr lub pierwiastków ziem rzadkich (TIMMINS, 1997).

Badania właściwości stali AISI 4349 (odpowiednik 40HNM) o różnych zawartościach siarki (0,016%, 0,002% i 0,0008%) (TOMITA, 1996) wykazały, że zmniejszenie zawartości siarki prowadzi do zmiany składu chemicznego wtrąceń oraz przede wszystkim zmniejszenia ich objętości względnej (pasma, skupiska, pojedyncze cząstki). Zmianie ulega wartość współczynnika kształtu od 16,2 dla 0,016% S do 2,5 dla 0,002% S. Małą zawartość siarki 0,0008% uzyskano poprzez modyfikację lantanem wytopu z 0,002% S i jej związanie w siarczko-tlenki lantanu o kształcie kulistym (JORIO & GARRISON, 1997).

Występują trudności z uzyskaniem stali o zawartości S < 0,002%, którą nie charakteryzuje anizotropia właściwości mechanicznych. Dlatego w stali o średniej zawartości siarki dąży się do zaokrąglenia wtrąceń MnS. Stosuje się najczęściej zmniejszenie stopnia zgniotu przy walcowaniu. Zmniejszenie przekroju z 98% do 80% (TOMITA, 1996) spowodowało zmiany współczynnika kształtu wtrąceń MnS o objętości względnej 0,175% od 17,3 do 3,9. Uzyskano poprawę ciągliwości stali (K_{Ic}, Charpy) w kierunku poprzecznym do kierunku walcowania.

Udział objętościowy i rozmieszczenie wtrąceń niemetalicznych

Odporność na pękanie stali zależy od zawartości wtrąceń niemetalicznych oraz od ich wzajemnej odległości. Wtrącenia stanowią źródła powstawania szczelin (np. przy HIC). Zmniejszenie ich udziału objętościowego w osnowie jest jednym z najlepszych rozwiązań prowadzących do zwiększenia odporności na pękanie stali. Nie jest jednak prawdziwe stwierdzenie, że im mniej wtrąceń, tym większa jest odporność stali na pękanie wodorowe (KOBAYASHI & SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986). Problem jest skomplikowany, z jednej strony wiąże się ze stopniem pułapkowania (niszczenie związane z istnieniem wodoru ruchliwego jest hamowane przez wiązanie wodoru wokół wtrąceń), a z drugiej strony – z mechanizmem niszczenia (powstawanie mikropęknięć wskutek lokalizacji wodoru przy wtrąceniach lub wskutek lokalnej dekohezji na granicy niekoherentnej i następnie uplastycznienia). Duża objętość względna wtrąceń jest korzystna, bowiem wtrącenia stanowią miejsca pułapkowania wodoru. Powoduje to, że przy tym samym stężeniu wodoru w stali jego stężenie na wtrąceniach C_H jest mniejsze i nie przekracza wartości stężenia krytycznego C_K niezbędnego do zainicjowania szczeliny (TIMMINS, 1997; PRESSOUYRE, 1982). Należy jednak dodać, że pułapkami wodoru w stali są też inne cząstki, np. dyspersyjne węgliki.

Odporność stali na niszczenie wodorowe jest większa w przypadku równomiernego rozmieszczenia wtrąceń. Lokalnie nierównomierne rozmieszczenie wtrąceń (pasma, skupiska) w stali może prowadzić do lokalnie dużego stężenia wodoru i inicjacji szczeliny (WILSON & HAMBURG, 1993). Stwierdzono, że mikropęknięcia w stali po nawodorowaniu zawierającej wtrącenia MnS mogą powstawać nie tylko na wtrąceniach MnS, lecz również na węglikach i w pasmach poślizgu (LEE i in, 1993). Autorzy (LEE i in, 1987) uważają pasma MnS za szkodliwe, ale nie przypisują im dominującej roli w niszczeniu wodorowym. Uznali, że odległość pomiędzy pasmami MnS wynosząca 50-60 μm jest za duża dla ciągłego rozwoju szczeliny. Obserwacje *in situ* prowadzone za pomocą mikroskopu elektronowego pokazały, że odpowiedzialność za tworzenie się mikropęknięć ponoszą węgliki. Jednocześnie wskazali, jak ważna jest rola osnowy w zjawisku pękania w obecności wodoru. Ponadto potwierdzili, że ze względu na odporność na pękanie odległości pomiędzy wtrąceniami (pasmami segregacji) powinny być jak największe szczeliny (WILSON & HAMBURG, 1993).

Cząstki faz wtórnych

Oddziaływanie cząstek faz wtórnych (węgliki, azotki), decydujących o odporności stali na działanie wodoru jest podobne do wtrąceń niemetalicznych (PRESSOUYRE i in., 1982). Jedynie ze względu na małe rozmiary wpływ ich kształtu jest mniej istotny. Ważnym czynnikiem jest natomiast energia rozdziału cząstka - osnowa. Niekoherentna granica rozdziału jest słabym miejscem w materiale, nawet bez obecności wodoru. Występują mniejsze wartości sił kohezji na granicy cząstka – osnowa. Natomiast po nawodorowaniu granica stanowi pułapkę gromadzącą, zazwyczaj więcej wodoru. Węgliki są dobrymi miejscami pułapkowania wodoru. Ich energia oddziaływania z wodorem jest znacznie większa niż wtrąceń niemetalicznych. Ponadto, uwzględniając małe rozmiary węglików, obecność ich w stali w zjawiskach oddziaływania z wodorem jest często uważana za pożyteczną. Na granicy węglik - osnowa lub w jej pobliżu może się gromadzić duża ilość wodoru bez obawy zaistnienia warunków inicjacji szczeliny. Tym samym zmniejsza się stężenie wodoru w pobliżu innych miejsc jego pułapkowania, np. wtrąceń niemetalicznych.

Granice ziarn

Granice dużego kąta są pułapkami wodorowymi gromadzącymi znaczne zawartości wodoru. Rozdrobnienie ziarn powoduje więc zwiększenie wartości stężenia krytycznego wodoru C_k. Zmniejszenie energii kohezji granic ziarn powoduje segregacja atomów zanieczyszczeń P, S, Sn, As i Sb (BULLOCH, 1993 i 2004). Granice małego kąta w stali ferrytycznej są obojętne ze względu na uporządkowanie. Natomiast granice dużego kąta wykazują już daleko idące nieuporządkowanie. Rozwiązaniem jest wprowadzenie pierwiastków segregujących po granicach ziarn oraz zwiększających ich energię wiązania (TIMMINS, 1997; PRESSOUYRE, 1982).

2. PODSUMOWANIE BADAŃ NISZCZENIA WODOROWEGO „RYBIE OCZY"

2.1. Analiza wyników badań efektu „rybich oczu"

Podstawowym problemem badawczym rozważanym w pracach przez wiele lat była charakterystyka analogii pomiędzy „rybimi oczami" a pęknięciami wskutek segregacji i rozwarstwieniami. Według wcześniejszych prac (do lat 80) wielu autorów (MILLION & MILLION, 1971b) uważało, że « rybie oczy » i rozwarstwienia są skutkiem tego samego zjawiska. Na przykład uważano, że jeden z efektów powstaje w przypadku materiału spiekanego, a drugi walcowanego.

Klasyfikację zdecydowanie rozdzielającą te zjawiska podał Coudreuse (COUDREUSE, 1992), przy założeniu że uwzględnia się zniszczenie powstające wskutek różnicy rozpuszczalności wodoru w stanie ciekłym i stałym w stali. Według Pressouyre i in. (PRESSOUYRE i in., 1982) zjawiska to zależą również od innych czynników - składu chemicznego, technologii wytwarzania (walcowanie, kucie), obróbki cieplnej lub cieplno-plastycznej.

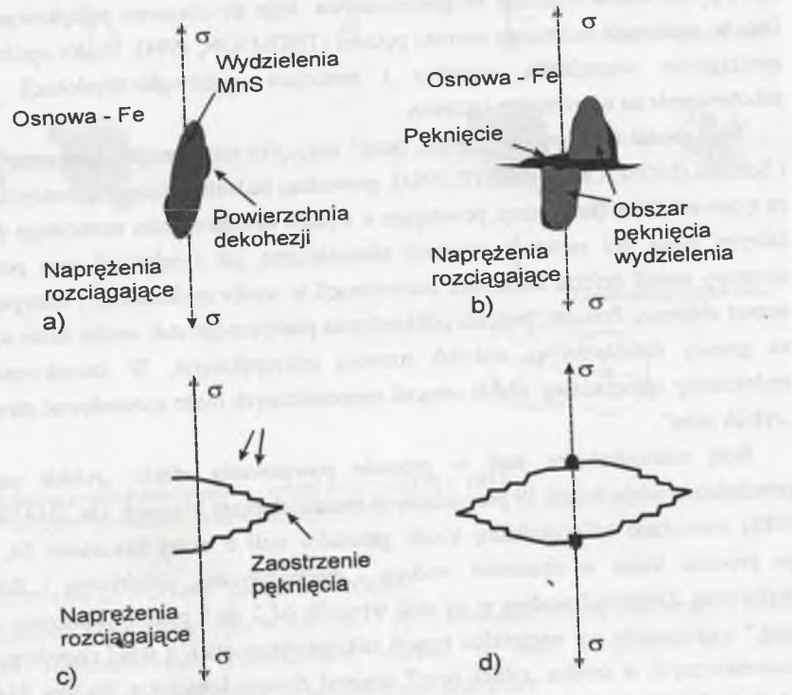
Zasadniczą różnicę między „rybimi oczami" i pęknięciami segregacyjnymi oraz rozwarstwieniami określił po raz pierwszy Vibrans (VIBRANS, 1977). Według niego „rybie oczy" powstają z udziałem odkształcenia plastycznego, podczas gdy pęknięcia segregacyjne lub rozwarstwienia bez jego udziału. W latach późniejszych potwierdzili to Moser i Schmidt (MOSER & SCHMIDT, 1984) oraz Maurer i in. (MAURER i in., 1988).

Badania Vibransa (VIBRANS, 1977) poza stwierdzeniem konieczności udziału odkształcenia plastycznego w powstawaniu efektu „rybich oczu" wykazały, że obecność „rybich oczu" nie jest związana z określonym typem mikrostruktury ani też zależna od ogólnej zawartości wodoru w stali. Badania przeprowadzone na stali niskostopowej o zróżnicowanej mikrostrukturze: ferrytyczno-perlitycznej, drobno dyspersyjnego perlitu i bainitycznej, wykazały że „rybie oczy" powstały tylko w stali o strukturze ferrytyczno-perlitycznej (2 ppm wodoru) i bainitycznej (0,4 ppm wodoru). Dla stali o strukturze perlitycznej, pomimo najwyższej zawartości wodoru (2,5 ppm), nie stwierdzono obecności „rybich oczu". W każdej stali metodą mikroanalizy rentgenowskiej stwierdzono obecność wtrąceń niemetalicznych zawierających Ca, Al i S.

Badania przeprowadzone przez Frencha i in. (FRENCH i in., 1979) wykazały, że stal zawierająca największą ilość wtrąceń niemetalicznych była najbardziej skłonna do kruchości wodorowej. Stwierdzono ponadto, że „rybie oczy" występowały tylko wokół największych wtrąceń (o średnicy od 10-20 μm). Badania przeprowadzono na dwóch gatunkach stali węglowej (ok. 0,7% C) z perlitem globularnym i przy zawartości ok. 2,5 ppm wodoru po nawodorowaniu katodowym. Stwierdzono, że wtrącenia w większości zawierały tlenki Al w środku oraz Mn i Si na brzegu. Tylko nieliczne wtrącenia zawierały Mn i S. Jedna stal

zawierała wtrącenia o małej średnicy i ich objętość względna była mała (V_V = 0,02%, d = 0,4 μm, $N_A = 2{,}4 \times 10^3$ mm^{-2}). Natomiast w drugiej stali występowały wtrącenia zarówno o małej jak i dużej średnicy (V_V = 0,07%, d = 1,4 μm, $N_A = 3{,}4 \times 10^3$ mm^{-2} dla małych wtrąceń i V_V = nie mierzono, d = 10-20 μm, N_A = 3-5 mm^{-2} dla dużych wtrąceń).

Określono również rolę węglików o różnych rozmiarach w powstawaniu efektu „rybie oczy" (CIALONE & ASSARO, 1981). Badania prowadzono dla stali AISI 1015 i AISI 1017 po obróbce cieplnej, prowadzącej do otrzymania perlitu globularnego o różnych rozmiarach węglików. Podczas badań fraktograficznych przełomów stali po nawodorowaniu stwierdzono, że „rybie oczy' nie występują zawsze. Obecne były tylko wtedy, gdy liczba wtrąceń na jednostkę powierzchni N_A osiągała wartość najmniejszą, tzn. dla najmniejszej powierzchni zajmowanej przez te pułapki. Wskazuje to, że przy takiej samej ogólnej zawartości wodoru w stali, jego lokalne stężenie wokół wtrąceń jest wyższe. Zaproponowano model powstawania „rybich oczu" oparty na oddziaływaniu wodoru z wtrąceniami MnS (rys. 2.1).



Rys. 2.1. *Schemat powstawania „rybich oczu" wokół siarczku manganu wg CIALONE & ASARO, (1981)*

Fig. 2.1. *"Fish eyes" formation pattern around of manganese sulphide inclusions according to CIALONE & ASARO, (1981)*

Uznano, że wtrącenia MnS są odpowiedzialne za pułapkowanie wodoru, a nie tylko powierzchnia rozdziału wtrącenia-osnowa (rys. 2.1). Potwierdzono to w pracy Kobayashi i Szklarska-Śmiałowska (KOBAYASHI & SZKLARSKA-ŚMIAŁOWSKA, 1986) dla dwóch stali o jednakowym składzie chemicznym i mikrostrukturze, ale o różnej zawartości siarki. Obliczano stężenie wodoru pułapkowanego wokół siarczków, przy założeniu że energia wiązania między siarczkiem i osnową przyjmuje bardzo małą wartość. Dekohezja w tym przypadku mogła zaistnieć tylko dla małego odkształcenia plastycznego.

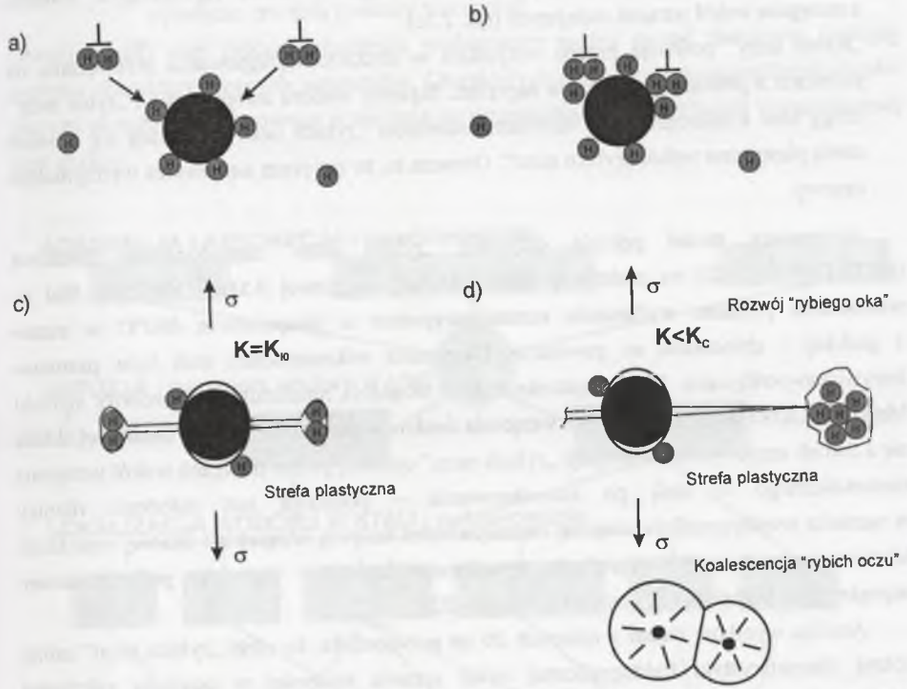
Model Cialone i Assaro przyjmuje, że w mikrostrukturze stali wtrącenia MnS są nachylone względem kierunku rozciągania próbek pokrywającego się z kierunkiem walcowania blachy. Wtrącenia MnS ulegają podziałowi, gdy odkształcenie spowodowane zewnętrznymi obciążeniami mechanicznymi przyjmuje określone wartości. Prowadzi to do powstawania mikropęknięć i następuje dalsze wydłużenie obu części wtrącenia wzdłuż kierunku działania naprężenia rozciągającego. Wierzchołek pęknięcia, w stali bez wodoru, ulega zaokrągleniu i rozwarcie nie jest aktywne. Natomiast w obecności wodoru utworzona nowa powierzchnia rozdziału wtrącenie-osnowa staje się obszarem pułapkowania wodoru. Daje to możliwość radialnego wzrostu pęknięć (THOMSON, 1984). Wodór opóźnia bowiem zaokrąglenie wierzchołka szczeliny i zmniejsza ruchliwość dyslokacji przez ich zakotwiczenie na wierzchołku szczeliny.

Inny model tworzenia się „rybich oczu" tzw. *„fish eye concept"* zaproponowali Moser i Schmidt (MOSER & SCHMIDT, 1984), prowadząc badania połączeń spawanych. Uznali je za typowe defekty tych złączy, powstające w wyniku dyfuzji wodoru atomowego do pułapek, którymi mogą być zarówno wtrącenia niemetaliczne, jak i pęknięcia oraz pory. Wodór atomowy wokół defektu może ulec rekombinacji w wodór molekularny i następuje lokalny wzrost ciśnienia. Ponadto, podczas odkształcenia plastycznego stali wodór może adsorbować na granicy defekt-osnowa wskutek rozwoju mikropęknięcia. W konsekwencji wodór molekularny zgromadzony wokół wtrąceń niemetalicznych może spowodować zarodkowanie „rybich oczu".

Rola mikrostruktury stali w procesie powstawania efektu „rybich oczu" była przedmiotem wielu badań. W prowadzonych badaniach przez Maurera i in. (MAURER i in., 1988) rozważano mikrostrukturę trzech gatunków stali o małej zawartości Ni, Mo i V po procesie kucia w obecności wodoru - martenzytyczną, bainityczną i ferrytyczno-perlityczną. Zawartość wodoru w tej stali wynosiła od 2 do 9 ppm. Stwierdzono, że „rybie oczy" występowały we wszystkich typach mikrostruktury stali, a skład chemiczny wtrąceń niemetalicznych w środku „rybich oczu" zawierał złożone kompleksy tlenków Al_2O_3, SiO_2, MgO, CaO i (Ca,Mn)S. Dodać należy, że nie zaobserwowano „rybich oczu" wokół siarczków manganu.

Uściślenie czynników wpływających na powstawanie „rybich oczu" przedstawiono w pracy Sojki (SOJKA, 1997). Stwierdzono, że proces powstawania „rybich oczu" wymaga znacznego

odkształcenia plastycznego i że obserwuje się je przede wszystkim na powierzchniach przełomów po próbie rozciągania. Potwierdzono hipotezę, że „rybie oczy" nie mogą być klasyfikowane w tej samej grupie defektów powodowanych przez wodór, jakimi są rozwarstwienia i pęknięcia wskutek segregacji, ponieważ do ich powstania niezbędne jest odkształcenie plastyczne. Sojka (SOJKA, 1997) określił podstawowe warunki niezbędne do powstania „rybich oczu" oraz zaproponował model ich tworzenia się w stali A508.3 (rys. 2.2.).



Rys. 2.2. *Schemat procesu powstawania „rybich oczu", (SOJKA, 1997)*
Fig. 2.2. *"Fish eyes" formation pattern (SOJKA, 1997)*

Etapy tworzenia się „rybich oczu" opisano następująco:

- Podwyższona zawartość wodoru w stali (ok. 7 ppm) powoduje wzrost jego stężenia wokół wtrąceń niemetalicznych. Pułapkowanie wodoru w tych miejscach jest słabe i w temperaturze pokojowej pułapki te są odwracalne (rys. 2.2a).
- Lokalne stężenie wodoru wokół wtrąceń niemetalicznych wzrasta podczas odkształcania plastycznego wskutek transportu wodoru przez dyslokacje i spiętrzania dyslokacji na wtrąceniach (rys. 2.2b).

- Wzajemne oddziaływanie naprężeń od obciążeń zewnętrznych i naprężeń powstałych wskutek podwyższonego lokalnie stężenia wodoru powoduje dekohezję na granicy rozdziału wtrącenie-osnowa. Powstaje nowa powierzchnia mogąca się rozwijać, jeśli wartość krytycznego współczynnika intensyfikacji naprężeń K_{Ic} jest wystarczająca - powstawanie pęknięcia w kierunku prostopadłym do osi próbki („rybie oko"). Pęknięcie to jest relatywnie krótkie. Długość pęknięcia jest porównywalna z rozmiarem wtrącenia, wokół którego powstaje. „Rybie oczy" powstają kolejno - najpierw wokół największych wtrąceń, a następnie wokół wtrąceń mniejszych (rys. 2.2c).
- „Rybie oczy" powstają przede wszystkim w obszarze występowania przewężenia na próbkach z powodu zwiększania naprężeń. Stężenie wodoru zwiększa się i „rybie oczy" mogą ulec koalescencji. Ze wzrostem rozmiarów „rybich oczu" zwiększa się również strefa plastyczna wokół „rybich oczu". Oznacza to, że zwiększa się również wytrzymałość osnowy.

Interesujący model pękania dotyczący „rybich oczu" zaproponowała Betáková (BETÁKOVÁ, 2003) na podstawie badań stali niskowęglowej A516 i VStE500. Stal po walcowaniu poddano wyżarzaniu normalizacyjnemu w temperaturze 890°C w czasie 1 godziny i chłodzeniu na powietrzu. Otrzymana mikrostruktura stali była pasmowa ferrytyczno-perlityczna. W obu gatunkach stali wtrącenia niemetaliczne stanowiły siarczki MnS (Mn,Ca)S i tlenki oraz złożone wtrącenia tlenkowo-siarczkowe. Model Betákovej składa się z dwóch części: procesu inicjacji „rybich oczu" opisanej polem naprężeń wokół wtrącenia niemetalicznego w stali po nawodorowaniu – podstawą jest założenie różnicy w wartości współczynników cieplnej rozszerzalności liniowej wtrącenia i osnowy oraz teorii lokalnie podwyższonego naprężenia wywołanego karbem - wtrącenie pod działaniem naprężenia od obciążenia zewnętrznego (model 2D).

Analiza wyników badań z ostatnich 20 lat potwierdziła, że efekt „rybich oczu" mimo dobrej charakterystyki fraktograficznej wciąż sprawia trudności w ustaleniu zależności uogólniających dla różnych materiałów.

2.2. Metody badań efektu „rybich oczu" w stali

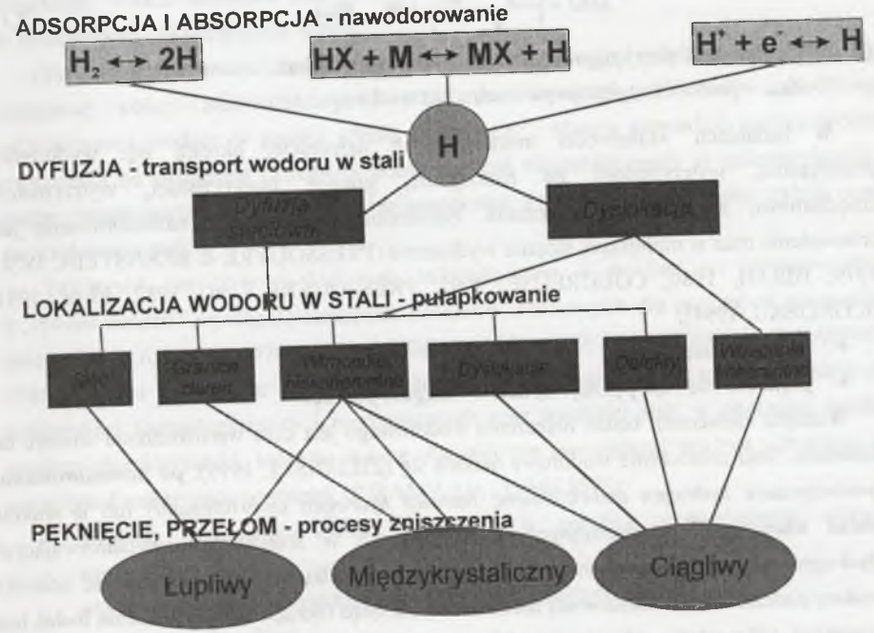
Podatność stali na działanie wodoru ocenia się różnymi kryteriami, stosując wiele technik badawczych. Najczęściej są to próby mechaniczne, metody elektrochemiczne i obserwacja mikrostruktury po nawodorowaniu (ZIELIŃSKI, 1999). Dobór metodyki badań procesu niszczenia wodorowego uwzględnia warunki pracy materiału oraz wykonanie badań w środowisku i warunkach najbardziej zbliżonych do jego rzeczywistego zastosowania. Niszczenie wodorowe jest procesem powolnym, dlatego dla skrócenia czasu prób laboratoryjnych przyjmuje się warunki ich prowadzenia na większym poziomie od przewidywanych, np. zwiększenie obciążeń mechanicznych, podwyższenie temperatury,

stężenia wodoru, zmiany środowiska nawodorowującego (gazowe lub ciekłe, o innym składzie chemicznym lub fizycznym).

W procesie niszczenia wodorowego stali wyróżnia się 4 etapy (rys. 2.3):

- adsorpcję i absorpcję (nawodorowanie),
- dyfuzję (transport wodoru w stali),
- lokalizację wodoru w stali (pułapkowanie),
- pęknięcie, przełom (procesy niszczenia).

Obecnie każdy etap procesu niszczenia wodorowego można opisać ilościowo, ustalając wartości charakterystycznych parametrów. Charakterystyki liczbowe poszczególnych etapów procesu niszczenia wodorowego wzajemnie się uzupełniają i dają możliwość wszechstronnej jego analizy.



Rys. 2.3. *Etapy procesu niszczenia wodorowego (na podstawie COUDREUSE, 1992)*
Fig. 2.3. *Stages of the hydrogen damage process (following COUDREUSE, 1992)*

W praktyce, największe znaczenie ma ocena zmiany właściwości mechanicznych materiału pod działaniem wodoru. Dlatego ***pogorszenie właściwości mechanicznych jest podstawowym kryterium oceny odporności stali na niszczenie wodorowe.*** Zazwyczaj dąży się do ustalenia zmiany właściwości mechanicznych od zawartości wodoru, całkowitego lub

dyfuzyjnego bądź związanego w pułapkach, przede wszystkim na powierzchniach międzyfazowych, dyslokacjach lub granicach ziarn. Stężenie wodoru silnie zależy od środowiska nawodorującego - temperatury, składu chemicznego, wartości potencjału elektrochemicznego oraz ciśnienia wodoru gazowego. Natomiast rozpuszczalność wodoru w stali jest nierozerwalnie związana z jej strukturą, w szczególności z obecnością defektów.

Kryteria odporności na pękanie zależą więc od metody badań właściwości mechanicznych (próba statycznego rozciągania, badania odporności na pękanie lub próba zmęczeniowa) oraz sposobu wprowadzenia wodoru do materiału (z roztworu lub w postaci gazu, przed lub podczas próby).

Niszczenie wodorowe określa się wyznaczając:

- ***indeks kruchości wodorowej HEI*** *(hydrogen embrittlement index)* (BLONDEAU, 1994; TKACHOV, 2000):

$$HEI = \left| \frac{X_H - X_{Pow}}{X_{Pow}} \right| \cdot 100 \quad [\%] \qquad (2.1)$$

gdzie: X_H – wartość przyjętego parametru w obecności wodoru,

X_{Pow} – wartość przyjętego parametru bez wodoru.

W badaniach właściwości mechanicznych najczęściej określa się: wydłużenie, przewężenie, wytrzymałość na rozciąganie, granicę plastyczności, wytrzymałość zmęczeniową lub energię zniszczenia. Najbardziej wrażliwe na nawodorowanie jest przewężenie oraz w mniejszym stopniu wydłużenie (PRESSOUYRE & BERNSTEIN, 1978 i 1979; HIRTH, 1980; COUDREUSE, 1992; PRESSOUYRE i in., 1982; FLIS, 1991; BLONDEAU, 1994),

- ***czas do zniszczenia,***
- ***prędkość rozwoju pęknięcia, liczba i długość pęknięć.***

Ważnym elementem badań niszczenia wodorowego jest czas wprowadzenia wodoru do materiału. Stąd zniszczenie wodorowe określa się (ZIELIŃSKI, 1999): ***po nawodorowaniu*** (*post-exposure hydrogen embrittlement, internal hydrogen embrittlement*) lub ***w trakcie badań właściwości mechanicznych*** wykonywanych w środowisku nawodorowującym (*hydrogen external embrittlement*). W pierwszym przypadku występuje możliwość ucieczki wodoru podczas badań właściwości mechanicznych. Stąd taki sposób prowadzenia badań jest stosowany tylko wtedy, gdy nie ma takiego zagrożenia. Niebezpieczeństwa takiego nie ma podczas prowadzenia badań w środowisku nawodorowującym. Często stosuje się obie techniki razem, tj. nawodorowanie przed próbą mechaniczną w celu otrzymania jednolitego stężenia wodoru, a następnie rozpoczęcie rozciągania bez przerywania nasycania.

Istnieją trzy główne rodzaje prób mechanicznych dla oceny zniszczenia wodorowego:

- ***przy stałym obciążeniu,***
- ***przy stałej małej prędkości odkształcenia*** *(slow strain),*
- ***przy powolnym wzroście obciążenia.***

W badaniach stosuje się próbki: gładkie, z karbem, CT, U, C, O itd. (ZIELIŃSKI, 1999).

Ważną grupę metod badań niszczenia wodorowego w stali stanowią ***próby korozyjne w środowiskach nawodorowujących***. Dobór warunków prowadzenia próby korozyjnej zależy przede wszystkim od planowanych warunków pracy materiału. Należy dodać, że szczególne zainteresowanie skierowane jest na niszczenie materiałów w środowiskach zawierających wilgotny siarkowodór. Procesy korozji w tych środowiskach ze względu na istotę niszczenia wodorowego, zakres i skalę występowania zostały scharakteryzowane w wielu normach NACE (*National Association of Corrosion Engineers*), np. NACE TM 0284 - określa pękanie znane w literaturze jako „*hydrogen-induced cracking*" (HIC) lub czasami „*hydrogen pressure cracking*", „*blister cracking*" oraz „*hydrogen-induced stepwise cracking*", NACE TM 0177- określa warunki przeprowadzenia prób i oceny ich wyników dla pękania w środowisku zawierającym H_2S z jednoczesnym działaniem obciążenia *zewnętrznego (SSC - Sulfide Stress Cracking)*, NACE Standard MR 0175-94 – określa specyfikację materiałów do pracy w środowiskach zawierających siarkę.

Charakterystyka metod badania zniszczenia wodorowego wskazuje na możliwości ilościowej oceny mikrostruktury i przełomów zawierających ślady szkodliwego oddziaływania wodoru w postaci efektu „rybie oczy". Można prowadzić analizę procesu zniszczenia na podstawie ilościowej oceny wtrąceń niemetalicznych w mikrostrukturze - miejsc pułapkowania wodoru i inicjacji mikropęknięć, a także ilościowej oceny „rybich oczu" na przełomach stali.

Zależności przyczynowo-skutkowe: *mikrostruktura – przełom po nawodorowaniu z „rybimi oczami"* wymagają określenia związków ilościowych dla przyjętych parametrów oceny (EL SOUDAMI, 1974 i 1978; UNDERWOOD, 1970; UNDERWOOD & BARNEJI, 1986). Można przyjąć, że właściwy wybór cech strukturalnych mających znaczenie dla właściwości technologicznych i mechanicznych oraz trwałości stali w obecności wodoru zawiera charakterystyki, które są istotne dla stali nie zawierającej wodoru. Powinno się uwzględnić następujące parametry (CWAJNA i in., 1984 i 1995):

- objętość względna, kształt, wielkość i sposób rozmieszczenia wtrąceń niemetalicznych,
- objętość względna faz i składników mikrostrukturalnych w stali,
- kształt i rozmiar ziarna,
- objętość względna, liczba, kształt, wielkość i sposób rozmieszczenia cząstek fazy,
- niejednorodność rozmieszczenia faz,
- anizotropia mikrostruktury.

Dobór parametrów stereologicznych do opisu mikrostruktury stali jest szeroko dyskutowany w wielu pracach (np. CWAJNA i in., 1995). Znane są metody ilościowej charakterystyki mikrostruktury stali nie zawierającej wodoru.

W badaniach stali po nawodorowaniu należy rozważać przede wszystkim czynniki istotne, dotyczące odporności na niszczenie wodorowe. Badania muszą także uwzględniać efekty wywołane oddziaływaniem wodoru w stali. Mikrostruktura jest podstawowym elementem wiążących najważniejsze metody badań odporności stali na zniszczenie wodorowe: degradację właściwości mechanicznych przez wodór oraz próby korozyjne określające jej przydatność do pracy w środowiskach nawodorowujących. Różnorodność oddziaływania wodoru w stali (rozdz. 1) sprawia, że najtrudniejszy jest prawidłowy dobór parametrów stereologicznych, opisujących mikrostrukturę do charakterystyki przebiegu zjawisk niszczenia wodorowego.

Przeprowadzone rozważania dotyczące roli mikrostruktury w skłonności stali do pękania wodorowego pozwoliły ustalić, że:

1. Mikrostrukturę stali, przy założonym poziomie właściwości mechanicznych, można uszeregować w kolejności ich odporności na zniszczenie spowodowane obecnością wodoru (COUDREUSE, 1992):

   Martenzyt < banit < ferryt/perlit < banit odpuszczony < martenzyt odpuszczony.

2. Niejednorodność mikrostruktury stali zwiększa jej skłonność do niszczenia wodorowego, i są to:
   - *makrosegregacje* (BLONDEAU, 1994),
   - *obecność pasm perlitu, banitu lub martenzytu w stali węglowej lub o małej zawartości pierwiastków stopowych* (BLONDEAU, 1994; CAYARD & KANE, 1997; CAYARD & HORVATH),
   - *obecność pasm ferrytu w stali duplex* (KOMENDA & SANDSTRÖM, 1993; DOLLAR & GORCZYCA, 1983),
   - *mikrosegregacje składu chemicznego* (SOJKA, 1997).
3. Duże, wydłużone i elipsoidalne wtrącenia wpływają niekorzystnie na odporność stali na kruche pękanie (PRESSOUYRE, 1982b). Istnieje wartość krytyczna objętości względnej wtrąceń, dla której podatność stali na kruchość wodorową gwałtownie wzrasta (PRESSOUYRE, 1982b; KOBAYASHI & SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986).
4. Wrażliwość na oddziaływanie wodoru zwiększa się w przypadku segregacji po granicach ziarn fosforu, arsenu lub antymonu (PRESSOUYRE, 1982b).
5. Objętość względna, rozmiar, kształt i rozmieszczenie faz ε, σ i δ istotnie zwiększających skłonność stali do pękania wodorowego (PRESSOUYRE, 1982b).

W przypadku niszczenia wodorowego stali „rybie oczy" w opisie mikrostruktury należy uwzględnić liczbę, kształt, wielkość, objętość względną i sposób rozmieszczenia wtrąceń niemetalicznych. Wtrącenia niemetaliczne odgrywają bowiem decydującą rolę oddziałując z wodorem w procesie zniszczenia wodorowego. Mikrostruktura stali decyduje również o procesie dekohezji – o rozprzestrzenianiu się mikropęknięcia zainicjowanego wokół wtrącenia, jego zblokowaniu się lub koalescencji z innymi pęknięciami znajdującym się w pobliżu.

W przypadku charakterystyki „rybich oczu" na powierzchniach przełomów należy w analizie procesu pękania uwzględnić metody fraktografii ilościowej. Przełomy tworzyw metalicznych w konwencjonalnej fraktografii klasyfikuje się w oparciu o 3 kryteria (KOCAŃDA, 1978).:

- odkształcenie plastyczne poprzedzające pękanie,
- cechy morfologiczne złomu,
- sposób obciążenia i związany z tym mechanizm propagacji pękania (przełom rozdzielczy lub poślizgowy).

Kryteria te w ujęciu strukturalnym prowadzą do podziału przełomów na (MACIEJNY, 1973):

* **międzykrystaliczne,**
* **transkrystaliczne,** wśród których rozróżnia się przełomy:
  - ***plastyczne (ciągliwe)***, poprzedzone znacznym odkształceniem plastycznym (*wysokoenergetyczne*),
  - ***kruche (łupliwe)***, powstające w wyniku pękania z minimalnym lub bez odkształcenia plastycznego (*niskoenergetyczne*),
* **zmęczeniowe** i ich odmiany – stanowią oddzielną kategorię ze względu na specyfikę powstawania i morfologię.

W praktyce w stali i innych stopach po nawodorowaniu dominują przełomy mieszane (np. KIKUTA i in., 1978; KHARIN, 1991; BULLOCH, 1993 i 2004; KNOTT, 1996). W przypadku obecności „rybich oczu" jest to przełom quasi-łupliwy. Pozostały przełom może być ciągliwy, łupliwy lub mieszany. Ze względu na rozmiar „rybich oczu" istotny jest dobór warunków obserwacji przełomów. Zagadnieniem ważnym pozostaje także prawidłowy dobór parametrów charakterystyki ilościowej przełomu po nawodorowaniu (powierzchnia przełomu czy profil), umożliwiający ich korelację z wynikami z innych badań, np. fizycznych, chemicznych i mechanicznych.

3. ZAŁOŻENIA, CEL I TEZA PRACY

Analiza danych literaturowych pozwala stwierdzić, że aktualny stan wiedzy z zakresu pękania wodorowego prowadzącego do powstania efektu tzw. „rybich oczu" na powierzchni przełomu ***nie określa w pełni zależności pomiędzy wielkościami charakteryzującymi „rybie oczy" a wielkościami charakteryzującymi wtrącenia niemetaliczne w ich środku.*** Podstawowe metody badania procesu niszczenia wodorowego (badania właściwości mechanicznych, badania korozyjne) nie uwzględniają oddziaływania wtrąceń niemetalicznych w zależności od ich wielkości i mikrostruktury stali. Ze względów materiałoznawczych jest to zagadnienie ważne – obejmuje ocenę możliwości kształtowania mikrostruktury stali odpornej na oddziaływanie wodoru.

Postęp w badaniach procesu pękania wodorowego z uwzględnieniem efektu oddziaływania wodoru typu „rybie oczy" można osiągnąć przez zastosowanie ilościowych metod oceny przełomów i mikrostruktury. Tak zostały ukierunkowane badania niniejszej pracy. Ich głównym celem było określenie etapów niszczenia wodorowego i tworzenia się „rybich oczu" poprzez ustalenie zależności ilościowych:
mikrostruktura stali → zawartość wodoru w stali przed i po nawodorowaniu → właściwości mechaniczne stali → morfologia przełomu → efekt oddziaływania wodoru w stali „rybie oczy".

Przeprowadzenie badań i uzyskane wyniki pozwolą na:
- opracowanie nowych strukturalnych kryteriów oceny degradacji stali w środowiskach nawodorowujących,
- określenie mikrostruktury stali do pracy w warunkach oddziaływania złożonych pól naprężeń, temperatury i środowiska nawodorowującego,

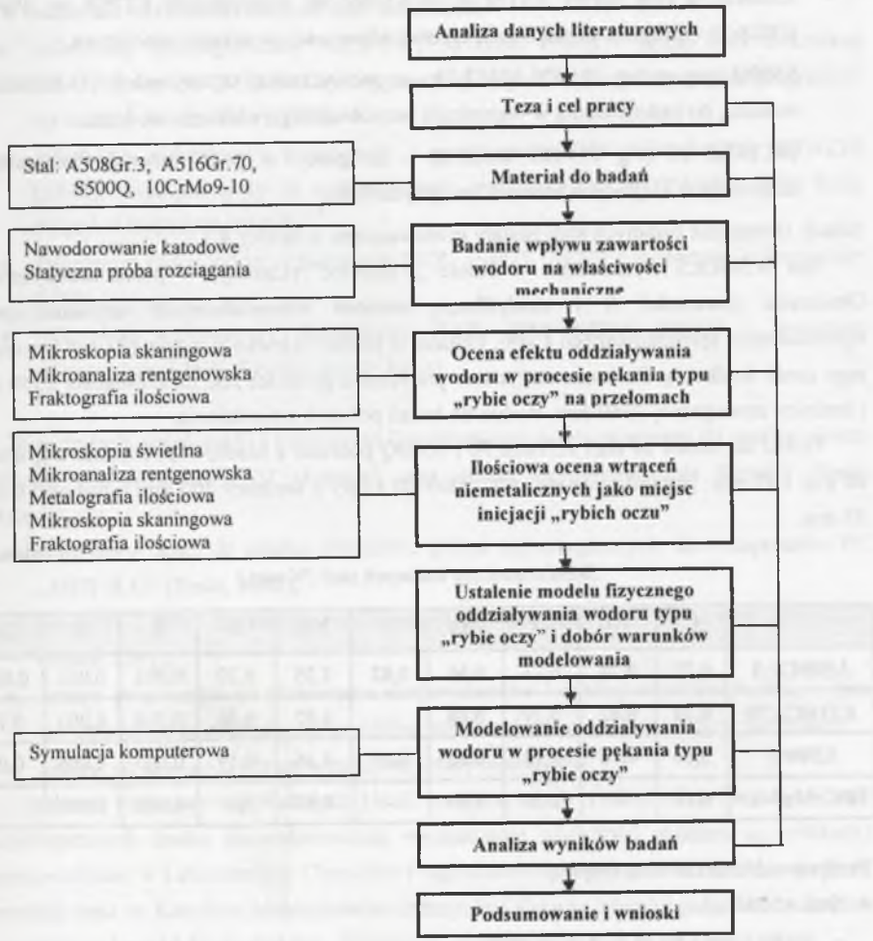
Analiza aktualnego stanu wiedzy o zagadnieniach niszczenia wodorowego stali, dotyczącego szczególnie współzależności składu chemicznego, mikrostruktury, środowiska nawodorowującego i właściwości mechanicznych, oraz wyniki wieloletnich badań własnych pozwoliły na sformułowanie tezy rozprawy:

„Powstawanie w procesie niszczenia wodorowego tzw. efektu „rybie oczy" na powierzchni przełomów nawodorowanej stali jest determinowane nie tylko stężeniem wodoru, ale przede wszystkim wielkością i morfologią wtrąceń niemetalicznych, wartością obciążeń zewnętrznych oraz temperaturą. Zastosowanie metod ilościowej metalografii i fraktografii do oceny efektu „rybie oczy" pozwoli na uzyskanie nowych charakterystyk niszczenia wodorowego"

Zmiany właściwości mechanicznych stali w warunkach oddziaływania wodoru w połączeniu z ilościową oceną wtrąceń niemetalicznych i przełomów z „rybimi oczami" pozwoliły ustalić przebieg zjawisk prowadzących do powstania efektu „rybie oczy".

4. PROGRAM BADAŃ

Dla potwierdzenia sformułowanej tezy oraz zrealizowania celu rozprawy przyjęto program badań, obejmujący (rys. 4.1):
- wprowadzenie wodoru do próbek i określenie jego zawartości,
- badania właściwości mechanicznych,
- ilościowy opis wtrąceń niemetalicznych w mikrostrukturze stali,
- ilościowy opis efektów oddziaływania wodoru typu „rybie oczy":
  - powierzchnię przełomu z „rybimi oczami" po nawodorowaniu,
  - profili przełomu po nawodorowaniu.



Rys. 4.1. *Schemat programu badań*
Fig. 4.1. *Flowchart of the research programme*

4.1. Dobór materiału do badań

Przy doborze materiału do badań rozważano grupę gatunków stali stosowanych w krajowym i zagranicznym przemyśle energetycznym i petrochemicznym mających kontakt ze środowiskiem nawodorowującym. Podstawowymi kryteriami doboru materiału do badań był: zakres występowania niszczenia wodorowego w postaci efektu „rybich oczu" oraz zróżnicowanie mikrostruktury poszczególnych gatunków stali.

Do badań wybrano następujące gatunki stali:

- **A508Gr.3** (wg normy ASTM A508/508M-95) - niskowęglowa z dodatkami manganu, niklu i molibdenu,
- **A516Gr.70** (wg normy ASTM A516/A516M-90, odpowiednik **P275N** wg PN-EN 10028-3) - uważana za stal o zwiększonej odporności na pękanie wodorowe,
- **S500Q** (wg normy PN-EN 10137-2) – o podwyższonej wytrzymałości, z dodatkiem wanadu, do zastosowania w warunkach bezpośredniego wnikania wodoru,
- **10CrMo9-10** (wg PN-EN 10028-2) – do pracy w podwyższonej temperaturze, stosowana w krajowych blokach energetycznych.

Składy chemiczne badanych stali zostały przedstawione w tablicy 4.1.

Stal A508Gr.3 wytworzono w Hucie „Vitkovice" (Czechy) w piecu elektrycznym. Obniżenie zawartości S i modyfikację wtrąceń niemetalicznych uzyskano przez wprowadzenie sproszkowanego Ca/Si. Odlano w postaci wlewka o masie 137 ton i usunięto jego cześć środkową. Po kuciu otrzymano pierścień o grubości 200 mm, długości 2550 mm i średnicy zewnętrznej 3560 mm. Próbki do badań pobrano z pierścienia.

Próbki do badań ze stali A516Gr.70 i S500Q pobrano z blach, odpowiednio o grubości 80 mm i 45 mm. Natomiast ze stali 10CrMo9-10 z rury o średnicy 400 mm i grubości ściany 35 mm.

Tablica 4.1

Skład chemiczny badanych stali (% mas.)

	C	Ni	Cr	Mo	V	Mn	Si	P	S	Cu
A508Gr.3	**0,22**	**0,78**	0,13	**0,50**	**0,02**	**1,35**	0,20	0,008	0,003	0,006
A516Gr.70	**0,24**	**0,42**	0,29	**0,08**	-	**1,07**	0,26	0,010	0,003	0,12
S500Q	**0,19**	**0,76**	0,12	**0,02**	**0,15**	**1,46**	0,19	0,005	0,005	0,05
10CrMo9-10	**0,11**	-	**2,25**	**1,05**	-	**0,55**	0,50	0,008	0,003	-

Przeprowadzono obróbkę cieplną:

- Stal A508Gr.3:
  - wyżarzanie - 880°C/6 h, powietrze,
  - wyżarzanie - 860°C/3 h, woda,
  - odpuszczanie - 640°C/6 h, powietrze.

- Stale A516Gr.70 i S500Q:
  - normalizowanie - 890°C/1 h, powietrze,
  - odpuszczanie - 590°C/1,5 h, powietrze.
- Stal 10CrMo9-10:
  - normalizowanie - 925°C/1 h, powietrze,
  - odpuszczanie - 750°C/1 h, powietrze.

4.2. Metodyka badań

W badaniach mikrostrukturalnych stali stosowano:

- mikroskop metalograficzny NEOPHOT 32 firmy *CARL – ZEISS* oraz mikroskop GX-71 firmy OLYMPUS (LM) wyposażony w pakiet specjalistycznych programów do analizy obrazu ANALYSIS;
- mikroskop elektronowy skaningowy z emisją polową FE SEM S-4200 HITACHI (SEM), współpracujący ze spektrometrem rentgenowskim VOYAGER 3500 firmy NORAN INSTRUMENTS;
- mikroskop elektronowy skaningowy JEOL JSM25 (SEM) z systemem mikroanalizy LINK,
- mikroskop elektronowy skaningowy JEOL JSM T220A (SEM) z systemem mikroanalizy LINK (Ecole Centrale Paris).

W metodach metalografii i fraktografii ilościowej stosowano programy do analizy obrazu VISILOG 4.0 firmy *NOESIS* (Francja) oraz własne oprogramowanie Katedry Nauki o Materiałach:

- program J. Szali do analizy obrazów i metod stereologicznych dla komputerów PC „MET-ILO" (Szala, 2000),
- program J. Szali do analizy profilometrycznej we fraktografii ilościowej „PROFIL" (Szala, 2001),
- zestaw programów do planowania eksperymentów i analizy wyników badań, w tym do testowania powtarzalności wyników ilościowej oceny mikrostruktury materiałów,
- zestaw do akwizycji obrazów makrostruktury materiałów.

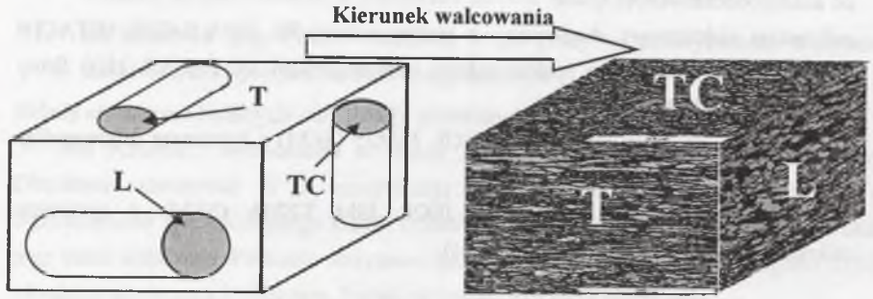
Badania wykonano w Katedrze Nauki o Materiałach Politechniki Śląskiej. Część specjalistycznych badań (nawodorowanie, wyznaczenie zawartości wodoru w próbkach) przeprowadzono w Laboratorium Corrosion-Fragilisation-Hydrogène w Ecole Centrale Paris (Francja)) oraz w Katedrze Materialoveho Inženyrstvi Fakulty Metalurgie a Materialoveho Inżynyrstvi w Vysoká Škola Báňská – Technická Univerzita Ostrava (Czechy).

Badania metalograficzne

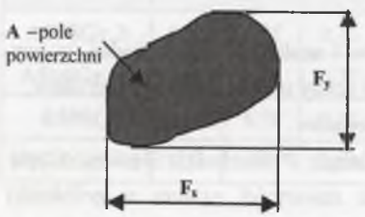
Mikrostrukturę stali ujawniono po trawieniu odczynnikiem Villela. Wtrącenia niemetaliczne w stali określano na próbkach bez trawienia i z trawieniem.

Metody analizy obrazu stosowano do opisu ilościowego zarówno mikrostruktury stali, jak i wtrąceń niemetalicznych. Badania wykonano na analizatorze połączonym z mikroskopem świetlnym (SOZAŃSKA i in., 1999a) lub na zdjęciach z mikroskopu świetlnego. Przedmiotem analizy była mikrostruktura stali w 3 różnych płaszczyznach do kierunku walcowania wybranych jako płaszczyzny prostopadłe do osi głównych próbek do badań wytrzymałościowych: podłużnym – L i poprzecznym – T oraz TC – poprzeczno-wzdłużnym (na grubości blachy) do kierunku walcowania (rys. 4.2) .

