

# NAJNOVIJA SAZNANJA O MEHANIZMIMA VODONIČNE KRTOSTI KOTLOVSKIH CEVI

Miloš Đukić\*, Vera Šijački Žeravčić\*, Gordana Bakić\*, Biljana Anđelić\*\*, Bratislav Rajčić\*

*\*Mašinski fakultet Univerziteta u Beogradu, Kraljice Marije 16, 11120 Beograd*

*\*\*Tehnički fakultet Čačak Univerziteta u Kragujevcu, Svetog Save 65, 32000 Čačak*

**Apstrakt:** Definisane mehanizama uzajamnog dejstva metala sa vodonikom, koji uslovljavaju lokalnu promenu mikrostrukturnih karakteristika metala, promenu mehaničkih svojstava, a kao rezultat i pojavu različitih tipova vodoničnih oštećenja, uključujući i vodoničnu krtost, predstavlja izuzetno kompleksan problem. U zavisnosti od specifičnosti međusobnog dejstva uticajnih faktora odgovornih za inicijaciju i razvoj vodoničnih oštećenja, ispoljava se različit stepen makro pada plastičnosti metala, često praćen porastom mikro plastičnosti na lokalnom nivou koja je posledica dejstva različitih mehanizama vodonične krtosti koji su najčešće mikro lokalnog karaktera. Vodonična koroziona oštećenja, naročito kod isparivačkih cevi kotlova podkritičnih parametara, uprkos tome što su česta pojava, su istovremeno i najmanje istražena, posebno sa aspekta uslova za njihovu inicijaciju, kinetiku razvoja i mogućih uzročnika i mehanizama. U ovom radu dat je pregled savremenih saznanja iz oblasti mehanizama vodonične krtosti metala sa posebnim osvrtom na njihovo međusobno dejstvo.

**Ključne reči:** *termoenergetska postrojenja, kotlovske cevi, mehanizmi vodonične krtosti*

## CURRENT STATE OF THE ART IN HYDROGEN EMBRITTLEMENT MECHANISMS OF BOILER TUBES

Milos Djukic\*, Vera Sijački Zeravcic\*, Gordana Bakic\*, Biljana Andjelic\*\*,  
Bratislav Rajcic\*

*\*Faculty of Mechanical Engineering, University of Belgrade, Kraljice Marije 16,  
11120 Belgrade, Serbia*

*\*\*Technical Faculty Cacak, University of Kragujevac, Svetog Save 65, 32000 Cacak, Serbia*

**Abstract:** Defining mechanisms of interaction of hydrogen with metals, which cause local changes in microstructural and mechanical properties of metals, as a result of the occurrence of different types of hydrogen damages, including hydrogen embrittlement, is an extremely complex problem. Depending on the specific interaction between influencing factors responsible for the initiation and development of hydrogen damages, different micro-mechanisms of hydrogen embrittlement manifested in macro decrease of metal plasticity (embrittlement), often accompanied by an increase in the plasticity on micro (local) level. Despite the fact that hydrogen corrosion frequently caused damages of the boiler evaporator tubes of sub-critical thermal power plants, this type of corrosion is at the same time least investigated, particularly from the point of view of their initiation, growth kinetics and possible causes and mechanisms. This paper gives an overview of the current knowledge in the field of hydrogen embrittlement mechanisms of metal with special reference to their interactions.

**Key words:** *thermal power plant, boiler tubes, hydrogen embrittlement mechanisms*

## 1. UVOD

Strukturni integritet isparivačkih cevi kotlova na fosilna goriva izloženih vodoniku, prema dosadašnjoj praksi u svetu i kod nas, predstavlja veliku nepoznanicu u procesu savremenog i efikasnog održavanja. Razlog za ovu pojavu treba tražiti u vrlo specifičnim konstruktivnim rešenjima i eksploatacionim uslovima rada isparivača [1-5]. Uzroci nepredviđenih zastoja kotlova zbog otkaza isparivača su brojni i višestruki. Po svojoj učestalosti zastoji kotlovskog postrojenja uslovljeni otkazima isparivača su izuzetno visoki i prema zvaničnim podacima Electrical Power Research Institute, USA, ovaj broj u Americi i Kanadi dostiže ~70% od ukupnog broja otkaza cevnog sistema kotla. Jedan od učestalih uzročnika otkazivanja isparivačkih cevi je i obogaćivanje materijala vodonikom tokom eksploatacije, koje je najčešće posledica razvoja vodonične korozije [1-6]. Vodonična koroziona oštećenja, naročito kod isparivačkih cevi kotlova podkritičnih parametara, uprkos tome što su česta pojava, su istovremeno i najmanje istražena, posebno sa aspekta uslova za njihovu inicijaciju, kinetiku razvoja i mogućih uzročnika i mehanizama [6].

U ovom radu dat je kondenzovan prikaz vodoničnih oštećenja materijala isparivačkih cevi kotlova koja nastaju usled dejstva vodonika. Takođe, posebna pažnja je posvećena prikazu trenutno aktuelnih mehanizama vodonične krtosti metala. Od većeg broja mehanizama vodonične krtosti koji su predlagani, dva eksperimentalno potvrđena mehanizma, su se izdvojila poslednjih godina u svetskoj literaturi kao važeći za većinu metala i legura koje se ugrađuju u komponente industrijskih postrojenja: vodonikom potpomognuta dekohezija (HEDE-mehanizam) i vodonikom potpomognuta lokalna plastičnost (HELP-mehanizam) [7-17].

Definisanje procesa uzajamnog dejstva metala sa vodonikom, koji uslovljava lokalnu promenu mikrostrukturnih karakteristika čelika, promenu mehaničkih svojstava čelika, a kao rezultat i pojavu različitih tipova vodoničnih oštećenja, predstavlja izuzetno kompleksan problem [6]. U zavisnosti od specifičnosti međusobnog dejstva brojnih faktora ispoljavaće se različit stepen pada ili porasta plastičnosti metala koji je najčešće mikro lokalnog karaktera. U ovom radu je dat i kritički osvrt na razloge suprotstavljenih mišljenja o delovanju samo jednog, od dva navedena, mehanizma, odnosno analiza savremenih istraživanja o simultanom dejstvu oba mehanizama.