Analizie poddano wtrącenia o średnicy powyżej 1,6 μm przy powiększeniu mikroskopu 500x (rys. 4.2).



Rys. 4.2. *Sposób przygotowania płaszczyzn do badań metalograficznych*
Fig. 4.2. *Preparation of surfaces for metallographic researches*



$\overline{A}_{A\,wtr}$ - udział objętościowy wtrąceń,

$\overline{N}_{A\,wtr}$ - liczba wtrąceń na jednostkę powierzchni,

$\overline{A}_{wtr}$ - średnia powierzchnia płaskiego przekroju wtrącenia,

$\overline{f}_{wtr} = \overline{F}_{X\,wtr} / \overline{F}_{Y\,wtr}$ - średni współczynnik wydłużenia,

gdzie $\overline{F}_{X\,wtr}$ i $\overline{F}_{Y\,wtr}$ - średnie średnice Fereta wtrącenia.

Rys. 4.3. *Parametry stereologiczne wtrąceń niemetalicznych*
Fig. 4.3. *Stereological parameters of non-metallic inclusions*

Nawodorowanie próbek i określenie zawartości wodoru

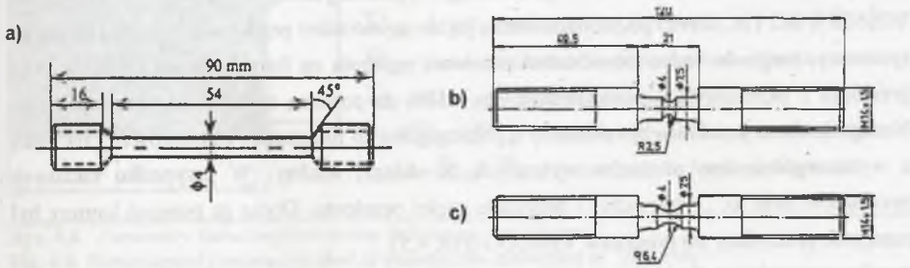
Nawodorowanie próbek prowadzono w wodnym roztworze 1M HCl z dodatkiem tiocyjanku potasu KSCN (1 gram na dm^{-3}) oraz hydrazyny N_2H_4. Stosowano gęstości prądu od 1 mA/cm^2 do 20 mA/cm^2 w czasie 24h. Warunki nawodorowania zostały tak dobrane, aby stężenie wodoru na przekroju próbki było jednakowe (ANDRAMIHARISOA, 1981; SEUHLI i in., 1994).

Zawartość wodoru w stali określono przez odgazowanie w próżni (10^{-3} Pa) w temperaturze 600°C w czasie 30 minut. Zawartość wodoru w stali wyznaczono w ppm. Często stosuje się inną jednostkę: objętość wodoru w cm^3 na 100 g metalu: 1ppm = 1,11 cm^3 /100 g (ŚMIAŁOWSKI, 1961). Wyznaczone zawartości wodoru w stali w stanie dostawy wynosiły poniżej 0,5 ppm, a po nawodorowaniu:

- **A508Gr.3** - 7,2 ppm,
- **A516Gr.70 i S500Q** - dla gęstości prądu 0,5 mA cm^{-2} ilość wodoru zwiększyła się do 1ppm, dla 1 mA cm^{-2} do 1,5 ppm, a dla 5 mA cm^{-2} do 2,5 ppm,
- **10CrMo9-10** - dla gęstości prądu 0,5 mA cm^{-2} ilość wodoru zwiększyła się do 5,5 ppm, dla 5 mA cm^{-2} do 6,2 ppm, a dla 10 mA cm^{-2} do 7,6 ppm.

Badania właściwości mechanicznych

Badania przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej INSTRON 100 kN oraz MTS 20/M z małą prędkością odkształcania $\dot{\varepsilon} = 6 \cdot 10^{-6}\ s^{-1}$ w zakresie temperatury od –196°C do 20°C. Badania w niskich temperaturach były realizowane poprzez umieszczenie próbki podczas badań w naczyniu o objętości około 2,5 dm^3 z roztworem alkoholu metylowego i azotu. W temperaturze –196°C próbkę umieszczono w ciekłym azocie. Badania właściwości mechanicznych prowadzono na trzech rodzajach próbek o średnicy 4 mm: gładkich (rys. 4.4a) i z karbami AE2.5 (rys. 4.4b) i AE6.4 (rys. 4.4c) (Annual Book of ASTM Standards, 1999).



Rys. 4.4. *Próbki do badań wytrzymałościowych: a) gładka, b) z karbem AE2.5, c) z karbem AE6.4*
Fig. 4.4. *Samples for yield stress test: a) smooth b) notch AE2.5 c) notch AE6.4*

Badania w każdym przypadku przeprowadzono na minimum 5 próbkach przy charakteryzowaniu stanu materiału po nawodorowaniu i na 3 próbkach bez wodoru. Próbki z karbem stosowano do określania wpływu stanu naprężeń na rozmieszczenie efektu „rybich

oczu" na przełomach. Sposób wycięcia próbek do badań w 3 kierunkach do kierunku walcowania pokazano na rys. 4.2.

Indeks kruchości wodorowej wyznaczano z zależności (2.1), biorąc po uwagę zmianę przewężenia na próbkach po nawodorowaniu i bez wodoru. Próbę statycznego rozciągania na próbkach gładkich ze stali A508Gr.3 wykonano w temperaturze: 20, -10, -60, -100 i -196°C, a na próbkach z karbem AE2.5 i AE6.4 w temperaturze -100°C. Badania właściwości mechanicznych stali A516Gr.70, S500Q i 10CrMo9-10 przeprowadzono w temperaturze pokojowej.

Badania fraktograficzne

Badania powierzchni przełomów próbek wytrzymałościowych wykonano na mikroskopie JEOL JSM-35 i HITACHI S-4200. Głównym problemem był dobór metodyki, umożliwiającej analizę poszczególnych typów przełomu. Automatyczne metody analizy obrazu otrzymanego przy użyciu mikroskopu skaningowego nie pozwalają bowiem na określenie ilościowych charakterystyk poszczególnych rodzajów przełomu. Powierzchnia przełomu nie jest płaska oraz kontrast pomiędzy różnymi rodzajami przełomów jest niewystarczający. Obraz powierzchni przełomu uzyskany za pomocą mikroskopu skaningowego można traktować jako prostopadłą projekcję na płaszczyznę obrazową mikroskopu. Ze względu na ilościową ocenę przełomu taki obraz powierzchni przełomu nie dostarcza informacji o rozwinięciu jego powierzchni w trzech wymiarach. Znając więc te ograniczenia, w badaniach procesu pękania wodorowego efektu „rybich oczu" stosowano porównawcze odniesienie do oceny ilościowej tego efektu na sfotografowanej całkowitej powierzchni przełomu przy równoległym ustawieniu osi próbki do kierunku wiązki elektronów. Wtedy powierzchnia „rybich oczu" była w przybliżeniu prostopadła do wiązki elektronów.

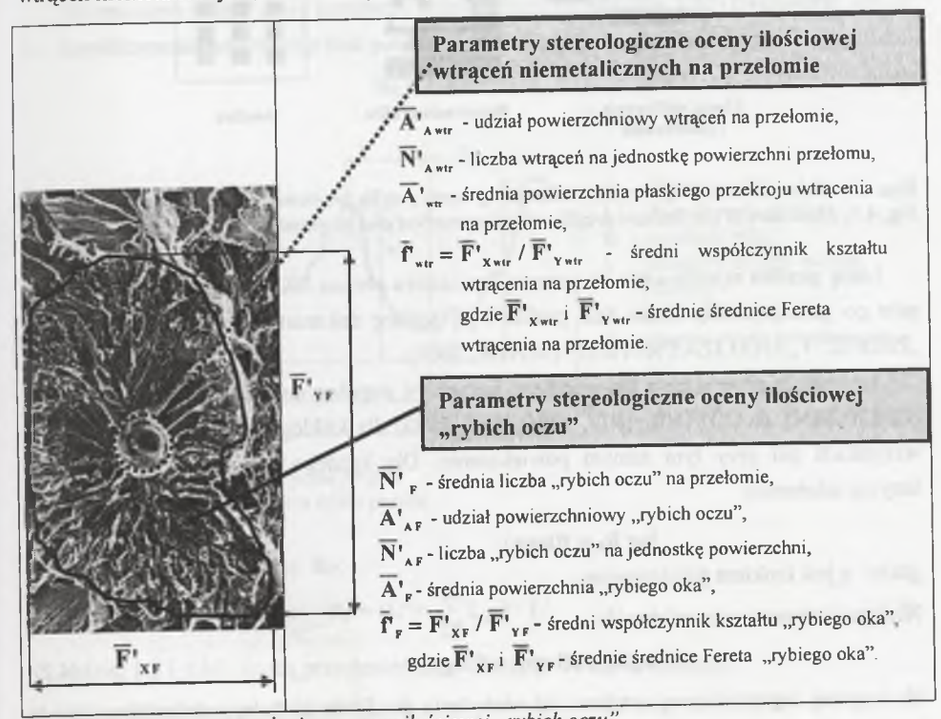
Do tych badań użyto metody skaningu systematycznego (SZALA i in., 1989; WIŚNIEWSKI i in., 1992) po przystosowaniu jej do powierzchni przełomów. Metoda skaningu systematycznego do badań powierzchni przełomu polegała na fotografowaniu pole po polu przełomu z określonym powiększeniem (np. x100) za pomocą mikroskopu skaningowego. Następnie obraz przełomu był składany z poszczególnych fotografii i odwzorowany na kalkę z wyszczególnieniem obszarów wybranych do dalszej analizy. W przypadku badanych przełomów były to: „rybie oczy" i pozostałe części przełomu. Obraz za pomocą kamery był następnie przesyłany do programu VISILOG (rys. 4.5).

Analizę prowadzono dla następujących parametrów stereologicznych przełomów:

- Całkowita liczba „rybich oczu" N na przełomie.
- Udział powierzchniowy „rybich oczu" $\overline{A}'_{AF}$ na przełomie.
- Udział powierzchniowy przełomu plastycznego $\overline{A}'_{AD}$.
- Udział powierzchniowy przełomu kruchego $\overline{A}'_{AC}$.

Rys. 4.5. *Schemat metody ujawniania „rybich oczu" na powierzchni przełomu*
Fig. 4.5. *Flowchart of "fish eyes" revealing method on the fracture surface*

Przedmiotem analizy na przełomie były parametry stereologiczne „rybich oczu" oraz wtrąceń niemetalicznych, wokół których „rybie oczy" powstały (rys. 4.6).

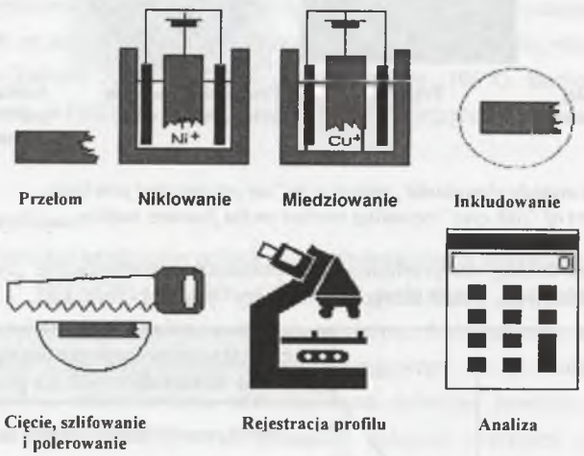


Rys. 4.6. *Parametry stereologiczne oceny ilościowej „rybich oczu"*
Fig. 4.6. *Stereological parameters used in quantitative estimation of "fish eyes"*

Badanie profili

Profile powierzchni przełomów otrzymywano za pomocą metody przedstawionej na rysunku 4.7 (SZALA, 1985). *Niklowanie* prowadzono w temperaturze 40°C w roztworze zawierającym: siarczan niklowy 300 g dm^{-3}, chlorek niklowy 30 g dm^{-3}, kwas borowy

30 g dm^{-3}. Stosowano natężenie prądu 2-5 A dm^{-2} w czasie 30 min. Prędkość nakładania powłoki wynosiła 8-10 μm h^{-1}. *Miedziowanie* prowadzono w temperaturze 20°C w roztworze zawierającym: siarczan miedziowy 200-250 g dm^{-3} i kwas siarkowy 30-40 g dm^{-3} w czasie 1h.



Rys. 4.7. *Schemat metody ujawniania i ilościowej oceny profilu przełomu (Szala, 1985)*
Fig. 4.7. *Flowchart of the fracture profile revealing method and its quantitative estimation*

Linię profilu rejestrowano za pomocą analizatora obrazu MORPHO i poddano analizie pole po polu (rys.4.8). Zapis linii profilu i jej analizę dokonano przy pomocy programu „PROFIL" i „ANALIZA PROFILU" (SZALA, 2001).

Obliczenia prowadzono dla średniego parametru współczynnika rozwinięcia profilu R_L (CHERMANT & COSTER, 1979, 1985; RYŚ, 1995) dla każdego pola pomiarowego i dla wszystkich pól przy tym samym powiększeniu. Dla każdego powiększenia wykreślono krzywą zależności:

$$\log R_L = f(\log\eta) \qquad (4.1)$$

gdzie: η jest krokiem pomiarowym.

Następnie wyznaczono zależność:

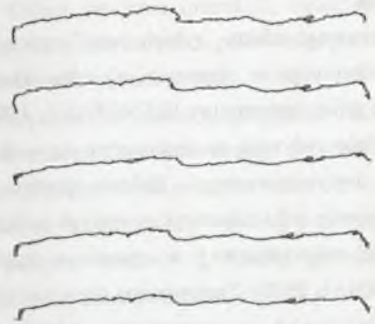
$$d(\log R_L)/\, d(\log\eta) = f(\log\eta) \qquad (4.2)$$

Na krzywej logarytmicznej ustalono kąt nachylenia dla 5 lub 10 kolejnych kroków metodą najmniejszych kwadratów. Pozwoliło to wyznaczyć średni wymiar fraktalny **D** dla rozważanej liczby kroków pomiarowych (rys.4.9) (SZALA, 2001).

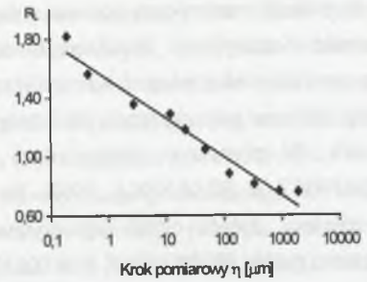
Maldelbrot (MALDELBROT, 1997) zdefiniował wymiar fraktalny **D** jako:

$$D = -\log(N)/\log(1/r) \qquad (4.3)$$

gdzie: N - liczba segmentów,
r - stopień zmniejszenia segmentu; praktycznie $1/r = \eta$ – krok pomiarowy.



Rys. 4.8. *Przykłady profili przełomu*
Fig. 4.8. *Examples of fracture profiles*

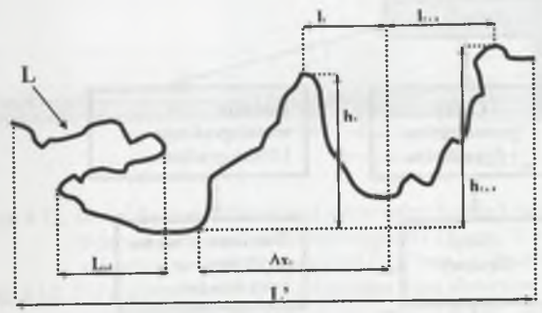


Rys. 4.9. *Linia fraktalna profilu przełomu*
Fig. 4.9. *The fracture profile fractal line*

Wyznaczono podstawowe parametry ilościowe linii profilu (rys. 4.10) (WOJNAR, 1993):

- **współczynnik rozwinięcia linii profilu R_L** - iloraz długości profilu i długości jego rzutu:

$$R_L = L / L' \qquad (4.4)$$



L - długość profilu,
L' - długość rzutu profilu,
h_i - wysokość piku,
l_i - odległość między pikiem i doliną,
n - liczba pików i dolin,
L_{oi} - długość strefy przysłonięcia.

Rys. 4.10. *Parametry geometryczne profilu*
Fig. 4.10. *Geometric parameters of the profile*

- współczynnik przesłonięć R_F:

$$R_F = (L' + \sum_{i=1}^{M} L_{oi}) / L' \qquad (4.5)$$

gdzie: $1 \le i \le M$: liczba przesłonięć, L_{oi} – długość « i » przesłonięcia,

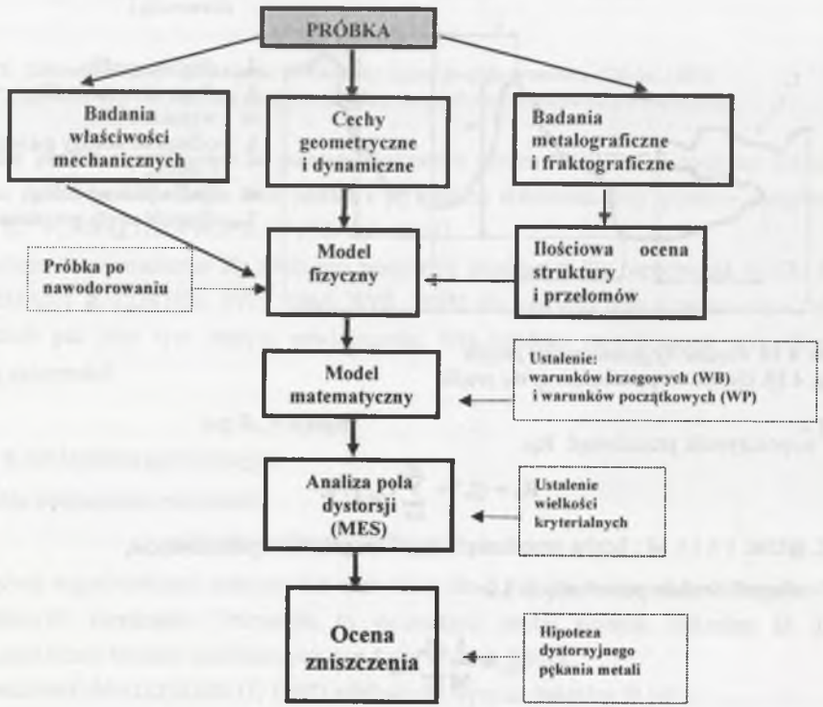
- długość średnia przesłonięcia L_F:

$$L_F = \frac{1}{M}\sum_{i=1}^{M} L_{oi} \qquad (4.6)$$

Przedstawione wartości parametrów dla każdej temperatury badań mechanicznych były wartościami średnimi dla 5 profili.

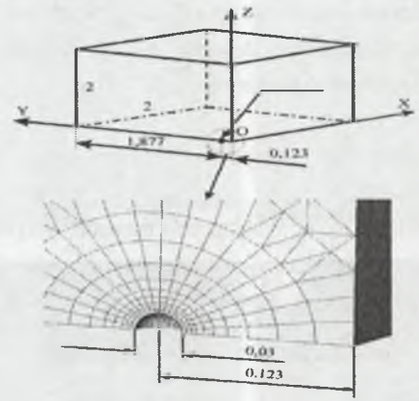
Symulacja numeryczna powstawania „rybich oczu"

Symulację numeryczną procesu pękania wodorowego efektu „rybich oczu" oparto na założeniu dystorsyjnego charakteru niszczenia wodorowego w obecności niejednorodnego pola naprężeń wokół wtrąceń niemetalicznych oraz zmian temperatury (RENOWICZ, 1994 i 1999). Zarówno pole naprężeń, jak i temperatura silnie wpływają na zachowanie się wodoru w stali. W pierwszym etapie użyto modelu dwuwymiarowego, liniowo-sprężystego (RENOWICZ & SOZAŃSKA, 1997). Po uwzględnieniu odkształceń plastycznych podczas powstawania „rybich oczu" zaproponowano model trójwymiarowy w oparciu o analizę wytężenia próbki (RENOWICZ & SOZAŃSKA, 2001a i b, 2002). Zastosowany algorytm (rys. 4.11) zapewnił możliwość analizy obciążeń użytkowych w warunkach oddziaływań dystorsyjnych, pochodzących od wodoru wokół wtrąceń niemetalicznych. W analizie numerycznej wykorzystano wyniki badań wytrzymałościowych stali A508Gr.3 bez wodoru i po nawodorowaniu wykonane w temperaturze 20°C, -10°C, -60°C i -100°C oraz wyniki ilościowej oceny wtrąceń niemetalicznych i „rybich oczu". W ten sposób określono warunki do opracowania modelu fizycznego i matematycznego.



Rys. 4.11. *Algorytm oceny trwałości stali po nawodorowaniu (MES – metoda elementów skończonych)*
Fig. 4.11. *The flowchart of the steel durability estimation algorithm after hydrogenation (MES – finite elements method)*

Celem ustalenia interakcji, sąsiadujących ze sobą pułapek wodorowych w materiale sprężysto-plastycznym z polem naprężeń od obciążenia zewnętrznego oraz polem dystorsji wywołanym koncentracją wodoru w pułapkach wodorowych, wykonano obliczenia numeryczne za pomocą programu ALGOR. Miały na celu określenie pola naprężeń i odkształceń dla elementarnego przypadku interakcji dwóch źródeł dystorsji oraz obciążenia zewnętrznego. Analiza numeryczna odzwierciedlała stan obciążenia próbki o średnicy 4 mm poddanej działaniu siły osiowej oraz naprężenia wewnętrznego pochodzącego od wodoru w pułapce wodorowej. Cechy geometryczne modelu interakcji pułapek wodorowych w ośrodku sprężysto-plastycznym przedstawia rysunek 4.12 (RENOWICZ & SOZAŃSKA, 2001).



Rys. 4.12. *Model fizyczny oddziaływań dystorsyjnych dwóch pułapek wodorowych (0,03 mm- średnia średnica wtrącenia niemetalicznego; 0,123 mm - ½ średniej średnicy „rybiego oka" w temperaturze 20°C, natomiast 1,877 mm - ½ średnicy próbki)*
Fig. 4.12. *The physical model of two hydrogen traps distortion interaction (0.03 mm – mean diameter of non-metallic inclusion; 0.123 mm – ½ of the "fish eye" mean diameter at 20° C; 1.877 mm – ½ of the sample diameter)*

Z uwagi na duże różnice pomiędzy wymiarami próbki oraz średnim promieniem pułapki wodorowej, jak również ze względu na istnienie płaszczyzn symetrii do obliczeń przyjęto ograniczony fragment objętości próbki.

Model miał kształt prostopadłościanu z symetrycznie wyciętą 1/4 czaszy kulistej o średnicy średniego wymiaru pułapki wodorowej. Do obliczeń przyjęto sprężysto-plastyczny model materiału z umocnieniem liniowym: moduł sprężystości E = 210 GPa, granica plastyczności R_e = 574 MPa, moduł umocnienia E_t = 5 GPa oraz współczynnik Poissona ν = 0,3. Podane właściwości materiału odpowiadają warunkom badań stali A508Gr.3 po nawodorowaniu w temperaturze pokojowej.

W modelu obliczeniowym (rys. 4.11) przyjęto warunki brzegowe:

- w węzłach na płaszczyznach symetrii Oxy, Oyz, Ozx wprowadzono podpory odbierające swobodę przemieszczania się w kierunku normalnym do danej powierzchni,

- na powierzchni czaszy kulistej występuje jednorodne obciążenie powierzchniowe „p_k", symulujące obciążenie pochodzące od pułapki wodorowej,
- na powierzchni równoległej do płaszczyzny Oxy i przesuniętej o 2 mm w kierunku osi z, występuje jednorodne obciążenie powierzchniowe „p_z", symulujące naprężenie osiowe w próbce podczas jej rozciągania,
- w poszczególnych wariantach obliczeń tworzono wybrane kombinacje obciążeń p_k i p_z,
- podane wymiary (rys. 4.12) odpowiadają wynikom ilościowym otrzymanym metodami metalografii i fraktografii ilościowej.

Przeprowadzone obliczenia umożliwiły określenie składowych tensora stanu naprężeń i odkształceń. Stanowiły one podstawę do ustalenia rozmiarów strefy plastycznej dla wybranych wariantów obciążenia zewnętrznego oraz dystorsji wodorowej.

Obciążenie w skrajnych przypadkach dobrano w taki sposób, aby możliwe było określenie pola naprężeń i odkształceń wywołanych:

- obciążeniem zewnętrznym ($p_k = 0$),
- obciążeniem wewnętrznym pochodzącym od równomiernego nasycenia wodorem (dystorsji wodorowej) ($p_z = 0$).

Pośrednie kombinacje obciążeń p_z i p_k miały na celu ustalenie wpływu rodzaju obciążenia na rozwój strefy plastycznej odpowiedzialnej za koalescencję pułapek wodorowych oraz proces tworzenia kolonii „rybich oczu". Zastosowane w obliczeniach warianty obciążeń przedstawiono w tablicy 4.2.

Tablica 4.2

Warianty obciążeń stosowane w obliczeniach przyjętego modelu

Lp.	p_z, MPa							p_k, MPa
1	400	500	520	540	560	565	574	0
2	0	400	500	520	540	560	565	500
3	0	400	500	520	540	560	565	1000
4	0	400	500	520	540	560	565	1500
5	0	400	500	520	540	560	565	2000
6	$p_z = 0$, GPa $p_k = 0{,}5 - 0{,}574 - 1 - 1{,}5 - 2 - 2{,}5 - 3 - 5 - 10 - 20$, GPa							

Błędy pomiarów

Pomiary wielkości x prowadzono, tak aby błędy względne metody obliczone jako stosunek błędu bezwzględnego Δx do wartości średniej wyznaczanego parametru $\bar{x}$ nie przekroczył 5%. Błąd bezwzględny Δx obliczono jako:

$$\Delta x = \frac{S(x)}{\sqrt{n}} \tag{4.7}$$

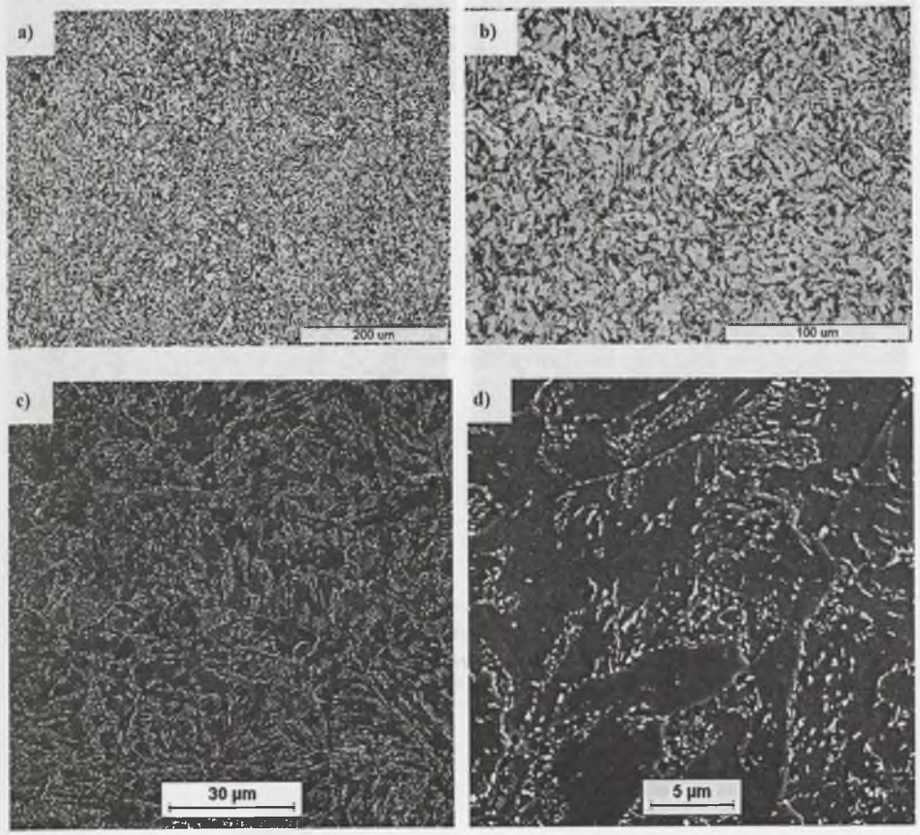
gdzie: $S(x)$ - odchylenie standardowe,
n – liczba pomiarów.

5. WYNIKI BADAŃ

5.1. Ilościowa ocena mikrostruktury stali

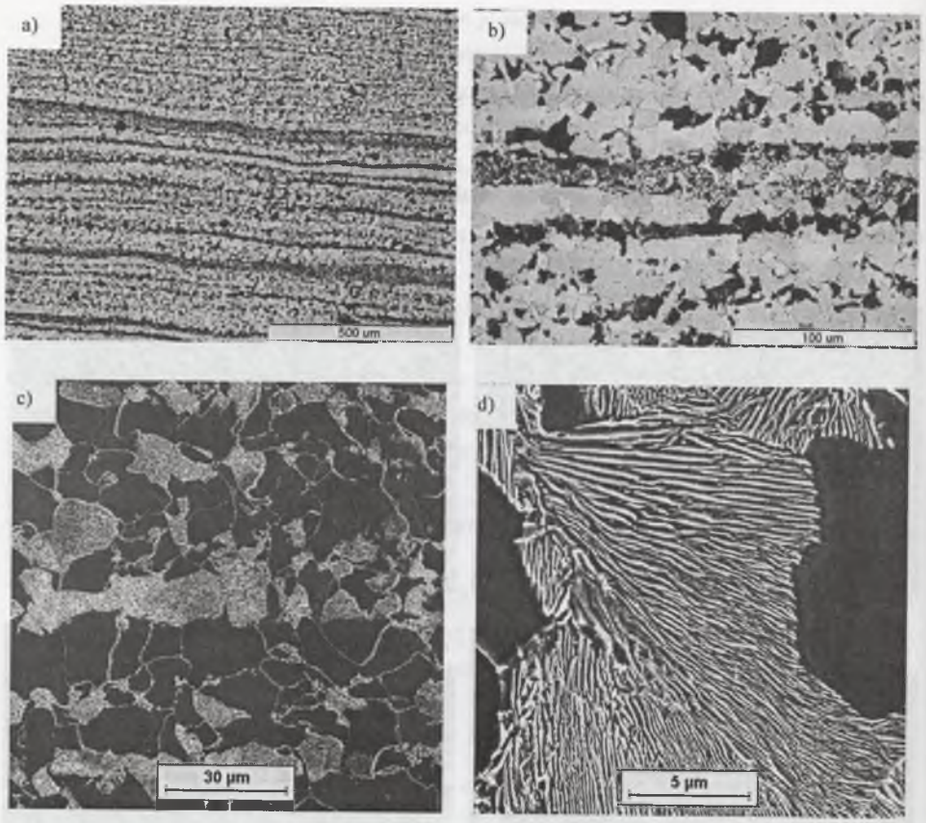
5.1.1. Mikrostruktura stali

Stal A508Gr.3 po obróbce cieplnej miała mikrostrukturę bainityczną (rys.5.1) oraz mikrotwardość 260 HV.



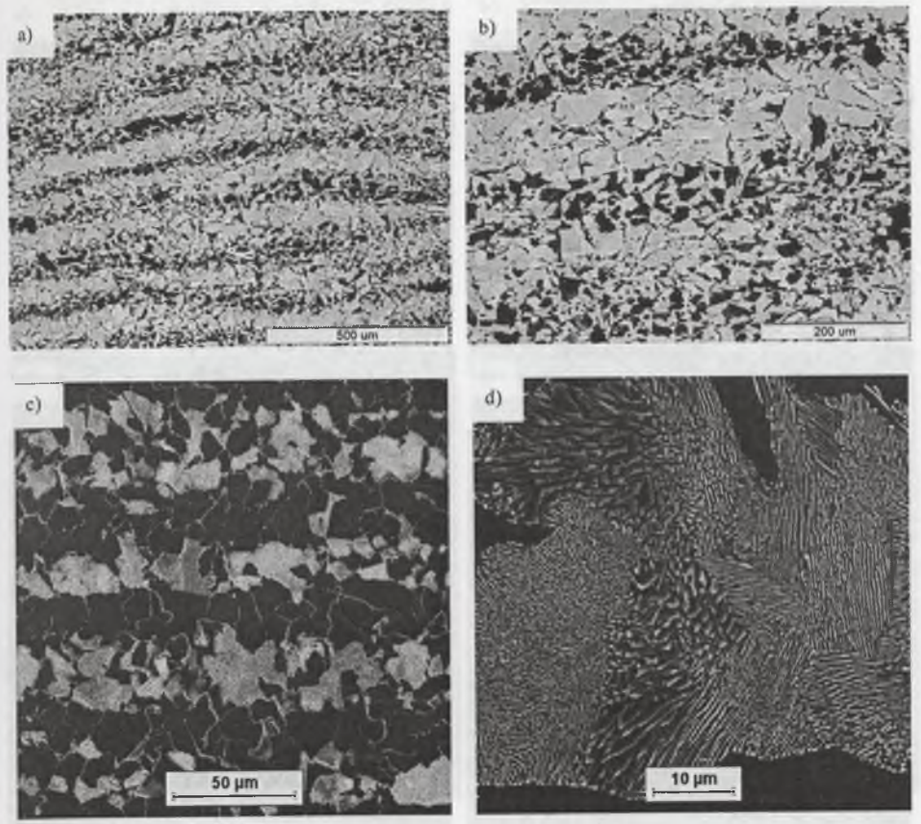
Rys. 5.1. *Mikrostruktura stali A508Gr.3 – a,b) banit, LM, c, d) bainit, SEM*
Fig. 5.1. *Microstructure of the A508Gr.3 steel – a, b) bainite, LM, c, d) bainite, SEM*

Stal S500Q oraz A516Gr.70 po zastosowanej obróbce cieplnej miały mikrostrukturę ferrytyczno-perlityczną (rys. 5.2 i 5.3). W stali S500Q stwierdzono obszary bainitu (rys.5.4). Objętość względna bainitu wynosiła 7,5% (SOZAŃSKA i in., 2001). Mikrotwardość stali S500Q w pasmach bainitu wynosiła 265 HV, a poza nimi 185HV. Natomiast mikrotwardość stali A516Gr.70 wynosiła 175 HV.



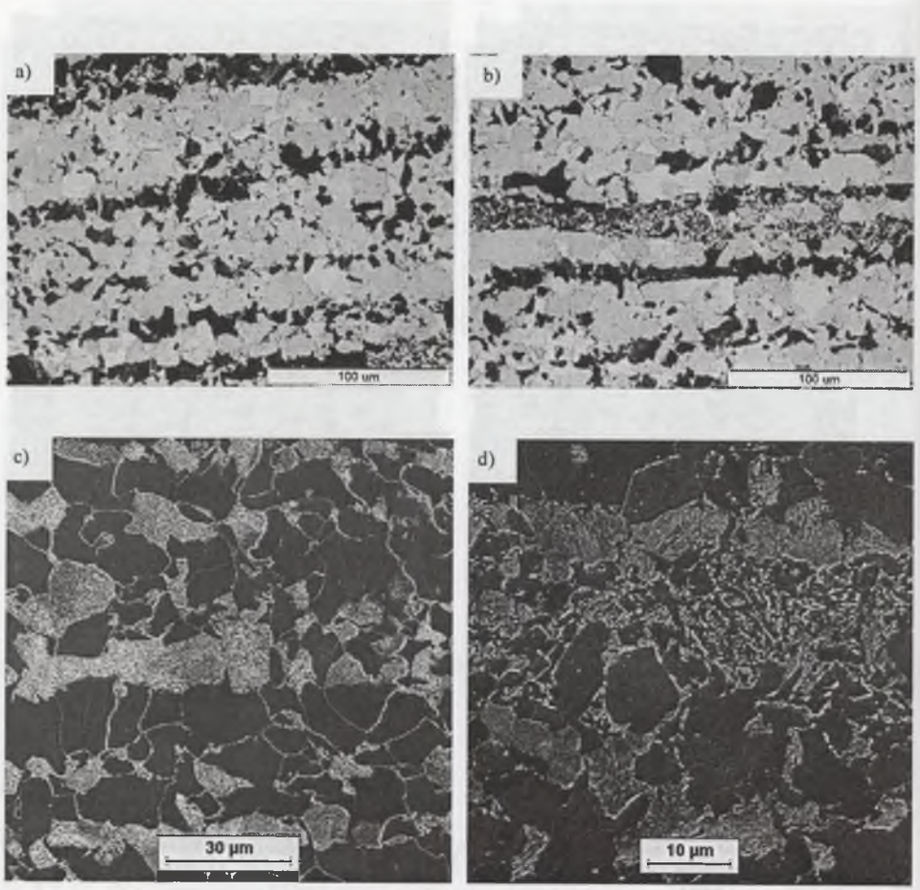
Rys. 5.2. *Mikrostruktura stali S500Q – a) ferryt + perlit, LM, b) bainit, LM, c) ferryt + perlit, SEM, d) perlit, SEM*

Fig. 5.2. *Microstructure of the S500Q steel – a) ferrite + perlite, LM, b) bainite, LM, c) ferrite + perlite, SEM, d) perlite, SEM*



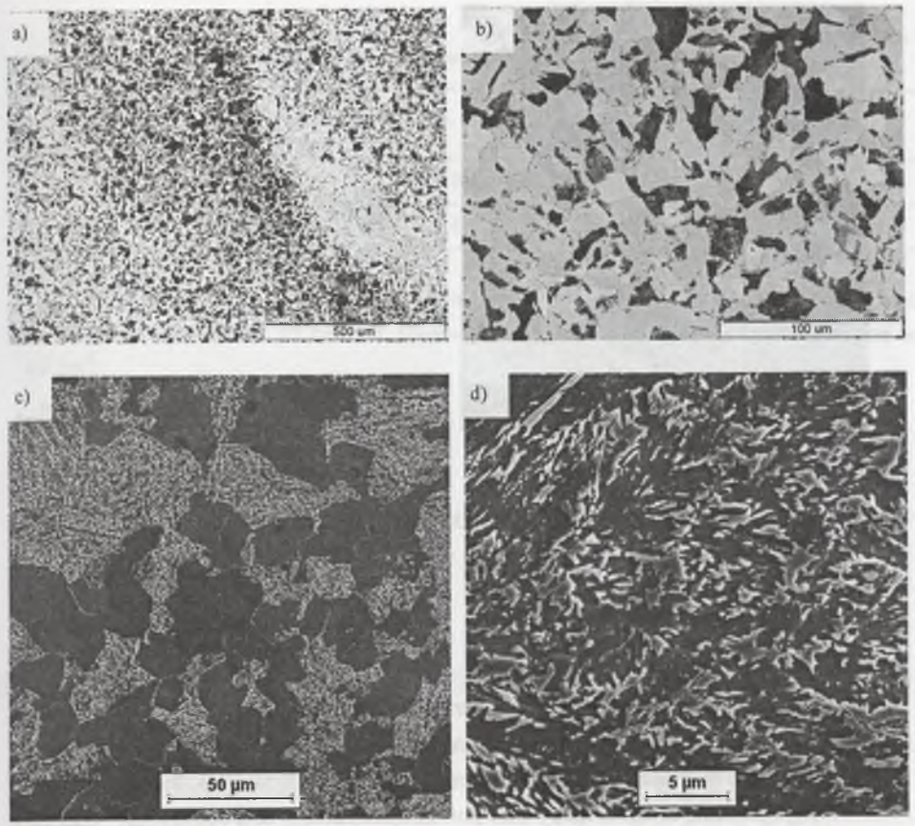
Rys. 5.3. *Mikrostruktura stali A516Gr.70 – a, b) ferryt + perlit, LM, c) ferryt + perlit, SEM, d) perlit, SEM*

Fig. 5.3. *Microstructure of the A516Gr.70 steel – a, b) ferrite + perlite, LM, c) ferrite + perlite, SEM, d) perlite, SEM*



Rys. 5.4. *Mikrostruktura stali S500Q – a, b) ferryt + perlit, LM, c) ferryt + perlit, SEM, d) bainit w stali S500Q, SEM*
Fig. 5.4. *Microstructure of the S500Q steel – a, b) ferrite + perlite, LM, c) ferrite + perlite, SEM, d) bainite in the S500Q steel, SEM*

Stal 10CrMo9-10 po obróbce cieplnej miała mikrostrukturę ferrytyczno-perlityczną (rys. 5.5), a mikrotwardość 185 HV.

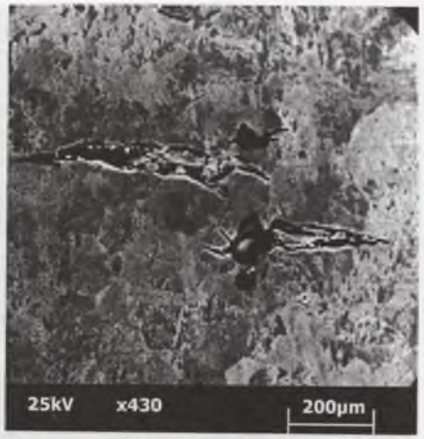


Rys. 5.5. *Mikrostruktura stali 10CrMo9-10 – a, b) ferryt + perlit, LM, c) ferryt + perlit, SEM, d) perlit w stali 10CrMo9-10, SEM*
Fig. 5.5. *Microstructure of the 10CrMo9-10 steel – a, b) ferrite + perlite, LM, c) ferrite + perlite, SEM, d) perlite in the 10CrMo9-10, SEM*

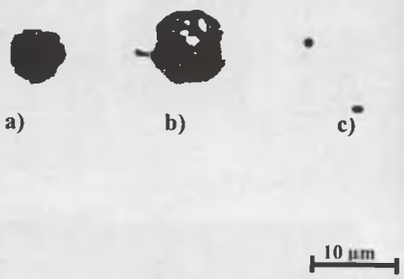
5.1.2. Ilościowa ocena wtrąceń niemetalicznych w stali

Stal A508Gr.3. Wtrącenia niemetaliczne w stali A508Gr.3 miały kształt globularny (rys. 5.6 i 5.7). Rzadko obserwowano wtrącenia MnS, a zaobserwowane nie były wydłużone.

Analizę stereologiczną wtrąceń niemetalicznych wykonano w dwóch płaszczyznach prostopadłych, tzn. w kierunku podłużnym i poprzecznym do kierunku walcowania. Na każdej płaszczyźnie poddano analizie ok. 600 pól - odpowiadało to powierzchni ~25µm^2. Wyniki przedstawiono w tablicy 5.1.



Rys. 5.6. *Wtrącenia niemetaliczne w stali 508Gr.3, SEM*
Fig. 5.6. *Non-metallic inclusion in the A508Gr.3 steel, SEM*



Rys. 5.7. *Wtrącenia niemetalicznych w stali A508Gr.3, LM – a) tlenek Al_2O_3, b) tlenko-siarczek (Al, Ca, Mn, O_2, S), c) siarczki MnS*
Fig. 5.7. *Non-metallic inclusions in the A508Gr.3 steel – a) Al_2O_3 oxide, b) (Al, Ca , Mn, O_2, S) oxy-sulphide, c) MnS sulphide*

Wyznaczone parametry stereologiczne wtrąceń niemetalicznych (tablica 5.1) pozwalają stwierdzić, że wtrącenia były rozmieszczane niejednorodnie (porównanie średnich wartości $\overline{A}_{A\,wtr}$ i $\overline{N}_{A\,wtr}$ z ich wartościami maksymalnymi) oraz że występują lokalne ich skupiska. Potwierdziły to badania mikrostruktury przy powiększeniu 200x - pole analizy jest ~6,25 razy większe niż przy powiększeniu 500x (SOJKA, 1994). Współczynnik wydłużenia $\bar{f}_{wtr}$ wtrąceń przyjmował wartości bliskie 1. Oznaczało to, że wtrącenia można było uważać za globularne. Wartości współczynnika wydłużenia $\bar{f}_{wtr}$ w przedziale od 0,6 do 1,4 miało 90% wtrąceń niemetalicznych. Wtrącenia, których wartości tego współczynnika były poza tym przedziałem, należały do najmniejszych. Stąd można przyjąć, że największe wtrącenia były prawie doskonale globularne.

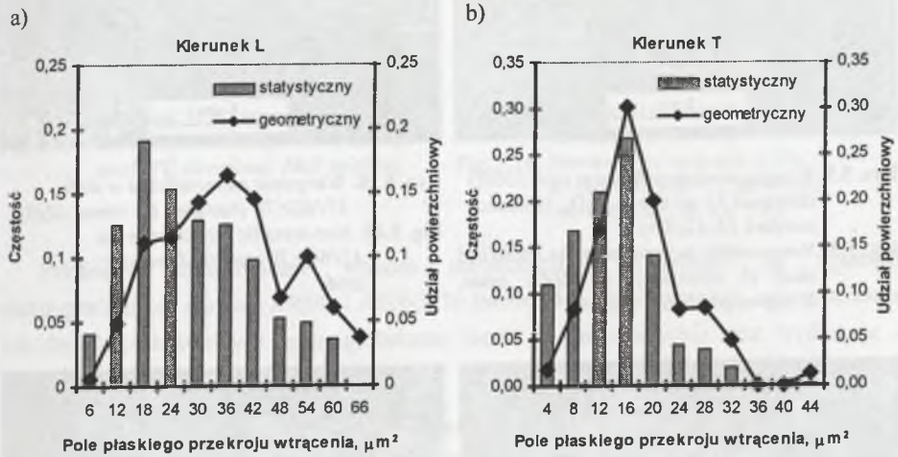
Nie stwierdzono różnicy pomiędzy rozmiarami wtrąceń niemetalicznych w kierunkach L i T; powierzchnia względna $\overline{A}_{A\,wtr}$ różniła się o 0,001%, natomiast współczynniki wydłużenia $\bar{f}_{wtr}$ o 0,05. Większe rozbieżności dotyczyły średniej powierzchni płaskiego przekroju wtrącenia $\overline{A}_{wtr}$ - w kierunku równoległym wynosiła 14,25 µm², natomiast w kierunku prostopadłym 25,51 µm².

Tablica 5.1

Parametry stereologiczne wtrąceń niemetalicznych w stali A508Gr.3 (zgład, x500)

Parametr stereologiczny / Kierunek	$\overline{A}_{A\,wtr}$, %	$\overline{N}_{A\,wtr} \cdot 10^{-5}$, µm^{-2}	$\overline{A}_{wtr}$, µm²	$\bar{f}_{wtr}$, -
L	0,017	0,42	25,51	1,07
T	0,018	0,73	14,51	1,02

Rozkład statystyczny powierzchni płaskiego przekroju wtrąceń niemetalicznych w stali A508Gr.3 przedstawiono na rys. 5.8. Około 90% wtrąceń miało powierzchnię mniejszą od 40 µm².



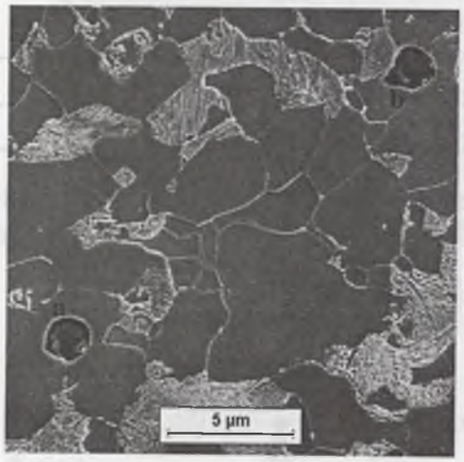
Rys. 5.8. *Rozkład statystyczny pola płaskiego przekroju wtrącenia niemetalicznego w stali A508Gr.3*
Fig. 5.8. *Statistical distribution of the area of the non-metallic inclusion cross-section in the A508Gr.3 steel*

Skład chemiczny wtrąceń niemetalicznych został określony metodą mikroanalizy rentgenowskiej. Większość wtrąceń stanowiły złożone tlenko-siarczki, których jądro było otoczone częściowo lub całkowicie przez siarczki. Środki tlenków zawierały przede wszystkim Al i Mg, ale również Ca, Si i Mn. W otoczce siarczkowej stwierdzono zmienną zawartość Mn i Ca. Rzadko obserwowano czyste siarczki manganu MnS, które tworzyły wtrącenia izolowane.

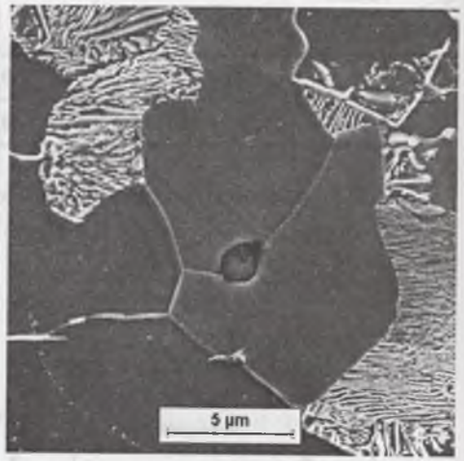
Stale S500Q i A516Gr.70. Wtrącenia niemetaliczne w stali S500Q i A516Gr.70 poddano analizie w 3 kierunkach: podłużnym – L i poprzecznym – T oraz TC – poprzeczno-wzdłużnym do kierunku walcowania.

Wtrącenia niemetaliczne stanowiły głównie tlenko-siarczki na osnowie Al, Ca, Mn, Si i Mg o kształcie zbliżonym do kulistego (rys. 5.9 i 5.10) oraz siarczki MnS o kształcie

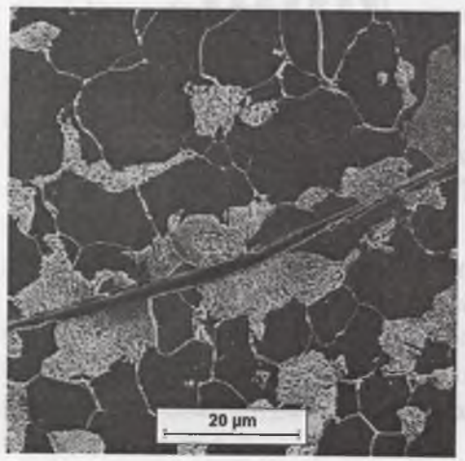
wydłużonym w kierunku L i T (rys. 5.11 i 5.12). Natomiast w kierunku TC wtrącenia miały kształt dysków (rys. 5.13 i 5.14).



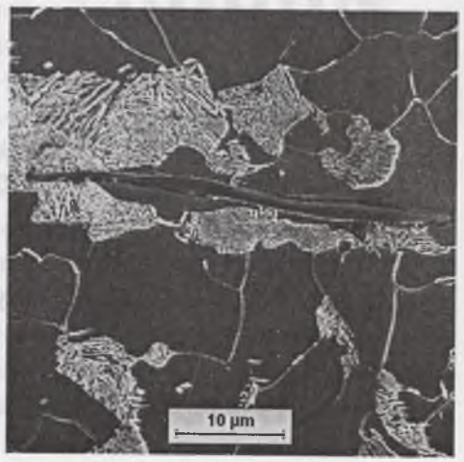
Rys. 5.9. *Wtrącenia niemetaliczne w stali S500Q (kierunek L): a) tlenek Al_2O_3, b) tlenko-siarczek (Al,Ca,Mn)*
Fig. 5.9. *Non-metallic inclusions in the A508Gr.3 steel (L direction): a) Al_2O_3 oxide, b) oxy-sulphide (Al, Ca, Mn)*



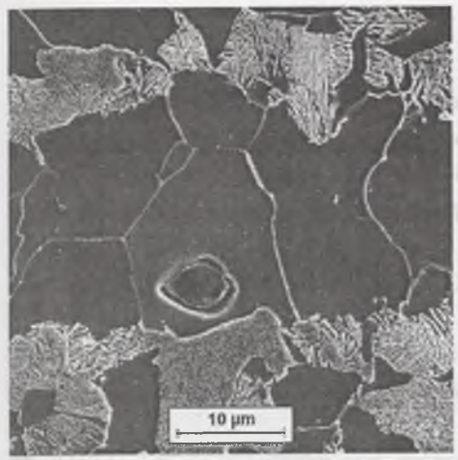
Rys. 5.10. *Wtrącenie niemetaliczne w stali A516Gr.70 (kierunek L): tlenek Al_2O_3*
Fig. 5.10. *Non-metallic inclusion in the A516Gr.70 steel (L direction): Al_2O_3 oxide*



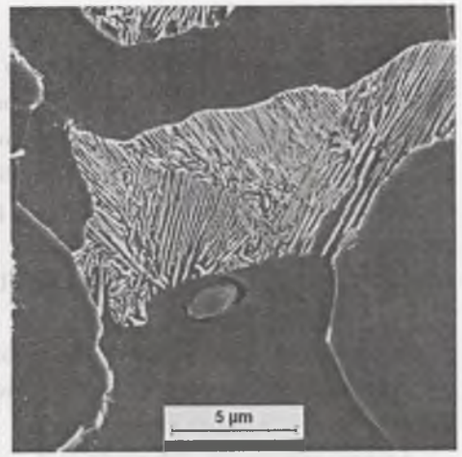
Rys. 5.11. *Wtrącenie niemetaliczne w stali S500Q (kierunek T): siarczek MnS*
Fig. 5.11. *Non-metallic inclusion in the S500Q steel (T direction): MnS sulphide*



Rys. 5.12. *Wtrącenie niemetaliczne w stali A516Gr.70 (kierunek T): siarczek MnS*
Fig. 5.12. *Non-metallic inclusion in the A516Gr.70 steel (T direction): MnS sulphide*



Rys. 5.13. *Wtrącenie niemetaliczne w stali S500Q (kierunek TC): siarczek MnS*
Fig. 5.13. *Non-metallic inclusion in the S500Q steel (TC direction): MnS sulphide*



Rys. 5.14. *Wtrącenie niemetaliczne w stali A516Gr.70 (kierunek TC): tlenko-siarczek (Al, Ca, Mn)*
Fig. 5.14. *Non-metallic inclusion in the A516Gr.70 steel (TC direction): oxy-sulphide (Al, Ca, Mn)*

Parametry stereologiczne wtrąceń niemetalicznych określone na zgładach metalograficznych dla stali S500Q i A516Gr.70 (tablice 5.2 i 5.3) pozwalają na rozróżnienie ich dwóch podstawowych grup: globularne (tlenki i tlenko-siarczki) oraz wydłużone - elipsoidalne (siarczki).

Tablica 5.2

Parametry stereologiczne wtrąceń niemetalicznych w stali S500Q (zgład, x500)

Parametr / Kierunek	$\overline{A}_{A\,wtr}$, %			$\overline{N}_{A\,wtr} \cdot 10^{-5}$, µm^{-2}			$\overline{A}_{wtr}$, µm^2			$\overline{f}_{wtr}$, -	
	tlenki	siarczki	razem	tlenki	siarczki	razem	tlenki	siarczki	razem	tlenki	siarczki
L	0,031	0,014	0,045	1,05	0,89	1,94	39,82	15,21	27,18	1,78	6,58
T	0,045	0,008	0,053	1,94	0,26	2,10	27,12	41,25	31,89	1,45	7,25
TC	0,044	0,006	0,050	1,99	0,15	2,14	25,35	36,34	28,22	1,26	1,65

Tablica 5.3

Parametry stereologiczne wtrąceń niemetalicznych w stali A516Gr.70 (zgład, x500)

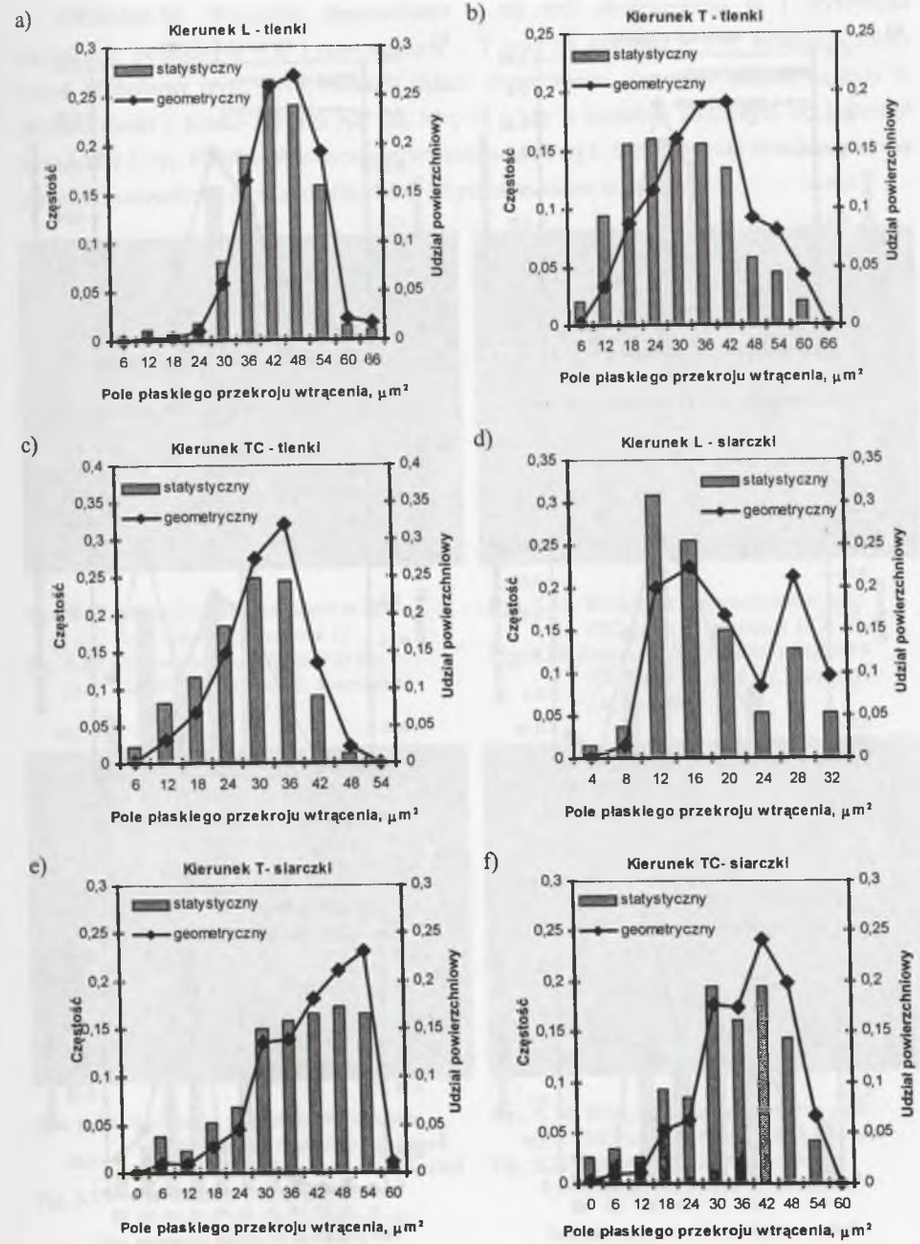
Parametr / Kierunek	$\overline{A}_{A\,wtr}$, %			$\overline{N}_{A\,wtr} \cdot 10^{-5}$, µm^{-2}			$\overline{A}_{wtr}$, µm^2			$\overline{f}_{wtr}$, -	
	tlenki	siarczki	razem	tlenki	siarczki	razem	tlenki	siarczki	razem	tlenki	siarczki
L	0,024	0,017	0,041	1,58	0,95	2,56	16,58	23,26	18,54	1,32	3,59
T	0,022	0,013	0,035	1,69	0,72	2,32	15,72	25,25	18,89	1,66	3,76
TC	0,035	0,032	0,067	1,23	0,53	1,73	28,98	83,23	42,59	1,45	1,72

Parametry stereologiczne ($\overline{A}_{wtr}$, $\overline{N}_{A\,wtr}$, $\overline{A}_{A\,wtr}$) w stali S500Q (tablica 5.2) tlenków i siarczków osiągały wartości bliskie zarówno dla kierunku T, jak TC. Parametrem o różnej wartości był współczynnik wydłużenia $\overline{f}_{wtr}$, charakteryzujący kształt wtrącenia. Siarczki były wydłużone w kierunku L i T. Różnice w wartości parametrów dla kierunku L w porównaniu do T i TC mogły wynikać z subiektywnego zaliczania wtrąceń globularnych tlenków i tlenko-siarczków do jednej lub do drugiej grupy. W przypadku gdy poddawano analizie parametry bez rozróżniania na tlenki i siarczki, to wszystkie otrzymane wartości parametrów stereologicznych były zbliżone dla kierunków L, T i TC, z wyjątkiem współczynnika kształtu $\overline{f}_{wtr}$.

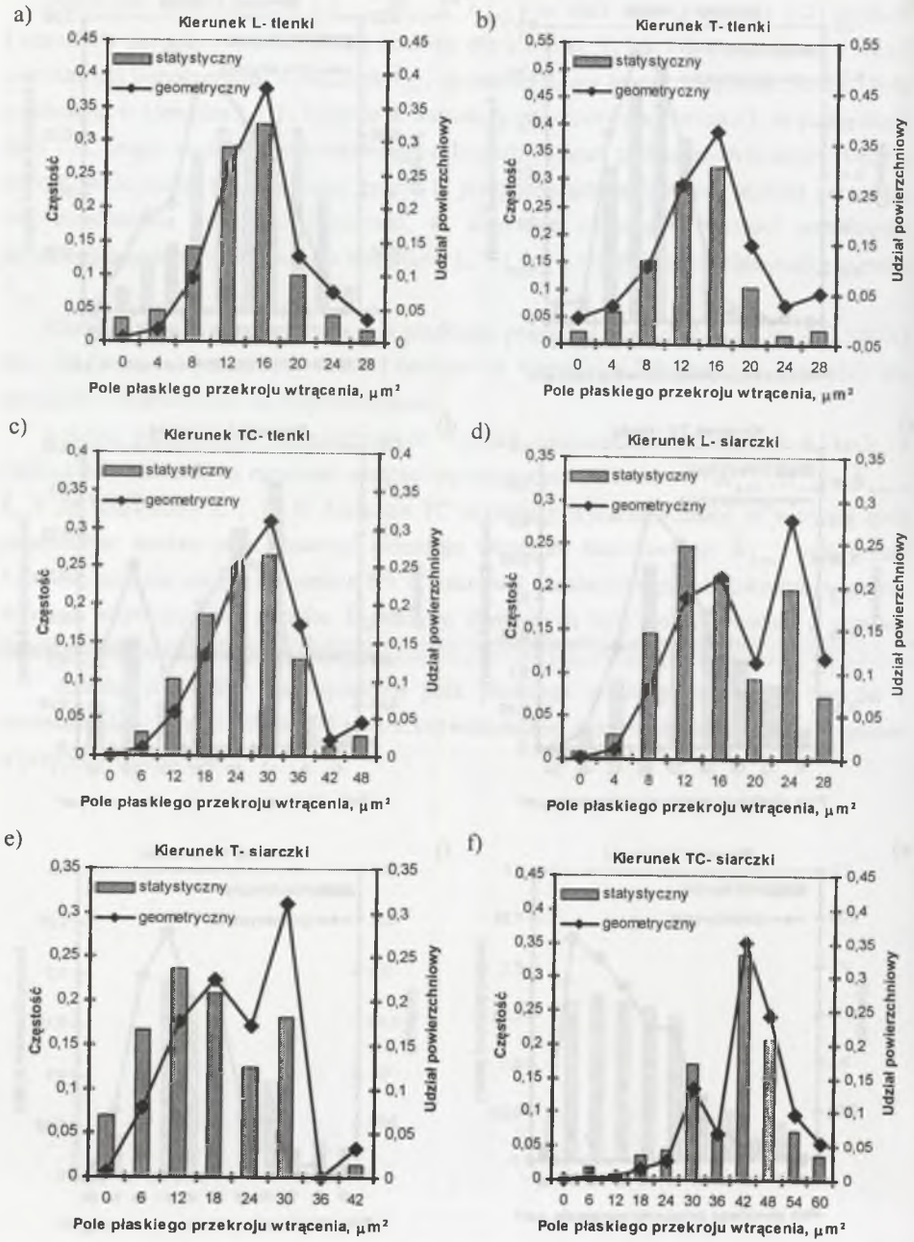
Rozkład statystyczny wartości pola płaskiego przekroju wtrącenia $\overline{A}_{A\,wtr}$ w stali S500Q (rys. 5.15) ujawnił jednorodny rozkład tlenków we wszystkich 3 kierunkach, natomiast dla siarczków obserwowano ich niejednorodność.

Analiza parametrów stereologicznych wtrąceń niemetalicznych w stali A516Gr.70 (tablica 5.5) wskazała na zgodność wartości wyznaczonych parametrów ($\overline{A}_{A\,wtr}$, $\overline{N}_{A\,wtr}$, $\overline{A}_{A\,wtr}$, $\overline{f}_{wtr}$) dla kierunków L i T. W kierunku TC wystąpiły wyraźne różnice w wartości tych parametrów: średnie pole płaskiego przekroju wtrącenia siarczkowego $\overline{A}_{A\,wtr}$ było ponad 3-krotnie większe niż dla kierunków L i T, natomiast dla tlenków prawie 2-krotnie większe. Wartości współczynnika kształtu $\overline{f}_{wtr}$ wtrąceń tlenkowych były porównywalne, a wtrąceń siarczkowych ponad 2-krotnie mniejsze.

Analiza rozkładów statystycznych pola płaskiego przekroju wtrącenia tlenków i siarczków $\overline{A}_{A\,wtr}$ w stali A516Gr.70 (rys. 5.16) wskazała na dużą niejednorodność, szczególnie w przypadku siarczków.



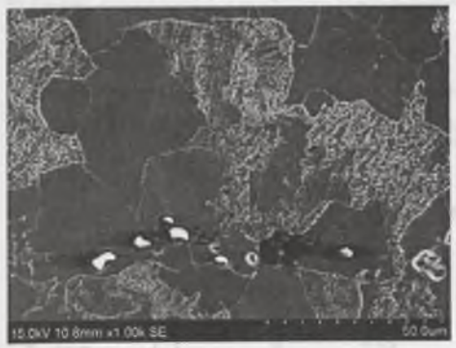
Rys. 5.15. *Rozkłady statystyczne pola płaskiego przekroju wtrącenia niemetalicznego w stali S500Q*
Fig. 5.15. *Statistical distribution of the area of the non-metallic inclusion cross- section in the S500Q steel*



Rys. 5.16. *Rozkłady statystyczne pola płaskiego przekroju wtrącenia niemetalicznego w stali A516Gr.70*

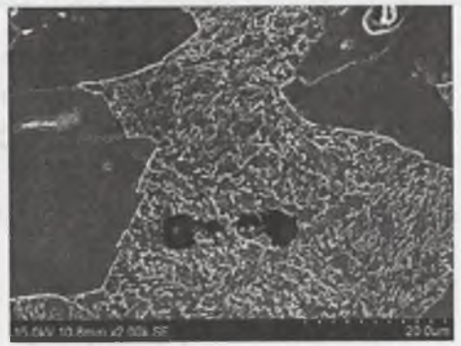
Fig. 5.16. *Statistical distribution of the area of the non-metallic inclusion cross- section in the A516Gr.70 steel*

10CrMo9-10. Wtrącenia niemetaliczne w tej stali obserwowano w 3 wybranych kierunkach: podłużnym – L i poprzecznym – T oraz na grubości – TC. Wtrącenia miały kształt globularny (rys. 5.17). Badania składu chemicznego pozwoliły ustalić, że były to głównie tlenki i tlenko-siarczki Al, Ca, Mn, Si i Mg o kształcie zbliżonym do kulistego (rys. 5.18 i 5.19). Rzadko obserwowano wtrącenia MnS (rys. 5.20). Wyniki ilościowej oceny wtrąceń niemetalicznych w stali 10CrMo9-10 przedstawiono w tablicy 5.4.



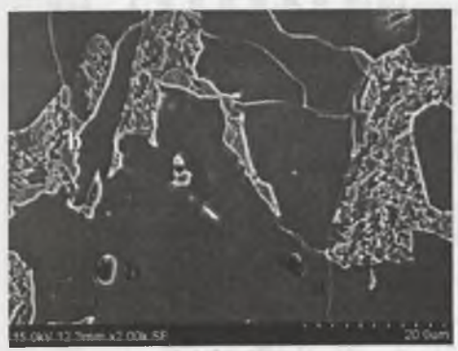
Rys. 5.17. *Wtrącenia niemetaliczne w stali 10CrMo9-10 (kierunek L)*

Fig. 5.17. *Non-metallic inclusions in the 10CrMo9-10 steel (L direction)*



Rys. 5.18. *Wtrącenia niemetaliczne w stali 10CrMo9-10 (kierunek TC): MnS.*

Fig. 5.18. *Non-metallic inclusions in the 10CrMo9-10 steel (TC direction): MnS sulphide*



Rys. 5.19. *Wtrącenia niemetaliczne w stali 10CrMo9-10 (kierunek L): a) tlenek Al_2O_3, b) tlenko-siarczek (Al, Ca, Mn)*

Fig. 5.19. *Non-metallic inclusions in the 10CrMo9-10 steel (L direction): a) Al_2O_3 oxide, b) oxy-sulphide (Al, Ca, Mn)*

Rys. 5.20. *Wtrącenia niemetaliczne w stali 10CrMo9-10 (kierunek T)*

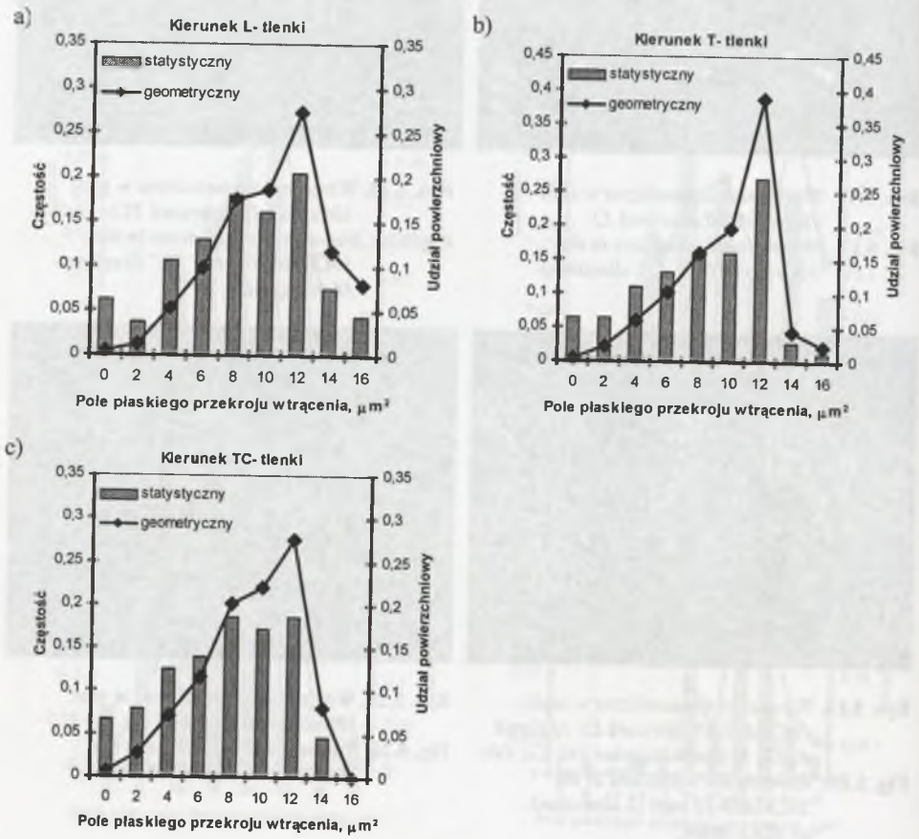
Fig. 5.20. *Non-metallic inclusions in the 10CrMo9-10 steel (T direction)*

Tablica 5.4

Parametry stereologiczne wtrąceń niemetalicznych w stali 10CrMo9-10 (zgład, x500)

Parametr / Kierunek	$\overline{A}_{A\,wtr}$, %	$\overline{N}_{A\,wtr} \cdot 10^{-5}$, μm^{-2}	$\overline{A}_{wtr}$, μm^2	$\overline{f}_{wtr}$, -
L	0,028	1,08	9,52	1,12
T	0,021	1,92	9,01	1,08
TC	0,029	2,01	8,51	1,14

Ilościowa ocena wtrąceń niemetalicznych w stali 10CrMo9-10 wykazała dużą zgodność wartości wszystkich parametrów stereologicznych ($\overline{A}_{A\,wtr}$, $\overline{N}_{A\,wtr}$, $\overline{A}_{A\,wtr}$, $\overline{f}_{wtr}$) we wszystkich trzech kierunkach L, T i TC. Rozkłady statystyczne pola płaskiego przekroju wtrącenia $\overline{A}_{A\,wtr}$ (rys. 5.21) wskazały na dużą ich jednorodność.



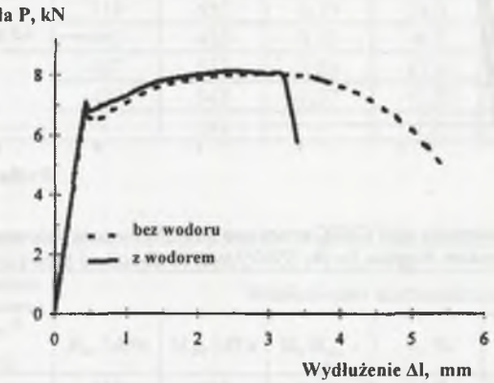
Rys. 5.21. *Rozkłady statystyczne powierzchni płaskiego przekroju wtrącenia niemetalicznego w stali 10CrMo9-10*

Fig. 5.21. *Statistical distribution of the area of the non-metallic inclusion cross-section in the 10CrMo9-10 steel*

5.2. Wpływ wodoru na właściwości mechaniczne i przełomy stali

5.2.1. Właściwości mechaniczne stali po nawodorowaniu

Stal A508Gr.3. W stali przed nawodorowaniem stężenie wodoru wynosiło 0,6 ppm, a po nawodorowaniu (i = 0,5 mA cm^{-2}) 7,2 ppm. Krzywe rozciągania w temperaturze 20°C próbek przed i po nawodorowaniu przedstawiono na rys. 5.22. Właściwości mechaniczne określone w próbie statycznego rozciągania próbek gładkich przed i po nawodorowaniu stali A508Gr.3 przedstawiono w tablicy 5.5.



Rys. 5.22. *Krzywe rozciągania stali A508Gr.3 przed i po nawodorowaniu, T = 20°C*

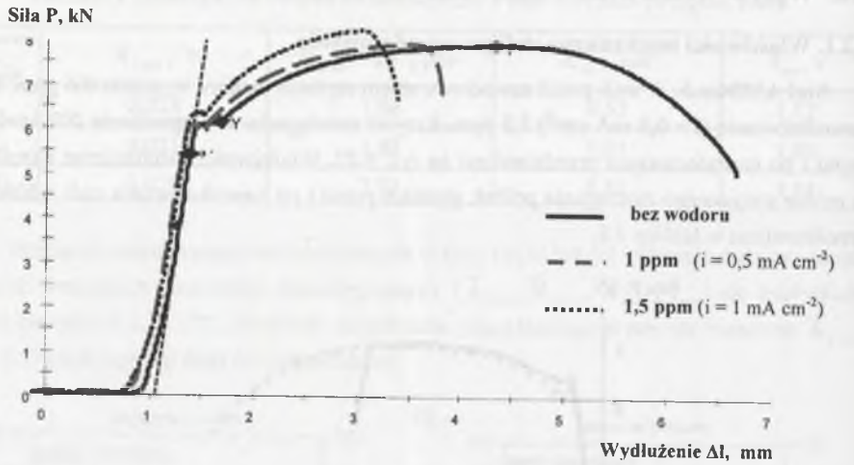
Fig. 5.22. *Load - elongation diagram for the A508Gr.3 steel at 20^0 C before and after hydrogenation*

Tablica 5.5

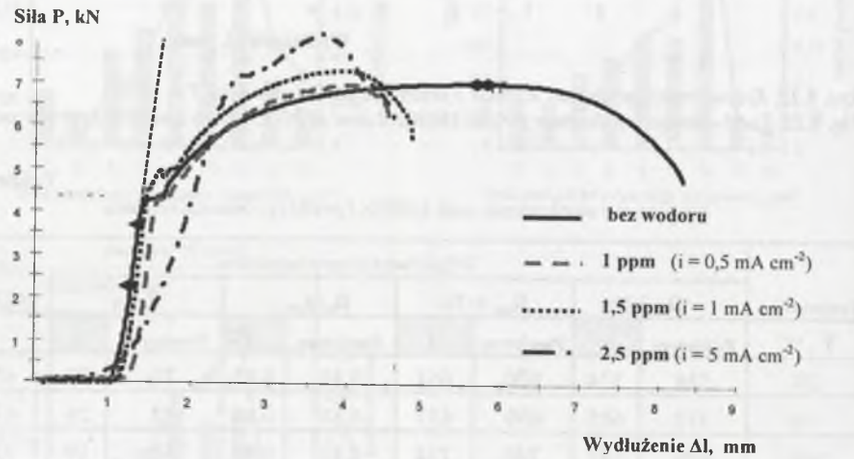
Właściwości mechaniczne stali A508Gr.3 przed i po nawodorowaniu

Temperatura	Właściwości mechaniczne								
	R_e, MPa		R_m, MPa		R_e/R_m, -		Z, %		HEI, %
T, °C	Powietrze	H	Powietrze	H	Powietrze	H	Powietrze	H	
20	554	574	670	661	0,81	0,85	71	37	47,9
-10	577	605	699	677	0,81	0,86	72	26	63,9
-60	626	682	740	714	0,81	0,89	68	19	72,1
-100	642	729	760	754	0,82	0,91	69	15	78,3
-196	1015	1006	1039	1029	0,94	0,93	**50**	**48**	4,0

Stale S500Q i A516Gr.70. Krzywe rozciągania próbki stali S500Q przed i po nawodorowaniu w temperaturze 20°C przedstawiono na rys. 5.23, natomiast stali A516Gr.70 na rys. 5.24. Wraz ze wzrostem stężenia wodoru (gęstości prądu) w stali zmniejszyło się znacznie wydłużenie próbki.



Rys. 5.23. *Krzywe rozciągania stali S500Q przed i po nawodorowaniu, (kierunek L)*
Fig. 5.23. *Load - elongation diagram for the S500Q steel (L direction) before and after hydrogenation*



Rys. 5.24. *Krzywe rozciągania stali A516Gr.70 przed i po nawodorowaniu (kierunek L)*
Fig. 5.24. *Load - elongation diagram for the A516Gr.70 steel (L direction) before and after hydrogenation*

Właściwości mechaniczne określone w próbie statycznego rozciągania próbek gładkich przed i po nawodorowaniu stali S500Q i A516Gr.70 przedstawiono w tablicach 5.6 i 5.7.

Tablica 5.6

Właściwości mechaniczne stali S500Q przed i po nawodorowaniu

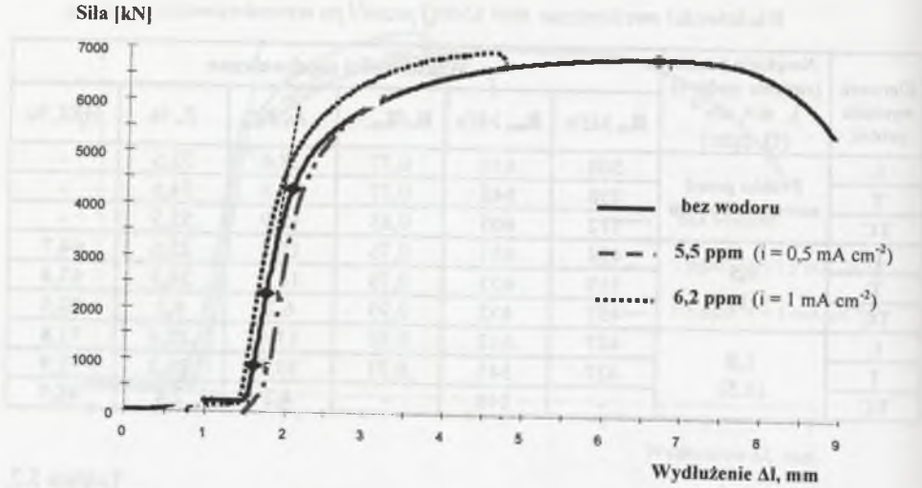
Kierunek wycięcia próbki	Natężenie prądu (stężenie wodoru) i, mA cm^{-2} (Q, ppm)	Właściwości mechaniczne					
		R_e, MPa	R_m, MPa	R_e/R_m, -	A, %	Z, %	HEI, %
L	Próbka przed nawodorowaniem	500	651	0,77	28,4	72,5	-
T		498	648	0,77	25,3	74,6	-
TC		512	605	0,85	19,9	55,9	-
L	0,5 (1)	494	651	0,76	15,2	25,6	**64,7**
T		519	655	0,79	18,3	24,3	**67,4**
TC		452	455	0,99	6,2	4,2	**92,5**
L	1,0 (1,5)	487	612	0,80	13,4	20,4	**71,8**
T		427	543	0,77	10,7	20,2	**72,9**
TC		-	248	-	4,2	2,4	**95,7**

Tablica 5.7

Właściwości mechaniczne stali A516Gr.70 przed i po nawodorowaniu

Kierunek wycięcia próbki	Natężenie prądu (stężenie wodoru) i, mA cm^{-2} (Q, ppm)	Właściwości mechaniczne					
		R_e, MPa	R_m, MPa	R_e/R_m, -	A, %	Z, %	HEI, %
L	Próbka przed nawodorowaniem	335	546	0,61	31,2	72,5	-
T		312	531	0,59	21,5	74,2	-
TC		325	536	0,61	29,6	67,5	-
L	0,5 (1)	350	552	0,63	25,2	53,1	**26,8**
T		315	500	0,63	16,3	52,0	**29,9**
TC		349	543	0,64	16,2	27,1	**60,0**
L	1,0 (1,5)	352	474	0,74	22,1	40,0	**44,8**
T		342	534	0,64	16,5	45,1	**39,2**
TC		350	545	0,69	14,0	22,4	**66,8**
L	5,0 (2,5)	342	486	0,70	5,9	17,1	**76,4**
T		338	430	0,79	5,4	23,2	**68,7**
TC		290	295	0,98	2,0	9,2	**86,4**

Stal 10CrMo9-10. Badania właściwości mechanicznych zostały przeprowadzone w kierunku wzdłużnym L. Krzywe rozciągania próbek stali 10CrMo9-10 przed i po nawodorowaniu przy różnych wartościach gęstości prądu przedstawiono na rys. 5.25. Wyniki badań właściwości mechanicznych stali 10CrMo9-10 przed i po nawodorowaniu przedstawiono w tablicy 5.8.



Rys. 5.25. *Krzywe rozciągania stali 10CrMo9-10 przed i po nawodorowaniu (kierunek L)*
Fig. 5.25. *Load - elongation diagram for the 10CrMo9-10 steel (L direction) before and after hydrogenation*

Tablica 5.8

Właściwości mechaniczne stali 10CrMo9-10 przed i po nawodorowaniu

Natężenie prądu (stężenie wodoru) i, mA cm^{-2} (Q, ppm)	Właściwości mechaniczne					
	R_e, MPa	R_m, MPa	R_e/R_m, -	A, %	Z, %	HEI, %
Próbka przed nawodorowaniem	383	555	0,69	18,6	58,9	-
0,5 (5,5)	502	551	0,91	13,9	9,8	**83,4**
5,0 (6,2)	409	536	0,76	6,1	8,8	**85,1**
10 (7,6)	398	531	0,75	7,9	5,4	**90,8**

Badania właściwości mechanicznych stali po nawodorowaniu poddano analizie, biorąc pod uwagę:

- temperaturę badań (A508Gr.3),
- stężenie wodoru (A516Gr.70, S500Q i 10CrMo9-10),
- sposób wycięcia próbek do badań: podłużny – L i poprzeczny – T oraz TC – poprzeczno-wzdłużny (na grubości blachy) do kierunku walcowania (rys. 4.2).

Analiza krzywych rozciągania (5.22-5.25) wyraźnie wskazuje, że po nawodorowaniu stali zmniejszyło się wydłużenie do zerwania próbki.

Analiza wyników badań właściwości mechanicznych stali A508Gr.3 (tablica 5.1) w zależności od temperatury pozwoliła na stwierdzenie, że granica plastyczności R_e i wytrzymałość na rozciąganie R_m zwiększyły się przy obniżaniu temperatury badań zarówno dla próbek przed, jak i po nawodorowaniu. Ponadto, R_e i R_m nie wykazały dużej różnicy pomiędzy próbkami bez wodoru i z wodorem. Zauważalne różnice występują, jeśli porówna się wartości stosunku R_e/R_m. Stosunek R_e/R_m w stali A508Gr.3 przed nawodorowaniem wynosił 0,81 i nie zmieniał się w temperaturze od 20 do -100°C. Natomiast po nawodorowaniu zwiększył się od 0,85 do 0,91. Można więc wnioskować, że wodór umocnił stal A508Gr.3 w temperaturze od 20 do -100°C, szczególnie w niskiej temperaturze. Jednocześnie stwierdzono (HANNINEN i in., 1993), że w temperaturze 20°C w stali A508Gr.3 zachodzi lokalne uplastycznienie przez wodór (HELP). Te dwa różne wnioski nie są w sprzeczności, jeśli się uwzględni analizę oddziaływania wodoru w stali Birnbauma i Sofronisa (BIRNBAUM & SOFRONIS, 1994): podwyższona zawartość wodoru w stali może powodować uplastycznienie w skali mikrostruktury i jednocześnie efekt ten może być maskowany, np. przez zablokowanie poślizgu i w skali makroskopowej ujawni się umocnienie.

Wartości stosunku R_e/R_m stali przed i po nawodorowaniu były bliskie (0,93 i 0,94) w temperaturze -196°C – wpływ wodoru na R_e i R_m jest do pominięcia w tej temperaturze. Wpływ wodoru był natomiast wyraźnie zauważalny dla przewężenia Z. W stali A508Gr.3 bez wodoru wartości przewężenia Z nie zmieniały się znacznie i wynosiły od 50 do 70%. W stali po nawodorowaniu przewężenie Z zmniejszyło się około 3-krotnie (od 40% do 15%), podczas gdy temperatura obniżyła się od 20°C do -100°C. Dla temperatury -196°C wartość przewężenia Z po nawodorowaniu (48%) była bliska wartości przewężenia Z dla próbek przed nawodorowaniem (50%). Wyjaśnić można to efektem tzw. „zamrożenia wodoru" – ograniczenia możliwości dyfuzji i przemieszczania się wodoru podczas rozciągania próbki. W temperaturze -196°C wpływ wodoru na właściwości mechaniczne stali A508Gr.3 był praktycznie do pominięcia. Wskazują na to również zmiany indeksu kruchości wodorowej HEI. Wartość indeksu kruchości HEI była 4% dla próbek zrywanych w temperaturze -196°C, podczas gdy w zakresie temperatury od 20°C do -100°C zwiększała się od 48% do 78%.

Wpływ stężenia wodoru na właściwości mechaniczne analizowano w stali A516Gr.70, S500Q i 10CrMo9-10. Ponadto, jednocześnie uwzględniano sposób wycięcia próbek do badań. Analiza wyników badań właściwości mechanicznych stali S500Q i A516Gr.70 (tablice 5.6 i 5.7) pozwala na stwierdzenie, że granica plastyczności R_e i wytrzymałość na rozciąganie R_m uległy nieznacznym zmianom po nawodorowaniu dla kierunków L i T. Znaczne różnice ich wartości stwierdzono dla kierunku TC. Stosunek R_e/R_m wyraźnie wskazuje na umocnienie stali po nawodorowaniu. Umocnienie w stali S500Q było tym większe, im większe było

stężenie wodoru w stali. Stosunek R_e/R_m zwiększał się od wartości 0,77 (L,T) – 0,85 (TC) przed nawodorowaniem do wartości 0,80 i 0,79 (L,T) - 0,99 (TC) po nawodorowaniu. Natomiast wartości R_e/R_m w stali A516Gr.70 zwiększyły się od 0,61 niezależnie od kierunku przed nawodorowaniem do 0,79 (L,T) i 0,98 (TC) po nawodorowaniu.

Wydłużenie A i przewężenie Z stali S500Q i A516Gr.70 po nawodorowaniu zmniejszyły się znacznie dla wszystkich kierunków. Przewężenie Z stali S500Q i A516Gr.70 przed nawodorowaniem dla kierunku L oraz T wynosiło około 70%, natomiast dla kierunku TC - 55% (S500Q) i 70% (A516Gr.70). Po nawodorowaniu, dla kierunku L i T, wartości Z w stali S500Q zmniejszyły się około 3-krotnie (25% dla 1,5 ppm i 20% dla 2,5 ppm wodoru), podczas gdy dla kierunku TC zmniejszyły się ponad 10-krotnie (4% dla 1,5 ppm i 2% dla 2,5 ppm wodoru). Natomiast przewężenie Z stali A516Gr.70 po nawodorowaniu zmniejszyło się ponad 3-krotnie (20%, 5 ppm) dla kierunku L i T oraz 7-krotnie (10%, 5 ppm) dla kierunku TC.

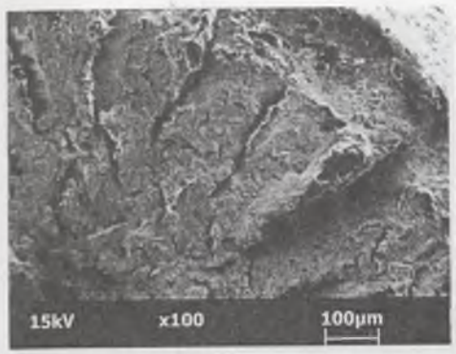
Indeks kruchości wodorowej HEI zwiększał się wraz ze wzrostem wodoru w stali niezależnie od orientacji wycięcia próbki do kierunku walcowania blachy. Dla stali S500Q, HEI wynosił ok. 65% -70% dla kierunków L i T oraz powyżej 92% dla kierunku TC. Natomiast HEI stali A516Gr.70 zwiększył się od około 30% do 75% wraz ze zwiększaniem się zawartości wodoru od 1,5 dla 5 ppm wodoru w kierunkach L i T oraz od ok. 60 (1,5 ppm) do 86% (5 ppm) dla kierunku TC.

Analiza właściwości mechanicznych stali 10CrMo9-10 po nawodorowaniu wykazała, że wytrzymałość na rozciąganie R_m ulegała nieznacznemu zmniejszeniu wraz ze zwiększaniem się zawartości wodoru w stali, zmniejszyła się od 555 MPa bez wodoru do 531 MPa przy zawartości wodoru 7,6 ppm. Natomiast granica plastyczności $R_{0,2}$ zwiększyła się od 385 MPa bez wodoru do 502 MPa przy zawartości wodoru 5,5 ppm.

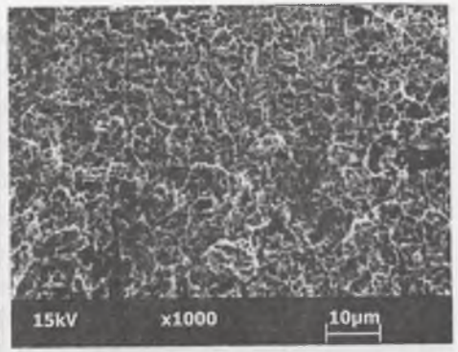
Wydłużenie A stali 10CrMo9-10 zmniejszyło się około 3-krotnie (od 18,6 przed do 6,1% po nawodorowaniu) przy zawartości wodoru 6,2 ppm. Natomiast przewężenie Z zmniejszyło się około 10-krotnie (od 58,9 przed do 5,4 %% po nawodorowaniu) przy zawartości wodoru 7,6 ppm. Indeks kruchości wodorowej HEI osiągnął wartość największą 90,8% przy zawartości wodoru 7,6 ppm.

5.2.2. Analiza fraktograficzna przełomu stali po nawodorowaniu

A508Gr.3. Przełom stali A508Gr.3 bez wodoru miał charakter ciągliwy w zakresie temperatury od -100 do 20°C (rys. 5.26-27). Zauważono, że wraz z obniżaniem temperatury zwiększała się liczba pęknięć wtórnych. W temperaturze -100°C przełom był ciągliwy z pęknięciami wtórnymi (rys. 5.27).

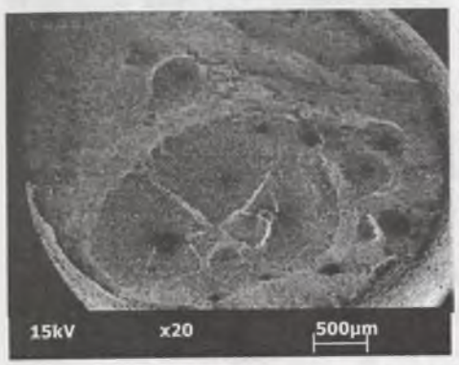


Rys. 5.26. *Powierzchnia przełomu stali A508Gr.3 z pęknięciami wtórnymi,* T = -100°C
Fig. 5.26. *The A508Gr.3 steel fracture surface with secondary cracks,* T= -100°C

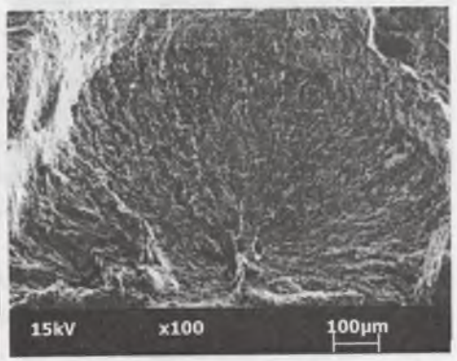


Rys. 5.27. *Przełom ciągliwy stali A508Gr.3,* T = -100°C; *szczegół z rys. 5.26*
Fig. 5.27. *The A508Gr.3 steel ductile fracture surface,* T= -100°C, *detail fig.5.26*

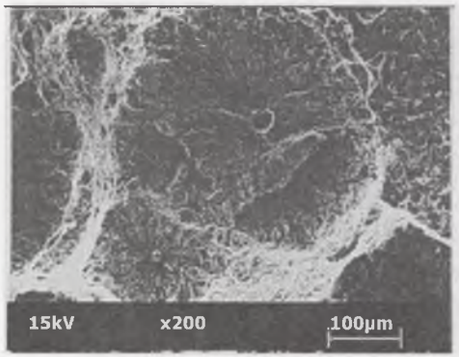
Na powierzchniach przełomów próbek stali A508Gr.3 po nawodorowaniu i rozciąganiu obserwowano owalne obszary pękania transkrystalicznego quasi-łupliwego określane jako „rybie oczy" (rys. 5.28–29). W środku „rybiego oka" występowało zazwyczaj jedno wtrącenie niemetaliczne, czasami kilka wtrąceń. „Rybie oczy" były otoczone tzw. „mostkami" przełomu ciągliwego (rys. 5.30 i 5.31).



Rys. 5.28. *Powierzchnia przełomu próbki stali A508Gr.3 z „rybimi oczami",* T = 20°C
Fig. 5.28. *The A508Gr.3 steel sample fracture surface with "fish eyes",* T = 20°C

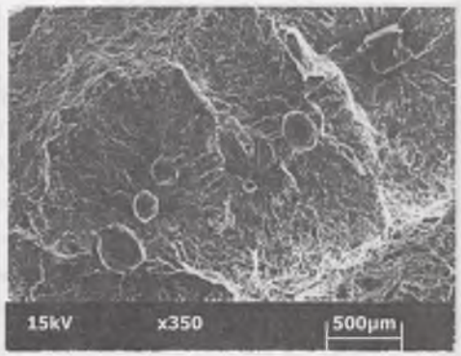


Rys. 5.29. *„Rybie oko" na powierzchni przełomu ciągliwego, A508Gr.3,* T = 20°C
Fig. 5.29. *The "fish eye" at the A508Gr.3 steel ductile fracture surface,* T = 20°C



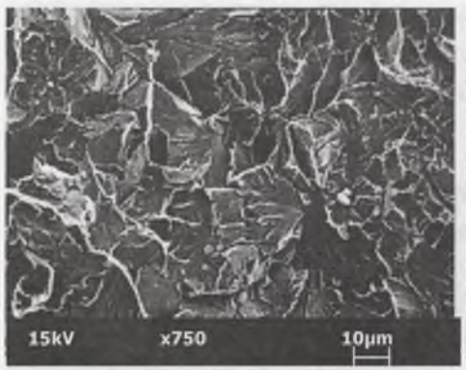
Rys. 5.30. *„Rybie oczy" otoczone „mostkami" przełomu ciągliwego, A508Gr.3,* T = -10°C

Fig. 5.30. *"Fish eyes" surrounded by the ductile fracture "bridges", the A508Gr.3 steel,* T = -10°C



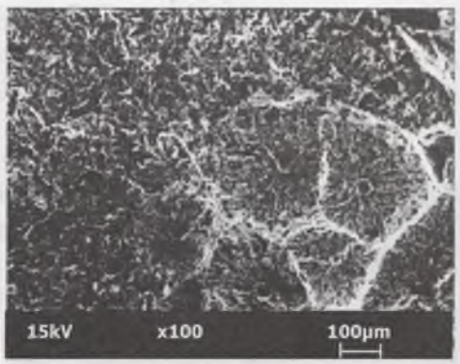
Rys. 5.31. *Wtrącenia niemetaliczne w środku „rybich oczu", A508Gr.3,* T = -60°C

Fig. 5.31. *Non-metallic inclusions in the centre of "fish eyes", the A508Gr.3 steel,* T = -60°C



Rys. 5.32. *Wtrącenia niemetaliczne w środku „rybich oczu", A508Gr.3,* T = -60°C

Fig. 5.32. *Non-metallic inclusions in the centre of "fish eyes", the A508Gr.3 steel,* T = -60°C



Rys. 5.33. *„Rybie oczy" na powierzchni przełomu kruchego, A508Gr.3,* T = -100°C

Fig. 5.33. *"Fish eyes" at a surface of the brittle fracture, the A508Gr.3 steel,* T = -100°C

Analiza powierzchni przełomów stali A508Gr.3 po nawodorowaniu otrzymanych w zależności od temperatury badania (20°C, -10°C, -60°C, -100°C i -196°C) wykazała, że przełom stali zmieniał się w funkcji temperatury badań. Przełom ciągliwy z „rybimi oczami" stwierdzono po rozciąganiu próbek w temperaturze pokojowej (rys. 5.28-29) oraz w temperaturze -10°C (rys. 5.30). Natomiast na przełomie tej stali po rozciąganiu w temperaturze -60°C zaobserwowano obok przełomu ciągliwego wokół „rybich oczu" także przełom łupliwy (rys. 5.31). Wzrost liczby „rybich oczu" o mniejszych rozmiarach stwierdzono na próbkach po rozciąganiu w temperaturze -100°C (rys. 5.32-33). Pozostały

przełom był w 100% łupliwy. W temperaturze badań -196°C przełom był taki sam jak bez wodoru, tzn. transkrystalicznie kruchy i nie stwierdzono obecności „rybich oczu".

Zaobserwowano także, że liczba oraz wielkość „rybich oczu" zmieniała się znacznie z temperaturą badań stali. Ich liczba zwiększała się z obniżeniem temperatury, ale charakteryzowały się coraz mniejszymi rozmiarami (SOZAŃSKA, 1994 i 1997).

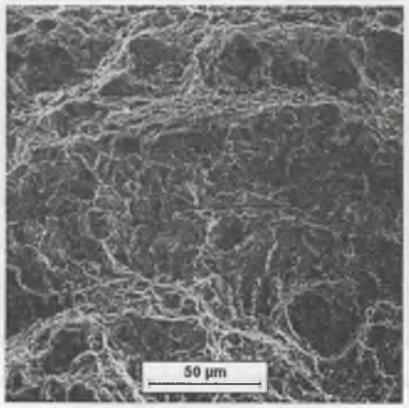
Stwierdzono metodą mikroanalizy rentgenowskiej, że wtrącenia znajdujące się w środku „rybich oczu" to w przeważającej większości tlenki lub rzadko złożone tlenko-siarczki – siarczek otaczał częściowo lub całkowicie tlenkowe jądro. Jądra tlenków zawierały przede wszystkim Al i Mg, ale również Ca, Si i Mn. Otoczka siarczkowa miała zmienną zawartość Mn i Ca. Nie obserwowano czystych siarczków. Wtrącenia niemetaliczne znajdujące się w środku „rybich oczu" nie uległy pęknięciu, należały w całości do jednej z powierzchni przełomu.

S500Q. Analiza fraktograficzna powierzchni przełomów w stali S500Q wykazała po nawodorowaniu obecność „rybich oczu". Zmiany morfologii powierzchni przełomów po nawodorowaniu stali S500Q prowadzą do stwierdzenia, że wzrost zawartości wodoru znajduje odzwierciedlenie w liczbie i rozmiarach „rybich oczu".

W stali S500Q przy zawartości wodoru ok. 1 ppm w kierunkach L i T stwierdzono obecność dużej liczby „rybich oczu" (rys. 5.34-37). Pozostała część przełomu była ciągliwa. Indeks kruchości wodorowej HEI stali wynosił ok. 65%. Jednocześnie obserwowano wiele równoległych długich pęknięć (rys. 5.37). W kierunku TC dla 1 ppm wodoru, gdzie indeks HEI wynosił 92,5 %, stwierdzono, że „rybie oczy" zajmują prawie całkowitą powierzchnię przełomu (rys. 5.38).