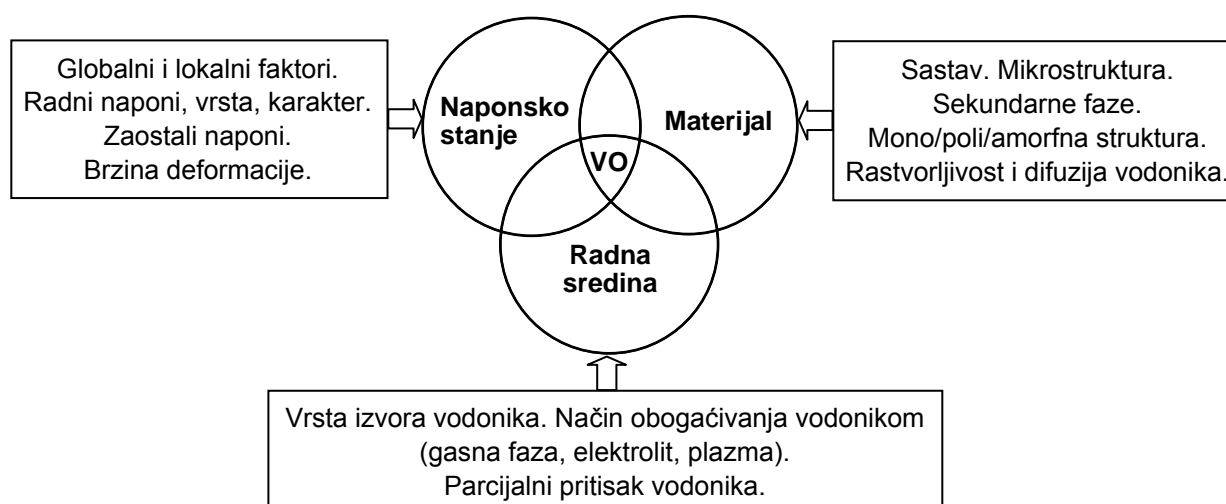
## 2. VODONIČNA OŠTEĆENJA METALA

Vodonična oštećenja (VO) izazivaju jedan od najsloženijih fenomena razaranja metalnih materijala jer uključuju čitav niz novih nepoznanica u kinetici odvijanja procesa u poređenju sa razaranjem u odsustvu vodonika u metalu. Razloge treba tražiti u vrlo specifičnom, mnogoznačnom i vrlo složenom dejstvu vodonika na proces deformisanja na mikro lokalnom nivou zrna i razaranja materijala. Veliki broj različitih metalnih materijala, koji nisu zasićeni vodonikom, zbog svojih specifičnosti vezanih za hemijski sastav, tip kristalne rešetke, mikrostrukturu i greške, već sami po sebi mogu da se odlikuju kompleksnim stanjem koje usložnjava proces razaranja a time i mogućnost validne procene strukturnog integriteta komponenti [6].

Ako je materijal zasićen vodonikom, posebno u uslovima nestacionarnog i promenljivog temperaturnog i naponskog polja, onda se proces značajno usložnjava i često nije moguće odrediti mehanizam i kinetiku procesa razaranja. Brojne promenljive veličine, od značaja za kinetiku procesa vodoničnih oštećenja, mogu se svrstati u tri glavna uticajna faktora: materijal, radnu sredinu i naponsko stanje materijala, slika 1.

Veliki broj promenljivih veličina dodatno usložnjava problem razaranja u prisustvu vodonika, što je rezultovalo vrlo često različitim i neretko kontraverznim zaključcima brojnih eksperimentalnih istraživanja o dejstvu vodonika na razaranje metalnih materijala [2,7-9,18-19].

Možda najveći izazov u analizi uzročnika i mehanizama vodoničnih oštećenja predstavlja pojava plastičnog ponašanja materijala koja je detektovana na mikro nivou u slučaju makroskopski krtih razaranja, odnosno nađeno je da svaki proces krtog razaranja može da bude potpomognut mikro-plastičnim ponašanjem i da je u svojoj osnovi zapravo "duktilan" čak i u odsustvu vodonika [20,21].



**Slika 1: Uticajni faktori i promenljive veličine odgovorne za razvoj vodoničnih oštećenja [2,7-9,18-19]**

Prisustvo rastvorenog vodonika u metalu, zbog njegovog višeznačnog delovanja, ne samo na proces krtog razaranja metala, već i na vodonikom potpomognutu lokalnu plastičnost, dodatno usložnjava mehanizam razaranja. Takođe, vodonik, u zavisnosti od uslova i načina obogaćivanja, može da izazove specifične mikrostrukturne promene kao i pojavu lokalnih oštećenja u materijalu.

Važan faktor koji otežava definisanje procesa razaranja metala obogaćenog vodonikom predstavlja dinamički karakter temperaturskog i naponskog polja u metalu tokom eksploatacije [1,4]. Različite površinske greške u metalima, kao npr. granice zrna, uključci i međufazne granice, predstavljaju ponore vodonika sa različitom energijom veze u zavisnosti od stepena koherentnosti same granice [7,8]. Efekat vodonika na relativnu čvrstoću ovih granica može biti dvojak, što dodatno otežava mogućnost predviđanja mesta inicijacije prsline, kao i karaktera loma koji može biti krt, žilav ili mešovit. Na primer, inicijalna prslina može nastati duž vodonikom oslabljenih granica zrna, izazivajući pri širenju interkristalnu dekoheziju, cepanje i kрто razaranje. Ako prslina nastane na međufaznoj granici pri širenju izaziva vodonikom potpomognuto plastično klizanje, smicanje i žilavo razaranje [6]. Dominantnost jednog od dva navedena moda širenja prsline, kao i karaktera razaranja, zavisi od niza faktora, a pre svega od uslova obogaćivanja vodonikom, vrste i intenziteta naponskog polja, napona tečenja, odnosno čvrstoće materijala i temperature [7-9,18-12].

Generalno, vodonična oštećenja se mogu podeliti na četiri osnovne grupe, iako se u literaturi često navode obimnije i unekoliko različite podele, koje uključuju i specifične tipove oštećenja usko vezane za pojedine grupe legura [1,7,8]. Podela vodoničnih oštećenja na: 1) vodonične blistere, 2) vodonikom izazvanu naponsku koroziju, 3) vodoničnu krtost i 4) visokotemperaturski vodonični atak (VA) je najprikladnija kada se analizira čelik kao metalni materijal [4-6,22].

## 2.1. Mehanizmi vodoničnih oštećenja kotlovskih cevi

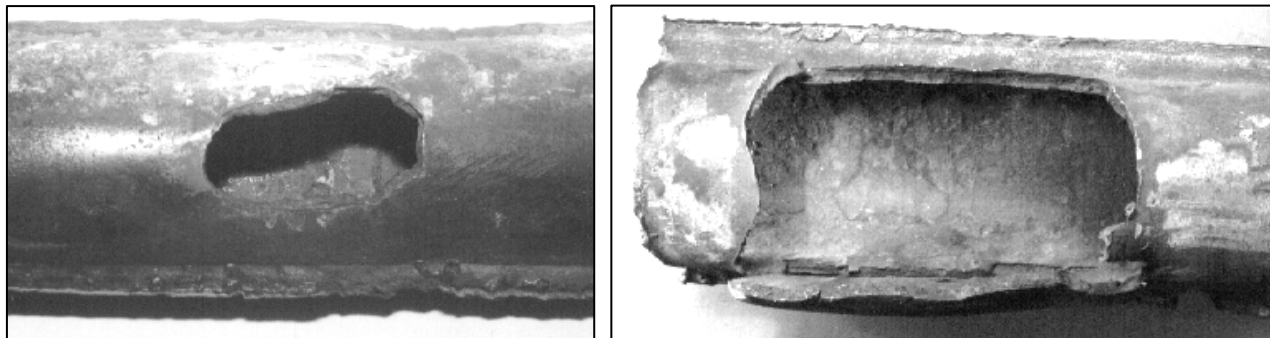
Kod kotlova visokog pritiska ugrađenih na termoelektranama postoje vrlo povoljni uslovi za razvoj različitih mehanizama vodoničnih oštećenja [1-6,22-30]. Povoljni uslovi se odnose, pre svega, na spoljašnji izvor vodonika visokog parcijalnog pritiska, visoki pritisak i temperaturu koroziono agresivnog fluida koji struji u cevima, kao i povišeno i vrlo neravnomerno naponsko polje koje se uspostavlja tokom eksploatacije u materijalu komponenti izrađenih od čelika.