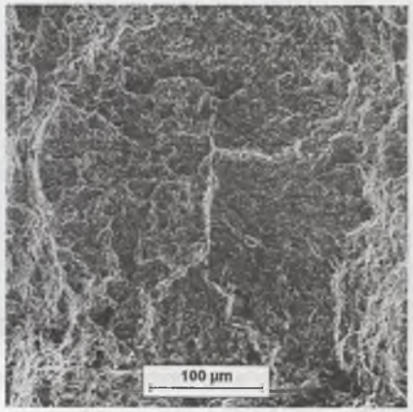
Zwiększenie zawartości wodoru w stali S500Q do 1,5 ppm dla kierunku L i T spowodowało zwiększenie rozmiarów „rybich oczu" oraz liczby pęknięć. Potwierdza to zwiększenie wartości indeksa HEI do ok. 72%. W kierunku TC indeks HEI osiągnął wartość 95,7% i wówczas prawie cały przełom był zajęty przez „rybie oczy". Część z nich osiągnęła rozmiary ponad 1 mm (rys.5.38).

Metodą mikroanalizy rentgenowskiej ustalono, że w kierunkach L i T zdecydowana większość „rybich oczu" powstała wokół globularanych wtrąceń tlenkowych lub tlenko-siarczkowych, zawierających Al, Mg, Ca, Si i Mn. Tylko w nielicznych przypadkach „rybie oczy tworzyły się wokół wtrąceń siarczków,. Najczęściej był to MnS. Reszta przełomu była ciągliwa, z wyjątkiem nielicznych obszarów przełomu łupliwego. Natomiast w kierunku TC większość „rybich oczu" powstała wokół wtrąceń siarczkowych (rys. 5.38-39). Pozostała niewielka powierzchnia przełomu była ciągliwa.



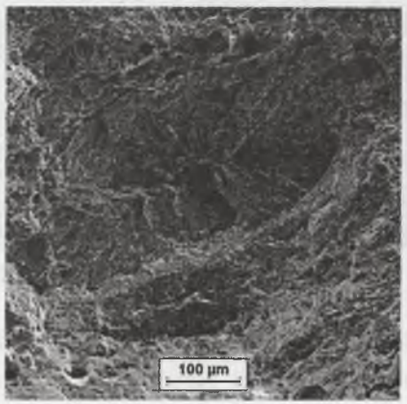
Rys. 5.34. *„Rybie oko" z wtrąceniem siarczkowym na powierzchni przełomu stali S500Q, kierunek L - 1,5 ppm wodoru*

Fig. 5.34. *"Fish eye" with sulphide inclusion at a surface of the S500Q steel fracture (L direction, hydrogen content 1.5 ppm)*



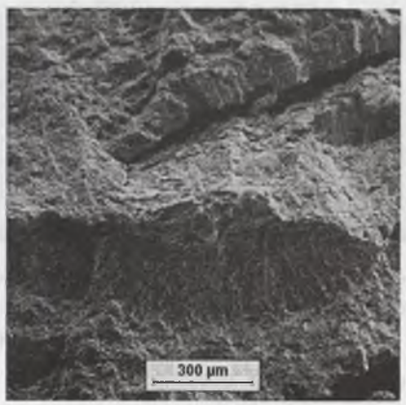
Rys. 5.35. *Koalescencja „rybich oczu" na powierzchni przełomu stali S500Q, kierunek L –2,5 ppm wodoru*

Fig. 5.35. *Coalescence of "fish eyes" at a surface of the S500Q steel fracture (L direction, hydrogen content 2.5 ppm)*



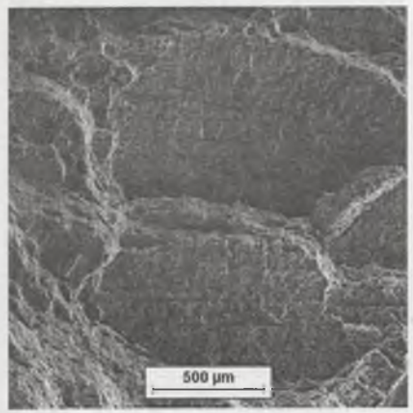
Rys. 5.36. *„Rybie oczy" na powierzchni przełomu stali S500Q, kierunek T - 1 ppm wodoru*

Fig. 5.36. *"Fish eyes" at a surface of the S500Q steel fracture (T direction, hydrogen content 1 ppm)*



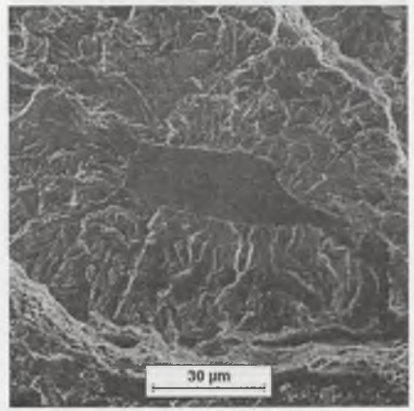
Rys. 5.37. *„Rybie oczy" oraz pęknięcia na powierzchni przełomu stali S500Q, kierunek T - 2,5 ppm wodoru*

Fig. 5.37. *"Fish eyes" and cracks at a surface of the S500Q steel fracture (T direction, hydrogen content 2.5 ppm)*



Rys. 5.38. *„Rybie oczy" połączone „mostkami" przełomu ciągliwego na powierzchni przełomu stali S500Q, kierunek T C –1,5 ppm wodoru*

Fig. 5.38. *"Fish eyes" connected by a ductile fracture "bridges" at a surface of the S500Q steel fracture (TC direction, hydrogen content 1.5 ppm)*



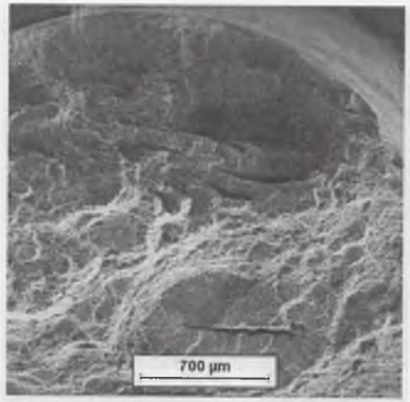
Rys. 5.39. *„Rybie oko" z siarczkiem MnS w środku na powierzchni przełomu stali S500Q, kierunek T C –1,5 ppm wodoru*

Fig. 5.39. *"Fish eyes" with MnS sulphide in the centre at a surface of the S500Q steel fracture (TC direction, hydrogen content 1.5 ppm)*

A516Gr.70. Analiza fraktograficzna powierzchni przełomów w stali A516Gr.70 wykazała po nawodorowaniu obecność „rybich oczu". W stali A516Gr.70 w kierunkach L i T przy zawartości wodoru ok. 1 ppm stwierdzono występowanie małych „rybich oczu" tylko na części przełomu. Pozostały przełom był ciągliwy. W kierunku TC ponad połowa przełomu pokryta była „rybimi oczami" połączonymi ze sobą „mostkami" przełomu ciągliwego. Zwiększenie powierzchni na przełomie zajętej przez „rybie oczy" w kierunku TC odpowiada ponad 2-krotnemu wzrostowi indeksu kruchości wodorowej HEI w porównaniu do kierunkow L i T przy tej samej zawartości wodoru.

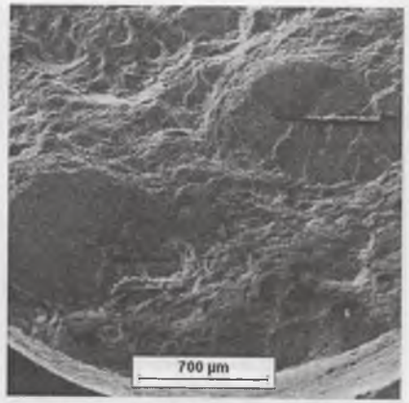
Zwiększenie zawartości wodoru do 1,5 ppm w stali A516Gr.70 na próbkach w kierunkach L i T powodowało powstawanie „rybich oczu" o dużych rozmiarach (rys. 5.40-43). Pozostały przełom był ciągliwy. Indeks kruchości HEI wodorowej zwiększył się do 40%. W kierunku TC, gdzie indeks kruchości EI wynosił 69,2% ponad połowę przełomu zajmowały 2 wielkie „rybie oczy" (rys. 5.44), reszta przełomu była ciągliwa z mniejszymi „rybimi oczami".

Zwiększenie zawartości wodoru w stali A516Gr.70 do 2,5 ppm w kierunkach L i T spowodowało zwiększenie rozmiarów „rybich oczu" oraz utworzenie z dużej liczby mniejszych „rybich oczu" kaskady. „Rybie oczy" rozdzielały „mostki" przełomu ciągliwego. Odpowiadało to wartościom HEI dla kierunku L –76,4%, a T – 68,7%. W kierunku TC, gdzie indeks kruchości wodorowej osiągnął wartość 86,4%, prawie cała powierzchnia przełomu była krucha i tworzyły ją prawie w całości „rybie oczy" (rys. 5.45).



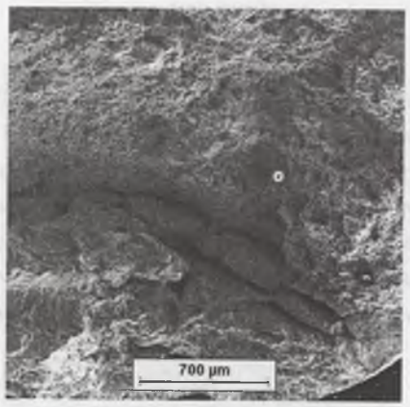
Rys. 5.40. *Powierzchnia przełomu z „rybimi oczami" i pęknięciami, A516Gr.70, L – 1,5 ppm wodoru*

Fig. 5.40. *The A516Gr.70 steel fracture surface with "fish eyes" and cracks (L direction, hydrogen content 1.5 ppm)*



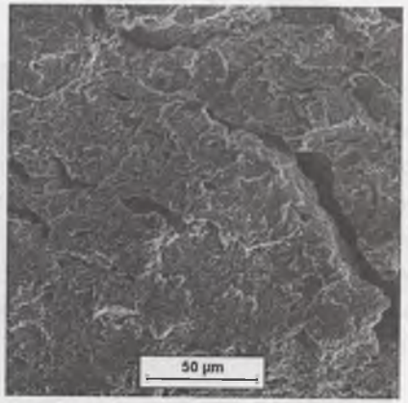
Rys. 5.41. *„Rybie oczy" z pęknięciem w środku, A516Gr.70, kierunek L – 1,5 ppm wodoru*

Fig. 5.41. *"Fish eyes" with a crack in the centre (the A516Gr.70 steel, L direction, hydrogen content 1.5 ppm)*



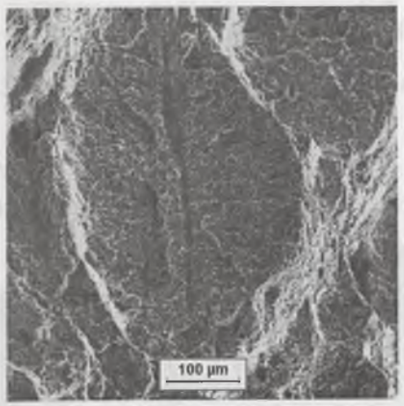
Rys. 5.42. *Powierzchnia przełomu z „rybimi oczami" i pęknięciami, A516Gr.70, kierunek T – 1 ppm wodoru*

Fig. 5.42. *The A516Gr.70 steel fracture surface with "fish eyes" and cracks (T direction, hydrogen content 1 ppm)*



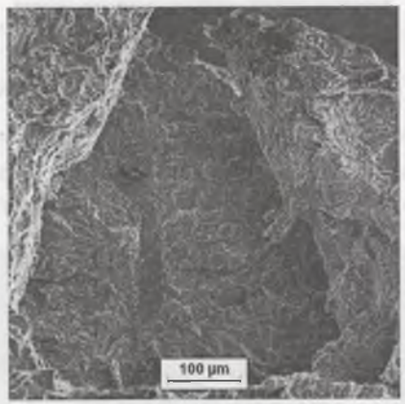
Rys. 5.43. *Siatka pęknięć na powierzchni przełomu, A516Gr.70, kierunek T –1,5 ppm wodoru*

Fig. 5.43. *The crack mesh at a surface of the A516Gr.70 steel fracture (T direction, hydrogen content 1.5 ppm)*



Rys. 5.44. *„Rybie oczy" na powierzchni przełomu, A516Gr.70, kierunek TC – 1,5 ppm wodoru*

Fig. 5.44. *"Fish eyes" at a surface of the A516Gr.70 steel fracture (TC direction, hydrogen content 1.5 ppm)*



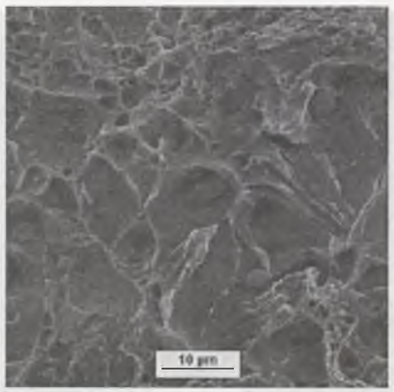
Rys. 5.45. *„Rybie oko" z wtrąceniami siarczkowymi i pęknięciami, A516Gr.70, kierunek TC –2,5 ppm wodoru*

Fig. 5.45. *"Fish eye" with sulphide inclusions and cracks (the A516Gr.70 steel, TC direction, hydrogen content 2.5 ppm)*

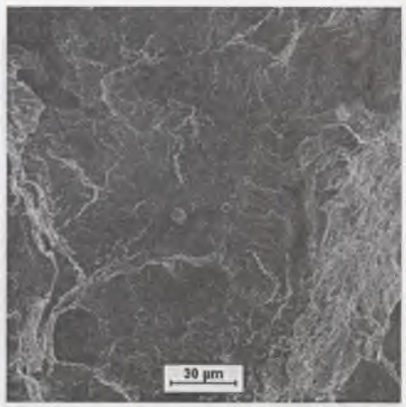
Skład chemiczny wtrąceń niemetalicznych znajdujących się w centrum „rybich oczu" określono metodą mikroanalizy rentgenowskiej. W kierunkach L i T były to w zdecydowanej większości globularne tlenki Al i Mg. Zawierały także Ca, Si i Mn. Natomiast w kierunku TC były to przede wszystkim siarczki MnS (rys. 5.62-66), a rzadko tlenki.

10CrMo9-10. Analiza fraktograficzna powierzchni przełomów stali 10CrMo9-10 po nawodorowaniu wykazała obecność licznych „rybich oczu". Przełom stali przed nawodorowaniem był ciągliwy (rys. 5.46). Dla zawartości wodoru w ilości 5,5 ppm w stali 10CrMo9-10 stwierdzono dużą liczbę „rybich oczu" (rys. 5.47). Pozostały przełom był ciągliwy. Zwiększenie zawartości wodoru do 6,2 ppm i 7,6 ppm spowodowało nieznaczny wzrost indeksu kruchości wodorowej stali od 83,4% do 85,1 i 90,8%. Nie uległa zmianie w sposób zasadniczy ani liczba, ani rozmiar „rybich oczu" (rys. 5.48-49). „Rybie oczy" w stali 10CrMo9-10 były bardzo liczne, ale znacznie mniejsze w porównaniu do stali A508Gr.3 lub A516Gr.70 i S500Q.

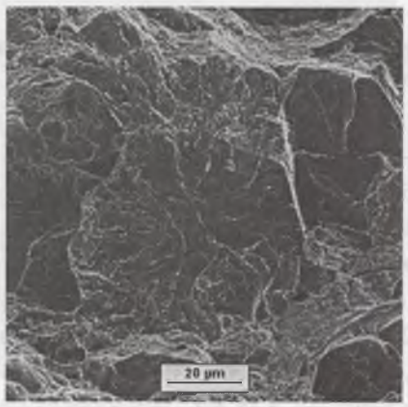
Pod względem składu chemicznego wtrącenia znajdujące się w środku „rybich oczu" były tlenkami (rys. 5.47) i tlenko-siarczkami na bazie Al, Ca, Mn, Si i Mg o kształcie zbliżonym do kulistego.



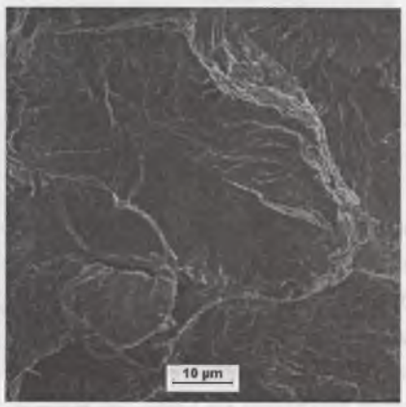
Rys. 5.46. *Przełom ciągliwy stali 10CrMo9-10, bez wodoru*
Fig. 5.46. *The 10CrMo9-10 steel ductile fracture surface (without hydrogen)*



Rys. 5.47. *„Rybie oko" z wtrąceniami niemetalicznymi w środku na powierzchni przełomu stali 10CrMo9-10 - 5,5 ppm wodoru*
Fig. 5.47. *"Fish eye" with non-metallic inclusions in the centre at a surface of the 10CrMo9-10 steel fracture (hydrogen content 5.5 ppm)*



Rys. 5.48. *„Rybie oczy" na powierzchni przełomu stali 10CrMo9-10 otoczone przełomem ciągliwym - 7,6 ppm wodoru*
Fig. 5.48. *"Fish eyes" surrounded by ductile fracture in the 10CrMo9-10 steel (hydrogen content 7.6 ppm)*

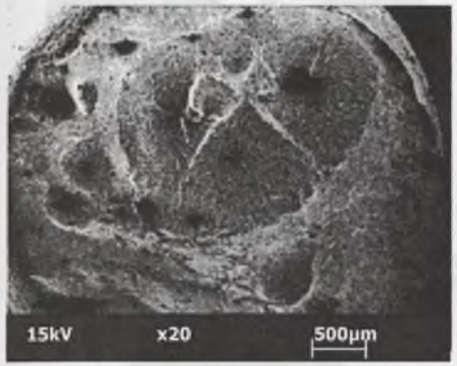


Rys. 5.49. *Koalescencja „rybich oczu" na powierzchni przełomu stali 10CrMo9-10 - 5,5 ppm wodoru*
Fig. 5.49. *Coalescence of "fish eyes" at a surface of the 10CrMo9-10 steel fracture (hydrogen content 5.5 ppm)*

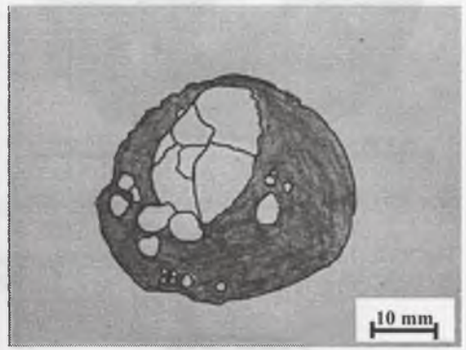
5.3. Ilościowa ocena powierzchni przełomów z „rybimi oczami"

5.3.1. Ilościowa ocena „rybich oczu" na powierzchni przełomów

Stal A508Gr.3. Obraz powierzchni przełomu z „rybimi oczami" stali A508Gr.3 przedstawiono na rys. 5.50. Natomiast jego obraz przygotowany do przekształceń metodami analizy obrazu oraz obliczeń w programie VISILOG na rys. 5.51.

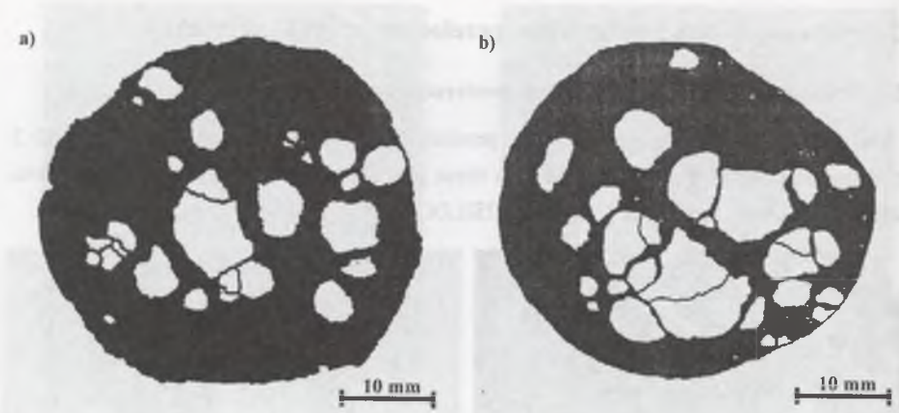


Rys. 5.50. *Powierzchnia przełomu stali A508Gr.3,* **T= 20°C**, *SEM*
Fig. 5.50. *The A508Gr.3 steel fracture surface,* **T= 20°C**, *SEM*

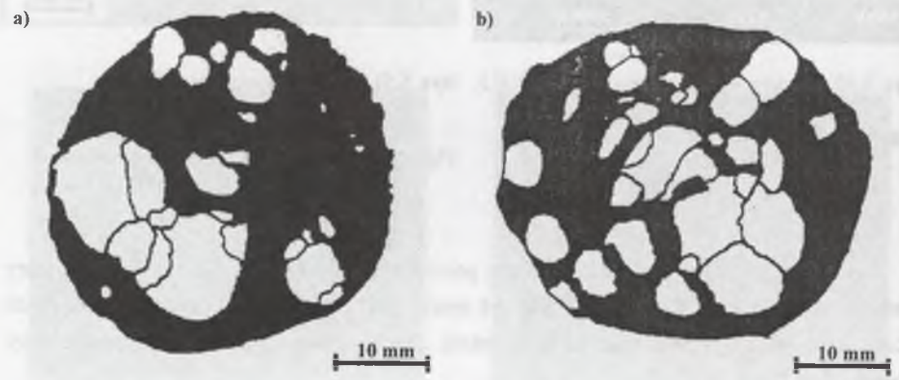


Rys. 5.51. *Obraz powierzchni przełomu przygotowany do przekształceń i obliczeń w programie VISILOG*
Fig. 5.51. *The fracture surface image prepared for digital handling by VISILOG software*

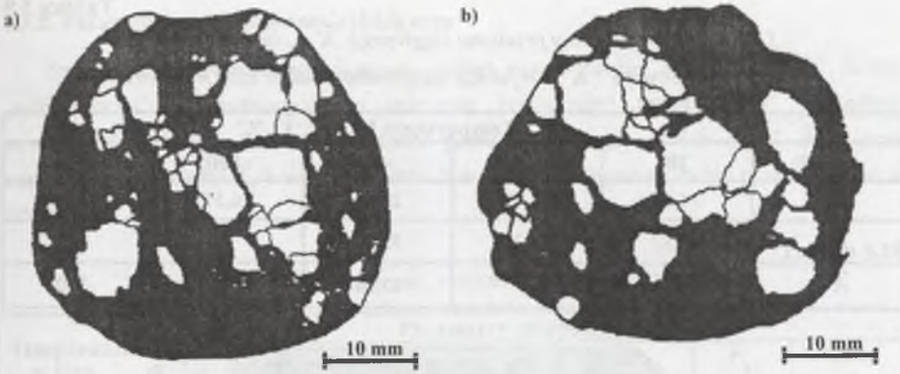
Rysunki 5.52– 55 przedstawiają obrazy powierzchni przełomów w funkcji temperatury badań w zakresie -100°C ÷ 20°C. Zauważyć można, że liczba, rozmiar oraz rozkład „rybich oczu" zmieniają się w zależności od temperatury. Jest to zilustrowane dla każdej temperatury poprzez dwa przykłady.



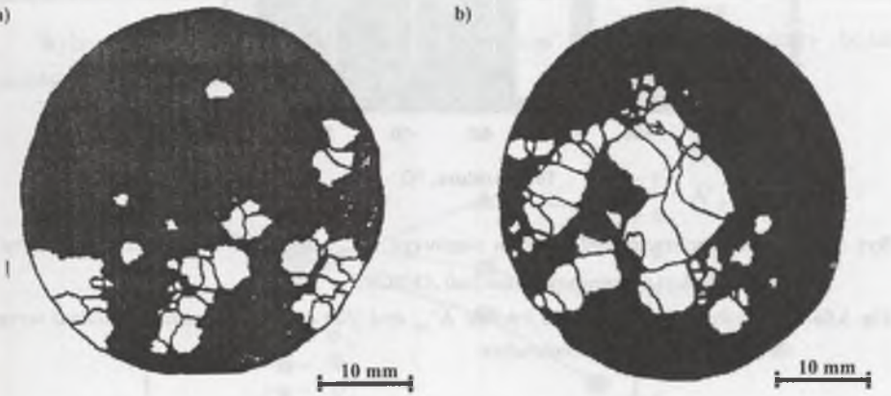
Rys. 5.52. *Obraz powierzchni przełomu z „rybimi oczami" stali A508Gr.3: a) próbka 1, b) próbka 2,* **T = 20°C**
Fig. 5.52. *The A508Gr.3 steel fracture surface image with "fish eyes": a) sample no. 1, b) sample no. 2,* **T = 20°C**



Rys. 5.53. *Obraz powierzchni przełomu z „rybimi oczami" stali A508Gr.3: a) próbka 1, b) próbka 2,* **T = -10°C**
Fig. 5.53. *The A508Gr.3 steel fracture surface image with 'fish eyes": a) sample no. 1, b) sample no. 2,* **T = -10°C**



Rys. 5.54. *Obraz powierzchni przełomu z „rybimi oczami" stali A508Gr.3: a) próbka 1, b) próbka 2,* **T = -60°C**
Fig. 5.54. *The A508Gr.3 steel fracture surface image with "fish eyes": a) sample no. 1, b) sample no. 2,* **T = -60°C**



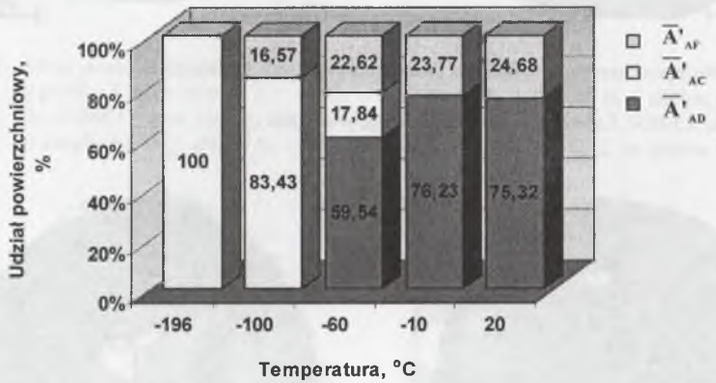
Rys. 5.55. *Obraz powierzchni przełomu z „rybimi oczami" stali A508Gr.3: a) próbka 1, b) próbka 2,* **T = -100°C**
Fig. 5.55. *The A508Gr.3 steel fracture surface image with "fish eyes": a) sample no. 1, b) sample no. 2,* **T = -100°C**

Wyniki średnie pomiarów udziału powierzchniowego poszczególnych typów przełomu: ciągliwego $\overline{A}'_{AD}$, łupliwego $\overline{A}'_{AC}$ oraz „rybich oczu" $\overline{A}'_{AF}$ w zależności od temperatury badań przedstawiono w tablicy 5.9 i na rys. 5.56.

Tablica 5.9

Udział powierzchniowy przełomu ciągliwego $\overline{A}'_{AD}$, łupliwego $\overline{A}'_{AC}$ oraz „rybich oczu" $\overline{A}'_{AF}$ w funkcji temperatury badań stali A508Gr.3

	Temperatura badań T, °C				
$\overline{A}_A$, %	20	-10	-60	-100	-196
$\overline{A}'_{AF}$	24,68	23,77	22,62	16,57	-
$\overline{A}'_{AD}$	75,32	76,23	59,54	-	
$\overline{A}'_{AC}$	-	-	17,84	83,43	100



Rys. 5.56. *Udział powierzchniowy przełomu ciągliwego $\overline{A}'_{AD}$, łupliwego $\overline{A}'_{AC}$ oraz „rybich oczu" $\overline{A}'_{AF}$ w funkcji temperatury badań stali A508Gr.3*

Fig. 5.56. *Ductile fracture $\overline{A}'_{AD}$, brittle fracture $\overline{A}'_{AC}$ and "fish eyes" $\overline{A}'_{AF}$ surface fractions versus the A508Gr.3 steel test temperature*

Analiza wyników badań pozwoliła ustalić, że dla próbek stali A508Gr.3 rozciąganych w zakresie temperatury 20°C ÷ -60°C, średni udział powierzchniowy przełomu „rybich oczu" $\overline{A}'_{AF}$ zmienił się nieznacznie od 24,68 do 22,62%. Natomiast średni udział powierzchniowy przełomu ciągliwego $\overline{A}'_{AD}$ zmniejszył się od 75,32% do 59,54%. Przełomu ciągliwego nie obserwowano na próbkach zerwanych w temperaturze -100°C. Obniżanie temperatury badań od 20°C do -196°C powodowało, że na powierzchni przełomu otaczającej „rybie oczy" zwiększała się powierzchnia przełomu łupliwego $\overline{A}'_{AC}$. W temperaturze -196°C cały przełom stali był kruchy i nie obserwowano „rybich oczu".

5.3.2. Parametry stereologiczne „rybich oczu"

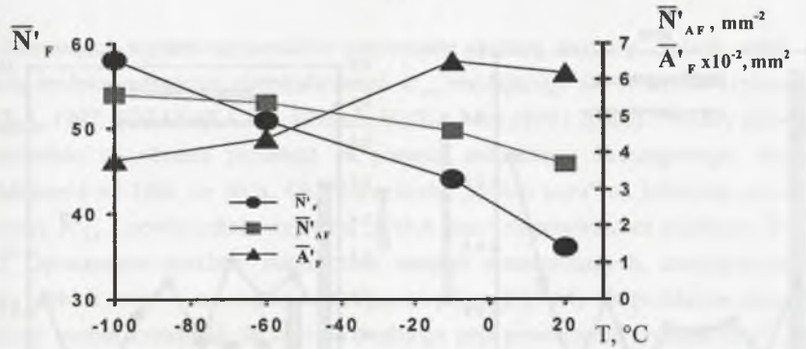
Zmianę parametrów stereologicznych „rybich oczu" (liczby „rybich oczu" N', liczby „rybich oczu" przypadających na jednostkę powierzchni przełomu $\overline{N}'_{AF}$, średniej powierzchni „rybiego oka" $\overline{A}'_F$, udziału powierzchniowego „rybich oczu" $\overline{A}'_{AF}$ oraz współczynnika kształtu $\overline{f}'_F$) w stali A508Gr.3 w funkcji temperatury badań przedstawiono w tablicy 5.10.

Tablica 5.10

Parametry stereologiczne „rybich oczu" w stali A508Gr.3

Temperatura T [°C]	Parametry stereologiczne					
	$\overline{N}'_F$, -	$\overline{N}'_{AF}$, mm^{-2}	$\overline{A}'_{AF}$, %	$\overline{A}'_F$ x 10^{-2}, mm^2	$\overline{f}'_F$, -	HEI, %
20	36	3,63	24,68	6,18	1,26	47,9
-10	44	4,60	23,77	6,49	1,32	63,9
-60	51	5,38	22,62	4,40	1,37	72,1
-100	58	5,58	16,57	3,81	1,31	78,3

Wybrane parametry stereologiczne „rybich oczu" w funkcji temperatury badań przedstawiono na rys. 5.57.



Rys. 5.57. *Liczba „rybich oczu" $\overline{N}'_F$, liczba „rybich oczu" przypadających na jednostkę powierzchni przełomu $\overline{N}'_{AF}$ oraz średnia powierzchnia „rybiego oka" $\overline{A}'_F$, w funkcji temperatury badań T stali A508Gr.3*

Fig. 5.57. *Total number of "fish eyes" $\overline{N}'_{AF}$, number of "fish eyes" per unit fracture area $\overline{N}'_{AF}$ and mean area of "fish eye" $\overline{A}'_F$ versus the A508Gr.3 steel test temperature T*

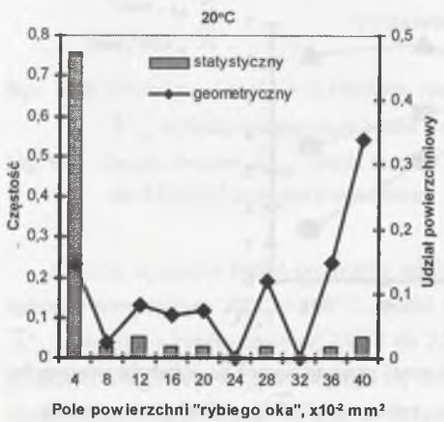
Przeprowadzone badania pozwoliły stwierdzić, że liczba „rybich oczu" na przełomach stali zwiększała się z obniżaniem temperatury badań. W temperaturze -100°C było prawie 2 razy więcej „rybich oczu" (N'=58) niż w temperaturze 20°C (N'=36). Była to liczba „rybich oczu" widoczna przy powiększeniu x100. Nie analizowano „rybich oczu" o średnicy

mniejszej niż 25 μm. Jest to szczególnie istotne dla badań w niskiej temperaturze -60°C i -100°C. W tej temperaturze z powodu dużej liczby „rybich oczu" o małej średnicy rzeczywista ich liczba była większa. Średnia liczba „rybich oczu" na jednostkę przełomu $\overline{N}'_{AF}$ zwiększała się przy obniżaniu temperatury badań. W temperaturze -100°C wynosiła 5,58 mm^{-2}, natomiast w 20°C - 3,63 mm^{-2}. Natomiast średnia powierzchnia „rybich oczu" $\overline{A}'_{AF}$ zmniejszała się wraz z obniżeniem temperatury.

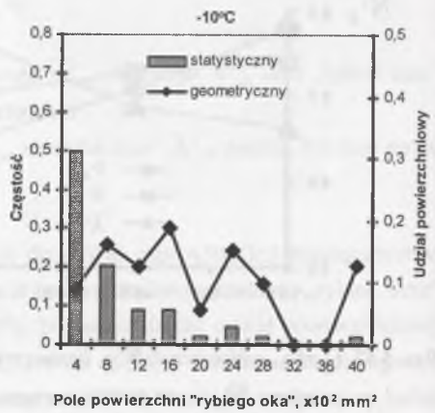
Należy pamiętać, że średnie parametry stereologiczne nie przedstawiają pełnej informacji dotyczącej „rybich oczu". Charakteryzuje je duży rozrzut wyników. Dlatego przedstawiono rozkłady statystyczne parametrów stereologicznych w zależności od temperatury badań (rys. 5.58-61).

Analiza rozkładów statystycznych wykazała duże zróżnicowanie powierzchni „rybich oczu" na przełomie stali. Było to szczególnie widoczne dla wyższej temperatury badań, tzn. 20°C i -10°C. W tej temperaturze niektóre „rybie oczy" miały powierzchnię wielokrotnie większą niż średnia powierzchnia „rybiego oka". W temperaturze -60°C powierzchnia największych „rybich oczu" nie przekraczała 0,1 mm^2, ale większość z nich miała powierzchnię około 0,04 mm^2. W temperaturze -100°C rozkład powierzchni „rybich oczu" był jednorodny, powierzchnia „rybich oczu" nie przekraczała 0,04 mm^2.

a)



b)



Rys. 5.58. *Rozkład statystyczny pola powierzchni „rybich oczu" stali A508Gr.3,* **T = 20°C**

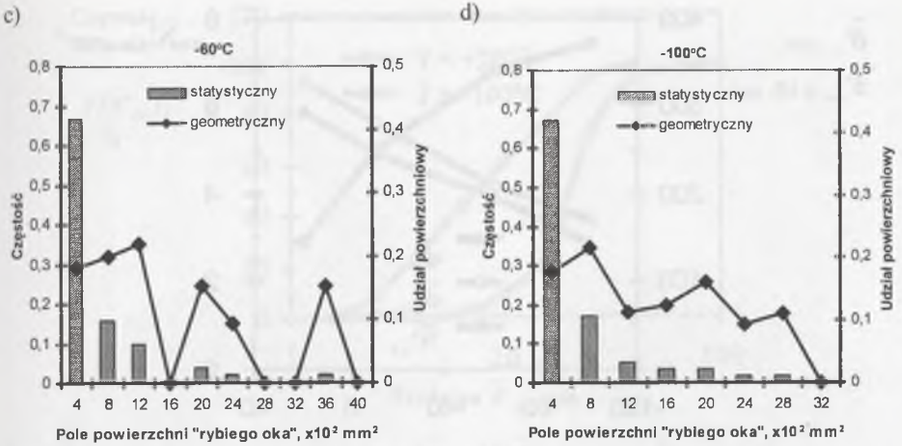
Fig. 5.58. *Statistical distribution of the "fish eyes" area in the A508Gr.3 steel,* **T = 20°C**

Rys. 5.59. *Rozkład statystyczny pola powierzchni „rybich oczu" stali A508Gr.3,* **T = -10°C**

Fig. 5.59. *Statistical distribution of the "fish eyes" area in the A508Gr.3 steel,* **T = -10°C**

c)

d)



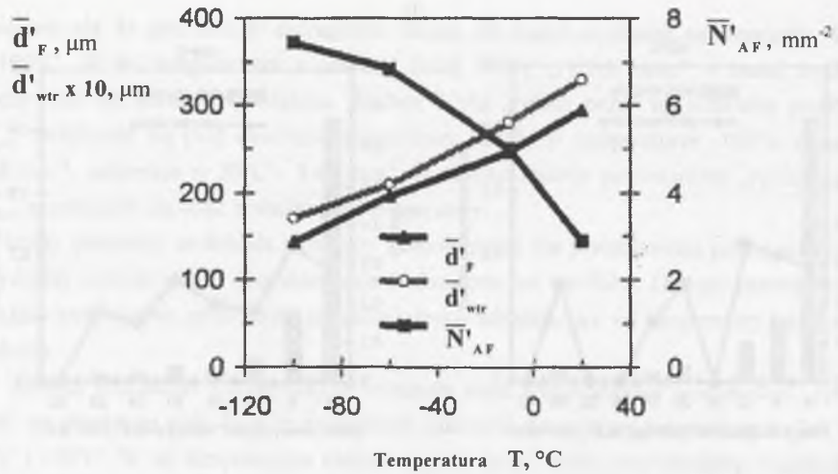
Rys. 5.60. *Rozkład statystyczny pola powierzchni „rybich oczu" stali A508Gr.3,* **T = -60°C**

Fig. 5.60. *Statistical distribution of the "fish eyes" area in the A508Gr.3 steel,* **T = -60°C**

Rys. 5.61. *Rozkład statystyczny pola powierzchni „rybich oczu" stali A508Gr.3,* **T = -100°C**

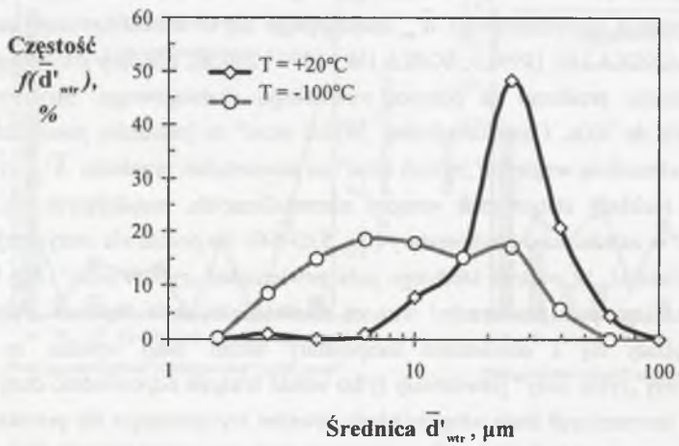
Fig. 5.61. *Statistical distribution of the "fish eyes" area in the A508Gr.3 steel,* **T = -100°C**

Interesujące wyniki wprowadziło porównanie średniej średnicy „rybich oczu" $\overline{d}'_F$ ze średnią średnicą wtrącenia niemetalicznego $\overline{d}'_{wtr}$ znajdującego się w środku „rybiego oka" (SOJKA, 1997; SOZAŃSKA i in. 1999a,b; SOJKA i in., 1999 i 2000a). Pomiary prowadzono bezpośrednio na obrazie przełomu za pomocą mikroskopu skaningowego. Stosowano powiększenia od 100x do 500x. Określono liczbę „rybich oczu" na jednostkę powierzchni przełomu $\overline{N}'_{AF}$ i powierzchnię względną „rybich oczu" na powierzchni przełomu $\overline{A}'_{AF}$ (rys. 5.62). Opracowano rozkłady statystyczne wtrąceń niemetalicznych, znajdujących się w środku „rybich oczu" w zależności od temperatury (rys. 5.63-64). Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że wartość średniego pola powierzchni „rybich oczu" $\overline{A}'_F$, jak również wartość średniego pola powierzchni wtrąceń niemetalicznych w centrum „rybich oczu" $\overline{A}'_{Awtr}$ zmniejszały się z obniżeniem temperatury badań. Stąd wynika, że w temperaturze pokojowej „rybie oczy" powstawały tylko wokół wtrąceń odpowiednio dużych. Natomiast w niskiej temperaturze małe wtrącenia były również wystarczające dla powstania „rybich oczu".



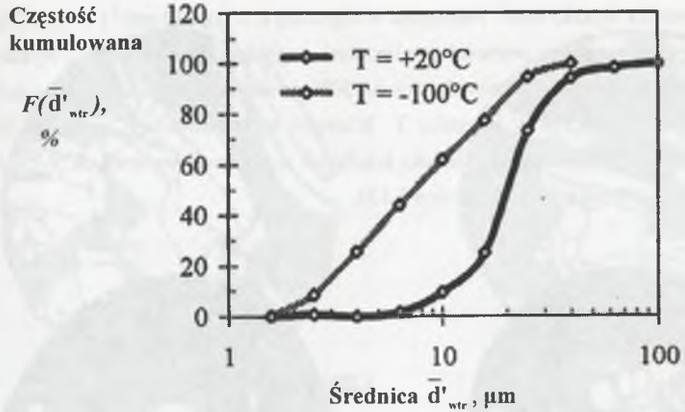
Rys. 5.62. *Parametry stereologiczne „rybich oczu" (liczbę „rybich oczu" na jednostkę powierzchni przełomu $\bar{N}'_{AF}$, średnia średnica „rybich oczu" $\bar{d}'_F$, średnia średnica wtrącenia niemetalicznego $\bar{d}'_{wtr}$) w zależności od temperatury badań stali A508Gr.3*

Fig. 5.62. *Stereological parameters of "fish eyes" versus the A508Gr.3 steel testing temperature (number of "fish eyes" per unit fracture area $\bar{N}'_{AF}$, mean diameter of "fish eye" $\bar{d}'_F$, mean diameter of non-metallic inclusion $\bar{d}'_{wtr}$)*



Rys. 5.63. *Rozkład statystyczny częstości $f(\bar{d}'_{wtr})$ średnicy $\bar{d}'_{wtr}$ wtrąceń niemetalicznych w środku „rybich oczu" w zależności od temperatury badań 20°C i -100°C*

Fig. 5.63. *Distribution of the frequency $f(\bar{d}'_{wtr})$ of non-metallic inclusion mean diameter $\bar{d}'_{wtr}$ (appearing in the "fish eye" centre) for various testing temperatures T = 20°C and T = -100°C*



Rys. 5.64. *Rozkład statystyczny częstości kumulowanej $F(\bar{d}'_{wtr})$ średnicy $\bar{d}'_{wtr}$ wtrąceń niemetalicznych w środku „rybich oczu" w zależności od temperatury badań 20°C i -100°C*

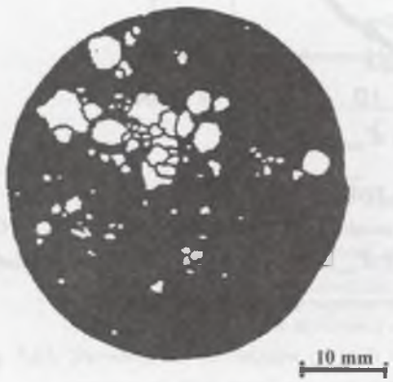
Fig. 5.64. *Distribution of the accumulated frequency $f(\bar{d}'_{wtr})$ of non-metallic inclusion mean diameter $\bar{d}'_{wtr}$ (appearing in the "fish eye" centre) for various testing temperatures T = 20° and T = -100°C*

Stal S500Q i A516Gr.70. Analiza ilościowa „rybich oczu" na powierzchniach przełomów ujawniła, że parametry stereologiczne „rybich oczu" w stali S500Q i A5216 zmieniały się zależnie od kierunku L, T lub TC (rys. 5.65-70, tablica 5.15).

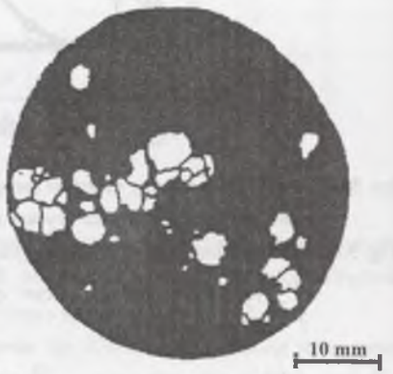
W stali S500Q największą liczbę „rybich oczu" na powierzchni przełomu stwierdzono w kierunku T ($\bar{N}'_F$ = 164), a najmniejszą w kierunku L. Dla kierunku L i T średnie wartości pola powierzchni „rybiego oka" $\bar{A}'_F$ były zbliżone (L – 0,0135mm^2 i T - 0,0126 mm^2). Wartość $\bar{A}'_F$ w kierunku TC była prawie 4-krotnie większa i wynosi 0,0612 mm^2. Średnia liczba „rybich oczu" na płaszczyźnie jednostkowej $\bar{N}'_{AF}$ osiągnęła największą wartość w kierunku T (14,31 mm^{-2}), a najmniejszą w kierunku L (8,52 mm^{-2}). Należy dodać, że zarówno na wartości $\bar{A}'_F$, jak $\bar{N}'_{AF}$ duży wpływ ma koalescencja „rybich oczu" wskutek dużej kruchości wodorowej. Świadczy o tym wartość indeksu kruchości wodorowej **HEI** stali S500Q, który wynosi ok. 72% w kierunkach L i T i ok. 96% w kierunku TC. Udział objętościowy „rybich oczu" na przełomie stali S500Q przyjmował różne wartości w kierunkach L i T - wynosił w kierunku T (21,5%) prawie 2-krotnie więcej niż L (12,48%). Wartości indeksu kruchości wodorowej **HEI** i udziały powierzchniowe „rybich oczu" w kierunkach L i T były zbliżone. W kierunku TC udział powierzchniowy „rybich oczu" wynosił ponad 75%.

W stali A516Gr.70 wszystkie parametry stereologiczne „rybich oczu" osiągnęły największe wartości w kierunku TC. Liczba „rybich oczu" wynosiła ponad 170 w kierunku TC, podczas gdy w kierunkach L – 67 i T – 57. Średnia powierzchnia „rybiego oka" w

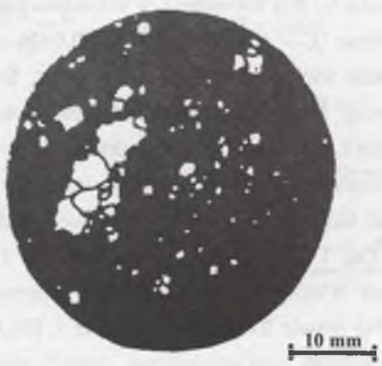
kierunku TC wynosiła 0,0285 mm^2. Natomiast w kierunku L – 0,0175 mm^2 i T- 0,0136 mm^2. Jednocześnie wystąpiły zmiany wartości powierzchni względnej „rybich oczu", wykazujące, że w kierunku TC „rybie oczy" stanowiły prawie 50% powierzchni przełomu przy zaledwie 11,42% w kierunku L i 8,9% w kierunku T. Wartości te odpowiadały zmianom indeksu kruchości wodorowej. W kierunku TC indeks kruchości wodorowej wynosił ok. 67% i był o 60% większy niż w kierunkach L i T (tablica 5.13).



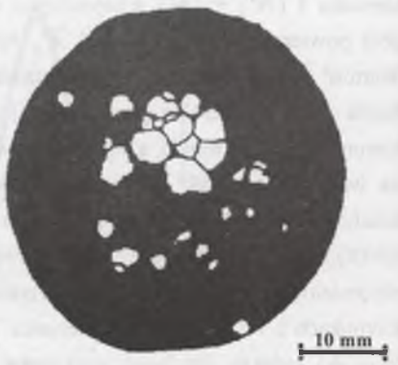
Rys. 5.65. *Obraz powierzchni przełomu z „rybimi oczami" stali S500Q, kierunek L*
Fig. 5.65. *The S500Q steel fracture surface image with "fish eyes", L direction*



Rys. 5.66. *Obraz powierzchni przełomu z „rybimi oczami" stali A516Gr.70, kierunek L*
Fig. 5.66. *The A516Gr.70 steel fracture surface image with "fish eyes", L direction*



Rys. 5.67. *Obraz powierzchni przełomu z „rybimi oczami" stali S500Q, kierunek T*
Fig. 5.67. *The S500Q steel fracture surface image with "fish eyes", T direction*



Rys. 5.68. *Obraz powierzchni przełomu z „rybimi oczami" stali A516Gr.70, kierunek T*
Fig. 5.68. *The A516Gr.70 steel fracture surface image with "fish eyes", T direction*

Rys. 5.69. *Obraz powierzchni przełomu z „rybimi oczami" stali S500Q, kierunek TC*
Fig. 5.69. *The S500Q steel fracture surface image with "fish eyes", TC direction.*

Rys. 5.70. *Obraz powierzchni przełomu z „rybimi oczami" stali A516Gr.70, kierunek TC*
Fig. 5.70. *The A516Gr.70 steel fracture surface image with "fish eyes", TC direction.*

Wyniki ilościowej oceny „rybich oczu" na przełomach stali S500Q i A516Gr.70 przedstawiono w tablicy 5.11. Rozkłady statystyczne pola powierzchni „rybich oczu" przedstawiono na rys. 5.71.

Tablica 5.11

Parametry stereologiczne „rybich oczu" na przełomach stali S500Q i A516Gr.70 (zawartość wodoru 1,5 ppm)

Stal	Kierunek próbki	Parametry stereologiczne				
		$\overline{N'}_F$, -	$\overline{N'}_{AF}$, mm^{-2}	$\overline{A'}_{AF}$, %	$\overline{A'}_F$, x 10^{-2} mm^2	HEI, %
S500Q	L	72	8,52	12,48	1,35	**71,8**
	T	164	14,31	21,5	1,26	**72,9**
	TC	138	12,95	75,8	6,12	**95,7**
A516Gr.70	L	67	6,75	11,42	1,75	**44,8**
	T	57	5,85	8,9	1,36	**39,2**
	TC	174	17,3	47,5	2,78	**66,8**

Na powierzchniach przełomów stali S500Q i A516Gr.70 przedmiotem analizy, oprócz „rybich oczu", były wtrącenia niemetaliczne, znajdujące się w ich środku. Określono ich skład chemiczny oraz średnie pole powierzchni płaskiego przekroju $\overline{A'}_{wtr}$. Pomiary prowadzono dla 10 wtrąceń w danym kierunku L, T i TC (tablica 5.12).