Korozija je jedan od osnovnih izvora vodonika i vodoničnog korozionog razaranja cevnih sistema kotlova termoenergetskih postrojenja koji rade u uslovima povišene temperature i pritiska i obuhvata pojavu sledećih mehanizama oštećivanja: vodoničnu krtost i lokalni ili opšti visokotemperaturski vodonični atak (VA), praćenog procesom razugljeničenja čelika. Navedeni mehanizmi oštećivanja se mogu javiti u kombinovanom ili pojedinačnom obliku [1,4-6].

Vodonična korozija se javlja kod parnih kotlova čiji je radni pritisak viši od 6 MPa, uglavnom na isparivačkim cevima, a ređe i na pregrejačkim cevima. I pored relativno dobrog poznavanja većine mehanizama nastanka ovih oštećenja, u mnogim svetskim elektroprivredama, čak i

najrazvijenijih zemalja, vodonična oštećenja su po zastupljenosti visoko kotirana. Obogaćivanje kotlovskih cevi vodonikom predstavlja veoma složen proces i može se odvijati tokom proizvodnje i rafinacije čelika, fabrikacije i montaže (zavarivanja) cevi kao i pri njihovoj eksploataciji, [4,5,23].

Glavni izvor obogaćivanja metala kotlovskih isparivačkih cevi predstavlja korozija metala cevi u kontaktu sa radnim fluidom odnosno odvijanje procesa vodonične korozije, katalitičko razlaganje radnog fluida na otkrivenim delovima metala i razlaganje hemijskih jedinjenja iz napojne vode [1,4]. Vodonična korozija se može okarakterisati i kao elektrohemijski i kao hemijski tip korozije sa učešćem vodonika. Hemijski mehanizam vodonične korozije predstavlja reakciju između vodonika dospelog u metal i ugljenika iz čelika na povišenim temperaturama, što rezultuje nastajanjem metana, razvojem vodoničnih atak, i razarenjem kotlovske cevi [1,4,31,35], slika 2.



**Slika 2: Karakterističan izgled isparivačkih kotlovskih cevi razorenih usled vodoničnog ataka [4]**

VA kotlovskih cevi predstavlja veoma složen proces čija inicijacija i dinamika odvijanja zavisi od čitavog niza parametara. Kao najvažniji parametri mogu se izdvojiti: varijabilni, prelazni i nestacionarni radni režimi kotlovskih cevi (oscilacije temperature i pritiska) tokom eksploatacije [1,4,24,31], polazna mikrostruktura materijala (vrsta, količina i raspodela ponora vodonika) [7,8,19,20,23,24,32], stabilnost strujanja [1-4,6,31,33,34] i stabilnost procesa mehurastog ključanja radnog fluida u kotlovskim cevima [1-6,25,26,31,33], toplotni fluks u ložištu [1,3,4,27] kao i vodeno hemijski režim radnog fluida [1,4,6,22,24,31,33].

Na osnovu obimnih istraživanja obavljenih u svetu može se reći da su fundamentalni aspekti VA mehanizma relativno dobro razjašnjeni [1,4,22-24,31,34-38]. Međutim, inkubacioni period za iniciranje VA [36] kao i uslovi za njegovu pojavu kod kotlovskih cevi ipak još uvek nisu dovoljno istraženi [1,4-6,24,34].

Oštećenje zaštitnog magnetitnog sloja na površini metala isparivačkih cevi predstavlja preduslov za inicijaciju VA i može biti posledica dejstva mehaničkih, termomehaničkih i hemijskih faktora [1,4,5]. Povećanje koncentracije kiselih sastojaka i razaranje magnetitnog sloja u odsustvu poroznih naslaga na površini metala i poremećaja u toplotnom fluksu u ložištu kotla i pH vrednosti radnog fluida tokom eksploatacije, nastaje usled pojave mikro zasušivanja prema hipotezi o mikro destabilizaciji mehurastog ključanja [2-6].

Prema ovoj hipotezi, zasnovanoj na ispitivanju kotlovskih cevi koje su pretrpele VA, tokom eksploatacije pri nominalnim radnim režimima na unutrašnjoj površini cevi se lokalno i periodično formiraju zasušene oblasti na mikro i submikro nivou i to pri toplotnom opterećenju značajno nižem od onoga koje uslovljava krizu ključanja I reda (zasušivanje i pregrevanje cevi na makro nivou) [2]. Usled periodičnog kontakta površine za razmenu toplote sa parnom fazom, javlja se termocikliranje metala i porast koncentracije bazno/kiselih sastojaka u graničnom sloju magnetit-radni fluid, čak i u odsustvu poroznih naslaga, uslovljavajući lokalno razaranje zaštitnog magnetitnog sloja [2,3]. Vodonik, kao produkt kiselinske vodonične korozije metala, neometano difunduje u površinski sloj i izaziva VA.

Važno je istaći da se proces obogaćivanja metala isparivačkih cevi vodonikom može odvijati i u odsustvu naslaga na unutrašnjoj površini cevi, kada je razvoj nedovoljno osvetljenog i razjašnjenog procesa mikro destabilizacije mehurastog ključanja radnog fluida odgovoran za pojavu oštećenja zaštitnog magnetitnog sloja na površini metala i razvoj vodoničnih oštećenja [4,6].

Proučavanje pojedinih tipova vodoničnih oštećenja metala zahteva konkretizaciju i svodenje na specifične eksploatacione uslove koji se uspostavljaju na relaciji metal-radna sredina (izvor vodonika) [4]. Izvesni tipovi vodoničnih oštećenja, pre svega vodonična krtost [17-20] ali i vodonikom izazvana naponska korozija u nešto manjoj meri, i dalje predstavljaju izazov za istraživače jer nisu u potpunosti rasvetljeni.

### 3. MEHANIZMIMA VODONIČNE KRTOSTI KOTLOVSKIH CEVI

Štetan uticaj vodonika na mehaničke karakteristike metala po prvi put je zvanično prepoznat još davne 1875 godine. W. H. Jonson je u svojoj publikaciji pod nazivom "Neke upečatljive promene koje su nastale kod železa usled dejstva vodonika i kiselina" [39] definisao fenomen vodonične krtosti metala na sledeći način: "Ova promena odjednom postaje vrlo evidentna, a ogleda se u velikom smanjenju žilavosti i zatezne čvrstoće i što je još vrlo interesantno, ovo smanjenje nije stalno, već žilavost i čvrstoća materijala lagano sa vremenom poprimaju opet svoju početnu vrednost." [39].

Od kraja XIX veka, pa sve do današnjih dana, primenjena nauka o materijalima je imala puno uspeha u projektovanju, razvoju i primeni različitih metalnih materijala za rad u uslovima izlaganja dejstvu vodonika, uključujući i one koji istovremeno poseduju vrlo visoku zateznu čvrstoću ali i žilavost loma. Međutim, važno je istaći da i pored dugogodišnjih istraživanja i enormnih napora usmerenih u cilju iznalaženja odgovarajućih metalnih legura otpornih na dejstvo vodonika, pojava vodonične krtosti predstavlja i dalje nerešeni problem.

U cilju prevazilaženja ograničenja primene makro mehaničkih ispitivanja za proučavanje fenomena vodonične krtosti, u svetu je poslednjih godina razvijen čitav niz eksperimentalnih metoda i teorijskih modela i pristupa koji omogućavaju kvalitativno proučavanje fenomena i mehanizama vodonične krtosti na mikro i nano nivou [8,14-20], kao i definisanja stvarnih efekata vodonika na aktivnosti dislokacija i slabljenje međuatomskih veza tokom procesa plastičnog deformisanja.

Najčešće, multidisciplinarni pristup zasnovan na korišćenju različitih savremenih laboratorijskih metoda mikro i nano istraživanja, mikro mehanike loma i fizike čvrstog stanja, pruža uslove za mnogo bolje razumevanje ekstremno složenih višestrukih mehanizama vodonične krtosti koji su submikroskopskog karaktera.

Veliki broj makroskopskih zapažanja, zajedno sa različitim predlozima delujućih mehanizama vodonične krtosti na atomarnom i nano nivou, je saopšten u svetu [8,14-20,23,40-42]. Vrlo je važno istaći da se često u svetskoj literaturi pod pojmom vodonične krtosti podrazumevaju i drugi tipovi vodoničnih oštećenja, tako da vodonična krtost predstavlja sinonim za čitavu grupu različitih pojava oblika mehaničkih oštećenja koja se javljaju kod metala pod dejstvom vodonika [8,19,22,23].

Ovakvo poistovećivanje nije u potpunosti korektno i verovatno je rezultat postojanja višestrukih, simultano delujućih, mehanizama vodoničnih krtosti čija je aktivnost uslovljena reakcijama u koje stupa rastvoreni nascentni ili jonizovani vodonik, kako sa osnovnim metalom, tako i sa atomima legirajućih i primesnih elemenata [4].

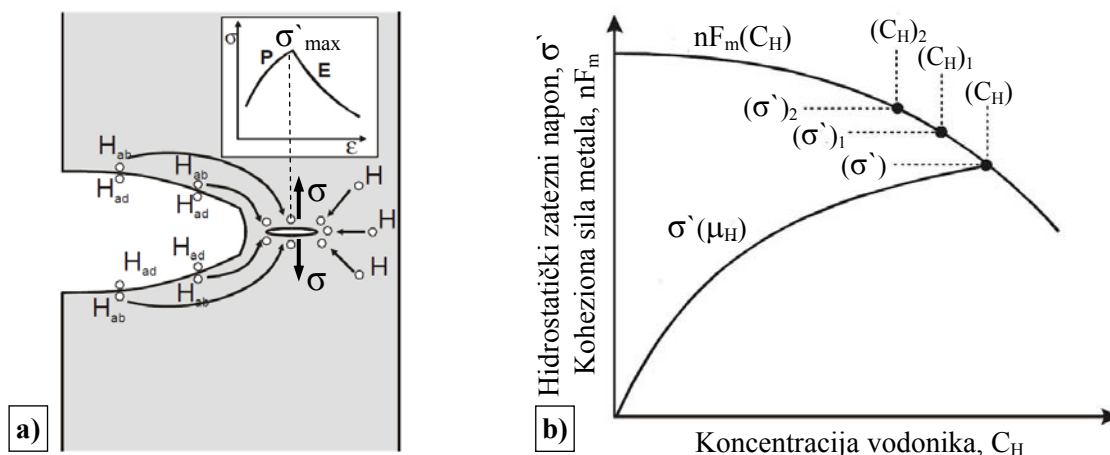
Do danas ne postoji univerzalan mehanizam koji bi istovremeno opisivao i uzimao u obzir sve oblike nastajanja i razvijanja vodonične krtosti [1,4,6,7-9,17,19]. Međutim, zapaža se da postoje, izvesna polarizacija u stavovima pojedinih autora vezana za moguće mehanizme.

Od brojnih mehanizama vodonične krtosti, koji su predlagani poslednjih 60 godina, izdvojila su se dva eksperimentalno potvrđena mehanizma kao važeći za većinu metala i legura koji se ugrađuju u komponente industrijskih postrojenja, a koje ne grade hidride sa vodonikom [6-20,23,40-47]:

- vodonikom potpomognuta dekohezija (HEDE-mehanizam) i
- vodonikom potpomognuta lokalna plastičnost (HELP-mehanizam).

### 3.1. Vodonikom potpomognuta dekohezija (HEDE-mehanizam)

Prema HEDE mehanizmu vodonične krtosti, vodonik smanjuje kohezionu čvrstoću metalnih materijala duž kristalografskih ravni, granica zrna i međufaznih granica [11,48,49]. Efekat vodonika na smanjenje kohezivne čvrstoće kristalne rešetke železa prvi je zapazio Troiano 1960 godine [92] koji je i dao postavku HEDE mehanizma. Doprinos razvoju modela HEDE mehanizma predstavljaju istraživanja Oriani-a [48,49], koji je postavio model smanjenja srednje kohezivne čvrstoće između atoma železa na vrhu prsline usled dejstva vodonika, slika 3(a,b).



**Slika 3: a) Model HEDE mehanizma kod železa, uslovljen prisustvom vodonika na vrhu prsline, b) Šematski prikaz ravnotežne koncentracije vodonika ( $C_H$ ) na poziciji maksimalnog zateznog napona ( $\sigma'$ ), pri određenoj vrednosti hemijskog potencijala vodonika ( $\mu_H$ ) [48,49]**

U skladu sa modelom prikazanim na slici 3a, do širenja prsline dolazi ukoliko je vrednost lokalnog maksimalnog zateznog napona normalnog na pravac širenja prsline ( $\sigma'_{max}$ ) pri specifičnoj vrednosti hemijskog potencijala vodonika ( $\mu_H$ ) u reakcionoj zoni, na određenom rastojanju od vrha prsline, jednak ili veći od maksimalne kohezivne sile metala ( $nF_m$ ) po jedinici površine širenja prsline, slika 3b. Sa povećanjem vrednosti hidrostatičkog napona i/ili smicajnih napona na vrhu prsline, povećava se i koncentracija vodonika na vrhu prsline do dostizanja ravnotežne koncentracije. Ovo dovodi do pada kohezivne sile metala ( $nF_m$ ) po jedinici površine širenja prsline, uslovljavajući porast krtosti materijala.