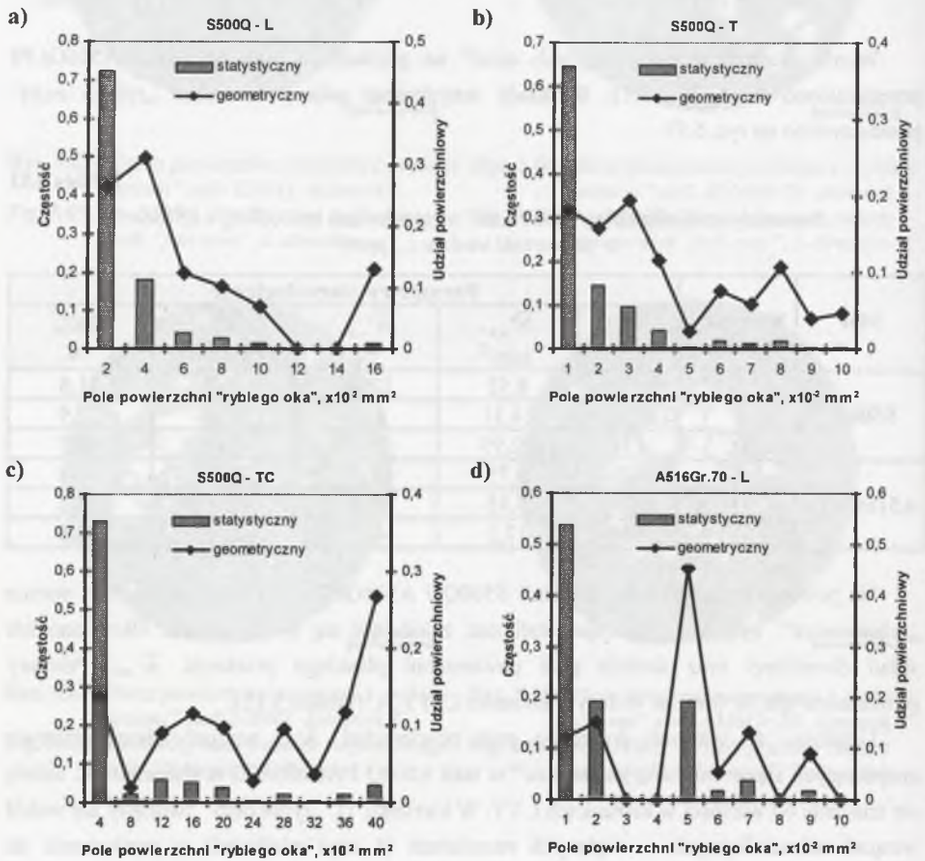
Ustalono, że wartości średniego pola powierzchni $\overline{A'}_{wtr}$ wtrąceń niemetalicznych znajdujących się w środku „rybich oczu" w stali S500Q i A516Gr.70 w kierunku TC różnią się znacznie od wartości w kierunkach L i T. W kierunku TC „rybie oczy" tworzyły się wokół wtrąceń niemetalicznych o większych rozmiarach (o rząd wielkości) w porównaniu do

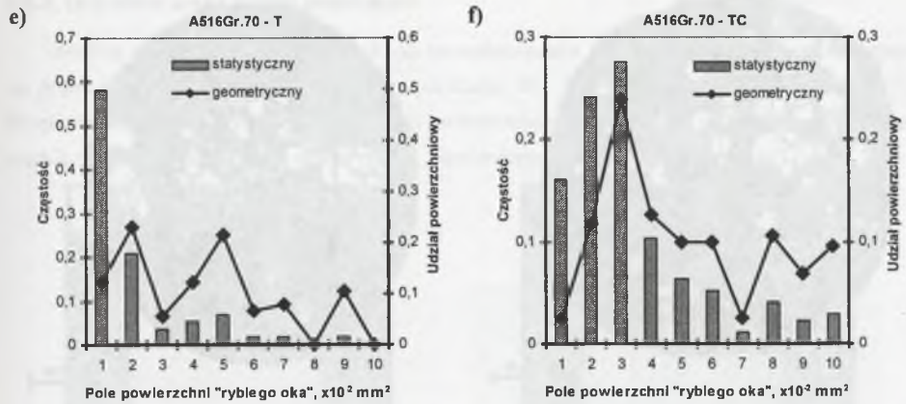
kierunków L i T. Określono skład chemiczny wtrąceń - w kierunku TC były to siarczki MnS, natomiast w kierunkach L i T tlenki lub rzadziej tlenko-siarczki.

Tablica 5.12

Średnie pole powierzchni płaskiego przekroju wtrąceń niemetalicznych $\overline{A}'_{wtr}$ w środku „rybich oczu" na przełomie stali S500Q i A516Gr.70 (zawartość wodoru 1,5 ppm)

Stal	Kierunek próbki	Średnie pole powierzchni płaskiego przekroju wtrąceń niemetalicznych $\overline{A}'_{wtr}$, μm^2		
		globularne	wydłużone	razem
S500Q	L	360,8	-	360,8
	T	201,2	168,5	186,3
	TC	856,8	7584,5	5214,2
A516Gr.70	L	45,8	75,3	52,6
	T	121,5	-	121,5
	TC	98,4	548,5	485,6





Rys. 5.71. *Rozkład statystyczny pola powierzchni „rybich oczu" w stali S500Q i A516Gr.70 w zależności od kierunku L, T, TC*

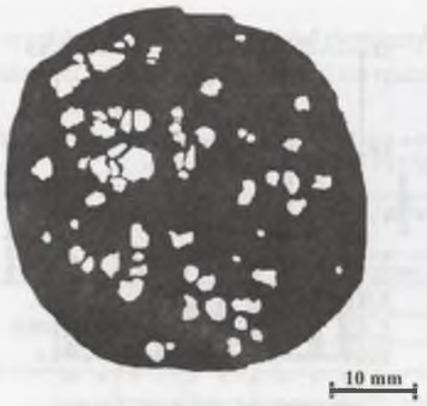
Fig. 5.71. *Statistical distribution of the "fish eyes" area in the S500Q and the A516Gr.70 steels versus direction L, T, TC*

Stal 10CrMo9-10. Analiza stereologiczna „rybich oczu" na przełomie stali 10CrMo9-10 wskazuje na zbliżone wartości wszystkich parametrów „rybich oczu" dla stosowanej zawartości wodoru 6,2 ppm i 7,6 ppm (rys. 5.72-73, tablica 5.13). Podobnej zmianie ulegają wartości indeksu kruchości wodorowej **HEI**. Wyznaczono średnie pole powierzchni wtrącenia $\overline{A}'_{wtr}$ (tablica 5.13) znajdujących się w środku „rybich oczu" w zależności od stężenia wodoru. Pomiary wykonano dla co najmniej 10 wtrąceń. Otrzymane wyniki wskazują, że przy większej zawartości wodoru w stali „rybie oczy" tworzą się wokół coraz to mniejszych wtrąceń niemetalicznych. Rozkłady statystyczne pola powierzchni „rybich oczu" w stali 10CrMo9-10 (rys. 5.74) mają podobny przebieg bez względu na zawartość wodoru w stali.

Tablica 5.13

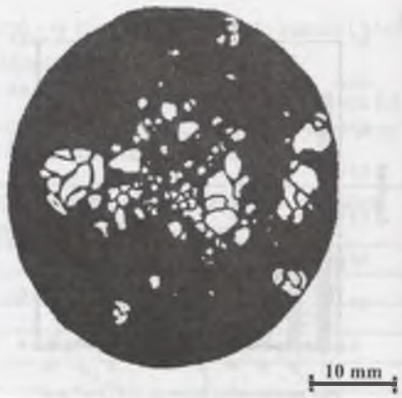
Parametry stereologiczne „rybich oczu" oraz wtrąceń niemetalicznych w środku „rybich oczu" na przełomie stali10CrMo9-10 w zależności od zawartości wodoru

Gęstość prądu (zawartość wodoru) i, mA/cm^2 (Q_H, ppm)	Parametry stereologiczne					
	$\overline{N}'_F$, -	$\overline{N}'_{AF}$, mm^{-2}	$\overline{A}'_{AF}$, %	$\overline{A}'_F$ x 10^{-2}, mm^2	$\overline{A}'_{wtr}$, μm^2	HEI, %
5 (6,2)	95	4,21	24,31	1,15	116,21	**85,1**
10 (7,6)	102	3,75	27,52	1,03	99,15	**90,8**



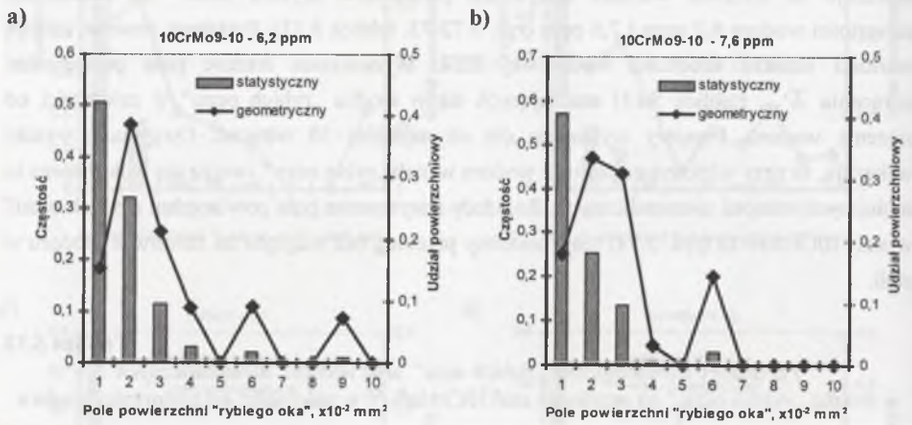
Rys. 5.72. *Obraz powierzchni przełomu stali 10CrMo9-10 z „rybimi oczami", kierunek L - 6,2 ppm wodoru*

Fig. 5.72. *The 10CrMo9-10 steel fracture surface image with "fish eyes", L direction, hydrogen content – 6.2 ppm)*



Rys. 5.73. *Obraz powierzchni przełomu stali 10CrMo9-10 z „rybimi oczami", kierunek L – 7,6 ppm wodoru*

Fig. 5.73. *The 10CrMo9-10 steel fracture surface image with "fish eyes", L direction, hydrogen content – 7.6 ppm)*

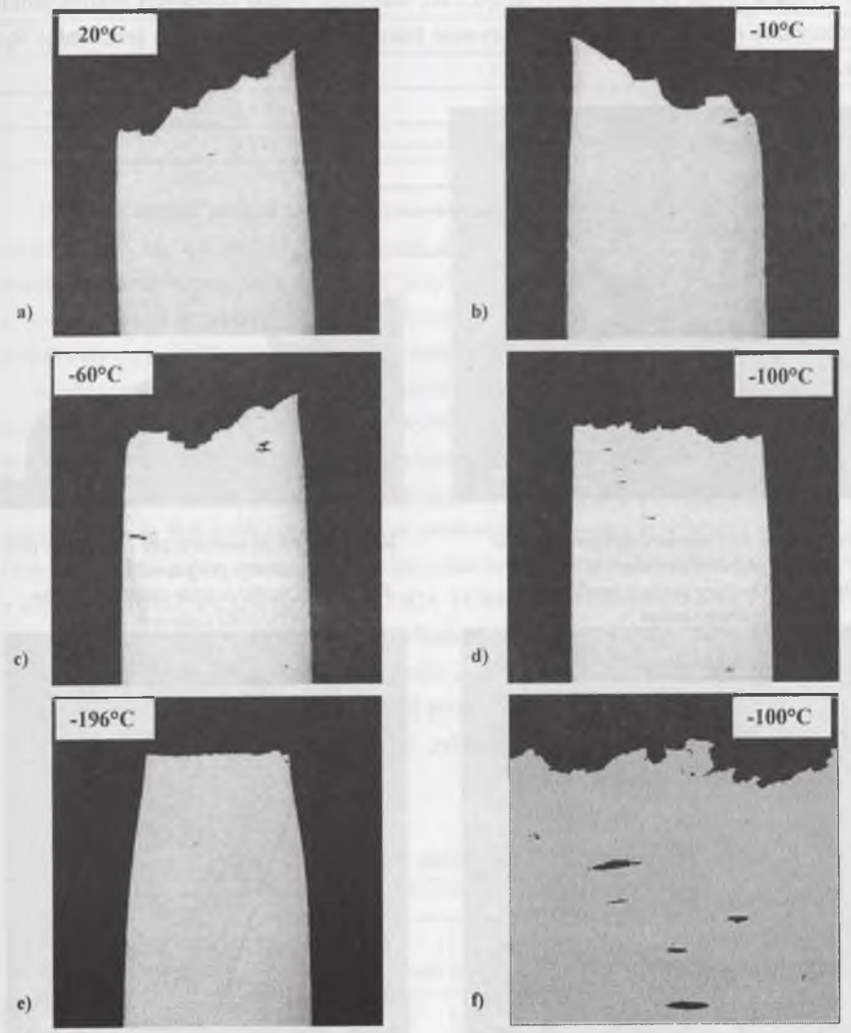


Rys. 5.74. *Rozkłady statystyczne pola powierzchni „rybich oczu" na przełomie stali 10CrMo9-10 w zależności od zawartości wodoru: a) 6,2 ppm, b) 7,6 ppm*

Fig. 5.74. *Statistical distribution of the "fish eyes" area at the 10CrMo9-10 steel fracture surface versus hydrogen content a) 6.2 ppm, b) 7.6 ppm*

5.3.3. Ilościowa ocena profili przełomów

Analizę profili przełomów próbek po nawodorowaniu stali A508Gr.3. przeprowadzono na przełomach próbek zerwanych w temperaturze 20, -10, -60, -100 i -196°C (rys. 5.75). Przełomy mają charakter schodkowy. Na powierzchniach bocznych próbek obserwowano wąskie pęknięcia prostopadłe do osi próbki. Stwierdzono, że były to „rybie oczy" (rys. 5.75f).

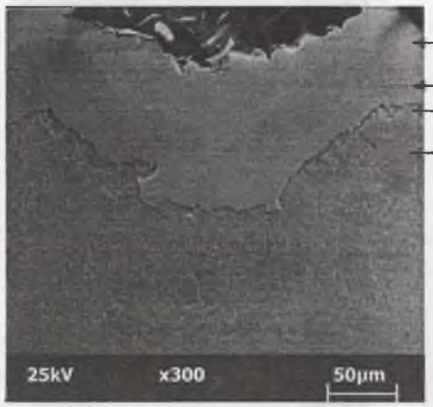


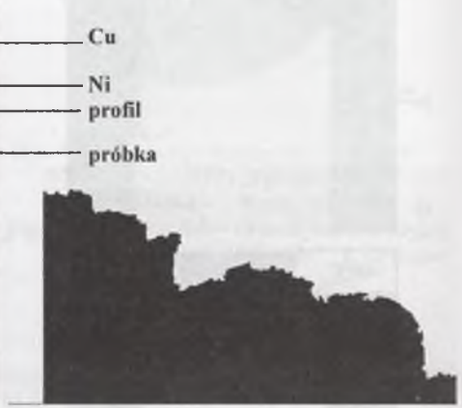
Rys. 5.75. *Profile przełomów stali A508Gr.3 po nawodorowaniu w zależności o temperatury badań: a) 20°C, b) -10°C, c) -60°C, d) -100 °C, e) -196°C, f) „rybie oczy" na powierzchni bocznej próbki, -100 °C*

Fig. 5.75. *The A508Gr.3 steel fracture profiles after hydrogenation versus testing temperature: a) 20°C, b) -10°C, c) -60°C, d) -100 °C, e) -196°C, f) "fish eyes" at the sample longitudinal section, -100°C*

Przykłady otrzymanych profili na zgładach metalograficznych prostopadłych do powierzchni przełomów próbek przedstawiono na rys. 5.76-77. Jednocześnie z analizą profili przeprowadzono obserwację powierzchni zgładów metalograficznych (rys. 5.78-79). Pęknięcie wewnętrzne blisko powierzchni przełomu przedstawiono na rys. 5.78. Pęknięcie to jest prostopadłe do osi próbki. Można zobaczyć wtrącenia w tym pęknięciu.

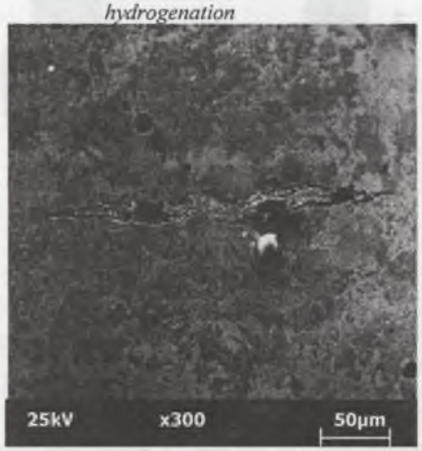
Przykłady profili przedstawiono na rys.5.80, natomiast wyniki ilościowej analizy profili (współczynnik rozwinięcia profilu R_L, wymiar fraktalny **D** i współczynnik przesłonięć R_F) zestawiono w tablicy 5.14.

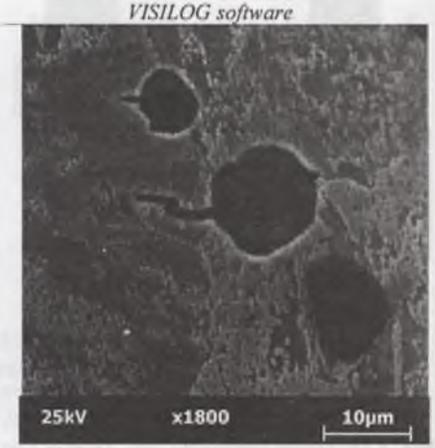




Rys. 5.76. *Profil powierzchni przełomu po nawodorowaniu*
Fig. 5.76. *Fracture surface profile after hydrogenation*

Rys. 5.77. *Profil numeryczny otrzymany przy pomocy programu VISILOG*
Fig. 5.77. *Digital profile obtained by the VISILOG software*





Rys. 5.78. *Pęknięcie wewnętrzne – „rybie oko"*
Fig. 5.78. *Internal crack – "fish eye"*

Rys. 5.79. *Wtrącenia niemetaliczne z zainicjowanymi pęknięciami*
Fig. 5.79. *Non-metallic inclusions with initiated cracks*

Tablica 5.14

Parametry stereologiczne profili przełomu stali A508Gr.3 po nawodorowaniu w funkcji temperatury badań

Temperatura badań T, °C	Parametry stereologiczne profilu		
	$\bar{R}_L$, -	$\bar{D}$, -	$\bar{R}_F$, -
20	1,91	1,08	0,75
-10	1,91	1,07	0,72
-60	2,69	1,13	0,60
-100	2,85	1,14	0,49
-196	3,18	1,17	0,50

Przeprowadzona analiza wyników pozwoliła ustalić, że profil składał się z segmentów prostopadłych do osi próbki i segmentów do niej nachylonych – prostopadłe segmenty prawdopodobnie reprezentowały „rybie oczy". Kąt nachylenia segmentów zmniejszał się z obniżaniem temperatury próby statycznego rozciągania. Wtrącenia niemetaliczne znajdowały się pośrodku segmentów horyzontalnych.

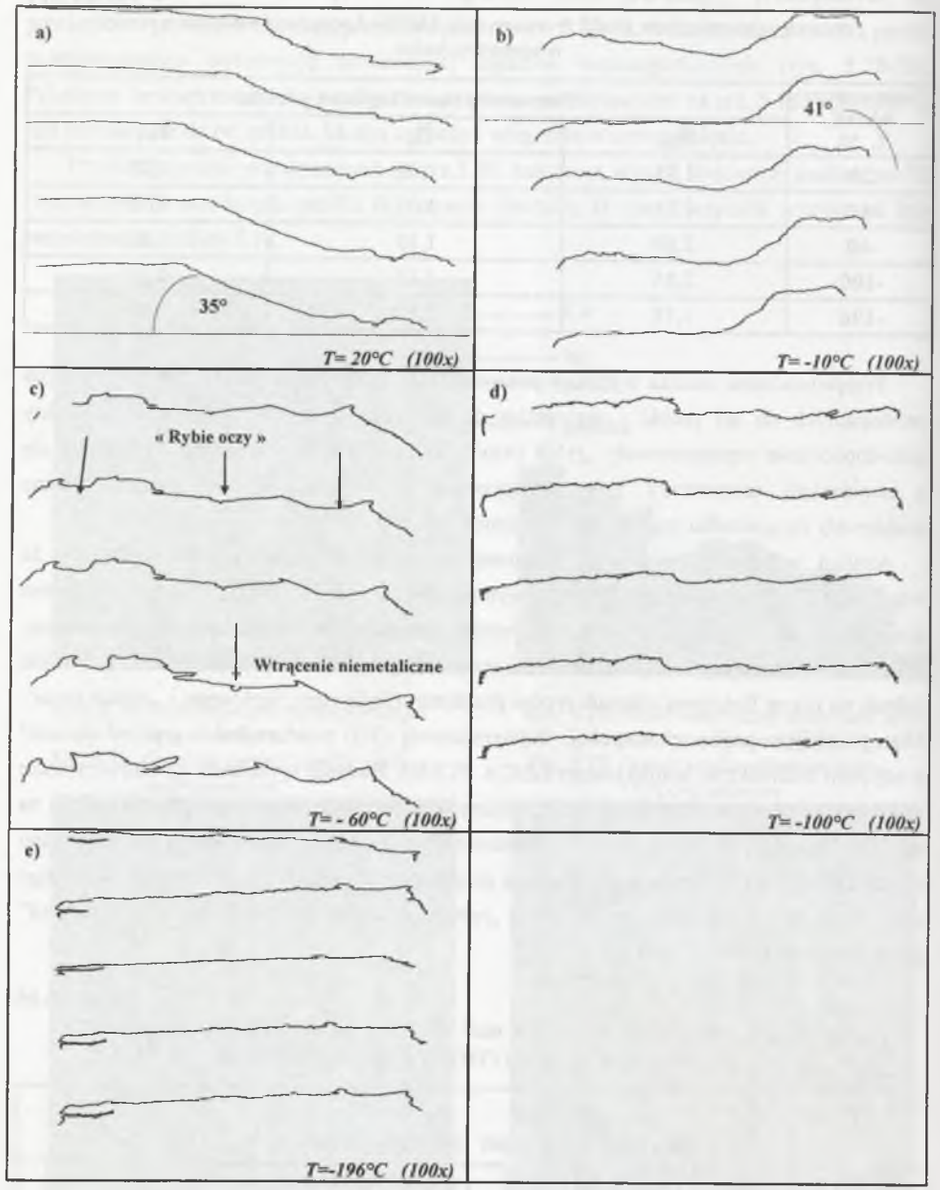
Analiza wartości parametrów ilościowej oceny profili (tablica 5.14) pokazała, że współczynnik rozwinięcia profilu $\bar{R}_L$ i wymiar fraktalny $\bar{D}$ zwiększyły się z obniżeniem temperatury od 20°C do -196°C. Współczynnik przesłonięć $\bar{R}_F$ wykazał zależność odwrotną. Jego wartość zmniejszyła się z obniżeniem temperatury badań. Analiza profilu nie pozwoliła jednak na ocenę ilościową różnych typów przełomu: ciągliwego, łupliwego i „rybich oczu". Dlatego podjęto próbę rekonstrukcji trójwymiarowej (3D) powierzchni z „rybimi oczami' z użyciem mikroskopu konfokalnego LEICA TCS4D. Badania wykonano na Uniwersytecie Otto von Guericke w Magdeburgu. Otrzymane rekonstrukcje przełomów przedstawiono na rys. 5.81. Wyniki ilościowej oceny przełomów z rekonstrukcji trójwymiarowej przedstawiono w tablicy 5.15. Rekonstrukcja powierzchni przełomu przy użyciu mikroskopu konfokalnego nie wniosła możliwości analizy ilościowej „rybich oczu". Są one obiektami zbyt „dużymi" do stosowania tej metody badań.

Tablica 5.15

Parametry ilościowej oceny przełomów stali A508Gr.3 po nawodorowaniu wyznaczone z rekonstrukcji 3D (wg COSTER & CHERMANT, 1985)

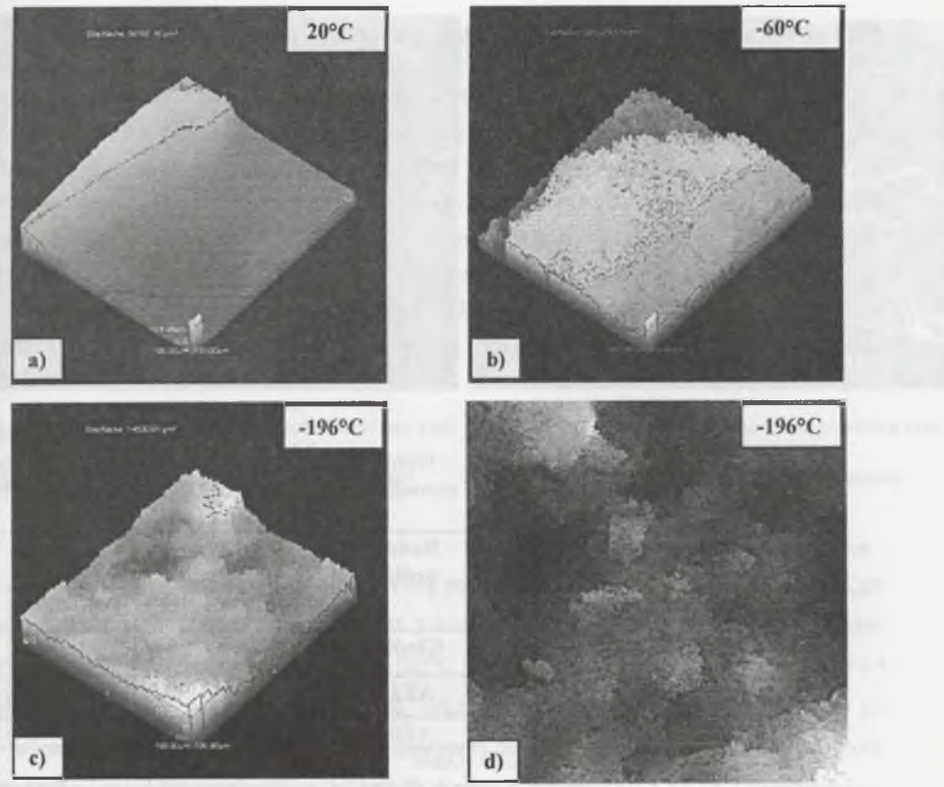
Temperatura	R_S	R_L (wg Coster&Chermant)	R_L (wg Wrigth&Karlsson)	R_L (wg Wojnar)
20°C	**1,22**	1,13	1,14	1,07
-100°C	**1,56**	1,32	1,36	1,29
-196°C	**1,77**	1,44	1,49	1,42

gdzie: **Coster&Chermant:** $R_S = 2(R_L-1)/(\pi-2)+1 = \mathbf{1{,}75\ R_L - 0{,}75}$
Wrigth&Karlsson : $R_S = 1+\pi(R_L-1)/2 = \mathbf{1{,}57\ R_L - 0{,}57}$
Wojnar: $R_S = \pi/2\ R_L - (\pi^2 - 8)/4 = \mathbf{157\ R_L - 0{,}467}$



Rys. 5.80. *Profile powierzchni przełomu stali A508Gr.3 po nawodorowaniu i próbie statycznego rozciągania w funkcji temperatury badań: a) 20°C, b) -10°C, c) -60°C, d) -100 °C, e) -196°C*

Fig. 5.80. *The A508Gr.3 steel fracture profiles after hydrogenation and static yield stress test versus testing temperature: a) 20°C, b) -10°C, c) -60°C, d) -100°C, e) -196°C*



Rys. 5.81. *Rekonstrukcje powierzchni przełomów stali A508Gr.3 po nawodorowaniu w funkcji temperatury badań: a) 20°C, b) -60°C, c, d) -196°C*

Fig. 5.81. *The A508Gr.3 steel fracture surface reconstruction after hydrogenation versus testing temperature: a) 20°C, b) -60°C, c, d) -196°C*

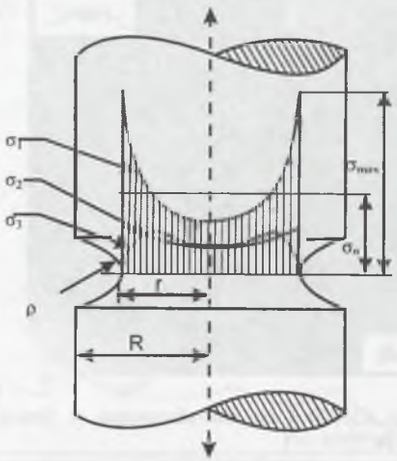
Porównanie wartości współczynnika rozwinięcia linii profilu R_L (tablica 5.14) z wynikami analizy profilometrycznej (tablica 5.15) wskazuje na duże ich rozbieżności. Przypuszcza się, że jest to spowodowane brakiem możliwości analizy przesłonięć przy wyznaczaniu R_S oraz określeniem R_L z przybliżonych zależności, a nie bezpośrednio z linii profilu.

Ocena ilościowa profilu przełomów stali A508Gr.3 nie pozwoliła na ilościową ocenę efektu „rybich oczu". Określone zostały tylko parametry ilościowej oceny profili całkowitych, bez możliwości wyszczególnienia „rybich oczu". Dlatego nie wyznaczano parametrów ilościowej oceny profili dla stali S500Q, A516Gr.70 i 10CrMo9-10.

Ilościowa ocena profili może być natomiast z powodzeniem stosowana do oceny zmiany morfologii przełomów stali po nawodorowaniu (SOZAŃSKA, 2001; SOZAŃSKA i in., 2001; MARTINIAKOVA i in., 2003; STACH i in., 2004; KŁYK-SPYRA & SOZAŃSKA, 2006).

5.4. Analiza wpływu stanu naprężeń na efekt „rybich oczu"

Przeprowadzono analizę rozmieszczenia „rybich oczu" na powierzchni przełomu względem osi próbki w zależności od wartości naprężenia na przekroju poprzecznym (SOZAŃSKA & ŁASKAWIEC, 2002). Badania mechaniczne wykonano na próbkach gładkich oraz na próbkach z karbem - AE2.5 i AE6.4. Działanie karbu spowodowało lokalną zmianę rozkładu naprężeń na przekroju próbek - pojawił się trójosiowy równomierny stan naprężenia. Naprężenia zmieniają swoją wartość w przekroju karbu (rys. 5.82). Na dnie karbu jest dwuosiowy, a w pobliżu osi próbki równomierny trójosiowy. Zarówno wartości składowych stanu naprężenia, jak i ich zmiany w przekroju próbki zależą od kształtu i wymiaru karbu.



Rys. 5.82. *Rozkład naprężeń w próbkach z karbem (Lamber i in., 1975)*
Fig. 5.82. *Stress field in notched samples (Lamber et al., 1975)*

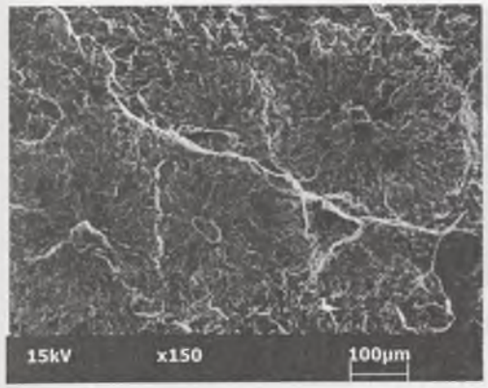
Tablica 5.16
Wyniki badań mechanicznych bez wodoru i po nawodorowaniu dla próbek gładkich oraz z karbem AE2.5 i AE6.4 , T = –100°C

Rodzaj próbki	σ_r, MPa		ε_r, %	
	Powietrze	H	Powietrze	H
Gładkie	760	754	69	15
AE2.5	1290	1060	30,1	18,7
AE6.4	1490	964	7,5	23,1

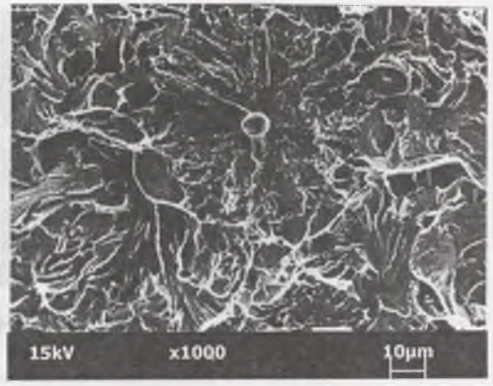
Gdzie:
$\sigma_r = 4F_r/\pi d_r^2$ – naprężenie nominalne w środku karbu,
$\varepsilon_r = 2\ln d_0/d_r$ – odkształcenie rzeczywiste w środku karbu.
(F_r – wartość największej siły obciążającej, d_0 – średnica początkowa próbki, d_r – średnica końcowa próbki). Dla próbek gładkich $\sigma_r = R_m$, $\varepsilon_r = d_0 - d_r / d_0$ x100 %.

Próbę statycznego rozciągania wykonano dla 5 próbek ze stali A508.3 z karbem AE2.5 i AE6.4 bez wodoru i po nawodorowaniu w temperaturze -100°C. Warunki prowadzonych badań mechanicznych były takie same jak dla próbek gładkich. Wyniki właściwości mechanicznych przedstawiono w tablicy 5.16. Największe różnice dotyczyły próbek z karbem AE6.4 – obniżenie σ_r po nawodorowaniu o ponad 500 MPa. Próbki po nawodorowaniu miały większe właściwości wytrzymałościowe niż bez wodoru. Zmieniły się także właściwości plastyczne od ε_r = 15% (próbka gładka) do ε_r = 23,1%, (próbki z karbem AE6.4) (tablica 5.16).

Stwierdzono obecność "rybich oczu" na powierzchniach przełomów wszystkich badanych próbek po nawodorowaniu (rys. 5.83-84).

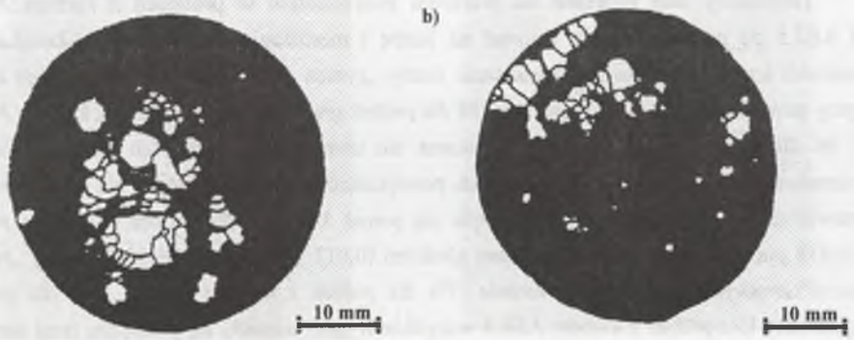


Rys.5.83. *„Rybie oko" na powierzchni przełomu stali A508.3,* **T = -100°C, AE2.5**
Fig. 5.83. *"Fish eye" at the A508.3 steel fracture surface,* **T = -100°C, AE2.5**

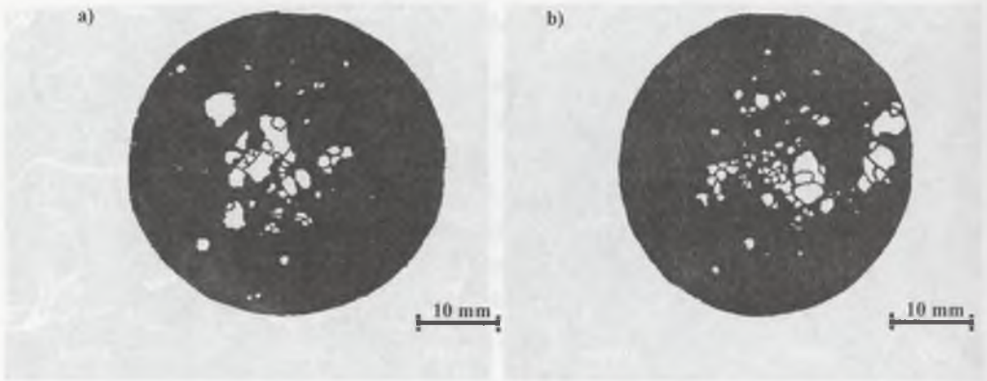


Rys.5.84. *„Rybie oko" na powierzchni przełomu stali A508.3 ,* **T = -100°C, AE6.4**
Fig. 5.84. *"Fish eye" at the A508.3 steel fracture surface,* **T = -100°C, AE6.4**

Prowadzono jednocześnie ilościową ocenę powierzchni przełomów z „rybimi oczami" po nawodorowaniu dla próbek gładkich oraz z karbem AE2.5 i AE6.4. Obrazy powierzchni przełomów dla temperatury badania -100°C dla próbek z karbem AE2.5 i AE6.4 przedstawiono na rys. 5.85–86. Liczba oraz rozmiary „rybich oczu" zmieniają się w zależności od promienia karbu. Wyniki ilościowej oceny powierzchni przełomów z „rybimi oczami" po nawodorowaniu dla próbek gładkich oraz z karbem AE2.5 i AE6.4 przedstawiono w tablicy 5.17.



Rys. 5.85. *Obraz powierzchni przełomu z „rybimi oczami" stali A508.3: a) próbka 1, b) próbka 2,* **T = -100°C, AE 6.4**
Fig. 5.85. *The A508.3 steel fracture surface image with "fish eyes": a) sample no. 1, b) sample no. 2,* **T = -100°C, AE 6.4**



Rys. 5.86. *Obraz powierzchni przełomu z „rybimi oczami" stali A508.3: a) próbka 1, b) próbka 2,* **T = -100°C AE2.5**

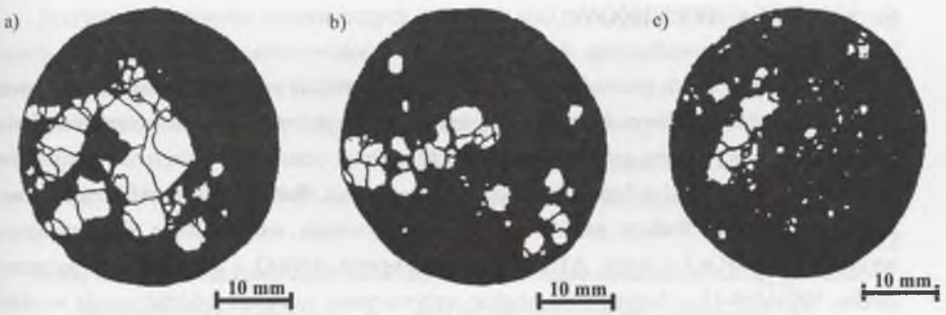
Fig. 5.86. *The A508.3 steel fracture surface image with "fish eyes": a) sample no. 1, b) sample no. 2,* **T = -100°C AE2.5**

Tablica 5.17

Parametry stereologiczne przełomów z „rybimi oczami" stali A508.3 po nawodorowaniu dla próbek gładkich oraz z karbem AE2.5 i AE6.4, T = –100°C

Rodzaj próbki	$\overline{N}'_F$ [-]	$\overline{N}'_{AF}$ x 10^{-2} [μm^{-2}]	$\overline{A}'_{AF}$ [%]	$\overline{A}'_F$ x10^2 [μm^2]	$\overline{f}'_F$ [-]	$\overline{A}_A(C)$ [%]
Gładkie	58	55,8	16	3,81	1,31	84
AE6.4	59	37,8	10	1,74	1,13	90
AE2.5	66	78,2	7	1,22	1,1	93

Trójosiowy stan naprężeń na przekroju poprzecznym w próbkach z karbem AE6.4 i AE2.5 po nawodorowaniu wpłynął na liczbę i morfologię „rybich oczu". Zwiększenie ostrości karbu powodowało zwiększenie liczby „rybich oczu". Zwiększenie „rybich oczu" przy powiększeniu x100 nie jest duże (58 dla próbek gładkich, 59 dla próbek z karbem AE6.4 i 66 dla próbek z karbem 2.5), ale ocena nie uwzględniała dużej ich liczby o małych rozmiarach, widocznych przy większych powiększeniach w mikroskopie niż x100. Średnia powierzchnia „rybiego oka" zmniejszyła się ponad 3-krotnie dla próbek z karbem AE2.5 (0,038 μm^2) w porównaniu z próbkami gładkimi (0,012 μm^2), a udział objętościowy „rybich oczu" zmniejszył się ponad 2-krotnie (7% dla próbek z karbem AE2.5, 16% dla próbek gładkich). Dla próbek z karbem AE6.4 wszystkie wyniki mieściły się pomiędzy tymi danymi. Zwiększanie karbu w próbkach powoduje powstawanie „rybich oczu" o coraz mniejszej średniej powierzchni wokół mniejszych wtrąceń niemetalicznych. Promień karbu nie miał natomiast wpływu na rozmieszczenie „rybich oczu" na powierzchniach przełomów (rys. 5.87).



Rys.5.87. *Rozmieszczenie „rybich oczu" na powierzchni przełomu stali A508.3, T = -100°C: a) próbka gładka, b) AE6.4, c) AE2.5*

Fig. 5.87. *Layout of "fish eyes" at the A508.3 steel fracture surface, T = -100°C, a) smooth sample, b) notch AE6.4, c) notch AE2.5*

Otrzymane wyniki badań oddziaływania wodoru w stali A508.3 dla próbek gładkich oraz z karbem AE6.4 i AE2.5 pozwalają stwierdzić, że stan naprężeń w próbce wpływa na zjawisko powstawania „rybich oczu". Dotyczy to przede wszystkim rozmiarów „rybich oczu" – w próbce z karbem (trójosiowy stan naprężeń). Dla większego promienia karbu AE6.4 otrzymano mniejszą średnią powierzchnię „rybiego oka". Nie stwierdzono natomiast wpływu stanu naprężeń w próbce na rozmieszczenie „rybich oczu" na przekroju próbki. „Rybie oczy" niezależnie od rodzaju próbki wystąpiły zarówno w środkowej, jak i zewnętrznej powierzchni przekroju. Zaobserwowano tendencję do gromadzenia się „rybich oczu" w jednej z tych części. Wyniki te pozwalają na stwierdzenie, że podstawową rolę w tworzeniu się „rybich oczu" odgrywają wtrącenia niemetaliczne w stali, występujące przed nawodorowaniem.

6. ANALIZA WYNIKÓW

Zasadniczym celem prowadzonych badań było określenie roli wtrąceń niemetalicznych w stali po nawodorowaniu podczas oddziaływania wodoru prowadzącego do powstania efektu „rybich oczu". Wykonano analizy stereologiczne „rybich oczu" na powierzchni przełomów stali o różnej morfologii mikrostruktury po nawodorowaniu. Badane stale poddano statycznej próbie rozciągania. Badane gatunki stali charakteryzowała zróżnicowana mikrostruktura wyjściowa: A508Gr.3 – banit, A516Gr.70 – ferryt-perlit, S500Q – ferryt-perlit z pasmami banitu, 10CrMo9-10 – ferryt-perlit. Analizę wpływu stanu naprężeń, oddziaływania wodoru wokół wtrąceń niemetalicznych i powstawania efektu „rybich oczu" umożliwił różny kształt próbek do nawodorowania: gładkie, z karbem AE2.5 i AE6.4.

Wyniki badań pozwoliły ocenić rolę mikrostruktury stali, w szczególności składu chemicznego oraz rozmiarów i kształtu wtrąceń niemetalicznych, na powstawanie efektu „rybich oczu". Były także podstawy do opracowania modelu matematycznego ich inicjacji, rozprzestrzeniania się i koalescencji.

Wyniki badań stali A508Gr.3, A516Gr.70, S500Q oraz 10CrMo9-10 pozwalają na stwierdzenie, że powstawanie „rybich oczu" jest jednoznacznie determinowane efektem oddziaływania wodoru wokół wtrąceń niemetalicznych istniejących w materiale. Jest ściśle związane z wielkością wtrąceń i oddziaływaniem pola naprężeń wywołanych obecnością wodoru w stali oraz od obciążeń zewnętrznych.

Podstawowe kryterium oceny odporności stali na niszczenie wodorowe, jakim jest zmiana właściwości mechanicznych po nawodorowaniu, pozwoliło ocenić wpływ maksymalnego stężenia wodoru - 7,2 ppm w stali A508Gr.3; 2,5 ppm w stali A516Gr.70, 5 ppm w stali S500Q oraz 7,6 ppm w stali 10CrMo9-10. Stwierdzono zmniejszenie właściwości plastycznych. Natomiast wytrzymałość na rozciąganie R_m i granica plastyczności R_e nie zmieniły się znacznie. Największe różnice w wartości R_m i R_e wystąpiły dla stali 10CrMo9-10.

Przewężenie Z stali S500Q zmniejszyło się od wartości w zakresie 55 - 70% bez wodoru do wartości 20 - 37% w temperaturze pokojowej w kierunku L i T oraz do 2 - 4% w kierunku TC po nawodorowaniu. Przewężenie Z stali A508Gr.3 po nawodorowaniu zmniejszało się z obniżaniem temperatury badań do wartości 15% w -100°C.

Indeks kruchości wodorowej HEI stali A508Gr.3 zwiększał się wraz z obniżaniem się temperatury badań, od 47,9% w temperaturze pokojowej do 78,3% w -100°C. W pozostałych gatunkach stali indeks HEI zwiększał się wraz ze wzrostem zawartości wodoru niezależnie od kierunku wycięcia próbek. Dla kierunków L i T indeks kruchości wodorowej HEI wynosił od 30 do 65% (1,5 ppm), od 45 do 70% (2,5 ppm), od 75 do 83% (ok. 5 ppm) oraz do 91% (7,6 ppm). Natomiast dla kierunku TC indeks kruchości wodorowej HEI osiągnął wartości od 67 do 96% (1,5 ppm).

Przyjęcie właściwości mechanicznych badanych stali po nawodorowaniu jako kryterium oceny odporności na niszczenie wodorowe pozwoliło na ich uporządkowanie w zależności od indeksu kruchości wodorowej HEI (tablica 6.1):

- zawartość wodoru od 1 do 2,5 ppm bez względu na kierunek wycięcia próbek: $HEI_{A516Gr.70} < HEI_{S500Q}$
- zawartość wodoru od 2,5 do 8 ppm: $HEI_{A508Gr.3} < HEI_{10CrMo9-10}$

Tablica 6.1

*Indeks kruchości wodorowej **HEI**, udział objętościowy wtrąceń niemetalicznych $\overline{A}_{A\,wtr}$, udział powierzchniowy „rybich oczu" $\overline{A'}_{AF}$ oraz średnia powierzchnia „rybiego oka" $\overline{A'}_{F}$ badanych gatunków stali w zależności od zawartości wodoru Q_H*

Q_H, ppm	Kierunek	Indeks kruchości wodorowej HEI, %	Udział powierzchniowy „rybich oczu" $\overline{A'}_{AF}$, %	Udział objętościowy wtrąceń niemetalicznych $\overline{A}_{A\,wtr}$, %	Średnia powierzchnia „rybiego oka" $\overline{A'}_{F}$ x 10^{-2}, mm^2
1,0 – 2,5	L	$HEI_{A516Gr.70} < HEI_{S500Q}$	$\overline{A'}_{AF\,A516Gr.70} \sim \overline{A'}_{AF\,S500Q}$	$\overline{A}_{A\,wtr\,A516Gr.70} < \overline{A}_{A\,wtr\,S500Q}$	$\overline{A'}_{F\,A516Gr.70} \sim \overline{A'}_{F\,S500Q}$
	T	$HEI_{A516Gr.70} < HEI_{S500Q}$	$\overline{A'}_{AF\,A516Gr.70} < \overline{A'}_{AF\,S500Q}$	$\overline{A}_{A\,wtr\,A516Gr.70} < \overline{A}_{A\,wtr\,S500Q}$	$\overline{A'}_{F\,A516Gr.70} \sim \overline{A'}_{F\,S500Q}$
	TC	$HEI_{A516Gr.70} < HEI_{S500Q}$	$\overline{A'}_{AF\,A516Gr.70} < \overline{A'}_{AF\,S500Q}$	$\overline{A}_{A\,wtr\,A516Gr.70} < \overline{A}_{A\,wtr\,S500Q}$	$\overline{A'}_{F\,A516Gr.70} < \overline{A'}_{F\,S500Q}$
2,5 – 8,0	L	$HEI_{A508Gr.3} < HEI_{10CrMo9-10}$	$\overline{A'}_{AF\,A508Gr.3} \sim \overline{A'}_{AF\,10CrMo9-10}$	$\overline{A}_{A\,wtr\,A508Gr.3} < \overline{A}_{A\,wtr\,10CrMo9-10}$	$\overline{A'}_{F\,10CrMo9-10} < \overline{A'}_{F\,A508Gr.3}$

Zmianie stężenia wodoru w stali obok obniżenia właściwości plastycznych towarzyszyła obecność „rybich oczu" na powierzchniach przełomów próbek po nawodorowaniu. Podsumowując wyniki badań „rybich oczu" (rozdz. 5) stali A508Gr.3, S500Q, A516Gr.70 i 10CrMo9-10, można stwierdzić, że:

1. Miejscami pułapkowania wodoru są granice rozdziału wtrącenie niemetaliczne – osnowa. Badania fraktograficzne wykazały, że pęknięcia rozpoczynają się na granicy rozdziału wtrącenie – osnowa. Obserwowano rzadko pęknięcia wtrąceń na przełomach w „rybich oczach".
2. „Rybie oczy" tworzyły się wokół różnych rodzajów wtrąceń niemetalicznych. Dla stali A508Gr.3 i 10CrMo9-10 miejscami inicjacji były przede wszystkim tlenki i tlenko-siarczki. „Rybie oczy" powstawały także wokół wtrąceń MnS o dużych rozmiarach lub wokół zgrupowań drobnych tlenków. Znalazło to potwierdzone jako miejsca inicjacji „rybich oczu" w stali S500Q i A516Gr.70. Były to zarówno tlenki, tlenko-siarczki, jak i siarczki MnS. W stali S500Q i A516Gr.70 miejscami inicjacji „rybich oczu" w kierunku L i T były tlenki i tlenko-siarczki, podczas gdy w kierunku TC były to siarczki (rzadko

w stali S500Q były to także duże tlenki). Stąd można jednoznacznie stwierdzić, że *nie ma uprzywilejowanego rodzaju wtrąceń o określonym składzie chemicznym, wokół których powstają „rybie oczy"*.