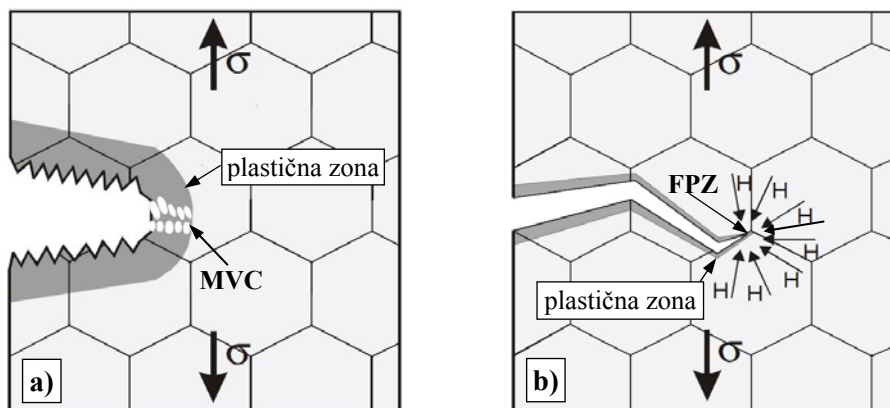
Eksperimentalno je dokazano da vodonik snižava čvrstoću različitih međufaznih granica kod metala i legura. Efekti dejstva vodonika se ogledaju u pojavi vodoničnih oštećenja kod čelika duž granica zrna, martenzita, duž granica prethodnih austenitnih zrna, kliznih ravni i međufaznih granica uključak-osnova, kao i u okolini drugih ponora vodonika [2,9,50]. Vodonična oštećenja tipa vodonikom indukovanih prsline duž međufaznih granica javljaju se kod čistog železa [51], čelika povišene i niske čvrstoće [6,10,14,24,43], austenitnih čelika [10], ostalih nerđajućih čelika [45], nikla [50,51,56], superlegura nikla i železa [8] i kod legura aluminijuma i titana [44].

Na osnovu mnogobrojnih rezultata eksperimentalnih istraživanja saopštenih u svetu, može se zaključiti da se HEDE mehanizam krtosti javlja kod metala i legura pri dostizanju visoke lokalne koncentraciji (kritične koncentracije) vodonika, na ponorima vodonika sa visokom energijom veze (granice zrna, i međufazne granice itd), koja prethodi inicijaciji prsline i njenom olakšanom širenju duž krutih granica sa sniženom kohezivnom čvrstoćom [6,17,40]. Dadfarnia i Robertson [46] su primenom kvantno mehaničkog modela, zasnovanog na teoriji funkcionalne gustine (DFT), istraživali uticaj vodonika na strukturalna svojstva granica zrna i kohezivnu čvrstoću zapreminski centrirane kubne kristalne rešetke železa i utvrdili da pad kohezivne čvrstoće granice zrna nije zanemarljiv i da, u zavisnosti od stepena zasićenja vodonikom, može iznositi 15% (železo).

Pojava krtog interkristalnog razaranja (IG), krtog transkristalnog (TG) i razaranja mehanizmom čupanja (C), kao rezultat vodonikom izazvanog pada plastičnosti metalnih materijala i dekohezije, najčešće se pripisuje dejstvu HEDE mehanizma [6,10,17,44,49,50]. Međutim, važno je istaći da ne postoji tipična morfologija prelomnih površina razorenih usled dejstva vodonične krtosti [17,50].

### 3.2. Vodonikom potpomognuta lokalna plastičnost (HELP-mehanizam)

Beachem je prvi primetio još 1972. godine [52] da vodonik rastvoren u čeliku, pri njegovoj dovoljno velikoj koncentraciji u okolini vrha prsline, potpomaže dislokacione procese i njihovo kretanje što uslovljava mikro lokalnu plastičnu deformaciju klizanjem koja rezultuje podkritičnim rastom transkristalne prsline mehanizmom koalescencije mikro pora (MVC) sa krtnim makroskopskim karakteristikama, slika 4.



**Slika 4: Šematski prikaz propagacije prsline kod čelika povišene čvrstoće prema HELP mehanizmu: a) U odsustvu vodonika postoji velika plastična zona na vrhu prsline, a mehanizam širenja prsline je MVC, b) U prisustvu vodonika mikro lokalna plastična deformacija u reakcionoj zoni (FPZ) na vrhu prsline uslovljava njeno olakšano transkristalno širenje [29,49]**

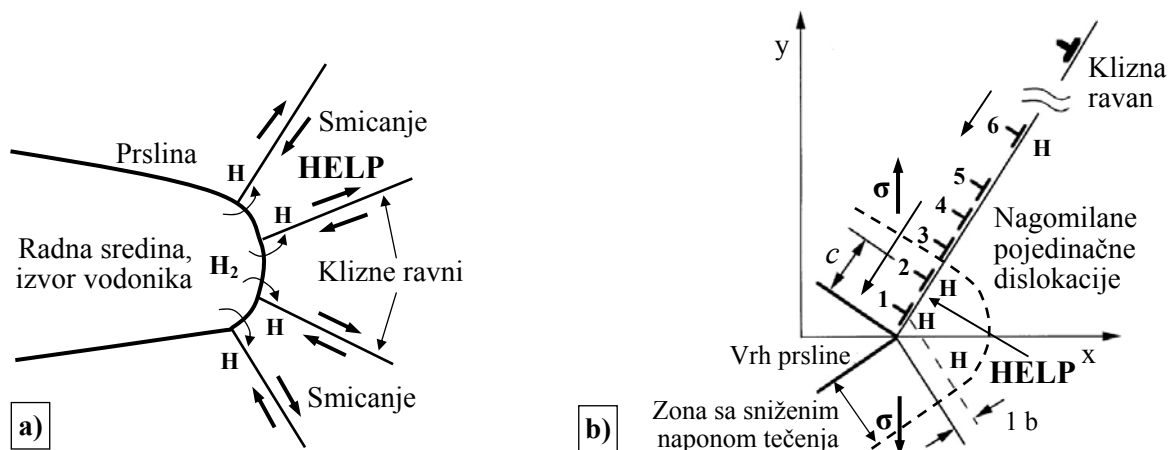
Mehanizam vodonikom potpomognute lokalne plastičnosti (HELP-mehanizam), predložen od strane Robertsona i Birnbauma [12,14,15] poslednje dekadde 20. veka, takođe se zasniva na zapažanjima da se u prisustvu vodonika u metalu povećava pokretljivost dislokacija što uslovljava mikro lokalnu plastičnu deformaciju. Eksperimentalna istraživanja HELP mehanizma stavila su u prvi plan značaj istraživanja dejstva vodonika na metal na mikro nivou. Tako je fraktografska analiza kod metala obogaćenih vodonikom, kao što su nikl i železo, ukazala na lokalnu plastičnu deformaciju na prelomnim površinama [50,52].

Generalno se može zaključiti da je HELP mehanizam vodonične krstosti, detektovan kod širokog spektra metalnih materijala sa različitim kristalnim rešetkama i da se ispoljava prilikom interakcije dislokacija sa različitim tipovima prepreka njihovom kretanju u mikrostrukтури koje izazivaju elastično naponsko polje u materijalu [6,12,14,17,20,40,42,46,47].

Kotrellove atmosfere vodonika u okolini pokretnih dislokacija, prepoznate su kao jedan od glavnih uzročnika plastičnošću potpomognutog vodoničnog razaranja metala [12]. Efekat ovih atmosfera se ogleda u smanjenju intenziteta interakcije između dislokacija i tačkastih grešaka, kao i između dislokacije i naponskog polja uslovljenog drugom dislokacijom. Združeni efekat ova dva fenomena, manifestuje se olakšanim kretanjem, odnosno povećanjem brzine kretanja dislokacija pod dejstvom spoljašnjeg opterećenja [12,14,17,20,40,42,47].

Vodonikom uslovljeno povećanje pokretljivosti dislokacija pospešuje procese klizanja na lokalnim nivou u specifičnim kliznim ravnima. Izrazito povišena koncentracija vodonika i smicanje javlja se duž pojedinih kliznih ravni koje izlaze na površinu vrha prsline, koja je u stalnom kontaktu sa radnom sredinom - izvorom vodonika, slika 5a [17,53]. Povećanje pokretljivosti i smanjenje rastojanja između nagomilanih dislokacija na vrhu prsline, uslovljava sniženje napona tečenja i razvoj izrazito lokalizovanog vodonikom potpomognutog plastičnog smicanja, duž klizne ravni, slika 5b [43].

Kao rezultat dejstva HELP mehanizma, karakter prelomnih površina može biti različit, zavisno od vrste metalnih materijala, tipično žilav (koalescencija mikro pora (MVC) i kvazi čupanje (GC)), ali i makroskopski gledajući krt (interkristalan (IG), transkristalan (TG) i lom čupanjem (C)) sa znacima lokalne vrlo lokalizovane plastičnosti [6,12,14,17,20,40,42,46,47].



**Slika 5: a) Prikaz procesa klizanja duž kliznih ravni sa sniženim naponom tečenja [53], b) Zakočene i nagomilane dislokacije (1-5) sa atmosferama vodonika, čije se rastojanje (c) smanjuje pri nailasku dislokacije br.6, čija je visoka pokretljivost uslovljena vodikom [43]**

### 3.3. Kritički osvrt na mehanizme vodonične krtosti i njihova sadejstva

Poslednjih godina se u svetskoj literaturi iskristalisao stav da se vodonična oštećenja metala ne javljaju kao rezultat dejstva samo jednog mehanizma vodonične krtosti. Zapaženo je da se najčešće javljaju višestruki mehanizmi vodonične krtosti, ne samo kod različitih metalnih materijala, već i kod jednog te istog materijala [6,12,17,40,43-46], pri čemu je stepen dominantnosti pojedinog mehanizma vodonične krtosti u funkciji od količine i raspodele vodonika u metalu, intenziteta i raspodele napona u materijalu, kao i temperature i brzine deformacije koji se odražavaju na difuziju vodonika i njegovu interakciju sa grešakama u mikrostrukтури (ponorima vodonika) [6,7,12,22,47].

Najnovija frakrografska istraživanja na SEM i TEM mikroskopu [6,42,54,55] pokazala su da se i kod makroskopski krtih prelomnih površina uzoraka čelika obogaćenih vodikom, razorenih mehanizmom čupanja (C) i kvazi čupanja (QC), opažaju znaci mikro lokalne vodikom potpomognute plastičnosti u formi nukleacije mikro pora (C sa porama i QC sa porama). Ova činjenica, kao i detektovano prisustvo nagomilanih dislokacija u potpovršinskom sloju [40,45], ukazuje na ekskluzivno dejstvo HELP mehanizma, odnosno na simultano dejstvo HELP i HEDE mehanizama [6,40,45], čak i u slučaju ovih makro krtih razaranja.

Aktiviranje jednog od dva mehanizma vodonične krtosti (i stepen njegovog uticaja na proces razaranja metalnih materijala) uslovljeno je sukcesivnim odvijanjem procesa na mikro nivou, u reakcionoj (FPZ) zoni na vrhu inicirane prsline, tabela 1 [43].

**Tabela 1: Procesi odgovorni za razvoj HEDE i HELP mehanizma na mikro nivou [43]**

Sukcesivni procesi	HEDE		HELP
Adsorpcija-desorpcija	Prodiranje H	Prodiranje H	Prodiranje H
Difuzija, ponori H	Dislokacije	Granice zrna, Uključci	Dislokacije, Uključci
Mikro procesi u FPZ	Krtost, Dekohezija	Krtost, Dekohezija	Povećanje brzine dislokacija
Procesi lokalizacije	Lokalni porast napona	Lokalni porast napona	Lokalna plastična deformacija
Mehanizam loma	Transkristalno čupanje	Međufazna dekohezija	Plastično klizanje, MVC

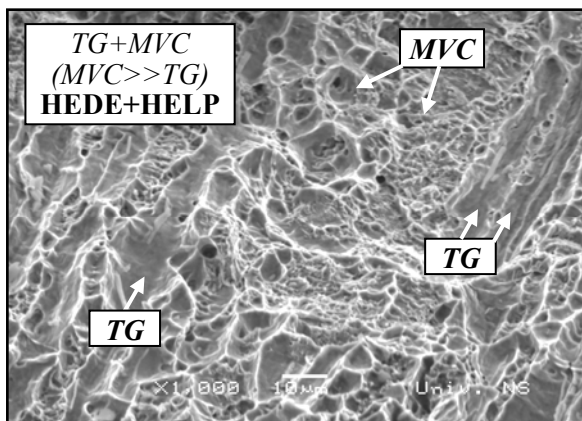
Tip procesa, intenzitet i stepen njegove lokalizacije definiše mehanizam razaranja materijala, koji može biti krtog karaktera, usled transkristalnog čupanja ili interkristalne/međufazne dekohezije (dominantan HEDE mehanizam), žilavog karaktera, usled lokalizovanog plastičnog klizanja i koalescencije mikro pora - MVC (dominantan HELP mehanizam) [43] ili mešovito kao rezultat simultanog dejstva oba mehanizma krtosti [6,43,44,45].

Dva naizgled suprotstavljena mehanizma vodonične krtosti, koja se na makro i mikro nivou manifestuju krtim ponašanjem i lomom (HEDE), odnosno mikro lokalnom plastičnošću (HELP), je izuzetno teško istovremeno detektovati. Takođe, važno je istaći da pojava dominantno krtog makro razaranja materijala obogaćenog vodikom, uslovljena izborom parametara ispitivanja, najčešće



isključuje mogućnost pravilne detekcije simultanog dejstva HEDE i HELP mehanizama, što može da navede na pogrešan zaključak da je isključivo HEDE mehanizam vodonične krtosti odgovoran za razaranje materijala [6].

Simultano dejstva HELP+HEDE mehanizama kod isparivačkih cevi kotla izrađenih od čelika čelika St.20 (GOST), koje su pretrpele vodonični atak [2-5], detektovan je na prelomnoj površini epruveta za žilavost, slika 7 [6]. Na SEM mikrofotografije prelomne površine uzorka opaža se mešoviti mod razaranja TG+MVC ( $MVC \gg TG$ ). Uočeni karakteristični oblici prelomne površine odgovaraju simultanom dejstvu HELP+HEDE mehanizama vodonične krtosti.



**Slika 6: SEM mikrofotografije detalja prelomne površine kod čelika St.20 zasićenog vodonikom- simultano dejstvo HEDE+HELP mehanizama vodonične krtosti [6]**

#### 4. ZAKLJUČAK

Uobičajen pristup pri proučavanju efekata vodonika na mehaničke karakteristike metalnih materijala zasniva se na sprovođenju različitih mehaničkih ispitivanja na epruvetama zasićenim vodonikom i poređenju dobijenih rezultata sa rezultatima epruveta bez vodonika. Mnogobrojni parametri, često različiti u pojedinim eksperimentalnim istraživanjima, uslovili su i veliko rasipanje u rezultatima, a često i vrlo različite i oprečne zaključke pojedinih autora o mehanizmima vodonične krtosti i efektu vodonika na pad duktilnost, ne samo kod različitih, već i kod istih metalnih materijala [8-21].