3. Proces powstawania „rybich oczu" w stali A508Gr.3. rozpoczyna się wokół wtrąceń niemetalicznych o rozmiarach największych i następnie wokół mniejszych. Rozmiary wtrąceń współdziałających w powstawaniu „rybich oczu" zmniejszały się wraz z obniżaniem temperatury. Przy stałej temperaturze badań obserwowano ze wzrostem zawartości wodoru powstawanie „rybich oczu" wokół wtrąceń o coraz to mniejszych rozmiarach (10CrMo9-10). Stąd można sądzić, że przy zwiększonej zawartości wodoru w stali, również wtrącenia niemetaliczne o mniejszych rozmiarach wraz z pułapkowanym wokół nich wodorem oraz w wyniku oddziaływania od obciążeń zewnętrznych mogą tworzyć również rybie oczy". Pole naprężeń wokół nich jest wystarczające do powstania „rybiego oka".
4. „Rybie oczy" tworzą się wokół wtrąceń największych niezależnie od kierunku wycięcia próbek. Średnia średnica globularnego wtrącenia w środku „rybich oczu" z pomiarów dokonanych bezpośrednio na powierzchni przełomów jest wielokrotnie większa niż średnia średnica wtrącenia zmierzona z pomiarów na zgładach metalograficznych:
   - w stali S500Q i A516Gr.70 w zależności od kierunku wycięcia próbek do kierunku walcowania blachy „rybie oczy" powstawały wokół wtrąceń różniących się znacznie rozmiarami. W kierunku TC „rybie oczy" tworzyły się wokół wtrąceń niemetalicznych większych (średnie pole powierzchni $\overline{A}'_{wtr}$) o ponad rząd wielkości niż w kierunkach L i T (tablica 5.12). Porównanie średniego pola płaskiego przekroju wtrącenia siarczkowego $\overline{A}_{wtr}$ (pomiary na zgładach metalograficznych) z wielkością średniego pola wtrącenia wyznaczonego z przełomów wykazało, że „rybie oczy" tworzyły się wokół wtrąceń MnS w stali S500Q w kierunku TC prawie 200 razy większych. Natomiast w stali A516Gr.70 prawie 10-krotnie większych niż średnie wtrącenie tlenkowe określone na zgładzie metalograficznym. W kierunkach L i T były to wtrącenia tlenków lub tlenko-siarczków kilkakrotnie większe niż średnie wtrącenia ze zgładu;
   - rozmiary wtrąceń tlenków lub tlenko-siarczków znajdujących się w środku „rybich oczu" otrzymane przez pomiary na przełomach (średnie pole powierzchni $\overline{A}'_{wtr}$) były zawsze większe niż średnia wartość płaskiego przekroju wtrącenia wyznaczona na zgładach metalograficznych $\overline{A}_{wtr}$. W stali A508Gr.3 w kierunku L i T - $\overline{A}'_{wtr}$ było ok. 60 razy większe niż wyznaczone ze zgładu $\overline{A}_{wtr}$; w stali S500Q w kierunku L ponad 9 razy a T – 7 razy większe; w stali A516Gr.70 w kierunku L – podobne, T – 4 razy większe; w stali 10CrMo9-10 w kierunku L i T – 10 razy większe.
5. Otrzymane wyniki oddziaływania wodoru w stali A508Gr.3 dla próbek gładkich oraz z karbem AE6.4 i AE2.5 potwierdziły znaczący wpływ występującego stanu naprężeń na

powstawanie „rybich oczu". Trójosiowy stan naprężeń na przekroju poprzecznym w próbkach z karbem AE6.4 i AE2.5 oddziałuje na liczbę i morfologię „rybich oczu" na powierzchni przełomów. Liczba „rybich oczu" zwiększa się ze wzrostem ostrości karbu. Jednocześnie średnia powierzchnia „rybiego oka" zmniejsza się ponad 3-krotnie dla próbek z karbem AE2.5 w porównaniu z próbkami gładkimi. Udział objętościowy „rybich oczu" zmniejszył się jednocześnie ponad 2-krotnie. Dla próbek z karbem AE6.4 wszystkie wyniki miały wartości pomiędzy tymi danymi. Nie stwierdzono natomiast wpływu stanu naprężeń na rozmieszczenie „rybich oczu" na przekroju próbek. „Rybie oczy" niezależnie od geometrii próbki występowały zarówno w części środkowej, jak i zewnętrznej przekroju próbki. Wykazywały natomiast tendencję do gromadzenia się w jednej z tych części. Dowodzi to, że podstawowym elementem w zjawisku powstawania „rybich oczu" nie jest stan naprężeń w próbce, ale umiejscowienie wtrąceń niemetalicznych występujących przed nawodorowaniem w stali.

Dokonano jakościowej i ilościowej analizy stereologicznej „rybich oczu" oraz wtrąceń niemetalicznych znajdujących się w ich środku. Wyniki badań pozwoliły wyjaśnić różnice w danych literaturowych, dotyczące charakterystyki wtrąceń niemetalicznych w „rybich oczach". Określono ich skład chemiczny, wielkość oraz cechy morfologiczne. Ustalono, że "rybie oczy" powstają zarówno wokół wtrąceń siarczkowych, jak i tlenków oraz tlenko-siarczków. Dotychczas jedni autorzy twierdzili, że „rybie oczy" występują tylko wokół wtrąceń MnS (CIALONE & ASSARO, 1981), a inni dopuszczali też możliwość powstania „rybich oczu" wokół wtrąceń tlenkowych (MOSER & SCHMIDT, 1984).

Stwierdzono także, że rola wtrąceń niemetalicznych w powstawaniu efektu „rybich oczu" związana jest przede wszystkim z ich parametrami morfologicznymi i dopiero w dalszej kolejności z ich składem chemicznym. Szczególnie dotyczy to analizy „rybich oczu" w stalach S500Q i A516Gr.70. W kierunku TC (na grubości blachy) „rybie oczy" powstawały w tych gatunkach stali, przede wszystkim wokół wydłużonych wtrąceń MnS. Natomiast w kierunkach L i T wtrącenia w środku „rybich oczu" były globularnymi tlenkami lub tlenko-siarczkami.

Istotne wyniki wniosła ocena ilościowa „rybich oczu" oraz wtrąceń niemetalicznych, wokół których inicjują się „rybie oczy". Zależności takich ustalonych kompleksowo dotychczas nie podano w literaturze naukowej. Ponadto, autorzy w tych pracach rozważali tylko rozmiary wtrąceń niemetalicznych. Opis ich miał charakter jakościowy. Tylko nieliczni autorzy dokonali ilościowej oceny wtrąceń niemetalicznych (FRENCH i in., 1979; CIALONE & ASSARO, 1981; SOJKA, 1997; SOZAŃSKA, 1997; BEŤÁKOVÁ, 2003).

Podstawowym problemem było opracowanie metodyki ilościowej oceny „rybich oczu" na powierzchniach przełomów. Metodyka zaproponowana w pracy (SOZAŃSKA, 1997), mimo wielu ograniczeń i uproszczeń, umożliwiła ilościową charakterystykę „rybich oczu". Otrzymano w ten sposób nową charakterystykę oddziaływania wodoru obserwowanego

w postaci efektu „rybich oczu" na powierzchni przełomów. Jednocześnie występuje możliwość ich porównania z własnościami mechanicznymi. Wyniki pozwoliły na ustalenie ilościowych danych do opracowania modelu matematycznego.

Przyjmując udział powierzchniowy „rybich oczu" na przełomie za kryterium oceny odporności stali na niszczenie wodorowe, badane gatunki stali uporządkowano następująco (tablica 6.1):

- zawartość wodoru 1-2,5 ppm:
  - kierunek L $\overline{A}'_{AF\ A516Gr.70} \sim \overline{A}'_{AF\ S500Q}$
  - kierunek T i TC $\overline{A}'_{AF\ A516Gr.70} < \overline{A}'_{AF\ S500Q}$
- przy zawartości wodoru 2,5-8 ppm: $\overline{A}'_{AF\ A508Gr.3} \sim \overline{A}'_{AF\ 10CrMo9-10}$

Analiza wyników (tablica 6.1) prowadzi do wniosku, że nie ma prostej zależności pomiędzy indeksem kruchości wodorowej **HEI** oraz udziałem powierzchniowym „rybich oczu" na powierzchni przełomów $\overline{A}'_{AF}$. Wskazuje to jednak jednoznacznie, że niezależnie od przyjętego kryterium stal S500Q jest bardziej wrażliwa na obecność wodoru niż stal A516Gr.70. Natomiast stal A508Gr.3 można uznać za najmniej wrażliwą na oddziaływanie wodoru i powstawanie efektu „rybich oczu".

To że nie można określić prostej zależności pomiędzy wynikami analizy stereologicznej „rybich oczu", zmniejszeniem właściwości plastycznych stali po nawodorowaniu oraz zmianą indeksu kruchości wodorowej HEI wynika stąd, że wtrącenia wraz ze zgromadzonym wokół nich wodorem można uważać za karb mechaniczny. Analiza pola naprężeń wokół wtrącenia niemetalicznego umożliwia ustalenie wpływu kształtu wtrącenia na charakter pękania wodorowego typu „rybie oczy".

Przyjęto, że wtrącenie niemetaliczne wraz ze zgromadzonym wodorem stanowi karb mechaniczny β (rys. 6.4) (JAKUBOWICZ & ORŁOŚ, 1972):

$$\beta = \frac{\sigma_{max}}{\sigma_{nom}} = 1 + 2\sqrt{\frac{d}{r}}, \qquad (6.1)$$

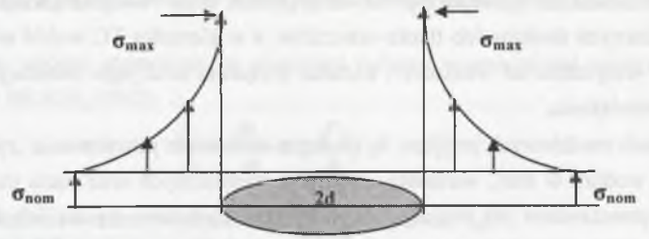
gdzie: d – połowa długości średnicy elipsy (wydzielenia), m,

1/r – promień krzywizny elipsy, m^{-1},

σ_{max} – naprężenie maksymalne wokół wtrącenia, MPa,

σ_{nom} – naprężenie nominale wokół wtrącenia, MPa.

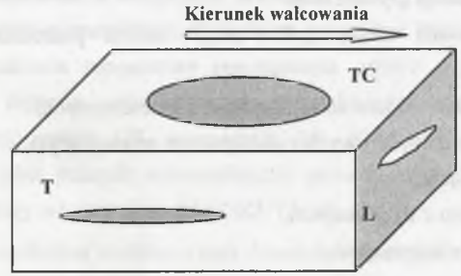
Współczynnik β dla wtrąceń globularnych, tlenków i tlenko-siarczków jest więc jednakowy we wszystkich trzech kierunkach L, T i TC. Dla wtrąceń eliptycznych, np. dla siarczków MnS, w kierunku L i T, ostrość karbu będzie mała i wartość współczynnika β jest mniejsza niż dla wtrąceń globularnych. Dlatego inicjacja „rybich oczu" występuje w tych kierunkach na wtrąceniach tlenkowych lub tlenko-siarczkach. W kierunku TC wymiar wtrącenia MnS jest największy i współczynnik β ma wartość często wielokrotnie większą niż dla wtrąceń globularnych. Stąd miejscami inicjacji „rybich oczu" były odkształcone siarczki MnS.



Rys. 6.1. *Rozkład naprężeń wokół wtrącenia*
Fig. 6.1. *Stress field around an inclusion*

Wyniki badań eksperymentalnych wykazały, że miejscami inicjacji „rybich oczu" w stali S500Q i A516Gr.70 w kierunkach L i T były globularne wtrącenia tlenków lub tlenko-siarczków. Natomiast w kierunku TC – wydłużone wtrącenia MnS. Jest to wywołane wzajemnym oddziaływaniem pola naprężeń spowodowanego obecnością wodoru wokół wtrąceń i naprężeń od obciążeń zewnętrznych.

Położenie wtrącenia względem kierunku naprężeń zewnętrznych (rys.6.2) ma wpływ na inicjację mikropęknięcia i jego rozwój. Naprężenie σ_{nom} w próbce wyciętej w kierunku L oddziałuje na najmniejszą powierzchnię wtrącenia MnS. Natomiast dla próbek wyciętych w kierunku T powierzchnia ta jest już większa. Powierzchnia wtrącenia MnS w próbkach wyciętych w kierunku TC jest zdecydowanie największa. Stąd też największe prawdopodobieństwo inicjacji i powstania „rybich oczu" w kierunku TC mają wydłużone wtrącenia MnS w porównaniu z globularnymi tlenkami lub tlenko-siarczkami. Kształt wtrącenia miał wpływ na krytyczną długość defektu, która w określonych warunkach (zawartość wodoru, stan naprężeń) stanowiła miejsce inicjacji mikropęknięcia.



Rys. 6.2. *Orientacja wtrącenia niemetalicznego MnS na płaszczyznach przekroju próbki do badań*
Fig. 6.2. *Orientation of non-metallic MnS inclusion against the testing sample cross-sections*

Można stwierdzić, że zjawisko powstawania „rybich oczu" w kierunkach L i T wokół wtrąceń globularnych tlenków lub tlenko-siarczków, a w kierunku TC wokół wtrąceń MnS zależy przede wszystkim od wielkości i kształtu wtrącenia oraz jego orientacji względem przyłożonego obciążenia.

W badaniach modelowych przyjęto, że istotnym elementem powstawania „rybich oczu", obok stężenia wodoru w stali, wielkości wtrąceń niemetalicznych oraz stanu naprężeń, jest kinetyka ich powstawania od inicjacji, przez rozprzestrzenianie się do ich koalescencji (SOZAŃSKA, 1997; RENOWICZ & SOZAŃSKA, 1997, 2001, 2002; BEŤÁKOVÁ, 2003). Wyróżniono dwa etapy powstawania „rybich oczu". *Pierwszy* - stadium inicjacji, związane nierozerwalnie z charakterystyką wtrąceń niemetalicznych i oddziaływaniem wodoru na granicy wtrącenie-osnowa metaliczna zależny od stężenia wodoru w stali oraz wartości i charakteru naprężeń od obciążeń zewnętrznych. Natomiast *drugi* - to rozprzestrzenianie się „rybich oczu" i ich koalescencja. Proces ten związany jest nie tylko z wtrąceniami niemetalicznymi (ich rozmiarami i rozmieszczeniem), ale także z rodzajem mikrostruktury stali i wartością przyłożonych obciążeń.

Mimo wielu prób opracowania modelu efektu oddziaływania wodoru typu „rybie oczy" analiza danych literaturowych pozwala stwierdzić, że dotychczas nie przedstawiono kompleksowego modelu, opisującego zjawisko inicjacji i rozprzestrzeniania się „rybich oczu" w stali pod wpływem oddziaływania wodoru. Dotychczas proponowano przede wszystkim modele fenomenologiczne (CIALONE & ASSARO, 1981; MOSER & SCHMIDT, 1984; SOJKA, 1997), opisujące podstawowe czynniki prowadzące do powstania defektu typu „rybie oczy" w stali (rozdział 3). W tej grupie modeli szczególną uwagę należy zwrócić na opis pękania typu „rybie oczy" przedstawiony przez Sojkę (SOJKA, 1997). Natomiast z grupy modeli mechanicznych opisujących efekt „rybich oczu" na uwagę zasługuje model zaproponowany przez Beťáková (BEŤÁKOVÁ, 2003). Model ten nie pozwala jednak wyjaśnić zjawiska koalescencji „rybich oczu".

Mechanizm powstawania efektu „rybie oczy" można podzielić na pięć etapów (SOZAŃSKA, 2005a,b,c):

- dyfuzja i pułapkowanie wodoru na wtrąceniach niemetalicznych,
- oddziaływanie pułapek wodorowych z obciążeniem zewnętrznym,
- inicjacja mikropęknięcia,
- oddziaływanie wodoru z dyslokacjami,
- wzrost i koalescencja mikropęknięć.

6.1. Dyfuzja i pułapkowanie wodoru na wtrąceniach niemetalicznych

Dyfuzję wodoru atomowego w obecności pułapek można opisać ogólnym równaniem (CHENE & BRASS, 1992):

$$\frac{\delta c_r}{\delta t} + \frac{\delta c_p}{\delta t} = D\frac{\delta^2 c_r}{\delta x^2}, \qquad (6.2)$$

gdzie: c_r – stężenie wodoru w lukach międzywęzłowych, $m^3\ kg^{-1}$,
c_p – stężenie wodoru w pułapkach, $m^3\ kg^{-1}$,
D – współczynnik dyfuzji, $m^2\ s^{-1}$,
t – czas, s.

Podstawowa trudność w określeniu parametrów równania (6.2) to ograniczoność danych otrzymanych różnymi metodami z uwzględnieniem istnienia pułapek odwracalnych i nieodwracalnych, charakteryzowanych energią oddziaływania ΔH_b (PRESSOUYRE i in, 1982; CHENE & BRASS, 1992).

Stężenie wodoru pułapkowanego na wtrąceniach niemetalicznych w stanie równowagi wyraża zależność (HIRTH, 1980) (rys.6.3):

$$\frac{c}{1-c} = \frac{c_0}{1-c_0}\exp\left(\frac{\Delta H_b}{RT}\right) \approx c_0 \exp\left(\frac{\Delta H_b}{RT}\right) \quad \text{dla małych } c \approx 0, \qquad (6.3)$$

gdzie: c – współczynnik obsadzenia pułapki wodorem, -,
c_0 – stężenie wodoru atomowego (międzywęzłowego), $m^3\ kg^{-1}$,
ΔH_b – energia wiązania wodór- pułapka, $J\ mol^{-1}$,
$R = 8{,}31\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$,
T – temperatura, K.

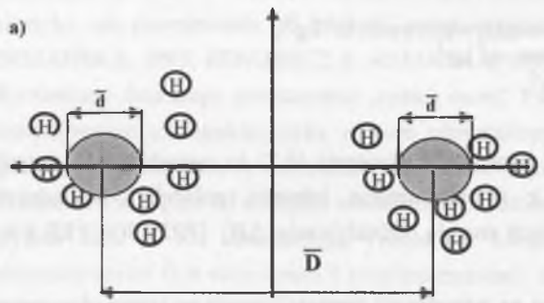
Główną trudnością w określeniu stężenia wodoru spułapkowanego wokół wtrąceń niemetalicznych **c** jest wyznaczenie energii ΔH_b. Ponadto, do wyznaczenia wartości stężenia $\mathbf{c_0}$ należy po nawodorowaniu uwzględnić zawartość wodoru pułapkowanego wokół innych pułapek niż wtrącenia niemetaliczne. Pułapki te mogą być bardziej głębokie. Przyjmując założenie, że w zakresie temperatury powstawania „rybich oczu" dyfuzja wodoru jest możliwa, to jego stężenie wokół wtrąceń niemetalicznych zwiększa się z obniżaniem temperatury. Wartość energii ΔH_b w przedziale 25 - 40 kJ mol^{-1} i stężenia c_0 od $2\cdot10^{-6}$ do $6\cdot10^{-6}$ (dla MnS jako pułapek odwracalnych) pozwala otrzymać wypełnienie pułapek w zakresie temperatury od -100°C do 20 (KIKUTA i in., 1978).

Średnią drogę swobodną wodoru w stali λ można wyznaczyć z zależności:

$$\lambda = 2\sqrt{D_H t}, \qquad (6.4)$$

gdzie: λ – średnia droga swobodna atomu wodoru, m,
D_H – współczynnik dyfuzji wodoru, $m^2\ s^{-1}$,
t – czas, s.

Wartość współczynnika dyfuzji dla żelaza w danej temperaturze można wyznaczyć z ekstrapolacji zależności Chena i Brass (CHENE & BRASS, 1992). Na przykład, dla -100°C wartość D_H wynosi ~ $5 \cdot 10^{-6}$ $cm^2 s^{-1}$. Zatem, średnia droga swobodna wodoru w temperaturze -100°C w czasie 30 min będzie wynosić ~1,9 mm. Oznacza to, że wzrost stężenia wodoru w temperaturze -100°C wokół wtrąceń niemetalicznych jest wciąż możliwy.



Dyfuzja i pułapkowanie wodoru na wtrąceniach niemetalicznych

$\sigma_z = 0$

$\sigma_w = 0$

σ_z – obciążenie zewnętrzne, MPa,

σ_w – obciążenie wewnętrzne, MPa,

$\overline{d}$ – średnica wtrącenia niemetalicznego, m,

$\overline{D}$ - odległość między wtrąceniami niemetalicznymi, m.

Rys. 6.3. *I etap powstawania efektu „rybie oczy": a) schemat: dyfuzja i pułapkowanie wodoru na wtrąceniach niemetalicznych, b) wtrącenia niemetaliczne w stali 10CrMo9-10*

Fig. 6.3. *First stage of the "fish eye" formation: a) hydrogen diffusion and its trapping at non-metallic inclusions (model), b) non-metallic inclusions in the 10CrMo9-10 steel*

Wyniki badań efektu „rybie oczy" wskazują, że nie tylko wtrącenia MnS ze względu na wydłużony kształt oraz najczęstsze występowanie w strefach segregacji obniżają odporność stali na kruchość wodorową. Wtrącenia globularne tlenków i tlenko-siarczków prowadzą również do powstania tego efektu. Według Śmiałowskiego (ŚMIAŁOWSKI, 1985) energia wiązania siarczek-osnowa jest mała i dekohezja może występować nawet dla małych wartości odkształcenia plastycznego. Łunarska (ŁUNARSKA, 1985) podkreśla natomiast, że czynnikiem, którego nie można pominąć w rozważaniach dekohezji na granicy wtrącenia - osnowa w obecności wodoru jest różnica w wartościach współczynników cieplnej rozszerzalności liniowej. Wtrącenia z tego względu dzielą się na dwie grupy. Do grupy pierwszej należą wtrącenia, których wartość współczynnika $\alpha_{wtr} > \alpha_{osnowa}$. Są to siarczki CaS, MnS oraz tlenki FeO, MnO, CaO, $3CaO \cdot 2SiO_2$, $2CaO \cdot SiO_2$. Do grupy drugiej zalicza się

natomiast wtrącenia, których wartość współczynnika $\alpha_{wtr} < \alpha_{osnowa}$. Są to tlenki Al_2O_3, Cr_2O_3, $CaO \cdot Al_2O_3$, $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ oraz azotki AlN, TiN. Wartość współczynnika cieplnej rozszerzalności liniowej siarczku MnS wynosi $18{,}1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, natomiast $Fe\alpha \sim 10\text{-}12 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, $Fe\gamma \sim 23 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Wtrącenia tlenkowe mają współczynniki cieplnej rozszerzalności liniowej mniejsze: np. dla Al_2O_3 - $8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, dla SiO_2 – $0{,}5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Różnica wartości współczynników cieplnej rozszerzalności liniowej wtrącenia i osnowy jest istotna podczas chłodzenia. Na przykład, siarczki ($\alpha_{wtr} > \alpha_{osnowa}$) charakteryzują się większą skurczliwością niż osnowa i może to prowadzić do powstania porów. Z kolei, większość wtrąceń tlenkowych ($\alpha_{wtr} < \alpha_{osnowa}$) kurczy się mniej niż osnowa. Prowadzi to do powstania pola naprężeń wokół wtrąceń.

Objętość molową wodoru można wyznaczyć z zależności (BIRNBAUM, 1977 i 1990; BIRNBAUM & SOFRONIS, 1994):

$$c = c_0 \exp\left(\frac{\sigma_s \overline{V}_H}{RT}\right), \tag{6.5}$$

gdzie: c – stężenie wodoru w obecności naprężeń, $m^3 kg^{-1}$,
c_0 – stężenie wodoru bez obecności naprężeń, $m^3 kg^{-1}$,
σ_s – naprężenie hydrostatyczne ($\sigma_s = \sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}$), MPa,
$\overline{V}_H$ – objętość molowa wodoru, $m^3 mol^{-1}$.

Stąd wartości naprężenia σ_s można wyznaczyć z równania :

$$\sigma_s = \frac{RT \ln \frac{c}{c_0}}{\overline{V}_H}, \tag{6.6}$$

Zależność (6.6) wskazuje, że naprężenie σ_s zwiększa się z podwyższeniem temperatury i zwiększenia ilorazu stężeń wodoru c/c_0. Zależność tę można jednocześnie wykorzystać do ustalenia rozmiaru krytycznego wtrącenia powodującego dekohezję na granicy wtrącenie-osnowa, jeśli σ_s będzie naprężeniem dekohezji.

6.2. Oddziaływanie pułapek wodorowych z obciążeniem zewnętrznym

Naprężenie dekohezji dla „rybich oczu" określa się przyjmując założenie, że pęknięcie występuje jednocześnie na całej granicy wtrącenie-osnowa. Ponadto przyjmuje się, że zmianie ulegają zarówno energia odkształcenia plastycznego wokół wtrącenia globularnego, jak i energia powierzchniowa granicy wtrącenie – osnowa W_S:

$$E_{plast} = 4/3\pi \frac{d_{wtr}^3}{8} \frac{\sigma_{lok}^2}{2E_{wtr}}, \tag{6.7}$$

$$W_s = 4\pi \frac{d_{wtr}^2}{4} \gamma_{pow}, \tag{6.8}$$

gdzie: E_{plast} – energia odkształcenia plastycznego, J,

W_s – energia powierzchniowa granicy wtrącenie-osnowa, J,

d_{wtr} – średnica wtrącenia, m,

σ_{lok} – naprężenie lokalne wokół wtrącenia, MPa,

E_{wtr} – moduł Younga wtrącenia, MPa,

γ_{pow} – powierzchniowa energia jednostkowa, J m^{-2}.

Pęknięcie zachodzi, gdy:

$$\frac{dE_{plast}}{d(d_{wtr})} = \frac{dW_s}{d(d_{wtr})}, \tag{6.9}$$

stąd naprężenie krytyczne kohezji wynosi:

$$\sigma_{kr} = \sqrt{\frac{8E_{wtr}\gamma_{pow}}{d_{wtr}}}. \tag{6.10}$$

Z zależności (6.10) wynika, że im większe rozmiary wtrącenia, tym naprężenie krytyczne przyjmuje wartości mniejsze. Dla średniej średnicy wtrącenia 1-3 μm będzie ponad 3-krotnie większe niż dla wtrąceń największych, których średnice wynosiły ok. 100 μm w badanych gatunkach stali.

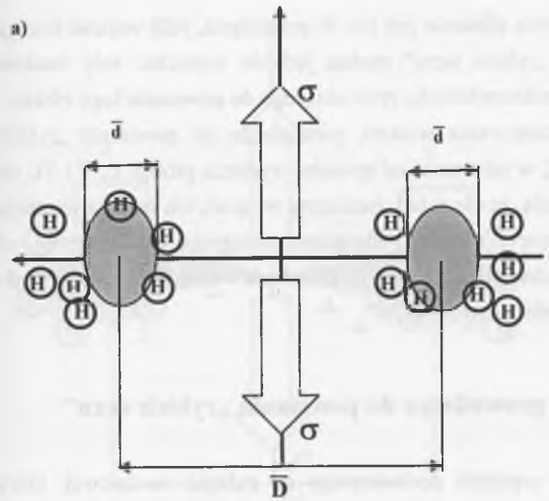
Na podstawie równań (6.6) i (6.10) można wyznaczyć średnicę krytyczną wtrącenia, powodującą inicjację pęknięcia na granicy wtrącenie – osnowa z warunku:

$$\sigma_s = \sigma_{kr}, \tag{6.11}$$

$$(d_{wtr})_{kr} = \frac{32E_{wtr}\gamma_{pow}(\overline{V}_H)^2}{\left(RT\ln\frac{c}{c_0}\right)^2}. \tag{6.12}$$

Zależność (6.12) wskazuje, że średnica krytyczna wtrącenia niemetalicznego, powodująca dekohezję na granicy wtrącenie – osnowa, zmniejsza się z obniżeniem temperatury (~$1/T^2$) lub ze zwiększeniem ilorazu stężeń c/c_0. Wyjaśnia więc zwiększanie liczby „rybich oczu" z obniżaniem temperatury i zawartością wodoru w stali. Potwierdzają to otrzymane wyniki badań stali A508Gr.3 i 10CrMo9-10.

Mimo że na podstawie otrzymanych wyników badań to wodór atomowy jest odpowiedzialny za powstanie efektu „rybich oczu", nie można wykluczyć, iż wokół wtrąceń niemetalicznych w porach gromadzi się pewna ilość wodoru molekularnego. Stwierdzenie istotnej roli wodoru atomowego w inicjacji i powstawaniu efektu „rybich oczu" jest w pełnej zgodności z wynikami badań Cialone i Asaro (CIALONE & ASSARO, 1981), Maurera (MAURER i in., 1988) oraz Sojki (Sojka, 1997) i Beťákovej (BEŤÁKOVÁ, 2003), a natomiast przeciwnie niż Mosera & Schmidta (MOSER & SCHMIDT, 1984).



Oddziaływanie pułapek wodorowych z obciążeniem zewnętrznym
$0 < \sigma_z < R_e$
$0 < \sigma_w < R_e$

Próbka jest obciążona siłą zewnętrzną przy stałej małej (~10^{-6} s^{-1}) prędkości odkształcania. W zakresie sprężystym następuje koncentracja naprężeń wokół wtrącenia niemetalicznego i lokalne oddziaływanie pola naprężeń wokół pułapek wodorowych. Proces ten jednocześnie wspomagany jest przez podwyższenie ciśnienia wodoru wokół wtrąceń wskutek wydzielania się wodoru molekularnego na powierzchniach rozdziału wtrącenie – osnowa. Jednocześnie występuje dyfuzja wodoru do wtrąceń niemetalicznych.

Rys. 6.4. *II etap powstawania efektu „rybie oczy": a) schemat: oddziaływanie pułapek wodorowych z obciążeniem zewnętrznym, b) wtrącenie niemetaliczne w stali 10CrMo9-10*

Fig. 6.4. *Second stage of the "fish eye" formation: a) interaction of hydrogen trap with an external load (model), b) non-metallic inclusions in the 10CrMo9-10 steel*

Tien i in. (TIEN i in., 1976) podał zależność na wyznaczenie ciśnienia **p** w porach otaczających globularne wtrącenie niemetaliczne:

$$p = \frac{\eta c_{dysl} RT}{2}\left(\frac{\rho_m \lambda}{d_{wtr}(V_V)_{wtr}^{1/3}}\right)\left(\frac{V_{wtr}}{V_{por}}\right), \tag{6.13}$$

gdzie:

η – udział objętościowy wodoru na wtrąceniu,

c_{dysl} – stężenie wodoru pułapkowanego przez dyslokację na jednostkę długości, mol m^{-1},

p_m – gęstość poruszających się dyslokacji, m^{-2},

λ – średnia droga swobodna wodoru, m,

$(V_V)_{wtr}$ – objętość względna wtrąceń, -,

V_{wtr} – objętość wtrącenia, m^3,

V_{por} – objętość pora wokół wtrącenia, m^3,

Z zależności (6.13) wynika, że rola ciśnienia jest nie do pominięcia, jeśli wartość ilorazu V_{wtr}/V_{por} = const. W przypadku „rybich oczu" można jedynie rozważać rolę wodoru molekularnego w procesie inicjacji mikropęknięcia, prowadzącego do powstania tego efektu.

Otrzymane wyniki badań oddziaływania wodoru, prowadzące do powstania „rybich oczu" w stalach A516Gr.70 i S500Q w zależności od sposobu wycięcia próbek L, T i TC do kierunku walcowania blachy, wskazują, że nie skład chemiczny wtrąceń, ich energia wiązania z wodorem ΔH_b, tylko ich rozmiar i ułożenie względem występujących naprężeń od obciążeń zewnętrznych decydują o dekohezji na granicy wtrącenie - osnowa i prowadzą do inicjacji oraz rozprzestrzeniania się efektu „rybie oczy".

6.3. Inicjacja mikropęknięcia prowadząca do powstania „rybich oczu"

Wzajemne oddziaływanie pola naprężeń pochodzącego od pułapki wodorowej, którą stanowi wtrącenie niemetaliczne wraz ze zgromadzonym wokół wodorem i naprężenia od obciążenia zewnętrznego, prowadzi do inicjacji mikropęknięcia na granicy rozdziału wtrącenie – osnowa w kierunku prostopadłym do występujących naprężeń (rys. 6.5). W procesie inicjacji pękania i powstawania „rybich oczu" istotna jest nie tylko rola wtrąceń niemetalicznych (ich typu i rozmiaru), oddziaływania wodoru z wtrąceniami i z dyslokacjami, ale także ważna jest rola osnowy stali. Osnowa stali po nawodorowaniu obniża swoje właściwości plastyczne. Mikropęknięcie może zostać zainicjowane, jeśli zostanie osiągnięta lokalnie na granicy wtrącenie - osnowa wartość współczynnika intensywności naprężeń K_{Ic} (MPa $m^{1/2}$).

W początkowym okresie inicjacji mikropęknięcia współczynnik K_{Ic} można wyznaczyć z relacji:

$$K_{Ic} = \left(\frac{2E\gamma_{ef}}{1-\nu^2} \right)^{1/2}, \qquad (6.14)$$

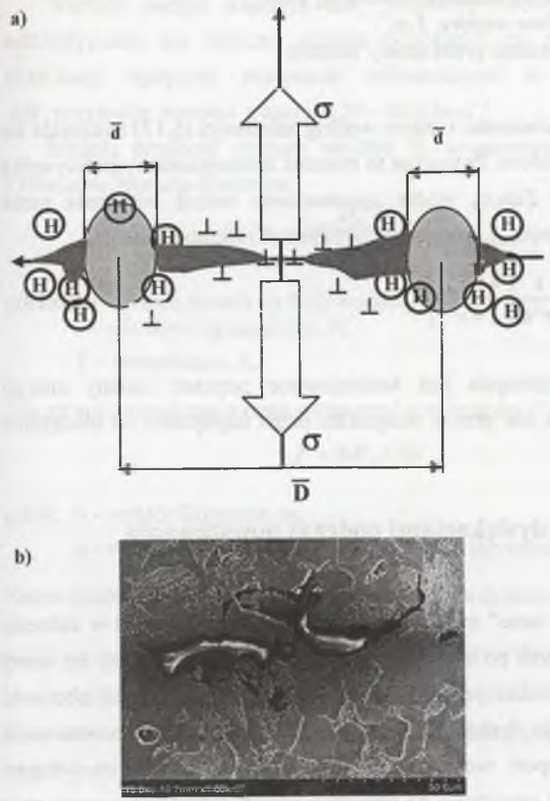
gdzie: E – moduł Younga, MPa,
γ_{ef} – energia efektywna powierzchniowa, J m^{-2},
ν – współczynnik Poissona.

Jednocześnie pustkę wokół wtrącenia niemetalicznego w momencie inicjacji mikropęknięcia można przybliżyć mikropęknięciem sferycznym o średnicy wtrącenia d_{wtr}:

$$K_{Ic} = \sigma\sqrt{\pi l} \cong \sigma\sqrt{\pi d_{wtr}}, \qquad (6.15)$$

gdzie: 2l- długość mikropęknięcia, m.

Analiza zależności (6.15) wskazuje, że przyjmując stałą wartość K_{Ic}, to w danej temperaturze i przy określonej zawartości wodoru w pierwszej kolejności rozpocznie się inicjacja mikropęknięć wokół wtrąceń o największych średnicach.



Inicjacja mikropęknięcia

$\varepsilon_{red} > \varepsilon_{m}$,

$\sigma_{red} > R_m$

Powstaje strefa plastyczna wokół pułapki wodorowej. Uruchomione zostają systemy poślizgów. Wskutek ruchu dyslokacji i ich oddziaływania z wodorem występuje zjawisko pompowania wodoru do obszaru wokół wtrącenia i inicjacja mikropęknięcia oraz wydzielania się wodoru na powierzchni wtrącenie – osnowa. Lokalne przekroczenie wartości współczynnika naprężeń K_{Ic} wywołuje inicjowanie mikropęknięcia. W zależności od właściwości mechanicznych osnowy (ciągliwości i odporności na pękanie) powstaje duża liczba pojedynczych „rybich oczu" (duża odporność na pękanie) lub mogą powstać duże kolonie „rybich oczu" (mała odporność na pękanie).

Rys. 6.5. *III etap powstawania efektu „rybie oczy": a) schemat: inicjacja mikropęknięcia, b) pustka utworzona wokół wtrąceń niemetalicznych w stali 10CrMo9-10*
Fig. 6.5. *Third stage of the "fish eye" formation: a) microcrack initiation (model), b) void appearance around non-metallic inclusions in the 10CrMo9-10 steel*

Energię efektywną γ_{ef} (J m^{-2}) w zależności (6.14) można przedstawić następująco:

$$\gamma_{ef} = 2\,\gamma_0 + \gamma_p, \qquad (6.16)$$

gdzie: γ_0 – rzeczywista energia efektywna powierzchniowa, J m^{-2},
γ_p – energia powierzchniowa powstająca na czole mikropęknięcia, J m^{-2}.

Wartość energii efektywnej γ_{ef} zależy od stężenia wodoru. Według Kamedy (KAMEDA, 1986) rzeczywista energia powierzchniowa zmienia się liniowo w funkcji stężenia wodoru:

$$\gamma_{0H} = \gamma_0 - \frac{RT}{\Omega} c_H, \qquad (6.17)$$

gdzie: γ_{0H} – energia powierzchniowa dla stężenia wodoru c_H, J m^{-2},
γ_0 – energia powierzchniowa bez wodoru, J m^{-2},
$1/\Omega$ – stopień pokrycia powierzchni przez atomy wodoru.

Energia powierzchniowa γ_{0H} w obecności wodoru według zależności (6.17) zmniejsza się wraz ze zwiększeniem zawartości wodoru. Powoduje to również zmniejszenie współczynnika koncentracji naprężeń K_{Ic} (6.14). Zatem, wodór zgromadzony wokół wtrącenia może obniżyć średnicę początkową defektu (d_{wtr}), mogącego zainicjować mikropęknięcie:

$$d_{wtr} = \frac{1}{\sigma^2 \pi}\left(\frac{2E\gamma_{ef}}{1-\nu^2}\right). \qquad (6.18)$$

Rozprzestrzenianie się mikropęknięcia jest kontrolowane poprzez zmiany energii efektywnej γ_{0H} w obecności wodoru, ale przede wszystkim przez naprężenie od obciążenia zewnętrznego σ_z.

6.4. Oddziaływanie wodoru z dyslokacjami podczas powstawania „rybich oczu"

Stwierdzenie obecności „rybich oczu" na przełomach po próbie rozciągania w zakresie temperatury od 20 do -100°C i ich brak po tej próbie w temperaturze -196°C przy tej samej zawartości średniej wodoru w stali wskazuje, że do ich powstania wymagana jest obecność wodoru ruchliwego i jego dyfuzja do dyslokacji. Wynika z tego, że podczas powstawania „rybich oczu" jest możliwy transport wodoru przez dyslokacje w kierunku wtrąceń niemetalicznych, lokalny wzrost jego zawartości na granicy rozdziału wtrącenie-osnowa oraz przyspieszenie zarodkowania pęknięcia i następnie rozwój tego pęknięcia (rys. 6.5).

Analizy transportu wodoru przez poruszające się dyslokacje dokonuje się poprzez wyznaczenie dwóch parametrów kontrolujących efektywnie możliwości tego transportu w zależności od temperatury (CHENE & BRASS, 2002):

- udział obsadzeń wodoru (oddziaływanie wodoru z rdzeniem dyslokacji lub jej polem naprężeń), który zależy od energii wiązania ΔH_b (J mol^{-1}),
- krytyczna prędkość dyslokacji.

Stężenie wodoru pułapkowanego c wokół dyslokacji można wyrazić zależnością:

$$c \approx c_0 \exp\left(\frac{\Delta H_b}{kT}\right) \quad \text{dla małych } c \approx 0, \qquad (6.19)$$

$$c = c_0 \exp\left(\frac{\Delta H_b}{kT}\right)/\left[1 + c_0 \exp\left(\frac{\Delta H_b}{kT}\right)\right] \quad \text{dla } c \approx 1, \qquad (6.20)$$

gdzie: c_0 - stężenie wodoru dyfuzyjnego, k = 1,31·10^{-23} J K^{-1} - stała Boltzmanna.

Wartość energii wiązania ΔH_b różnicuje zarówno typ dyslokacji, jak i charakter oddziaływania, czy dotyczy „rdzenia dyslokacji" czy pola naprężeń wokół dyslokacji. Dla dyslokacji będącymi pułapkami odwracalnymi w temperaturze pokojowej energia ΔH_b przyjmuje wartości z zakresu 20 – 40 kJmol^{-1}.

Średnią prędkość chmury wodoru $\bar{v}_c$ towarzyszącego dyslokacji można wyznaczyć z równania Nernsta-Einsteina:

$$\bar{v}_c \geq \frac{D_H f}{kT}, \qquad (6.21)$$

gdzie: D_H – współczynnik dyfuzji wodoru, m^2 s^{-1},
f – siła termodynamiczna, N,
T – temperatura, K.

Siłę termodynamiczną można wyznaczyć z zależności (TIEN i in. 1976 i 1981):

$$f = \Delta H_b / nb, \qquad (6.22)$$

gdzie: b - wektor Burgersa, m,
n - współczynnik zależny od natury oddziaływania, przyjmuje wartości od 1,8 do 30.

Zatem średnia prędkość wodoru $\bar{v}_c$ towarzysząca dyslokacji spełnia zależność:

$$\bar{v}_c \geq D_H \frac{\Delta H_b}{nbkT}. \qquad (6.23)$$

Inną zależnością pozwalającą określić największą prędkość dyslokacji $\bar{v}_c$ transportującą wodór jest:

$$\bar{v}_c = \frac{D_0 \Delta H_b}{30bkT} \exp\left(\frac{-Q_D}{kT}\right), \qquad (6.24)$$

gdzie: Q_D - energia aktywacji dyfuzji wodoru sieciowego.

Stężenie wodoru zgromadzonego wokół wtrącenia niemetalicznego można wyznaczyć z zależności (TIEN i in. 1976 i 1981):

$$c_{wtr} = \eta c_{dysl} (\rho_m \lambda) \frac{d_{wtr}^2}{(V_V)_{wtr}^{1/3}}. \qquad (6.25)$$

Zależność (6.25) wskazuje, że stężenie wodoru transportowanego przez dyslokacje do wtrącenia wzrasta ze zwiększeniem średnicy wtrącenia ($\sim d_{wtr}^2$). Zmniejsza się natomiast ze zwiększeniem się objętości względnej wtrąceń $(V_V)_{wtr}$.

Wodór zgromadzony wokół wtrąceń powoduje powstanie pola odkształceń. Prędkość odkształcania spowodowanego przez dyslokację $\dot{\varepsilon}_{dysl}$ można wyrazić równaniem (BIRNBAUM, 1990):

$$\dot{\varepsilon}_{dysl} = \rho_m b \bar{V}_c. \qquad (6.26)$$

Według Cottrella (COTTRELL, 1953):

$$\dot{\varepsilon}_{dysl} = \frac{4 D_H \rho_m b}{l}, \qquad (6.27)$$

gdzie: l - promień oddziaływania atomów wodoru w atmosferze Cottrella, m.

Ponieważ można przyjąć, że: 4b/l ~ 1, więc:

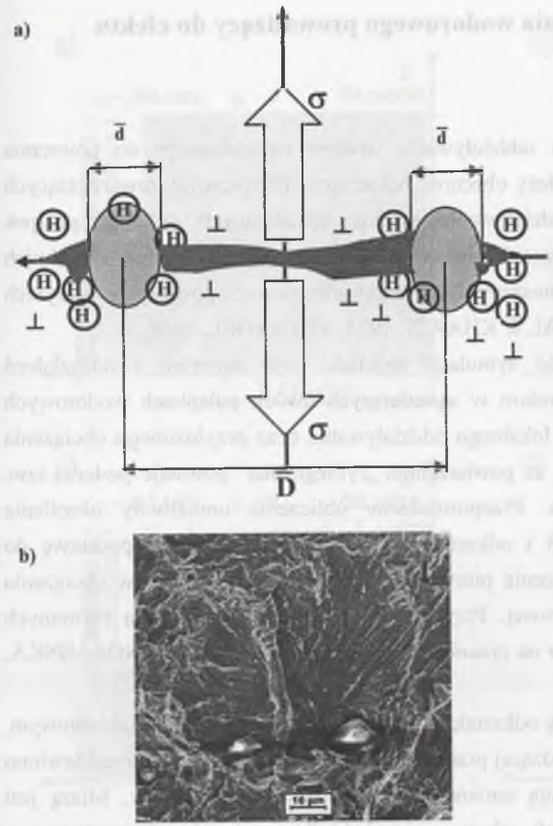
$$\dot{\varepsilon}_{dysl} \geq D_H \rho_m . \qquad (6.28)$$

Tien i in. (TIEN i in., 1976) uważa, że wystarcza spełnienie warunku $\dot{\varepsilon}_C > 0{,}1\, D_H \rho_m$. Przyjmując dane eksperymentalne: gęstość dyslokacji dla typowych struktur metali $\rho_m \sim 10^5 - 10^8$ cm^{-2} (WYATT & DEW-HUGHES, 1978), współczynnik dyfuzji wodoru w ferrycie w temperaturze 25°C - $D_H \sim 5 \cdot 10^{-5}$ cm^2 s^{-1} (CHENE & BRASS, 1992), to prędkość krytyczna odkształcenia spowodowanego przez dyslokacje wynosi $\dot{\varepsilon}_C = 5 \div 5 \cdot 10^3$ s^{-1}. Wartość ta jest o kilka rzędów większa niż prędkość odkształcania zastosowana podczas próby rozciągania ($\dot{\varepsilon} \sim 10^{-6}$ s^{-1}). Nawet przyjmując $D_H \sim 10^{-10} \div 10^{-8}$ cm^2 s^{-1}, ma to miejsce w obniżonej temperaturze, to wciąż prędkość krytyczna odkształcania spowodowanego przez dyslokacje $\dot{\varepsilon}_C$ będzie większa od prędkości odkształcania z próby rozciągania.

6.5. Wzrost i koalescencja mikropęknięć typu „rybie oczy"

Przyjęto założenie, że mikropęknięcia zainicjowane wokół wtrąceń niemetalicznych rozprzestrzeniają się w sposób ciągły. Lynch (LYNCH, 1997) w celu ustalenia sposobu rozprzestrzeniania się pęknięć zaproponował obserwację obu części przełomu. Jeśli na obu tych częściach będą obserwowane ślady odpowiadające ogólnie propagacji w kierunku prostopadłym, to można wnioskować o znakach zatrzymania mikropęknięcia. Natomiast jeśli te ślady są tylko na jednej części, to są to prawdopodobnie płaszczyzny poślizgu. Przeprowadzone obserwacje obu części przełomów próbek nie pozwoliły na jednoznaczne ustalenie, że „rybie oczy" rozprzestrzeniają się w sposób nieciągły. Udało się natomiast stwierdzić w części centralnej „rybich oczu" ślady odkształcenia plastycznego. Można stąd wnioskować, że odkształcenie plastyczne w początkowym etapie powstawania „rybich oczu" odgrywa znaczącą rolę (rys. 6.6).

Strefa plastyczna na czole pęknięcia prowadzącego do powstania „rybich oczu" rozrasta się rozwojem mikropęknięcia. Jednocześnie wytrzymałość osnowy zwiększa się. Wydaje się także, że prędkość rozwoju pęknięcia jest mała w zakresie odkształcania jednorodnego. Ulega zwiększeniu w zakresie dołamania próbki ze względu na trójosiowy stan naprężeń.



Rozwój mikropęknięcia przebiega w różnych kierunkach w zależności od usytuowania pułapek wodorowych, rozmiarów i kształtu wtrąceń ze zgromadzonym wodorem oraz kierunkiem występujących naprężeń.

Duży wpływ na przebieg pękania ma stan osnowy i właściwości mechanicznych stali – relacja wzajemna oddziaływania naprężenia od obciążenia zewnętrznego i naprężenia pochodzącego od pułapki wodorowej.

W końcowym etapie występuje koalescencja mikropęknięć.

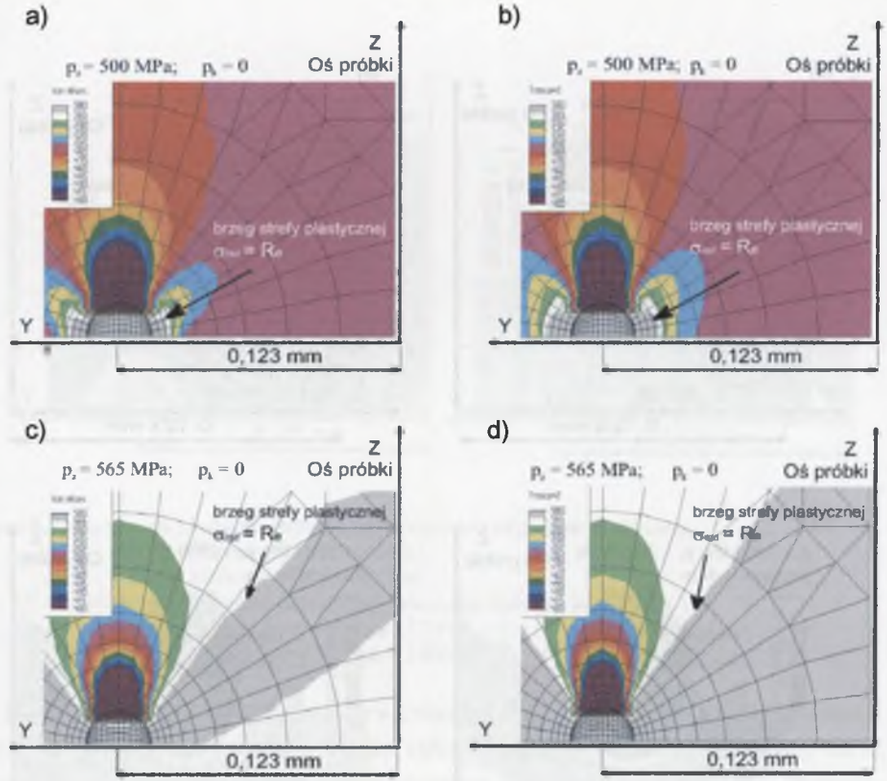
Rys. 6.6. *IV etap powstawania efektu „rybie oczy": a) schemat: wzrost i koalescencja mikropęknięć typu „rybie oczy" b) koalescencja „rybich oczu" na przełomie stali 10CrMo9-10*
Fig. 6.6. *Fourth stage of the "fish eye" formation: a) growth and coalescence of "fish eye"-like microcracks (model), b) coalescence of "fish eyes" at the 10CrMo9-10 steel fracture*

6.6. Model numeryczny pękania wodorowego prowadzący do efektu „rybie oczy"

W modelowaniu numerycznym oddziaływania wodoru prowadzącego do powstania efektu „rybich oczu" uwzględnić należy obecność odkształceń plastycznych towarzyszących jego inicjacji oraz wzajemne oddziaływanie lokalne sąsiadujących ze sobą pułapek wodorowych. Pułapkami tymi są wtrącenia niemetaliczne wraz ze zgromadzonym wokół nich wodorem, ich koalescencja i przyspieszanie lub hamowanie rozwoju powstających „rybich oczu" (KHARIN, 1991; KRONSHTAL & KHARIN, 1995; STRNADEL, 1998).