Izuzetno veliki broj uticajnih parametara, odgovornih za uspostavljanje višestrukih mehanizama vodonične krtosti u metalnim materijalima, uslovio je potrebu za preciznim definisanjem različitih kritičnih eksperimenata, odnosno eksperimentalnih metoda i procedura. Ovakve eksperimentalne, mehanicističke studije o vodoničnoj krtosti metala, treba da omoguće prethodnu adekvatnu karakterizaciju materijala (hemijski sastav, mikrostruktura, raspodela, količina i tip grešaka), kao i da precizno definišu uslove obogaćivanja vodonikom (vrsta fluida, temperatura, pritisak, stepen zasićenja, naponsko polje u materijalu) [6].

U većini eksperimentalnih istraživanja detektovano je prisutvo samo jednog mehanizma vodonične krtosti, pa ne čudi činjenica da postoji izuzetna polarizacija u naučnom svetu na pristalice HELP, odnosno HEDE mehanizma. Samo brizljivo sprovedena eksperimentalna istraživanja, uz variranje stepena zasićenja metala vodonikom, omogućavaju da se ne favorizuju pojava jednog od dva navedena mehanizma i da se detektuje simultano dejstvo oba mehanizma.

Izuzetno je teško razdvojiti strogo naponski kontrolisano vodonikom potpomognuto razaranje, usled smanjenja kohezione čvrstoće granica zrna (HEDE), od plastičnom deformacijom potpomognutog klizanja, duž vodonikom zasićenih kliznih ravni u metalu (HELP). Zbog još uvek nedovoljnog broja dokaza koji se tiču simultanog dejstva HELP i HEDE mehanizama krtosti, posebno pri različitim stepenima zasićenja vodonikom, jasno je da bi na ovom polju trebalo nastaviti sa daljim istraživanjima sa vrlo detaljnim analiziranjem njihovih manifestacija na makro, mikro i nano nivoima [6].

## REFERENCE

- [1] Vainman, A. B., Melekov, P. K., Smijan, O. D., Vadarodnoe okrupčivanje elementov kotlov visokogo davljenija, Naukovo Dumka, Kiev, 1990
- [2] Djukic, M., Sijacki Zeravcic, V., Contribution to the methodology of hydrogen damages analysis of boiler water wall tube and condition of their appearance, *Physico-Chemical Mechanics of Materials, special issue - Problems of Corrosion and Corosion Protections of Materials*, No4, 2004, pp. 87-91
- [3] Djukic, M., Sijacki Zeravcic, V., Bakic, G., Milanovic, D., Andjelic, B., Model of influencing factors for hydrogen damages of boiler evaporator tubes, Conf. CD - *Proc. of 11th Inter. Conf. on Fracture*, Torino, Italy, 2005
- [4] Đukić, M., Dejstvo vodonika na metal isparivačkih cevi kotlova, Magistarska teza, Mašinski fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, 2002
- [5] Đukić, M., Šijački Žeravčić, V., Bakić, G., Rajičić, B., Anđelić, B., Integritet kotlovskeg postrojenja u uslovima vodoničnih oštećenja, *Integritet i vek konstrukcija* 4(1), (2004), str. 39-46
- [6] Đukić, M., Procena integriteta isparivačkih cevi kotlova izloženih dejstvu vodonika, Doktorska disertacija, Mašinski fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, 2012
- [7] Myers, S. M., Baskes M. L., Brinbaum, H. K. at all, Hydrogen interactions with defects in crystalline solids, *Rev. Mod. Phys* 64, (1992), pp. 559-617
- [8] Vehoff, H., Hydrogen in metals III, Chap. Hydrogen related material problem, Springer Berlin/ Heidelberg, 1997, pp. 215-274
- [9] Lynch, S., Mechanisms of hydrogen assisted cracking - a review, in *International Conference on Hydrogen Effects on Materials Behavior and Corrosion Deformation Interactions*, Moran, WY, USA, 2002, pp. 449-466
- [10] Troiano, A. R., Hehemann, R. F., Stress corrosion cracking of ferritic and austenitic stainless steels, Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking, R. Gibala and R. F. Hehemann (ed.), ASM, 1995. pp. 231-248
- [11] Hirth, J. P., Effects of hydrogen on the properties of iron and steel, *Met. Trans.* 11(6), (1980), pp. 861-890
- [12] Birnbaum, H. K., Sofronis, P., Hydrogen-enhanced localized plasticity-a mechanism for hydrogen related fracture, *Materials Science and Engineering A* 176, (1994), pp. 191-202
- [13] Barnoush, A., Hydrogen embrittlement, revisited by in situ electrochemical nanoindentation, PhD thesis, Technischen Fakultät III Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften der Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2007
- [14] Sofronis, P., Birnbaum, H. K., Mechanics of the hydrogen-dislocation-impurity interactions - I. Increasing shear modulus, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 43(1), (1995), pp. 49-90
- [15] Liang, Y., Sofronis, P., Aravas, N., On the effect of hydrogen on plastic instabilities in metals, *Acta Materialia* 51, (2003), pp. 2717-2730
- [16] Serebrinsky, S., Carter, E., Ortiz, M., A quantum-mechanically informed continuum model of hydrogen embrittlement, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 52, (2004), pp. 2403-2430
- [17] Birnbaum, H. K., Hydrogen effects on deformation and fracture: science and sociology, *MRS Bulletin*, 28(07), (2003), pp 479-485
- [18] Gangloff, R. P., Critical issues in hydrogen assisted cracking of structural alloys in environment induced cracking of metals (EICM-2), Shipilov Sergei, ed., Elsevier Science, Oxford, UK, 2005, section 2, chap. 11
- [19] Pundt, A., Kirchheim, R., Hydrogen in metals: Microstructural aspects, *Annu. Rev. Mater. Res.* 36, (2006), pp. 555-608
- [20] Barnoush, A., Vehoff, H., Recent developments in the study of hydrogen embrittlement: Hydrogen effect on dislocation nucleation, *Acta Materialia* 58, (2010), pp. 5274-5285