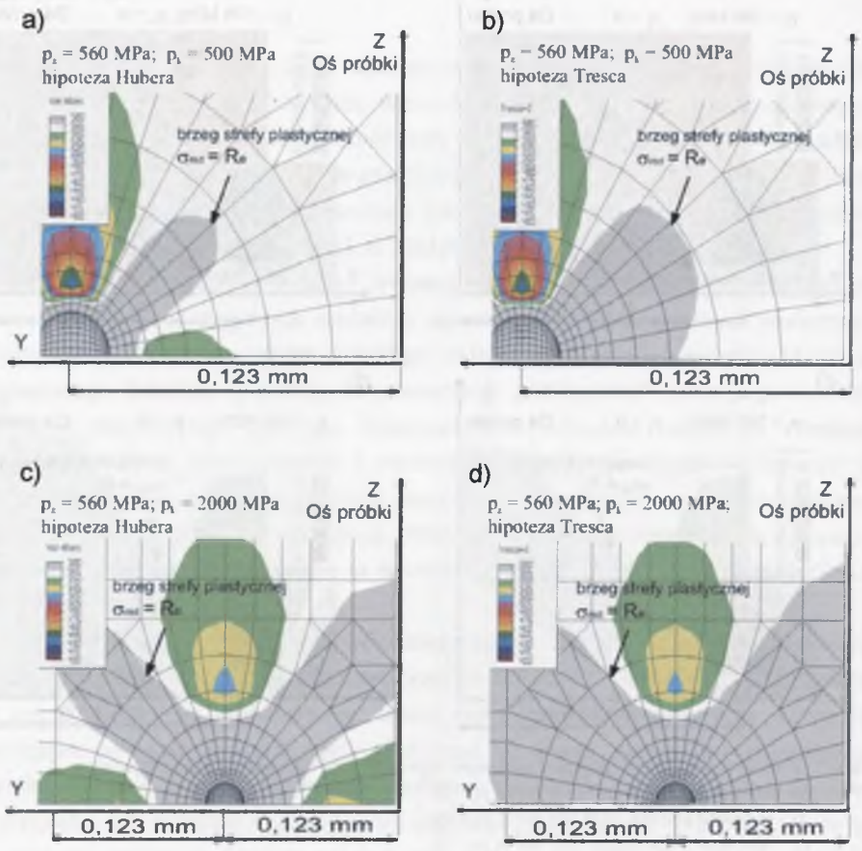
Opracowano model i dokonano symulacji rozkładu pola naprężeń i odkształceń pochodzących od oddziaływania wodoru w sąsiadujących dwóch pułapkach wodorowych z uwzględnieniem ich wzajemnego lokalnego oddziaływania oraz przyłożonego obciążenia zewnętrznego. Założono w modelu, że powierzchnia „rybiego oka" powstaje podczas tzw. stabilnego wzrostu mikropęknięcia. Przeprowadzone obliczenia umożliwiły określenie składowych tensora stanu naprężeń i odkształceń. Ich wartości stanowiły podstawę do ustalenia rozmiarów strefy odkształcenia plastycznej dla wybranych wariantów obciążenia zewnętrznego oraz dystorsji wodorowej. Przykładowe rozkłady naprężeń dla wybranych wariantów obciążenia przedstawiono na rysunkach 6.7 - 6.9 (RENOWICZ & SOZAŃSKA, 2001b).

Wyniki obliczeń rozmiarów strefy odkształcenia plastycznego w kierunku promieniowym, zgodnym z kierunkiem osi *y* przechodzącej przez środki pułapek wodorowych, przedstawiono na rys. 6.10. Krzywe charakteryzują zmianę maksymalnego zasięgu strefy. Miarą jest największa odległość krawędzi strefy plastycznej od środka wtrącenia niemetalicznego. Wyniki obliczeń (rys. 6.10a) ilustrują charakter zmiany rozmiarów strefy plastycznej, w przypadku gdy naprężenie spowodowane obecnością wodoru wokół wtrącenia (może być to ciśnienie wodoru molekularnego) jest stałe i wynosi 2 GPa. Zmienia się natomiast obciążenie zewnętrzne. Rysunek 6.10b przedstawia krzywe charakteryzujące wpływ zmiany naprężenia powodowanego przez wodór w pułapce na rozmiar strefy plastycznej przy stałym poziomie obciążenia zewnętrznego. Obciążenie to wywołuje w tym przypadku naprężenie osiowe p_z = 560 MPa. Na osi pionowej naniesiono skalę odpowiadającą względnemu przemieszczeniu strefy plastycznej. Wartość 1 dla tej wielkości odpowiada połączeniu się obszarów uplastycznionych generowanych od sąsiadujących ze sobą wtrąceń. Względny zasięg strefy plastycznej odniesiono do połowy odległości środków pułapek wodorowych od osi próbki. Dla przyjętego modelu fizycznego odległość ta wynosi 0,123 mm. Podobnie na osi odciętych względne naprężenie odniesiono do umownej granicy plastyczności. W temperaturze pokojowej wynosi R_e = 574 MPa.



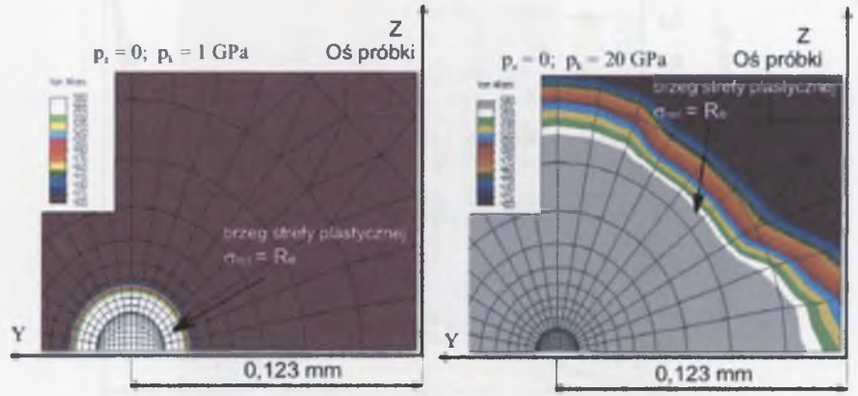
Rys. 6.7. *Rozwój strefy plastycznej pod wpływem naprężenia od obciążenia zewnętrznego:*
a) hipoteza Hubera (p_z=500 MPa, p_k= 0),
b) hipoteza Tresca (p_z=500 MPa, p_k= 0),
c) hipoteza Hubera (p_z=565 MPa, p_k= 0),
a) hipoteza Tresca (p_z=565 MPa, p_k= 0)

Fig. 6.7. *Plastic zone development (expansion) under external load-induced stress:*
a) Huber hypothesis (p_z=500 MPa, p_k= 0),
b) Tresca hypothesis (p_z=500 MPa, p_k= 0),
c) Huber hypothesis (p_z=565 MPa, p_k= 0),
d) Tresca hypothesis (p_z=565 MPa, p_k= 0)



Rys. 6.8. *Rozwój strefy plastycznej dla wybranego obciążenia próbki:*
b) hipoteza Hubera (p_z=560 MPa, p_k= 500 MPa),
c) hipoteza Tresca (p_z=560 MPa, p_k= 500 MPa),
d) hipoteza Hubera (p_z=560 MPa, p_k= 2000 MPa),
e) hipoteza Tresca (p_z=560 MPa, p_k= 2000 MPa)

Fig. 6.8. *Plastic zone development (expansion) under selected sample load:*
a) Huber hypothesis (p_z=560 MPa, p_k= 500 MPa),
b) Tresca hypothesis (p_z=560 MPa, p_k= 500 MPa),
c) Huber hypothesis (p_z=560 MPa, p_k= 2000 MPa),
d) Tresca hypothesis (p_z=560 MPa, p_k= 2000 MPa)

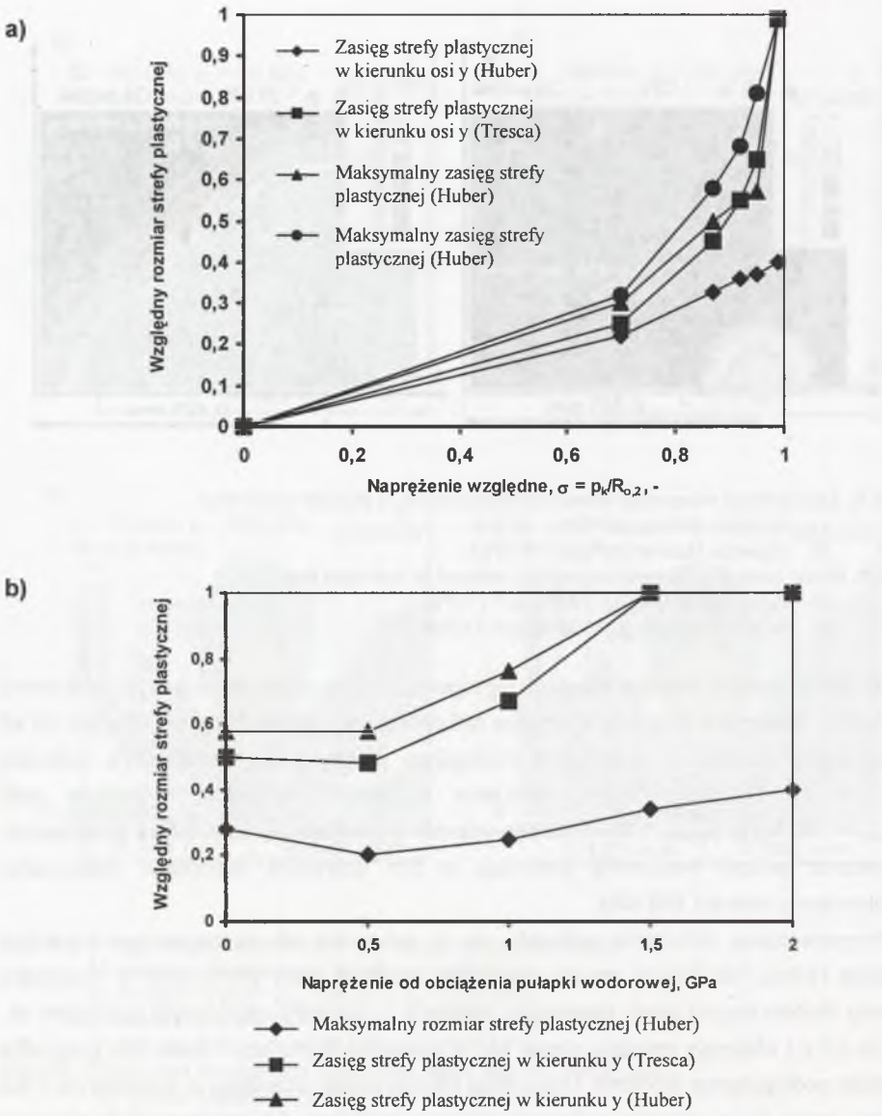


Rys. 6.9. *Rozwój strefy plastycznej wywołanej obciążeniem od pułapki wodorowej:*
a) hipoteza Hubera (p_z=0, p_k= 1 GPa),
b) hipoteza Hubera (p_z=0, p_k= 2 GPa)

Fig. 6.9. *Plastic zone development (expansion) induced by hydrogen trap load:*
a) Huber hypothesis (p_z=0 MPa, p_k= 1 GPa),
b) Huber hypothesis (p_z=0 MPa, p_k= 2 GPa)

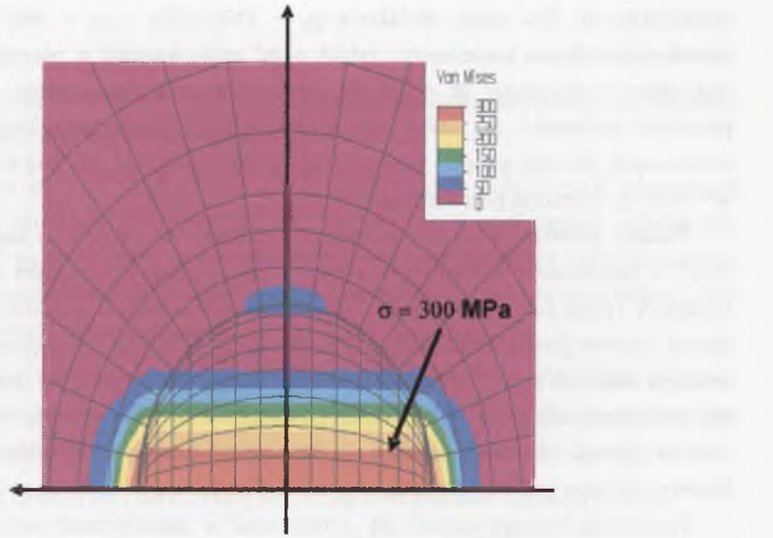
Określono rozkład naprężeń własnych wg hipotezy Hubera w otoczeniu pułapki wodorowej (rys. 6.11). Naprężenia powstają w wyniku całkowitego odciążenia badanego obszaru od sił zewnętrznych (naprężenie początkowe rozciągające próbkę $p_{z(max)}$ = 500 MPa, końcowe $p_{z(min)}$ = 0). Usunięto również obciążenie wywołane obecnością wodoru w stali ($p_{k(max)}$ = 500 MPa, $p_{k(min)}$ = 0). Dystorsja wskutek pojawienia się odkształceń plastycznych w obszarze pułapki wodorowej powoduje w tym przypadku naprężenia maksymalne zredukowane o wartości 300 MPa.

Przeprowadzone obliczenia wykazały, że w zależności od zastosowanego kryterium (hipoteza Hubera lub Tresca) zmienia się kształt i rozmiar strefy plastycznej. W przypadku hipotezy Hubera rozrost strefy plastycznej występuje w kierunku nachylonym pod kątem ok. 40° do osi *y* i obejmuje mniejszy obszar niż w przypadku kryterium Tresca. Dla przypadku materiału podlegającego hipotezie Tresca front obszaru uplastycznionego w kierunku osi *y* ma większy zasięg niż w materiale podlegającym hipotezie Hubera. Występuje w takim materiale większe prawdopodobieństwo połączenia się pułapek wodorowych, leżących w tej samej płaszczyźnie. Koalescencja obszarów wokół wtrąceń w materiale zachowującym się zgodnie z kryterium Hubera będzie z kolei łatwiej przebiegała w kierunku wzrostu strefy plastycznej nachylonym pod kątem ok. 40° do osi *y*.



Rys. 6.10. *Krzywe rozwoju strefy plastycznej w warunkach:*
a) stałego obciążenia pułapki wodorowej,
b) stałego obciążenia zewnętrznego

Fig. 6.10. *Plastic zone development (expansion) plot:*
a) under constant hydrogen trap-induced load,
b) under constant external load



Rys. 6.11. *Rozkład zredukowanych naprężeń własnych wg hipotezy Hubera w obszarze pułapki wodorowej*

Fig. 6.11. *Distribution of the reduced self-stress in the hydrogen trap area according to the Huber hypothesis*

Przeprowadzone obliczenia numeryczne wykazały, że wzrost obciążenia zewnętrznego próbki oraz obciążenia pułapki wodorowej wywołuje zwiększenie wzajemnej interakcji pola naprężeń i odkształceń. Miarą intensywności tych oddziaływań wzajemnych jest wartość naprężeń zredukowanych. W danym przypadku były wyznaczane wg hipotezy Hubera i Tresca w punktach położonych symetrycznie względem pionowej osi wtrącenia. Zjawisko interakcji wyraźnie uwidacznia się przy obciążeniu p_z = 560 MPa i p_k = 2000 MPa dla obydwu hipotez (rys. 6.8). Naprężenia w obszarze pomiędzy wtrąceniami są większe niż w odpowiadających im punktach położonych symetrycznie względem pionowych osi pułapek. Różnica wartości tych naprężeń zwiększa się w miarę zbliżania się do osi symetrii próbki. Podobne zjawisko zachodzi, w przypadku gdy obydwa obciążenia występują niezależnie, tzn. próbka jest obciążona tylko od pułapki wodorowej $p_k \neq 0$, $p_z = 0$ (rys.6.10a) lub tylko naprężeniem zewnętrznym $p_k = 0$, $p_z \neq 0$ (rys. 6.10b).

Wyznaczone rozkłady naprężeń zredukowanych wg hipotezy Hubera i Tresca umożliwiły analizę wzrostu strefy odkształcenia plastycznego przy zwiększaniu obciążenia próbki. Analiza rozwoju pola naprężeń (rys. 6.8) umożliwia ustalenie granicznych wartości obciążeń. Po przekroczeniu ich wartości nastąpi połączenie się uplastycznionych obszarów inicjowanych od sąsiadujących ze sobą wtrąceń. Mechanizm koalescencji „rybich oczu" zmienia się w zależności od zachowania się materiału - kryterium Hubera czy Tresca. W przypadku badanej stali stosowano hipotezę Tresca do opisu rozkładu naprężeń

zredukowanych. Dla stanu obciążenia p_k = 1500 MPa i p_z = 560 MPa największe prawdopodobieństwo koalescencji „rybich oczu" może nastąpić w płaszczyźnie nachylonej pod kątem w przedziale 0° ÷ 45° do przekroju poprzecznego próbki. Hipoteza Hubera pozwoliła stwierdzić, że najbardziej prawdopodobna płaszczyzna koalescencji pułapek wodorowych dla tych samych warunków obciążenia nachylona jest pod kątem w przedziale 40° ÷ 50° do przekroju poprzecznego próbki.

Badania doświadczalne stali A508Gr.3 wykazały, że mechanizm koalescencji „rybich oczu" w temperaturze pokojowej występuje w płaszczyźnie prostopadłej do osi próbki wg kryterium Tresca lub pod kątem ok. 40° wg kryterium Hubera. Zjawisko to tłumaczy się dużym zapasem plastyczności stali w tej temperaturze. Właściwości mechaniczne stali ulegają istotnym zmianom przy obniżaniu temperatury badań. Na przykład, w temperaturze -100°C stal znacząco zmniejszyła właściwości plastyczne. Nie obserwowano obszaru stabilnego wzrostu pęknięć, charakteryzującego się dużą plastycznością. W tej temperaturze dominuje łupliwy charakter przełomu i znacznie ograniczył się proces tworzenia „rybich oczu".

Przyjmując hipotezę łączenia się „rybich oczu" w płaszczyznach potencjalnego wzrostu strefy plastycznej, określono wartość obciążenia granicznego niezbędnego do koalescencji „rybich oczu". W przypadku stali bez wodoru (p_k = 0) lub gdy nasycenie wodorem jest równomierne, naprężenie graniczne wynosi od 560 do 565 MPa. Strefa plastyczna dla takiego stanu naprężeń rozwija się od sąsiadujących ze sobą wtrąceń i może spowodować ich „zmostkowanie" na skutek stabilnego wzrostu pęknięcia. Nie jest to jednak warunek dostateczny zaistnienia przełomu. Próbka w tym stanie wytrzyma dalszy wzrost obciążenia. Omawiane zjawisko ma bowiem ciągle niewielki zasięg i przebiega w mikroobszarach. Stan niebezpieczny zaistnieje, gdy proces koalescencji „rybich oczu" doprowadzi do powstania odpowiednio dużej ich kolonii, osiągającej rozmiar krytyczny. Szczególnie niebezpiecznym przypadkiem jest współdziałanie obydwu obciążeń. Stan krytyczny wówczas pojawia się przy obciążeniu odpowiednio mniejszym.

Koalescencja „rybich oczu" przy działaniu wyłącznie naprężenia pochodzącego od obciążenia pułapki wodorowej (rys. 6.9) wystąpiła przy przekroczeniu naprężenia ≈ 20 GPa. Jest to wartość znacznie przewyższająca naprężenie dekohezji. Zjawisko to może zaistnieć np. w elementach aparatury chemicznej w podwyższonej temperaturze (rurociągi itp.) przy ich nagłym odstawieniu z ruchu. Szybkie obniżenie temperatury powoduje gwałtowny wzrost ciśnienia wodoru uwięzionego w pułapkach.

Opracowany model matematyczny powstawania, rozprzestrzenia się i koalescencji „rybich oczu" (rozdział 6.1- 6,5) stanowi próbę stworzenia uogólnionego kryterium trwałości oceny stali, uwzględniającego wzajemne oddziaływanie obciążeń zewnętrznych działających oraz oddziaływań wewnętrznych spowodowanych obecnością wodoru. Określenie stopnia wzajemnego oddziaływania jest w istotny sposób zależne od rozmiarów i kształtu wtrąceń niemetalicznych oraz mikrostruktury stali.

7. WNIOSKI

Na podstawie rozważań teoretycznych, wyników przeprowadzonych badań oraz symulacji numerycznej można sformułować następujące wnioski:

1. Oddziaływanie wodoru w stali A508Gr.3, A516Gr.70, S500Q i 10CrMo9-10 prowadzi do zmniejszenia ich właściwości plastycznych (przewężenia i wydłużenia), podczas gdy wytrzymałość na rozciąganie i granica plastyczności nie zmieniają się znacznie. Zmianie właściwości mechanicznych stali po nawodorowaniu towarzyszy powstanie efektu „rybie oczy" na powierzchniach przełomów.
2. Przyjęcie właściwości mechanicznych badanych stali po nawodorowaniu jako kryterium oceny odporności na niszczenie wodorowe pozwoliło na ich uporządkowanie w zależności od indeksu kruchości wodorowej HEI:
   - zawartość wodoru od 1 do 2,5 ppm, bez względu na kierunek wycięcia próbek: $\mathbf{HEI_{A516Gr.70} < HEI_{S500Q}}$
   - zawartość wodoru od 2,5 do 8 ppm: $\mathbf{HEI_{A508Gr.3} < HEI_{10CrMo9\text{-}10}}$
3. Opracowano metodykę ilościowej oceny „rybich oczu" na powierzchniach przełomów i wtrąceń niemetalicznych, wokół których inicjują się „rybie oczy". Nowa charakterystyka ilościowa umożliwiła porównanie ilościowe efektu oddziaływania wodoru „rybie oczy" z właściwościami mechanicznymi stali.
4. Rola wtrąceń niemetalicznych w powstawaniu efektu „rybich oczu" związana jest przede wszystkim z ich parametrami morfologicznymi (wielkość, kształt) i ułożeniem względem przyłożonych obciążeń zewnętrznych, a dopiero w dalszej kolejności z ich składem chemicznym:
   - „Rybie oczy" tworzą się wokół różnych rodzajów wtrąceń niemetalicznych, tlenków, tlenko-siarczków lub siarczków MnS. Rodzaj wtrącenia w środku „rybiego oka" zależy od kierunku wycięcia próbek do badań metalograficznych - dla tego samego gatunku stali w kierunkach L i T były to tlenki i tlenko-siarczki, a w kierunku TC- siarczki MnS. Wielkość i kształt wtrącenia oraz jego orientacja względem przyłożonych obciążeń zewnętrznych odgrywają decydującą rolę w procesie powstawania „rybich oczu".
   - Wielkości wtrąceń współdziałających w powstawaniu „rybich oczu" zmniejszały się wraz z obniżaniem temperatury. Przy stałej temperaturze badań obserwowano ze wzrostem zawartości wodoru powstawanie „rybich oczu" wokół wtrąceń o coraz to mniejszych rozmiarach.

- „Rybie oczy" tworzą się wokół wtrąceń największych niezależnie od kierunku wycięcia próbek. Średnia średnica globularnego wtrącenia w środku „rybich oczu" z pomiarów dokonanych bezpośrednio na powierzchni przełomów jest wielokrotnie większa niż średnia średnica wtrącenia zmierzona z pomiarów na zgładach metalograficznych.

5. Stwierdzono wpływ występującego stanu naprężeń w próbce na liczbę i morfologię „rybich oczu". Ze zwiększeniem ostrości karbu liczba „rybich oczu" wzrosła, podczas gdy średnia powierzchnia „rybiego oka" oraz udział powierzchniowy „rybich oczu" zmniejszał się znacznie. Nie stwierdzono natomiast wpływu stanu naprężeń na rozmieszczenie „rybich oczu" na przekroju próbek.

6. Przyjmując udział powierzchniowy „rybich oczu" na przełomie za kryterium oceny odporności stali na niszczenie wodorowe, badane gatunki stali uporządkowano następująco:

   - zawartość wodoru 1-2,5 ppm:

     kierunek L $\quad \overline{A}'_{AF\ A516Gr.70} \sim \overline{A}'_{AF\ S500Q}$

     kierunek T i TC $\quad \overline{A}'_{AF\ A516Gr.70} < \overline{A}'_{AF\ S500Q}$

   - przy zawartości wodoru 2,5-8 ppm: $\overline{A}'_{AF\ A508Gr.3} \sim \overline{A}'_{AF\ 10CrMo9-10}$

   Nie ma więc prostej zależności pomiędzy indeksem kruchości wodorowej **HEI** oraz udziałem powierzchniowym „rybich oczu" na powierzchni przełomów $\overline{A}'_{AF}$. Jednoznacznie można tylko stwierdzić, że niezależnie od przyjętego kryterium stal S500Q jest bardziej wrażliwa na obecność wodoru niż stal A516Gr.70.

7. Analiza wpływu zawartości wodoru w stali, temperatury badań oraz oddziaływań mechanicznych na odporność stali na niszczenie wodorowe umożliwiły określenie podstawowych warunków inicjacji i rozprzestrzeniania się mikropęknięcia prowadzącego do powstania efektu „rybie oczy" oraz zaproponowania modelu fizycznego ich powstawania.

8. Wyniki badań stali po nawodorowaniu: właściwości mechanicznych, ilościowej oceny fraktograficznej „rybich oczu" oraz ilościowej oceny stereologicznej wtrąceń niemetalicznych umożliwiły analizę teoretyczną mechanizmu powstawania „rybich oczu". W oparciu o dyfuzję i wartość naprężenia dekohezji wyjaśniono zmniejszenie się średnicy krytycznej wytrącenia niemetalicznego w środku „rybiego oka" oraz średniego pola płaskiego przekroju „rybiego oka" wraz z obniżeniem temperatury badań i zwiększeniem stężenia wodoru w stali. Oddziaływanie wodoru z dyslokacjami umożliwia zwiększenie stężenia wodoru wokół wtrąceń niemetalicznych wraz ze zwiększeniem ich średnicy.

9. W procesie inicjacji efektu „rybich oczu" główną rolę odgrywa oddziaływanie pola naprężeń powstałego wokół wtrącenia niemetalicznego wraz ze zgromadzonym wokół wodorem z naprężeniem pochodzącym od obciążenia zewnętrznego. Jednocześnie nie można pominąć roli ciśnienia od wodoru molekularnego zgromadzonego w porach otaczających wtrącenie niemetaliczne. Po zainicjowaniu mikropęknięcia stan naprężeń wokół wtrąceń niemetalicznych wraz ze zgromadzonym wodorem oraz naprężeń od obciążeń zewnętrznych prowadzi do ich rozprzestrzeniania się i koalescencji.

10. Zastosowanie ilościowej metalografii i fraktografii do oceny niszczenia wodorowego w ujęciu sprężysto-plastycznego modelu stali umożliwiło określenie warunków symulacji numerycznej mechanizmu powstawania efektu „rybie oczy" - inicjacji i rozprzestrzeniania się mikropęknięcia prowadzącego do powstania efektu „rybie oczy". Wyniki ilościowej oceny wtrąceń niemetalicznych i „rybich oczu" pozwoliły na ustalenie ilościowych danych do opracowania modelu matematycznego.

11. Symulacja numeryczna pękania „rybie oczy" dwóch pułapek wodorowych umożliwia analizę mechanizmu ich łączenia i koalescencji i może być rozszerzona do opisu kolonii „rybich oczu".

12. Otrzymane wyniki badań i rozważań teoretycznych popartych symulacjami numerycznymi pokazały, jak złożonym problemem jest niszczenie wodorowe oraz jak szczegółowe charakterystyki materiałowe stali i sposobu prowadzenia eksperymentu należy uwzględnić, aby wybrać stal najbardziej odporną na działanie wodoru.

LITERATURA

ANDRAMIHARISOA H.: *Comportement sous contrainte dynamiques ou cycliques des structures austénitiques stables ou instables en présence d'hydrogène interne et externe*, doktorat, Ecole Centrale Paris (1981), 18.

ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, section 3, *Metals-Mechanical Testing; Elevated and low-temperature testes ; Metallography*, ASTM, West Conshohocken, PA 19428,1999.

ARAÚJO M.M., De MIRANDA L.R.: *Hydrogen embrittlement: test methods and fractography*, Int. Conference on Metallic Corrosion, Toronto, vol.4, (1991), 512-517.

ATKINS P.W.: *Physical Chemistry*, Oxford University Press, (1992).

AZOU P.Y.: *Solubilité et diffusion de l'hydrogène dans les métaux*, 3 Congres. Int. „Hydrogène et Matériaux", Pais, France, (1982), 61-70.

BEACHEM C.D.: *A new model for hydrogen assisted cracking (Hydrogen „Embrittlement")*, Metallurgical and Materials Transactions, vol.3, No2, (1972), 437-451.

BASTIEN P., AZOU P.: *Influence de l'écrouissage sur le frottement intérieur du fer et de l'acier, chargé ou non en hydrogène*, Compte Rendu Ac. Sc., Paris, 232, (1951), 1845.

BENHAMOU C.: *Heavy forging manufacturing consequences on properties*, Framatome, rapport, (1992).

BEREMIN F.M.: *Calculs elastoplastiques par la méthode des éléments finis d'éprouvettes axisymétriques entaillées circulairement*, Journal de Mécanique Applique, vol.4 (3), (1980a), 307-325.

BEREMIN F.M.: *Influence de la triaxialite des contraintes sur la rupture par dechirement ductile et la rupture fragile par clivage d'un acier doux*, Journal de Mécanique Applique, vol.4 (3), (1980b), 327-342.

BEREMIN F.M.: *A local criterion for cleavage fracture of a nuclear pressure vessel steel*, Metallurgical Transactions, 14A, (1983), 2277-2287.

BERGE P.: *Corrosion sous contrainte dans les centrales nuleaires*, „Corrosion sous contrainte, phénoménologie et mécanisme", Eds. D. Desjardins, R. Oltra, Editions de Physique, Paryż, (1992), 735-756.

BERNSTEIN J.M., PRESSOUYRE G.M.: *The role of traps in the microstructural control of hydrogen embrittlement*, Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys, Eds. R. A. Oriani, J.P. Hirth, M. Smialowski, Noyes Publ., New Jersey, (1985), 641-681.

BEŤÁKOVÁ P.: *Vodíková křehkost C-Mn oceli*, praca doktorska, VŠB- TU Ostrava, (2003).

BIRNBAUM H.K.: *Hydrogen related failure mechanisms in metals*, „Environment- Sensitive Fracture on Engineering Materials, Ed. by Z.A. Foroulis, TMS,Warrendalee, (1977), 326-359.

BIRNBAUM H.K.: *Mechanism of hyrogen related fracture of metals*, Hydrogen effects ib metals, eds. N.R.Moody, A.W.Thompson, TMS, Warrendale, (1990), 635-660.

BIRNBAUM H.K., SOFRONIS P.: *Hydrogen-enhanced localized plasticity – a mechanism for hydrogen-related fracture*, Materials Science Engineering, A176, (1994), 191-202.

BLONDEAU R., *Le livre de l'acier*, Eds. G.Béranger, G.Henry, G.Sanz, Lavoisier, Paryż, Francja, (1994), 407.

BOWKER J., PIGGOTT M. R., WEATHERLY G. C.: *The efects of hydrogen on the mechanical properties of a 2 1/4 Cr Mo alloy steel*, VI. Int. Conf. on Fracture, New Delhi, Indie, (1984), Vol. 4, 2371.

BULLOCH J. H.: *A fractographic assessment of sulphide inclusion distribution and their influence in promoting environmentally assisted crack growth in ferritic pressure vessel steels*, Int. J. Pres. Ves. & Piping, 56 (1993), 149-181.

BULLOCH J. H.: *Some effects of yield strength on the stress corrosion cracking behaviour of low alloy steels in aqueous environments at ambient temperatures*, Engineering Failure Analysis, 11, (6), 2004, 843-856.

CAYARD M.S., KANE R.D.: *Large-scale wet hydrogen sulfide cracking performance: Evaluation of metallurgical, mechanical, and welding variables*, CORROSION, 53 (3), (1997), 27-233.

CAYARD M.S., HORVATH R.J.: *Repair and remediation strategies for equipment cracking of steels in H_2S*, Corrosion 200, The NACE Anuual Conference and Corrrosion Show 2000, paper No. 00688.

CHARBONNIER J.C., MARGOT-MARETTE H.: *Comparison of fracture test date for some high strength steels stressed in saline medium and gaseous hydrogen*, Corrosion Science, 20(6), (1980), 821-834.

CHAKRAVARTTY J.K., SINHA T.K., ASUNDI M.K.: *Effects of hydrogen and impuritis on fracture behaviour of low strength Cr-Mo steel, VI Int. Conf. On Fracture*, New Delhi,1984,vol.4, 2419-2426.

CHENE J., BRASS A. M.: *Interactions Hydrogène- Métal en relations avec le processus de corrosion sous contrainte*, „Corrosion sous contrainte, phénoménologie et mécanisme", Eds. D. Desjardins, R. Oltra, Editions de Physique, Paryż, (1992), 159-210.

CHENE J. BRASS A. M.,: *Interactions of hydrogen with moving dislocations on nickel base alloys – consequences on the intergranular rupture*, Int. Conf. „Hydrogen Effects on Materials Behaviour and Corrosion Deformatioon Interactions (HCDI), Jackson Lake Lodge w Wyoming, USA, Sept. (2002), 509-522.

CHERMANT J.-L., COSTER M.: *Précis d'analyses d'images*, Edition du CNRS, Paris (1985).

CHOO W.Y., LEE JAI-YOUNG: *Thermal analysis of traped hydrogen in pure iron*, Metallurgical Transactions, 13A, (1982), 135-140.

CIALONE H., ASSARO R.J.: *The role of hydrogen in the ductile fracture of plain carbon steel*, Met. Trans., 10A, (1979), 367-375.

CIALONE H., ASSARO R.J.: *Hydrogen assisted fracture of spheroidized plain carbon steels*, Met. Trans., 12A, (1981), 1371-1387.

CIAVATELLA M.: *Conditions of yield and cyclic plasticity around inclusion*, The Journal of Strain Analysis for Engineering Design, vol 35, (2000), 65-70.

COSTER M., CHERMANT J.-L.: *Recent development in quantitative fractography*, Int. Met. Rev., 4, (1983), 228-250.

COUDREUSE L.: *Fragilisation par l'hydrogène et corrosion sous contrainte*, « Corrosion sous contrainte, Phénoménologies et Mécanismes », Ed. Scientif. D. Desjardins et R. Oltra, Bombannes, (1992), 397-423.

COTTREL A.H.: *Własności mechaniczne materii*, PWN, Warszawa 1970.

CROLET J. L.: *Cas de corrosion sous contrainte dans l'industrie pétroliere*, « Corrosion sous contrainte, Phénoménologies et Mécanismes », Ed. Scientif. D. Desjardins et R. Oltra, Bombannes, (1992), 787-796.

CROLET J. L., BONIS M. R.: *Revisiting hydrogen in steel*, Part I, Total Final Elf, Pau, Francja, (2000), 16.

CWAJNA J., MACIEJNY A., SZALA J.: *Aktualny stan i kierunki rozwoju fraktografii ilościowej*, Inżynieria Materiałowa, 6, (1984), 162-311.

CWAJNA J., MALIŃSKI M., SZALA J.: *Aktualny stan i uwarunkowania rozwoju metalografii ilościowej stali*, Inżynieria Materiałowa, 6, (1995), 159-171.

DAUSKARD R.H., HAUBENSAK F., RITCHIE R.O.: *On the interpretation of the fractal character of fracture surfaces*, Acta Metall. mater., Vol. 38, (1990), 143-159.

DELAFOSSE D., MAGNIN T.: *Hydrogen induced plasticity in stress corrosion cracking of engineering systems*, Engineering Fracture Mechanics, 68, (2001), 693-729.

DOLLAR M., GORCZYCA S.: *Effect of grain size on work hardening in austenitic-ferritic steel*, Met. Sci. 17, (1983), 439-444.

DUBOVOJ W.I. : *Flokeny w stali*, Mietallurgizdat, Moskwa, (1950).

EFC: *A Working Party on Guidelines on Materials Requirements for Carbon and Low Alloy Steels for H_2S-Containing Environments in Oil and Gas Production*, Published for the European Federation of Corrosion by The Institute of Materials, (1995).

ELBOUJDAINI M.: *Test methods for wet H_2S cracking*, Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition, Ed. by R. Winston Revie, (1999), 1129-1137.

EL SOUDAMI S. M.: *Metallography*, 7, (1974), 271-311.

EL SOUDAMI S.M.: *Profilometric analysis of fractures*, Metallography, (1978), 247-336.

Encyklopedia fizyki, PWN, Warszawa, (1974).

Encyklopedia fizyki współczesnej, PWN, Warszawa, (1983).

Failure Analysis and Prevention, vol.11, ASM Handbook, 1986.

Fatigue and Fracture, vol.19, ASM Handbook, 1996, 371-380.

FERAT A., MAZILE H.: *Corrosion sous contrainte dans l'industrie chimique (quelques cas)*, «Corrosion sous contrainte, Phénoménologies et Mécanismes », Ed. Scientif. D. Desjardins et R. Oltra, Bombannes, (1992), 757-786.

FLIS J.: *Corrosion of metals and hydrogen-related phenomena*, PWN Warszawa- Elsevier (Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo), (1991).

FLIS J., JANIK-CZACHOR M. : *Problemy korozyjne w energetyce jądrowej*, Ochrona przed korozją, XXIII, 5, (1980), 117-120.

FRENCH I.E., WEINRICH P.F., WEAVER C.W.: *Hydrogen embrittlement of spheroidized steels*, Scripta Metallurgica, 13, (1979), 285-288.

GALLAND J.: *Absorption de l'hydrogène dans les aciers: Pénétration cathodique et conséquences mécaniques*, praca doktorska, Université Paris VI, Francja, (1968), 160.

GOJIC, M.; KOSEC, L.; MATKOVIC, P.: *Embrittlement damage of low alloy Mn–V steel*, Engineering Failure Analysis, 10 (1), 2003, 93-102.

GOODWIN S.J., NOBLE F.W., EYRE B.L.: *Inclusion nucleated ductile fracture in stainlles steel*, Acta Matallurgica, vol.37 (5), (1989), 1389-1398.

GRDINA I.V., KREPICHEVA L.B.: *Rol metana v protsesse obrazovania flokenov*, Fizika Metallov i Metallovedenie, 17, 3, (1964), 75-78.

GRIFFITH A.A.: *The phenomena of rupture and flow in solids*, Philosophical Transactions, A, t.221, 163-198 (1920) – praca ta została przedrukowana w Fracture Mechanics Retrospectives, ASTM RPS 1, (1987), 32-98.

GRIFFITHS A. J., TURNBULL A.: *Defining the limits of application of duplex stainless steel coupled to carbon steel in oilfield environments*, Corrosion, 57 (2), (2001), 165-174. Second Int. Conf. on Interaction of Steels with Hydrogen in Petroleum Industry Pressure Vessel and Pipeline Service, Vienna, (1994), 721.

GUPTA, C.; CHAKRAVARTTY, J.K.; REDDY, G.R.; BANERJEE, S.: *Uniaxial cyclic deformation behaviour of SA 333 Gr 6 piping steel at room temperature* , International Journal of Pressure Vessels and Piping, 82 (6), 2005, 459-469.

HANNINEN H. E., HIETANEN S.: *Determination of threshold potential for stress corrosion cracking of low alloy steels in high temperature, high pressure water*, 11 Int. Corrosion Congress, Florence, Italia, Vol. 3, (1990), 3215-3222.

HANNINEN H. E., LEE T. C., ROBERTSON I. M., BIRNBAUM H. K.: *In situ observations on effect of hydrogen on deformation and fracture of A533B pressure vessel steel*, Journal of Materials Engineering and Performance, 2 (6), (1993), 807-817.

HETMAŃCZYK M. (pod redakcją), CWAJNA J., CZYRSKA-FILEMONOWICZ A., KURZYDŁOWSKI K.J., SIENIAWSKI J., WIERZCHNOŃ T.: *Postępy nauki o materiałach i inżynierii materiałowej*, Wyd. Pol. Śl., Gliwice (2002).

HIRTH J.P.: *Effects of hydrogen on the properties of iron and steel*, Metallurgical Transactions A, Vol.11A, No.6, (1980), 861-890.

HIRTH J. P., JOHNSON H.H.: *Hydrogen problems in energy related technology*, Corrosion 32, 1, (1976), 3-25.

HIRTH J. P., JOHNSON H.H.: *On the transport of hydrogrn by dislocation*, Atomistics of Fracture, ed. by R.M. Latanision, J.R. Pickens (Plenum Press, New York, 1983), 771-787.

HONG GYE-WON, LEE JAI-YOUNG: *The measurement of the trap binding energy by thermal analysis technique*, Scripta Metallurgica, vol.17, (1983), 823-826.

IINO M., *Hydrogen- defect interactions and hydrogen-induced embrittlement in iron, steel and other metals, Hydrogen and Materials* 3, Beijing 9-13.05. (1988), 1-28. Met. Trans., 18A, (1987), 1559.

JAKUBOWICZ A., ORŁOŚ Z.: *Wytrzymałość materiałów*, WNT, Warszawa (1972).

JORIO L., GARRISON W.: *The influence of Carbon Level on Sulphide Particle Distributions in Ti Modified Steels of the AF 1410 Type*, Int. Conf. The Minerals, Metals and Materials Society, USA, 1997 (J.of Materials Science, (1997), 27.

KAMEDA J.: Acta Met. 34 (1986), 867.

KANTIDIS E.: *Rupture fragile intergranulaire d'un acier faiblement allié. Approches globale et locale*, doctorat Ecole Natinale Supérieure des Mines de Paris, (1993).

KĘDZIERZAWSKI P.: *Diffusivity of hydrogen and its isotopes in iron alloys*, Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys, Eds. R. A. Oriani, J. P. Hirth, M. Smialowski, Noyes Publ., New Jersey, (1985), 251-269.

KOBAYASHI I., SZKLARSKA-ŚMIAŁOWSKA Z.: *A study of the hydrogen-induced degradation of two steels different in sulfur content*, Met. Trans. AIME, vol.17A, 12, (1986), 2255-2263.

KOCAŃDA S.: *Zmęczeniowe niszczenie metali*, WNT, Warszawa, (1978).

KOMENDA J., SANDSTRÖM R.: *Automatic assessment of two-phase structure in the duplex stainless-steel SAF 2205*, Material Characterisation 31, (1993), 155-165.

KARGOL J.A., INTERRANTE C.G.: *Hydrogen absorption by 2,5Cr-1Mo ateel in acidified H_2S environments*, In current solution to hydrogen problems in steels, 1th Int. Conf., (1982), 438-446.

KAZINCZY F., DE HANNRZ N.E.: *Absorption rate of hydrogen in steel*, J. of Iron and Steel Institute, 203, (1965), 1144-1145.

KHARIN V.S.: *Fracture of engineering materials and structure due to hydrogen embrittlement.* Umgebungsabhangiges Bruchverhalten, Werkstoffschadigung und Bauteilsicherheit in korrosiven Medien und bei erhohten temperaturen, by Informationsgesellscchaft Verlag, Dresden, (1991), 433-448.

KIKUTA Y., ARAKI T., KURODA T.: *Analysis of fracture morphology of hydrogen–assisted cracking in steel and its welds*, Fractography in Failure Analysis, ed. by B.M. Strass, W.H. Cullen, EDS. ASTM STP 645 (1978), 107-127.

KIMURA H., MATSUI H.: *Mechanisms of hydrogen – induced softening and hardening in iron*, Scripta Met., 21, (1987), 319-324.

KŁYK-SPYRA K., SOZAŃSKA M.: *Quantitative fractography of 2205 duplex stainless steel after SSC test*, Materials Characterization, w druku (2006).

KNOTT J.F.: *Fracture toughness and hydrogen –assisted crack growth in engineering alloys*, Hydrogen Effects in Materials, Ed. by A.W. Thompson and N.R. Moody, The Minerals, Metal & Materials Society, (1996), 387-408.

KOBAYASHI Y., SZKLARSKA-SMIALOWSKA Z.: *A study of the hydrogen-induced degradation of two steels differing in sulfur content*, Met. Trans. AIME, vol. 17A. 12, (1986), 2255-2263.

KRONSHTAL O.V., KHARIN V.S.: *Influence of material inhomogeneity and variation of temperature on hydrogen diffusion as a risk factor of enhancement of metals hydrogen degradation*, Pysicochemical Mechanics of Materials, vol.25 (5), (1995), 7-20.

LAMBER T.(praca zbiorowa): *Ćwiczenia z wytrzymałości materiałów*, Politechnika Śląska, Gliwice,(1975).

LEE J.L., JAI YOUNG LEE : *Hydrogen trapping in AISI 4340 steel*, Metal Science, Vol.17, September (1983).

LEE H.G., JAI YOUNG LEE: *Hydrogen trapping by TiC particles in steel*, Acta metallurgica,Vol.32, No.1, (1984), 131-136.

LEE JONG-LAM, LEE JAI-YOUNG: *The effect of latice defects induced by cathodic hydrogen charging on the apparent diffusivity of hydrogen in pure iron*, J. of Materials Science, 22 (1987), 3939-3948.

LENARTOVA I., GALLAND J., TVRDY M., VODAREK V., HYSPECKA L.: *Fragilisation par l'hydrogène d'alliages austénitiques : rôle de la microstructure et de la ségrégation des impuretés soufre et phosphore*, Revue de Métallurgie, (1999), 243-251.

LIU Y., PIETIKÄINEN J.: *Influence of martensitic morphology on the behaviour of virgin martensite at low temperatures*, Scripta Metall. et Materialia, vol.25, (1991), 1345-1350.

LYNCH S. P.: *Environmentally assisted cracking: Overview of evidence for an adsorption- induced localised slip process*, Acta Met., 36 (10), (1988), 2639-2661.

LYNCH S. P., *A commentary on mechanism of environmentally assisted cracking*, "Corrosion-Deformation, Interactions CDI'96" (EUROCORR'96, Session IV, Nice, Francie, (1996), IV, OR 14) ed. by Tierry Magnin, London, The Institute of Materials, 1997), 206-219.

ŁUNARSKA E.: *Hydrogen – induced degradation of low-carbon steel*", Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys, Eds. R. A. Oriani, J. P. Hirth, M. Smialowski, Noyes Publ., New Jersey, (1985), 712-735.

MACIEJNY A.: *Kruchość metali*, Wydawnictwo Śląsk, Katowice, (1973).

MAGNIN T.: « Corrosion sous Contrainte, Phénoménologies et Mécanismes », Ed. Scientif. D. Desjardins et R. Oltra, Bombannes, (1990), 345.

MAGNIN T.: *Advances in corrosion-deformation interruptions*, Materials Science Forum, vol.22, eds.G.E. Murch & F.H. Wohlbier (TransTech Publ. Ltd, 1996), 156-162.

MALDELBROT B.B.: *Fractals. Form, chance and dimension*, Ed. by Freeman, San Francisco, (1997).

MARCUS P., OUDAR J.: *Corrosion mechanism in theory and practice*, Pub. Marcel Dekker, New York (1995).

MAURER K., SCHEIDL H, BAUER R. MAYER W.: *O powstawaniu płatków śnieżnych w dużych odkuwkach*, Hutnik, 7-8, (1988), 256-262.

MARTINAKOVA I., SOZAŃSKA M., MAREK A., GALLAND J.: *Reversible or no-reversible hydrogen embrittlement of nickel alloy 690 related to tensile properties and fracture surface measurement*, International Conference on Environmental Degradation of Engineering Materials (EDEM'2003), 29.06-2.07.2003, Bordeaux (2003).

MAZANCOVA E.: *Komplexni metalurgicky pohled na vodikovou krehkost*, Hutnicke listy, c.3, (1996), 23-26.

MILLION A., MILLION C.: *L'hydrogène dans les aciers et dans les joints soudeés*, DUNOD, Paryż, Francja, (1971), 371 ; (b) 256.

MORIKAWA H., MURATA T., INOUE T., HIGASHIAYMA: *Current solutions to hydrogen problems in steels*, Ed. by C.G. Interrmante and G.M. Pressouyre, ASM Publ. Washington, (1982), 186.

MOSER M., SCHMIDT V.: *Fractography and mechanizm of hydrogen cracking – a fish eye concept*, 6th Int. Conf. On fracture"Advances in fracture research", New Delhi, India, vol.4, (1984), 2459-2472.

MURAKAMI Y., ENDO M.: *Effects of defects, inclusion and inhomogenities on fatigue strength*, Fatigue, vol.16, (1994), 163-182.

NACE Standard TM 0177-96: Standard Test Method - *Laboratory Testing of Metals for Resistance to Specific Forms of Environmental Cracking in H_2S Environments*, NACE International (1996).

NACE Standard MR 0175-94: *Standard Material requirement – Sulphide Stress Cracking Resistant Metallic Materials for Oilfield Equipment*, NACE International (1994).

NACE Standard TM 0284-87: *Evaluation of Pipeline Steels for Resistance to Stepwise Cracking*, NACE International (1987).

ORIANI R. A.: *Hydrogen in metals*, „Fundamentals Aspects of Stress Corrosion Cracking, vol.32, NACE, Houston, 1969.

ORIANI R. A.: *A mechanistic theory of hydrogen embrittlement of steels*, Ber. Bunsenges Phys. Chem. 76 (1972), 848-857.

ORIANI R. A.: *Hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking*, Eds. R. Gibala and R. F. Heheman, ASM, (1984), 43.

ORIANI R.A., HIRTH J.P., ŚMIAŁOWSKI M.: *Hydrogen degradation of ferrous alloys*, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey (1985).