- [21] Gumbsch, P., Modelling brittle and semi-brittle fracture processes, *Materials Science and Engineering A* 319-321, (2001), pp. 1-7
- [22] Korozija termoenergetskih postrojenja – Monografija (knjiga 1), Studija EPS-a “Mere i postupci za pouzdan i efikasan sistem kontrole korozionog stanja, vodeno parnog ciklusa TE i TO EPS-a i preporuke za primenu novih rehnologija”, EPS, Tehnološko metalurški fakultet, Mašinski fakultet (Šijački Žeravčić, V., Bakić, G., Đukić, M.), Naučni institut Vinča, Beograd, 2002
- [23] Kolačev, B. A., Vodorodnaja hrupkost metalov, Metalurgija, Moskva, 1967
- [24] Louthan Jr., M. R., Hydrogen embrittlement of metals: a primer for the failure analyst, *J. Fail. Anal. and Preven.* 8, (2008), pp. 289-307
- [25] Šijački Žeravčić, V., Bakić, G., Đukić, M., Anđelić, B., Milanović, D., Malfunctioning during service life, From fracture mechanics to structural integrity assessment - *Monograph from 8th Int. Frac. Mech. Summer School*, Belgrade, ed. by Sedmak, S., DIVK and TMF, 2000, pp. 193-208
- [26] Đukić, M., Šijački Žeravčić, V., Bakić, G., Anđelić, B., Rajičić, B., Vodonična oštećenja kotlovskih isparivača, *Zbor. rad. sa VII konferencije YUCORR*, Tara, Srbija, 2006 str. 124-130
- [27] Đukić M., Bakić G., Šijački Žeravčić, V., Anđelić, B., Metodologija utvrđivanja uzroka pojave korozionih oštećenja u procesnoj industriji, *Tehnička dijagnostika* 3(1), (2004), str. 31-35
- [28] Đukić, M., Šijački Žeravčić, V., Bakić, G., Anđelić, B., Kerečki, J., Uticaj eksploatacionih uslova na integritet isparivačkih cevi kotlova, *Zbornik radova sa 11. simpozijuma termičara Srbije i Crne Gore*, Zlatibor, Srbija, 2003, na konf. CD-u
- [29] Šijački Žeravčić, V., Bakić, G., Đukić, M., Marković, D., Rajičić, B., Contemporary maintenance management of power plant life exhaustion components, *Technics Technologies Education Management - TTEM* 5(3), (2010), str. 431-436
- [30] Sijački Zeravic, V., Bakic, G., Djukic, M., Andjelic, B., Failure at elevated temperatures, The Challenge of Materials and Weldments, Structural Integrity and Life Assessment, Fac. of Mechanical Engineering, Fac. of Technology and Metallurgy, University of Belgrade; Society for Structural Integrity and Life (DIVK), 2008, Vol. 9, pp. 183-202
- [31] Dooley, R. B., McNaughton, W. P., Boiler Tube Failures: Theory and Practice, Vol. 2, Water-Touched Tubes, EPRI, Paolo Alto, 1988
- [32] Šijački Žeravčić, V., Voldemarov, A., Bakić, G., Đukić, M., Milanović, D., Review of corrosion damages of water-steam system of domestic fossil fuel plants, *Proc. of Int. Conf. CORROSION 2002*, Lviv, Ukraina, 2002, pp. 86-94
- [33] Šijački Žeravčić, V., Đukić, M., Bakić, G., Matić, M., Milanović, D., Hydrogen embrittlement and long time overheating of the furnace walls tubing due to exploitation over critical-heat-flux, *Proc. of 3rd Conf. of Macedonian Metallurgists Union*, Ohrid, Macedonia, 2000, pp. 78-84
- [34] Šijački Žeravčić, V., Stamenić, Z., Radović, M., Bakić, G., Đukić, M., Hydrogen embrittlement of the furnace walls tubing, *Proc. of 2nd Inter. Colloquium on Mater. Structure and Micromechanics of Fracture, MSMF-2*, Tech. Univ. Brno, Czech Republic, 1998 pp. 24-27
- [35] Eastman, J., Matsumoto, F., Narita, N., Heubaum, E., Birnbaum, H. K., in Hydrogen in Metals, Bernstein, I. M., Thompson, A. W. (eds.), TMS, New York, 1980
- [36] API TR 941-2008, The Technical Basis Document for API RP 941, American Petroleum Institute, 2008
- [37] Shewmon, P. G., Hydrogen attack of carbon steel, *Met. Trans. A* 7A, (1976), pp. 279-286
- [38] Schlogl S. M., Van Der Giessen, E., Local versus global decarburization during hydrogen attack in a vessel, In: Fracture from Defects, Vol. III, ed. by M.W. Brown, *Proc. of 12th Europ. Conf. on Fracture (ECF12)*, Sheffield, 14-18 September 1998, EMAS Publ., 1998, pp. 1229-1234

- [39] Johnson, W. H., On some remarkable change produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids, *Proceedings of the Royal Society of London* 23, (1875), pp. 168-179
- [40] Novak, P. M., A dislocation-based constitutive model for hydrogen–deformation interactions and a study of hydrogen-induced intergranular fracture, PhD Thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2009
- [41] Sobotka, J. C., Dodds Jr, R. H., Sofronis, P., Effects of hydrogen on steady, ductile crack growth: Computational studies, *Int. Journal of Solids and Structures* 46, (2009), pp. 4095-4106
- [42] Martin, M. L., Robertson, I. M., Sofronis, P., Interpreting hydrogen-induced fracture surfaces in terms of deformation processes: A new approach, *Acta Materialia* 59, (2011), pp. 3680-3687
- [43] Katz, Y., Tymiak, N., Gerberich, W. W., Nanomechanical probes as new approaches to hydrogen/deformation interaction studies, *Engineering Fracture Mechanics* 68, (2001), pp. 619-646
- [44] Teter, D. F., Robertson, I. M., Birnbaum, H. K., The effects of hydrogen on the deformation and fracture of  $\beta$ -titanium, *Acta Materialia* 49, (2001), pp. 4313-4323
- [45] Gerberich, W. W., Stauffer, D. D., Sofronis, P., A coexistent view of hydrogen effects on mechanical behavior of crystals: HELP and HEDE effects of hydrogen on materials, *Proc. of the Int. Conf. on the Effects of Hydrogen on Mater.*, ASM International, 2009, pp. 38-46
- [46] Dadfarnia, M., Novak, P., Ahn, D. C., Liu, J. B., Sofronis, P., Johnson, D. D., Robertson, I. M., Recent advances in the study of structural materials compatibility with hydrogen, *Advanced Materials* 22, (2010), pp. 1128-1135
- [47] Hertzberg, W. R., Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials, John Wiley and Sons Inc., New York, 1995
- [48] Troiano, A. R., The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals, *Trans. of the ASM* 52, (1960), pp. 54-80
- [49] Oriani, R. A., Josephic, P. H., Equilibrium and kinetic studies of the H-assisted cracking of steel, *Acta Metall.* 25, (1977), pp. 979-988
- [50] Thompson, A. W., Bernstein, I. M., "Advances in Corrosion Science and Technology", Eds., Fontana, M. G. and Staehle, R. W., Plenum Publishing Company, New York, NY, 1980
- [51] Kimura, H., Matsui, H., Mechanism of hydrogen-induced softening and hardening in iron, *Scripta Metallurgica* 21, (1987), pp. 319-324
- [52] Beachem, C. D., A new model for hydrogen assisted cracking (hydrogen embrittlement), *Metall. Trans.* 3, (1972), pp. 437-451
- [53] Takeda, Y., McMahon, C. J., Strain controlled vs stress controlled hydrogen induced fracture in a quenched and tempered steel, *Metall. and Mater. Trans. A* 12(7), (1981) pp. 1255-1266
- [54] Martin, M. L., Fenske, J. A., Liu, G. S., Sofronis, P., Robertson, I. M., On the formation and nature of quasi-cleavage fracture surfaces in hydrogen embrittled steels, *Acta Materialia* 59, (2011), pp. 1601-1606
- [55] Robertson, M., Fenske, J., Martin, M., Bricena, M., Dadfarnia, M., Novak, P., Ahn, D. C., Sofronis, P., Liu, J. B., Johnson, D. D., Understanding how hydrogen influences the mechanical properties of iron and steel, *Proc. of the 2nd Inter. Symp. on Steel Science (ISSS 2009)*, The Iron and Steel, Institute of Japan, Kyoto, Japan, 2009