ORIANI R. A., JOSEPHIC P.H.: *Equilibrium aspect of hydrogen-induced cracking of steels*, Acta Metallurgica, 72 (1972), 1065-1074.

PARC C.N., HONG G.W., LEE J.Y. : *Effets de caractčres de defauts sur la diffusion de l'hydrogène dans les métaux*, 3ème Congrès International „Hydrogène et Matériaux", FRANCE, 7-11 June Paris (1982).

PARK I., THOMPSON A. W.: *Hydrogen-assisted ductile fracture in sferoidized 1520: part I. Axisymmetric tension*, Met. Trans., 21A, (1990), 465-477.

PASCO R.W., FICALORA P.J.: *Entry of hydrogen from the gas phase*, Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys, Eds. R. A. Oriani, J. P. Hirth, M. Smialowski, Noyes Publ., New Jersey, (1985), 199-214.

PETCH N. J.: *Lowering of the fracture stress due to surface adsorption*, Phil. Mag., 1, (1956), 331-335.

PETCH N. J. STABLES P.: *Delayed fracture of metals under static load*, Nature, 69, (1952), 842-843.

PETERSEN C. W., MAHMOUD S. E.: *HIC Susceptibility Parameters and Purchase Acceptance Criteria for Steel in Sour Service*, In Interaction of Steels with Hydrogen in Petroleum Industry Pressure Vessel and Pipeline Service, 2th Int. Conf. (1996), 415-424.

PLUSQUELLEC J.: *Effets de l'hydrogène sur la deformation et la rupture di fer et de l'acier*, 3ème Congrès International „Hydrogène et Matériaux", FRANCE, 7-11 June Paris (1982), 31-46.

PRESSOUYRE G. M.: *A classification of hydrogen traps in steels*, Metallurgical and Materials Transactions, 10A, (1979), 1571-1573.

PRESSOUYRE G.M., BERENSTEIN I.M.: *A quantitative analysis of hydrogen traping*, Metallurgical Transactions, vol. 9A, (1978), 1571-1580.

PRESSOUYRE G.M., BERENSTEIN I.M.: *A kinetic trapping model for hydrogen-inducted cracking*, Acta Metallurgica, Vol.27, (1979), 89-100.

PRESSOUYRE G. M.: *Implication industrielles de l'hydrogène*, 3ème Congrès International „Hydrogène et Matériaux", FRANCE, 7-11 June Paris (1982a), 1-15.

PRESSOUYRE G. M.: *Current solutions to hydrogen problems in steel*, In Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels, 1th Int. Conf., (1982b), 18-34.

PRESSOUYRE G.M., BLONDEAU R. PRIMON G., CADIOU L.: *Very low inclusion and impurity content steel as a solution to resist sour environment*, 1th Int. Conf., (1982b), 212-218.

PRESSOUYRE G.M., DOLLET J., VIEILLARD-BARON B.: *Evolution des connaissances concernant la fragilisation des aciers par l'hydrogčne*, Revue de Métallurgie, Mémoires et Etudes Scientifiques, Première partie – 4, (1982), s. 161-176 ; Deuxième partie – 5, (1982), 217-228.

PUMPHREY P.H.: *The effect of sulphide inclusions on the diffusion of hydrogen in steels*, 3th Int. Conf. on Effect of Hydrogen on Behaviour of Materials, (1981), 105-113.

RICE J.R.: *Effect of hydrogen on behavior of materials*, ed. par Thompson et I.M. Bernstein, TMS-AIME, New York, 1976, 455.

RENOWICZ D.: *Influence of rriginal state of microstructure on fracture of metals.* The 3rd International Conference On Quenching And Control Of Distortion, ASM Heat Treating Society, Prague (1999).

RENOWICZ D.: *Procesy rozwoju pęknięć wywołanych oddziaływaniami dystorsyjnymi w stopach*, Inżynieria Materiałowa, Nr 3-4, (1994).

RENOWICZ D., SOZAŃSKA M.: *Modelowanie pękania wodorowego*, VI Konferencja Mechaniki Pękania, Mąchocice-Ameliówka, 22-25.09.(1997).

RENOWICZ D., SOZAŃSKA M.: *Coalescence of the hydrogen traps in low alloy steel for the power industry*, XL Sympozjum „Modelowanie w mechanice", Wisła, luty (2001a).

RENOWICZ D., SOZAŃSKA M.: *Analiza mechanizmu pękania wodorowego w stali dla energetyki*, Inżynieria Materiałowa, 3, (2001b), 130-137.

RENOWICZ D., SOZAŃSKA M.: *"Conditions of the „Fish eyes" formation in process of hydrogen destruction"*, 14th European Conference on Fracture, „Fracture Mechanics Beyond 2002", 8-13 Sept., Cracow, (2002).

ROBERTSON I.M.: *The effect of hydrogen dislocation dynamics*, Engineering Fracture Mechanics, 68 (2001), 671-692.

RYŚ J.: *Stereologia materiałów*, Fotobit Design, Kraków (1995).

SEUHLI M., DAGBERT C., GALLAND J., HYSPECKA L.: *Investigation of hydrogene hharging method on an austenitic structure*, "Hydrogen Effect on Materials Behavior", Jackson Lake Lodge, (1994).

SIMPSON D., DYER L., CROLL E., McDONALD J.K: *The influence of non-metallic inclusions on throuht thickness properties*, Materiały IX Konf. Mataloznawczej PAN.

SOFRONIS P., BIRNBAUM H.K.: *Mechanics of the hydrogen – dislocations – impurity interactions – I. Increasing shear modules*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 43, (1) (1995), 49-90.

SOJKA J.: *Hodnocení čistoty oceli A508.3*, raport badawczy dla Huty Vitkovice, (1994).

SOJKA J.: *Fragilisation par l'hydrogène d'aciers faiblement alliés, utilisés dansl'industrie nucléaire - rôle de la microstructure et de l'état inclusionnaire*, doktorat ECP (Francja), (1997).

SOJKA J.: *Odolnost konstrukčnich oceli vůči agresivnímu působení prostředí obsahujících sirovodík*, praca habilitacyjna, Vysoká Škola Báňská –Technická Univerzita Ostrava, (2001), 58.

SOJKA J., SOZAŃSKA M., GALLAND J., HYSPECKÁ L., TVRDÝ M.: *Conditions of the fish eye formation in hydrogen embrittled pressure vessel steels*, International Conf. on Environmental Degradation of Engineering Materials. "EDEM 99" , Gdańsk (1999), 387-393.

SOJKA J., GALLAND J., SOZAŃSKA M., HYSPECKA L., TVRDY M.: *Contribution à l'étude des "oeils de poisson" dans les aciers*, Rev, Mét.-CIT, Sci. et Génie des Matériaux, Septembre (2000a), 1083-1091.

SOJKA J., SOZAŃSKA M., BEŤÁKOVÁ P., DAGBERT C., HYSPECKÁ L., GALLAND J., TVRDÝ M.: *Relations between the quantitative structure parameters and the resistance of carbon steels to hydrogen induced cracking*, Sixth international Conference on Stereology and Image Analysis in Materials Science, STERMAT'2000a, September 20-23, (2000b), 391-396.

SOZAŃSKA M.: *Fractographie quantitative de la fragilisation par l'hydrogène de l'acier A 508.3 (AFNOR 18MND5)*, raport ze stażu, Ecole Centrale Paris, (1994).

SOZAŃSKA M. : *Etude des phénomènes provoqués par l'hydrogène à l'aide des méthodes d'analyse d'images en relation avec la microstructure et la morphologie de rupture, d'aciers A 508.3 et Z2 CND 2205, et d'alliage Fe-Ni*, doktorat Ecole Centrale Paris, (1997).

SOZAŃSKA M., SOJKA J., GALLAND J., MACIEJNY A., HYSPECKÁ L.: *Strukturalne efekty oddziaływania wodoru w niskostopowej stali Mn-Ni-Mo (A508.3)*, Inżynieria Materiałowa, 3-4.(1999 a), 111-118.

SOZAŃSKA M., SOJKA J., CWAJNA J., TVRDÝ M., HYSPECKÁ L., GALLAND J.: *Hydrogen embrittlement study on the A508.3 steel by means of quantitative metallographic methods*, International Conference S^4G Stereology, Spatial Statistics and Stochastic Geometry, 22-25.06., Praga (1999b), 255-260.

SOZAŃSKA M., SOJKA J., BEŤÁKOVÁ P., DAGBERT C., HYSPECKÁ L., GALLAND J., TVRDÝ M.: *Examination of hydrogen interaction in carbon steel by means of quantitative microstructure and fracture descriptions*, Materials Characterisation, 46, (2001), 239-243.

SOZAŃSKA M.: *Application of quantitative fractography for the evaluation of hydrogen embrittlement of duplex steel, (*Proc.of XVI Physical Metallurgy and Materials Science Conference on Advanced Materials and Technologies AMT'2001), Inżynieria Materiałowa, 5, (2001), 865-868.

SOZAŃSKA M., ŁASKAWIEC J.: *Analiza wpływu niejednorodności naprężeń na pękanie materiałów*, Korozja'2002, 17-21.06., Kraków, Ochrona przed Korozją, (2002), 499-502.

SOZAŃSKA M.: *"Ilościowa ocena „rybich oczu" w stali 10H2M"*, Materiały i technologie, 3, (2005a), 229-234.

SOZAŃSKA M.: *Mechanizm pękania wodorowego „rybie oczy"*, XI Ogólnopolskie Sympozjum Naukowo-Techniczne „Nowe osiągnięcia w badaniach i inżynierii korozyjnej", 23-25.XI.2004 Szczyrk, Ochrona przed korozją, 11s/A/ (2005b), 221-224.

SOZAŃSKA M.: *Quantitative analysis of hydrogen effect "fish eyes"*, XII International Conference on Electron Microscopy of Solids, 5-9.06.2005 Kazimierz Dolny, (2005c), 92.

STACH S., SOZAŃSKA M., CYBO J., CWAJNA J.: *Evaluation of the share of overlaps on 34CrMo4 steel fractures by surface stereometry methods and multifractal analysis*, XII International Symposium on Metallography, „Metallography 2004", 28-30.IV.2004, Acta Metallurgica Slovaca, 10, (2004), 768-770.

STREISSELBERGER A., SCHWINN V.: *Development of pressure vessel steel series to wet H_2S refinery service*, Second Int. Conf. on Interaction of Steels with Hydrogen in Petroleum Industry Pressure Vessel and Pipeline Service, Wiedeń, Austria, (1994), 659-673.

STRNADEL B.: *Failure od steel caused by hydrogen included microcracking*, Engineering Fracture Mechanics, vol.61, (1998), 299-310.

STROH A. N., Adv. Phys., 6, (1957), 418.

SZALA J.: *Podstawy fraktografii ilościowej w zastosowaniu do oceny przełomów tworzyw metalicznych*, rozprawa doktorska, Katowice, (1985).

SZALA J., CWAJNA J., WISNIEWSKI A.: *The systematic scanning and variance analysis method for the evaluation of particles distribution*, Acta Stereologica, 8/2, (1989), 237-242.

SZALA J.: *Program komputerowy PROFIL*, Katedra Nauki o Materiałach, (2001).

ŚMIAŁOWSKI M., *Wodór w stali*, WNT, Warszawa, (1961).

ŚMIAŁOWSKI M.: *Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys*, Eds. R. A. Oriani, J. P. Hirth, M. Smialowski, Noyes Publ., New Jersey, (1985), 641, 561.

TETELMAN A.S.: *The hydrogen embrittlement of ferrous metals*, Infer. Publ. New York, vol.20, (1963), 671.

THOMPSON A.W., BERNSTEIN J.M.: *Metallurgical variables in hydrogen-assisted environmental fracture*, Advances in Corrosion Science and Technology, Ed. by R. W. Staehle and M. Fontana, vol.7, (1980), 53.

THOMPSON A. W., *Modeling of fracture micromechanisms*, VI. Int. Conf. on Fracture, New Delhi, Indie, Vol. 2, (1984),1393-1399.

THOMPSON A.W.: *Effect of metallurgical variables on environmental fracture of engineering materials*, V Int. Conf. on Fracture, Cannes, France, vol.1 (1981), 379-409.

TIMMINS P.F.: *Effect of axiality of stress state on hydrogen cracking kinetics in metals 0Troiano revisited*, Corrosion'96, The NACE Anuual Conference and Corrosion Show (1996), paper No.598.

TIMMINS P.F.: *Solution to Hydrogen Attack in Steels*, Ed. by Ohio ASM international, (1997), 198.

TIWARI, G.P.; BOSE, A.; CHAKRAVARTTY, J.K.; WADEKAR, S.L.; TOTLANI, M.K.; ARYA, R.N.; FOTEDAR, R.K.: *A study of internal hydrogen embrittlement of steels*, Materials Science and Engineering: A 286 (2), (2000), 269 – 281.

TKACHOV V.: *Hydrogen in metals, problemes of hydrogen degradation on metals*, Materials Science., vol.36, No 4, (2000).

TOMITA M.O.: *Morphology of non-metallic inclusions and mechanical properties of high strength low-alloy structural steel*, Z. F. Metallkunde 87, (1996), 154-160.

TIEN J.K., THOMPSON R.M., BERNSTEINE I.M., RICHARDS R.J.: *Hydrogen transport by dislocations*, Metall. Trans., 7A, (1976), 821-829.

TIEN J.K., NAIR S.V., JENSEN R.R., BERNSTEINE I.M., THOMPSON R.M.: *Dislocations sweeping of hydrogen and hydrogen embrittlement*, "Hydrogen effects in metals", Ed. by I.M. Bernsteine, R. M. Thompson, T.M.S. Warrendale, (1981), 37-56.

TROIANO A.R.: *The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behaviour of metals*, Trans. ASM , vol.52, (1960), 54-80.

TSUBOI K., YATABE H., YAMADA K.: *Hydrogen induced cracking in higth strength steel*, Materials Science and Technology, vol.12, (1996), 400-404.

UNDERWOOD E.E.: *Quantitative stereology*, Addison-Wesley, Massachusetts, (1970).

UNDERWOOD E.E., BARNEJI K.: *Quantitative fractography*, Mat. Sci. for Engineering, 1, (1986), 1-14.

VAINIOLA R.W., HOLAPPA L., KARVONEN P.: *Modern steelmaking for special steels*, Journal of Materials Processing Technology, 53, (1995), 435- 465.

VENKATASUBRAMANIAN T.V., BAKER T.J.: *The role of non-metalic inclusion in hydrogen assisted cracking of steel*, 5th Int. Confernce on Fracture, Cannes, France, vol.4, (1981), 1925-1933.

VIBRANS G.: *Fisheyes in rolled steel exposed to hydrogen at room temperature*, Met. Trans, vol.8A, (1977), 1318-1320.

WILSON A.D., HAMBURG E.G.: *HIC testing of 516 grade 70 steels*, Corrosion'93, The NACE nnuual Conference and Corrosion Shows, 1993, 542/1-542/7.

WIŚNIEWSKI A., SZALA J., CWAJNA J.: *The systematic scanning and variance analysis method for evaluation of cluster structures*, Acta Stereologica, (9th Inter. Congres for Stereology,1991), 11/Suppl., (1992), 617-623.

WOJNAR L.: *10 lat rozwoju fraktografii ilościowej (1983-1993)*, Inżynieria Materiałowa, 4, (1993), 89-99.

WOJNAR L.: *Evaluation of true fracture surface area by stereometric equations*, Acta Stereologica, (1988), 319-324.

WOJNAR L.: *Fraktografia ilościowa. Podstawy i komputerowe wspomaganie badań*, Zeszyty Naukowe Politechniki Krakowskiej, Seria Mechanika, 2, Kraków (1999), 1-134.

WOJNAR L., KUMOSA M.: *Quantitative analysis of overlapped fracture surfaces*, Engineering Fracture Mechanics, 4, (1990), 327-341.

WRIGTH K., KARLSSON B.: *Topography of non-planar surfaces*, Acta Stereol., 311, (1981), 247-253.

WYATT O.H., DEW-HUGHES D.: *Wprowadzenie do inżynierii materiałowej*, WNT, Warszawa (1978).

ZAKROCZYMSKI T.: *Entry of hydrogen into iron alloys from the liquid phase*, Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys, Eds. R. A. Oriani, J.P. Hirth, M. Smialowski, Noyes Publ., New Jersey, (1985), 215-250.

ZAPFFE C. A., SIMS C. E.: *Hydrogen embrittlement, internal stresses, and defects in steel*, Trans. AIME 145, (1941), 225-229.

ZIELIŃSKI A.: *Zniszczenie wodorowe metali nieżelaznych i ich stopów*, Gdańskie Towarzystwo Naukowe, Gdańsk (1999).

Publikacje własne związane z tematyką niszczenia wodorowego metali

W - 1. **Sozańska M.**, Hernas A., Habashi M.: *Kruchość wodorowa w niskostopowej stali dla energetyki,* V Krajowa Konferencja Mechaniki Pękania, Mąchocice-Ameliówka, 28-30.09.1996.

W - 2. Renowicz D., **Sozańska M.**: *Modelowanie pękania wodorowego*, VI Konferencja Mechaniki Pękania, Mąchocice-Ameliówka, 22-25.09.1997.

W - 3. Renowicz D., **Sozańska M.**: *Coalescence of the hydrogen traps in low alloy steel for the power industry (Koalescencja pułapek wodorowych w niskostopowej stali dla energetyki)*, XL Sympozjum „Modelowanie w mechanice", Wisła, luty 2001.

W - 4. Renowicz D., **Sozańska M.**: *Analiza mechanizmu pękania wodorowego w stali dla energetyki,* ***Inżynieria Materiałowa***, 3, 2001, 130-137.

W - 5. **Sozańska M.**, Renowicz D.: *Modelowanie zjawiska zniszczenia wodorowego typu "rybie oczy"*, Ogólnopolskie Sympozjum Naukowe "Wodór i metale", Instytut Chemii Fizycznej PAN, 5-6.06.2001.

W - 6. Renowicz D., **Sozańska M.**: *Kryterium dystorsyjnego pękania metali na przykładzie korozji wodorowej*, VIII Krajowa Konferencja Mechaniki Pękania, Kielce-Cedzyna 17-19.09.2001, ***Mechanika z.73***, Zeszyty Naukowe Politechniki Świętokrzyskiej, , 281-288.

W - 7. Sojka J., **Sozańska M.**, Galland J., Hyspecká L., Tvrdý M.: *Fish eye formation in A 508.3 and 18MND5 steels after hydrogen charging*, ***ECF 12*** (European Conference on Fracture), 14-18.09.1998, UK, 1217-1222, (ISBN 1 901537 03 X).

W - 8. Sojka J. **Sozańska M.**, Galland J., Hyspecká L., Tvrdý M.: *Conditions of the fish eye formation in hydrogen embrittled pressure vessel steels*, International Conference on Environmental Degradation of Engineering Materials, "**EDEM 99**", 19-23.09. Gdańsk-Jurata, 1999, 387.

W - 9. Sojka J., Galland J., **Sozańska M.**, Hyspecká L., Tvrdý M.: *Contibution à l'étude du mécanisme de formation des « oeils de poissons » dans les aciers*, ***Revue de Métallurgie –CIT/Science et Génie des Matériaux***, Septembre 2000, 1083-1091.

W - 10. **Sozańska M.**, Sojka J., Cwajna J., Tvrdý M., Hyspecká L., Galland J.: *Hydrogen embrittlement study on the A508.3 steel by means of quantitative metallographic methods*, International Conference **S^{4}G** Stereology, Spatial Statistics and Stochastic Geometry, 22-25.06.1999, Praga.

W - 11. **Sozańska M.**, Sojka J., Galland J., Maciejny A., Hyspecká L.: *Strukturalne efekty oddziaływania wodoru w niskostopowej stali Mn-Ni-Mo (A508.3)*, ***Inżynieria Materiałowa***, 3-4.1999, 111-118.

W - 12. Sojka J., Beťáková P., Schindler I., Hyspecká L., **Sozańska M.**, Dagbert C., Galland J., Tvrdý M.: *Microstructural characteristics and resistance of carbon – manganese steels against hydrogen induced cracking*, **EUROMAT 2000** - Advances in Mechanical Behaviour,Plasticity and Damage, Editors: D. Miannay, P. Costa, D. Francois, A. Pineau, ***ELSEVIER 2000***, Volume 2,7-9 November 2000, Tours, pp. 1225-1230.

W - 13. **Sozańska M.**, Sojka J., Beťáková P., Dagbert C., Hyspecká L., Galland J., Tvrdý M.: *Examination of hydrogen interaction in carbon steel by means of quantitative microstructure and fracture descriptions*, ***Materials Characterisation***, vol.2/3, 46 (2001), 239-243.

W - 14. Sojka J., **Sozańska M.**, Beťáková P., Dagbert C., Hyspecká L., Galland J. , Tvrdý M.: *Relations between the quantitative structure parameters and the resistance of carbon steels to hydrogen induced cracking*, Sixth international Conference on Stereology and Image Analysis in Materials Science, **STERMAT'2000**, September 20-23, 2000, 391-396.

W - 15. Sojka J., Beťáková P., Čížek L., Jonšta Z., **Sozańska M.**, Hernas A.: *Hydrogen induced cracking and sulphide stress cracking of carbon-manganese steels*, 11th International Scientific Conference "Achievements in Mechanical & Materials Engineering" **AMME'2002**, Zakopane 2002.

W - 16. **Sozańska M.**, Sojka J., Habashi M., Żymła A.: *Characteristic of effects on the fracture surface of steel A508.3*, IV International Conference Stereology and Image Analysis in Materials Science **STERMAT'1994**, Poland, 3-6.10.1994.

W - 17. **Sozańska M.**, Sojka J., Galland J., Hyspecká L.: *Etude de la fragilisation par l'hydrogène de l'acier A 508.3 à l'aide des méthodes d'analyses d'images*, **Journées d'Automne** 1998, Paris, 27-30.10.1998, (5.12), 162.

W - 18. **Sozańska M.**, Łaskawiec J.: *Analiza wpływu niejednorodności naprężeń na pękanie materiałów*, Korozja'2002, 17-21.06., Kraków, ***Ochrona przed Korozją***, 499-502.

W - 19. **Sozańska M.**, Hernas A., Galland J., Habashi M.: *Application of the quantitative fractography to investigate hydrogen effects in A 508.3 steel*, IX Conference on Electron Microscopy of Solids, 6-9.05.1996, Kraków-Zakopane, 633-636.

W - 20. Boniardi M., Iacoviello F., La Vecchia G.M., **Sozańska M.**: *Analisi della superficie di fratture a fatica nell'acciaio inossdabile bifasico austeno-ferritico 22 Cr 5Ni*, **IGF12-** XII Convegno Nazionale Gruppo Italiano Frattura, Parma 1996.

W - 21. Iacoviello F., **Sozańska M.**, Galland J.: *Morfologia della superficie de fratture a fatica dell'acciaio inossidabile duplex 22 Cr 5 in presenza di indrogeno*, **IGF 13-** XIII Convegno Nazionale IGF, Cassino, 27-28.05.1997.

W - 22. **Sozańska M.**, Iacoviello F., Galland J. : *Morphologie de surfaces de rupture d'acier duplex, en présence ou en absence d'hydrogène*, Colloque de Métallurgie, Orsey, 30.05.1997.

W - 23. **Sozańska M.**, Iacoviello F., Galland J., Olszówka-Myalska A.: *Quantitative fractography of the duplex steel,* ***7th European Congress for Stereology***, Amsterdam, 20-23.04.1998.

W - 24. **Sozańska M.**, Iacovielo F., Łaskawiec J.: *Oddziaływanie wodoru na morfologie złomów zmęczeniowych w stali typu duplex*, Sem. Naukowe "Nowe technologie i materiały w metalurgii i inżynierii materiałowej", Katowice, 22.05.1998,184-187.

W - 25. Sojka J., **Sozańska M.**, Hyspecká L., Galland J., Tvrdý M.: *Využití metod kvantitativní fraktografie pro hodnocení vodíkového zkřehnutí oceli*, ***Mechanika, z.58***, nr 238/98, XIII Międzynarodowe Sympozjum Ostrava- Komorní Lhotka 9-11.12.1998, 213-216, ISSN 1429-6055.

W - 26. **Sozańska M.**, Sojka J., Hernas A., Szkliniarz W, Iacoviello F, Galland J., Dagbert C.: *Niektóre aspekty oddziaływania wodoru na morfologię złomów zmęczeniowych w stali duplex Z2CND 2205*, Sem. Naukowe " Nowe technologie i materiały w metalurgii i inżynierii materiałowej", Katowice, 12.05.2000, 265-268.

W - 27. **Sozańska M.** Iacoviello F., Cwajna J., Jerome M., Sojka J., Galland J.: *Quantitative fractographic analysis of fracture surface in a duplex steel*, Proc. ***8th European Congress for Stereology and Image Analysis***, Bordeaux ,4-7.09.2001, 104-106.

W - 28. **Sozańska M.**: *Zastosowanie metody profilometrycznej w badaniach przełomów stali duplex po nawodorowaniu*, Sem. Naukowe " Nowe technologie i materiały w metalurgii i inżynierii materiałowej", Katowice, 11.05.2000, 235-238.

W - 29. Kłyk K., **Sozańska M.**: *Analiza profilometryczna przełomów w stali 34CrMo4 po nawodorowaniu*, Sem. Naukowe " Nowe technologie i materiały w metalurgii i inżynierii materiałowej", Katowice, 11.05.2000, 369-372.

W - 30. **Sozańska M.**: *Application of quantitative fractography for the evaluation of hydrogen embrittlement of duplex steel*, **AMT'2001** Gdańsk, ***Inżynieria Materiałowa***, 5, 2001, 865-868.

W - 31. Świst M., **Sozańska M.**: *Ilościowa ocena mikrostruktury stali austenityczno-ferrytycznej typu duplex w obecności wodoru*, Międzynarodowa Studencka Sesja Naukowa „Materiały i technologie XXI wieku", Katowice, 10.05.2001,191-194.

W - 32. Malik M. **Sozańska M.**: *Wpływ wodoru na przełomy w stali duplex Z2CND2205*, Międzynarodowa Studencka Sesja Naukowa „Materiały i technologie XXI wieku", Katowice, 10.05.2001,120-121.

W - 33. **Sozańska M.** Iacoviello F., Cwajna J., Jerome M., Sojka J., Galland J.: *Quantitative analysis of fracture surface in a duplex steel*, ***Image Analysis & Stereology, I.A.S. Acta Stereologica***, 2002; 21.

W - 34. Renowicz D., **Sozańska M.**: *Conditions of the „Fish eyes" formation in process of hydrogen destruction*, 14th European Conference on Fracture, „**Fracture Mechanics Beyond 2000**", 8-13 Sept. 2002, Cracow.

W - 35. Sojka J., Beťáková P., Schindler I., Hyspecká L., Tvrdý M. **Sozańska M.**, Dagbert C., Galland J.,: *Comparison of the hydrogen effects on the behavior of C - Mn steels tested by different methods*, Int. Conf. „Hydrogen Effects on Materials Behaviour and Corrosion Deformatioon Interactions **(HCDI'2002)**, Jackson Lake Lodge w Wyoming, USA, Sept. 2002.

W - 36. **Sozańska M.**: *Oddziaływanie wodoru na strukturę i właściwości stali dla energetyki*, Z.5(10) Przegląd – EUREKA, 2002, 18.

W - 37. Sojka J., Beťáková P., Hyspecka L., Čížek L., **Sozańska M.**, Hernas A.: *Role of non-metallic inclusion shape in hydrogen embrittlement tested using slow strain rate test*, 12 th International Scientific Conference "Achievements in Mechanical & Materials Engineering" **AMME'2003**, Zakopane 2003, 821-824.

W - 38. **Sozańska M.:** *Quantitative analysis of hydrogen effect "fish eyes"*, XII International Conference on Electron Microscopy of Solids, 5-9.06.2005 Kazimierz Dolny, 92.

W - 39. **Sozańska M.:** *"Ilościowa ocena „rybich oczu" w stali 10H2M"*, ***Materiały i technologie***, 3, 2005, 229-234.

W - 40. **Sozańska M.:** *Mechanizm pękania wodorowego „rybie oczy"*, XI Ogólnopolskie Sympozjum Naukowo-Techniczne „Nowe osiągnięcia w badaniach i inżynierii korozyjnej", 23-25.XI.2004 Szczyrk, ***Ochrona przed korozją***, 11s/A/2005, 221-224.

W - 41. **Sozańska M.**, Sojka J., Hernas A.: *Korozja wodorowa w wybranych stalach dla energetyki*, III Konferencja Naukowa-Techniczna „Materiały i technologie zwiększające trwałość elementów maszyn i urządzeń w przemyśle energetycznym", Ustroń 1998,117-122.

W - 42. Niewielski G., Lalik S., **Sozańska M.**: *Korozja wodorowa w energetyce*, Sem. Naukowe "Nowe technologie i materiały w metalurgii i inżynierii materiałowej", Katowice, 22.05.1998, 188-191.

W - 43. Hyspecká L, Sojka J., Losertová M., Matiniáková I., Vodárek V., Kubečka P., **Sozańska M.**, Iacoviello F., Galland J., Dagbert C., Jerome M., Wenger F.: *Netradiční pohledy na vodíkovou křehkost důležitých konstrukčních materiálů*, **Metal'99**, Ostrawa.

W - 44. **Sozańska M.**, Maciejny A., Dagbert C., Galland J., Hyspecka L. : *Quantitative evaluation of austenitic-martensitic microstructures*, Proceedings of the 10th International Symposium **METALLOGRAPHY'98**, 22-24.04.1998, Slovak Republic (Paper 13).

W - 45. **Sozańska M.**, Maciejny A., Dagbert C., Galland J., Hyspecká L.: *Use of quantitative metallography in the evaluaion of hydrogen during martensitic transformations*, **ICOMAT 98**, 7-11.12.1998, San Carlos de Bariloche, Argentina, 7.17.

W - 46. **Sozańska M.**, Maciejny A., Dagbert C., Galland J., Hyspecka. L. : *Use of quantitative metallography in the evaluation of hydrogen action during martensitic transformations*, ***Materials Science and Engineering*** A273-275 (1999) 485.

W - 47. **Sozańska M.**: *Efekt stabilizacji austenitu przez wodór w stopie Fe-Ni*, ***Inżynieria Materiałowa***, 3, 2002,129-135.

W - 48. Hyspecká L., Lenartová I., Sojka J., **Sozańska M.,** Galland J.: *Vodíková á křehkost u vybraných oceli a slitin na bázi niklu pro energetiku a chemii*, Celostátní konference technických univerzit a průmyslu, **TRANSFER 98**, Praha, 8-10.06.1998, 2.část, 25-26.

W - 49. **Sozańska M.**, Ducki K., Krzyżowski H., Sojka J.: *Oddziaływanie wodoru w środowisku H_2S na wysokociśnieniowe butle do gazów technicznych*, Sem. Naukowe " Nowe technologie i materiały w metalurgii i inżynierii materiałowej", Katowice, 13-14.05.1999, 329-334.

W - 50. Kłyk K., **Sozańska M.**: *Kruchość wodorowa w środowisku H_2S stali 34CrMo*, Międzynarodowa Studencka Sesja Naukowa „Materiały i technologie XXI wieku", 11.05.2000, Katowice, 65-68.

W - 51. Kłyk K., **Sozańska M.**, Galland J., Dagbert C., Sojka J.: *Hydrogen effects in 34CrMo4 steel in H_2S environment*, AMT'2001 Gdańsk, ***Inżynieria Materiałowa***, 4, 2001, 446-449.

W - 52. Marek A., **Sozańska M.**: *Analiza profilometryczna w stopie INCONEL 690 po nawodorowaniu*, Międzynarodowa Studencka Sesja Naukowa „Materiały i technologie XXI wieku", Katowice,10.05.2001,123-128.

W - 53. **Sozańska M.**, Świst M.: *Korelacja właściwości strukturalnych z właściwościami mechanicznymi w stali typu duplex*, Sem. Naukowe " Nowe technologie i materiały w metalurgii i inżynierii materiałowej", Katowice, 10.05.2002, 159-162.

W - 54. Kłyk-Spyra K., **Sozańska M.**: *Zastosowanie metod ilościowego opisu struktury w stali duplex*, XXX Szkoła Inżynierii Materiałowej, Kraków-Ustroń Jaszowiec, 1-4.10.2002 r., 193-199.

W - 55. **Sozańska M.**, Lasota J., Kłyk-Spyra K., Sojka J.: *Analiza niejednorodności składu chemicznego i mikrostruktury w stali duplex 2205*, Sem. Naukowe " Nowe technologie i materiały w metalurgii i inżynierii materiałowej", Katowice, 107-110.

W - 56. Hernas A., **Sozańska M.**, Imosa M., Cizner J., Cizek L., Sojka J., Jonsta Z.: *Odporność na wysokotemperaturową korozję stali i stopów niklu*, XI Sem. Naukowe " Nowe technologie i materiały w metalurgii i inżynierii materiałowej", 16.05.2003. Katowice, 87-92.

W - 57. **Sozańska M.:** *Analysis of inhomogeneity in chemical composition of duplex austeno-ferritic steel*, 8th European Workshop on Modern Developments and Applications in Microbeam Analysis (**EMAS'2003**), 18-22.05, Chiclana de la Frontera (Cadiz), Spain 2003, 344.

W - 58. Martinakova I., **Sozańska M.**, Marek A., Galland J.: *Reversible or no-reversible hydrogen embrittlement of nickel alloy 690 related to tensile properties and fracture surface measurement*, International Conference on Environmental Degradation of Engineering Materials (**EDEM'2003**), 29.06-2.07.2003, Bordeaux 2003.

W - 59. Łunarska E., Czerniajewa O., **Sozańska M.**: *Effect of morphology and chemistry of precipitates on hydrogen transport and SCC of commercial Al alloys*, International Conference on Environmental Degradation of Engineering Materials (**EDEM'2003**), 29.06-2.07.2003, Bordeaux 2003.

W - 60. **Sozańska M.**, Kłyk-Spyra K., Lasota J.: *Korelacja pomiędzy ilościowym opisem mikrostruktury a właściwościami mechanicznymi w stali duplex w obecności wodoru*, II Krajowa Konferencja „Nowe Materiały-Nowe Technologie w przemyśle okrętowym i maszynowym", 7-10.09. Międzyzdroje 2003, ***Inżynieria Materiałowa***, 6, 2003, 369-372.

W - 61. **Sozańska M.**, Lasota J., Kłyk-Spyra K.: *Ocena metod ujawniania mikrostruktury w stalach typu duplex*, II Krajowa Konferencja „Nowe Materiały-Nowe Technologie w przemyśle okrętowym i maszynowym", 7-10.09. Międzyzdroje 2003, ***Inżynieria Materiałowa***, 6, 2003, 373-376.

W - 62. **Sozańska M.**, Michalska J., Michalik R,: *Odporność korozyjna stali duplex w roztworze chlorków*, IX Ogólnopolskie Sympozjum Naukowo-Techniczne „Nowe osiągnięcia w badaniach i inżynierii korozyjnej", 26-28.XI.2003 Szczyrk, ***Ochrona przed korozja***, 11s/A/ 2003, 45-48.

W - 63. **Sozańska M.**, Sojka J. Cwajna J.: *Sulphide stress cracking in 2205 duplex steel*, 12th Int. Symposium on Metallography, Metallography 2004, 28-30 April 2004, Stara Lesna, Slowacja, ***Acta Metallurgica Slovaca,*** 10, 2004, 798-800.

W - 64. Stach S., **Sozańska M.**, Cybo J., Cwajna J.: *Evaluation of the share of overlaps on 34CrMo4 steel fractures by surface stereometry methods and multifractal analysis*, XII International Symposium on Metallography, „Metallography 2004", 28-30.IV.2004, ***Acta Metallurgica Slovaca,*** 10, 2004, 768-770.

W - 65. **Sozańska M.**, Michalska J., K. Kłyk-Spyra, J. Sojka: *Zjawisko kruchości 475°C w stali duplex 2205*, XII Seminarium Naukowe „Nowe technologie i materiały w metalurgii i inżynierii materiałowej", 07.05.2004 Katowice, 119-122.

W - 66. **Sozańska M.**, Michalska J., Szczotok A., Grecka J.: *Strukturalne aspekty pękania pod wpływem SSC w stali duplex 2205*, XII Seminarium Naukowe „Nowe technologie i materiały w metalurgii i inżynierii materiałowej", 07.05.2004 Katowice, 123-126.

W - 67. **Sozańska M.:** *Real distribution of the chemical elements in austenite and ferrite of 2205 duplex steel*, XVII Physical Metallurgy and Materials Science Conference „Advanced Materials and Technologies AMT'2004", 22-26.VI. 2004, Łódź, ***Inżynieria Materiałowa***, 3, 2004, 190-192.

W - 68. **Sozańska M.**, Michalska J.: *Comparison of corrosion resistance of austenitic and duplex stainless steels in 3,5% NaCl*, XVII Physical Metallurgy and Materials Science Conference „Advanced Materials and Technologies AMT'2004", 22-26.VI. 2004, Łódź, ***Inżynieria Materiałowa***, 3, 2004, XVI-XIX.

W - 69. **Sozańska M.**, Adamiec J., Kłyk-Spyra K., Michalska J.: *Development of the methodology of the duplex steel structure quantitative description*, XVII Physical Metallurgy and Materials Science Conference „Advanced Materials and Technologies AMT'2004", 22-26.VI. 2004, Łódź, ***Inżynieria Materiałowa***, 3, 2004, 193-196.

W - 70. **Sozańska M.**, Kłyk-Spyra K., Michalska J.: *The Influence of duplex stainless steel microstructure on its resistance to hydrogen damage in wet H_2S environments*, 6th Regional Workshop "Electron Probe Microanalysis Today Practical Aspect" **EMAS'2004**, 8-11.05 2004, Bled (Słowenia),156.

W - 71. Michalska J., **Sozańska M.**: *Metodyka trawienia stali austenityczno-ferrytycznych*, Jesienna Szkoła Stereologii, 14-17.X.2004 Zakopane, *Wiadomości Stereologiczne*, październik 2004, 31-34.

W - 72. Kłyk-Spyra K., **Sozańska M.:** *Kruchość wodorowa HIC w stali austenityczno-ferrytycznej typu duplex 2205*, *Wiadomości Stereologiczne*, październik 2004, 9-13.

W - 73. **Sozańska M.:** *Kruchość wodorowa w stali duplex 2205*, X Ogólnopolskie Sympozjum Naukowo-Techniczne „Nowe osiągnięcia w badaniach i inżynierii korozyjnej", 24-26.XI.2004 Szczyrk, ***Ochrona przed korozją***, 11s/A/2004, 179-182.

W - 74. Michalska J., **Sozańska M.:** *Wpływ fazy sigma na odporność korozyjną stali duplex 2205*, X Ogólnopolskie Sympozjum Naukowo-Techniczne „Nowe osiągnięcia w badaniach i inżynierii korozyjnej", 24-26.XI.2004 Szczyrk, ***Ochrona przed korozją***, 11s/A/2004, 60-63.

W - 75. Kłyk-Spyra K., **Sozańska M.:** *Rola mikrostruktury stali duplex 2205 w zjawisku kruchości wodorowej HIC*, X Ogólnopolskie Sympozjum Naukowo-Techniczne „Nowe osiągnięcia w badaniach i inżynierii korozyjnej", 24-26.XI.2004 Szczyrk, ***Ochrona przed korozją***, 11s/A/2004,183-186.

W - 76. Michalska J., **Sozańska M.:** *Selective etching and quantitative analysis of precipitates after aging at 750°C in 2205 duplex stainless steel*, ***9th European Congress on Stereology and Image Analysis*** and 7th STERMAT International Conference on Stereology and Image Analysis on Materials Science, Zakopane, May 1013, 2005, 239-245.

W - 77. Kłyk-Spyra K., **Sozańska M.**: *Analysis of the fracture surface on duplex stainless steel after exposure to H_2S*, ***9th European Congress on Stereology and Image Analysis*** and 7th STERMAT International Conference on Stereology and Image Analysis on Materials Science, Zakopane, May 1013, 2005, 246-252.

W - 78. **Sozańska M.**, Kłyk-Spyra K., Michalska J., Sojka J., Jerome M.: *Investigation of hydrogen induced cracking on 2205 duplex stainless steel in wet H_2S environments*, ***9th European Congress on Stereology and Image Analysis*** and 7th STERMAT International Conference on Stereology and Image Analysis on Materials Science, Zakopane, May 1013, 2005, 253-259.

W - 79. Michalska J., **Sozańska M.:** *Susceptibility of duplex stainless steel to localized corrosion after long-term aging at 475°C in sulfides-containing 3.5% NaCl solution*, ***EUROCORR'2005***.

W - 80. Stonawská Z., Svoboda M., **Sozańska M.,** Křístková M., Sojka J., Dagbert C., Hyspecká L.: *Comparison of corrosion resistance and structure characteristic of a commercial and a high purity 316L steel*, ***EUROCORR'2005***.

W - 81. Sojka J., Jonšta P., Váňová P., Kubečka P., **Sozańska M.**: *Microstructure aspects of sulphide stress cracking in API micro alloyed steels*, 10th International Conference "Progress in Materials Engineering", 30.08-1.09.2005 Rožnov pod Radhoštěm.

W - 82. Michalska J., **Sozańska M.:** *Wpływ wodoru na odporność korozyjną stali duplex 2205*, XI Ogólnopolskie Sympozjum Naukowo-Techniczne „Nowe osiągnięcia w badaniach i inżynierii korozyjnej", 23-25.XI.2004 Szczyrk, ***Ochrona przed korozją***, 11s/A/2005, 229-232.

W - 83. Rytířová L., Sojka J., Jérôme M., **Sozańska M.**: *Difúze vodíku ve vícefázový materiálech*, XX Międzynarodowe Sympozjum „Metody oceny struktury oraz własności materiałów i wyrobów", Ustroń – Jaszowiec, 7-9.12.2005, ***Mechanika z. 86***, Zeszyty Naukowe Politechniki Opolskiej, Opole 2005, 187-192.

W - 84. Stonawská Z., Svoboda M., **Sozańska M.**, Křístková M., Sojka J., Dagbert C., Hyspecká L.: *Structural analysis and the intergranular corrosion tests of AISI 316L steel*, ***Journal of Microscopy***, w druku (2006).

W - 85. Kłyk-Spyra K., **Sozańska M.**: *Quantitative fractography of 2205 duplex stainless steel after SSC test*, ***Materials Characterization***, w druku (2006).

W - 86. Michalska J., **Sozańska M.:** *Qualitative and quantitative analysis of σ and χ phases in 2205 duplex stainless steel*, ***Materials Characterization***, w druku (2006).

W - 87. Kłyk-Spyra K., **Sozańska M.**: *Investigation of hydrogen induced cracking in 2205 duplex stainless steel in wet H_2S environments after isothermal treatment at 675°C, 750°C and 900°C*, ***Materials Characterization***, w druku (2006).

Niszczenia wodorowe typu „rybie oczy" wybranych stali dla energetyki

Streszczenie

Wodór w stali modyfikuje przebieg wielu zjawisk fizykochemicznych i strukturalnych, prowadząc często do degradacji jej podstawowych właściwości użytkowych. Proces degradacji określany jest jako niszczenie wodorowe. „Rybie oczy" są jednym z efektów oddziaływania wodoru w stali.

W części literaturowej pracy scharakteryzowano główne mechanizmy niszczenia wodorowego stali oraz opisano czynniki wpływające na powstanie efektu „rybie oczy". Zwrócono uwagę, że dotychczasowe dane dotyczące roli czynników strukturalnych w procesie pękania wodorowego mają głównie charakter jakościowy. Postęp wiedzy teoretycznej i metod badawczych poszerzył zakres możliwości zapobiegania niekorzystnym procesom zniszczenia wodorowego oraz ich kontrolę.

Na podstawie analizy aktualnego stanu wiedzy i wyników wieloletnich badań własnych sformułowano tezę: **Powstawanie w procesie niszczenia wodorowego efektu „rybie oczy" na powierzchni przełomów nawodorowanej stali jest determinowane nie tylko stężeniem wodoru, ale przede wszystkim wielkością i morfologią wtrąceń niemetalicznych, wartością obciążeń zewnętrznych oraz temperaturą procesu. Zastosowanie metod stereologicznych opartych na analizie obrazów mikrostruktury i przełomów stali umożliwi ustalenie ilościowych zależności łączących mikrostrukturę, typ przełomu i właściwości mechaniczne stali po nawodorowaniu.**

Badanie prowadzono na czterech gatunkach stali stosowanej w energetyce: A508Gr.3, A516Gr70, S500Q i 10CrMo9-10.

W rozprawie skoncentrowano się na charakterystyce niszczenia wodorowego poprzez określenie zmiany właściwości mechanicznych stali po nawodorowaniu w statycznej próbie powolnego rozciągania, co jest podstawowym kryterium zniszczenia wodorowego stali. Ustalono, że przewężenie i wydłużenie uległy znacznemu obniżeniu, podczas gdy wytrzymałość na rozciąganie i granica plastyczności zmieniły się tylko nieznacznie.

Zastosowanie metod metalografii umożliwiło ilościową ocenę wtrąceń niemetalicznych (wielkość, kształt, rozmieszczenie), będących miejscami pułapkowania wodoru i inicjacji „rybich oczu" w stali. Opracowano metodykę ilościowej oceny „rybich oczu" na powierzchniach przełomów stali po nawodorowaniu. Zastosowanie metod fraktografii ilościowej umożliwiło charakterystykę ilościową „rybich oczu" oraz wtrąceń niemetalicznych

znajdujących się w ich środku. Ustalono, że nie skład chemiczny wtrąceń niemetalicznych decyduje o powstaniu wokół nich „rybich oczu", ale ich wielkość i kształt oraz ułożenie względem przyłożonych obciążeń zewnętrznych.

Analiza otrzymanych wyników ilościowych łączących efekt „rybich oczu" na powierzchniach przełomów z wtrąceniami niemetalicznymi znajdującymi się w ich środku oraz właściwościami mechanicznymi stali, temperaturą badań, ilością wodoru oraz stanem obciążeń zewnętrznych pozwoliła podać model fizyczny pękania wodorowego i następnie wyjaśnić powstanie efektu "rybie oczy". Przedyskutowano podstawy teoretyczne przedstawionego modelu fizycznego.

Przeprowadzono także symulację numeryczną mechanizmu powstawania „rybich oczu" opartą na sprężysto-plastycznym modelu stali oraz wynikach ilościowej oceny wtrąceń niemetalicznych i „rybich oczu" w połączeniu z właściwościami mechanicznymi stali. Przedstawiona symulacja pękania dla dwóch pułapek wodorowych (wtrąceń wraz ze zgromadzonym wokół wodorem) umożliwia analizę ich łączenia i koalescencji oraz może być rozszerzona i zastosowana do opisu kolonii „rybich oczu".

Otrzymane wyniki badań i rozważań teoretycznych popartych symulacjami numerycznymi pokazały, jak złożonym problemem jest niszczenie wodorowe oraz jak szczegółowe charakterystyki materiałowe stali i sposobu prowadzenia eksperymentu należy uwzględnić, aby wybrać stal najbardziej odporną na działanie wodoru.

The "fish eye" – like hydrogen damage in selected group of steel used in power industry

Summary

Hydrogen can modify the course of many physical, chemical and structural phenomena in steels resulting frequently in degradation of the material fundamental features. The degradation process of this type is usually known as the hydrogen damage. The so called "fish eyes" effect is one of the potential results of hydrogen action in steels. In the literature review the main reasons of the hydrogen damage were considered and factors affecting formation of the "fish eyes" have been described. It was noticed the recent data concerning the role of structural factors in the hydrogen fracture process have rather qualitative nature. The progress in theoretical background and in experimental methods broadened the range of facilities that enable to prevent useless hydrogen damage or at least to control it.

The analysis of current data and long term own studies allowed the author to express the thesis: **the "fish eyes" formation at the fracture surface of hydrogenated steel in the hydrogen damage process is determined not only by the hydrogen content but mainly by size and morphology of non-metallic inclusions, by external load and testing temperature. Moreover, the application of stereological methods steel fracture and microstructure image analysis permits to establish quantitative relations between the microstructure, the type of fracture and mechanical properties of hydrogenated steels.**

Four types of steels: A508Gr.3, A516Gr70, S500Q and 10CrMo9-10 applied in power industry were examined by the author.

The author considerations are focused at the hydrogen damage characterization by determination of the steel mechanical properties variation in the static slow strain test after hydrogenation since the results of this test seem to be the basic criterion of the steel hydrogen damage. It was established the reduction of area at fracture and the ultimate elongation at specimen have decreased considerably whereas in contrast the tensile strength and the yield point have changed insignificantly.

The application of the quantitative metallography allowed for quantification of non-metallic inclusions in the steel (size, shape, spatial distribution). It seems to be essential since these inclusions are the regions of hydrogen trapping and "fish eyes" initiation. The method of the "fish eyes" quantification at the steel fracture surface after hydrogenation was

elaborated by the author. The application of the quantitative fractography enabled the quantitative description of both the "fish eyes" and non-metallic inclusions in their centres. It was established that not the composition of non-metallic inclusions is crucial in formation of "fish eyes" around but their size, shape and the position against an external load direction seems to be essential.

The analysis of achieved quantitative results concerning the "fish eyes" effect at the fracture surface combined with non-metallic inclusions in the centre of "fish eyes", both related to the steel mechanical properties, testing temperature, hydrogen content and an external load direction enabled an invention of the hydrogen damage physical model and in consequence an explanation of the "fish eyes" effect. The theoretical background of the physical model presented by the author has been discussed in details.

The "fish eyes" formation process was additionally simulated on the base of the elasto-plastic steel model, non-metallic inclusions and "fish eyes" quantification combined with the steel mechanical properties. Presented mathematical simulation for two hydrogen traps fracture (inclusions together with hydrogen around) enables the analysis of their fusion and coalescence process and can be extended and applied to the "fish eyes" colony description. The achieved results of various experiments and theoretical considerations supported by mathematical simulations have shown complexity of the hydrogen damage process. It was shown additionally that in order to select the most hydrogen action resistive steel, its detailed materials characteristics should be well known and the experimental methods should be carefully selected.

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice
http://wydawnictwo.polsl.pl

Sprzedaż i Marketing
tel. (032) 237-18-48
wydawnictwo_mark@polsl.pl

Nakład 100+50 egz. Ark. wyd. 12. Ark. druk. 10

Fotokopie, druk i oprawę wykonano w UKiP sc, *J&D Gębka*,
Gliwice, ul. Pszczyńska 44, tel./fax 231-87-09

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej
P.3354/06/76

Druk: Drukarnia Gliwice, ul. Zwycięstwa 27, tel. 23 49 50