



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA STROJNÍ

ÚSTAV MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ

Vodíková křehkost pláště čpavkového reaktoru R 201

Hydrogen embrittlement of the R 201 ammonia reactor jacket

DIPLOMOVÁ PRÁCE

AUTOR: Bc. Jan Potůček

VEDOUCÍ PRÁCE: Ing. Elena Čižmárová, Ph.D.

STUDIJNÍ PROGRAM: Výrobní inženýrství

Praha 2023

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Potůček** Jméno: **Jan** Osobní číslo: **484003**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav materiálového inženýrství**
Studijní program: **Výrobní inženýrství**
Specializace: **Bez specializace**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Vodíková křehkost pláště čpavkového reaktoru R 201

Název diplomové práce anglicky:

Hydrogen embrittlement of the R 201 ammonia reactor jacket

Pokyny pro vypracování:

- 1) Vypracovat teoretickou rešerši v oblasti vodíkové křehkosti ocelí
- 2) Navrhnout experimentální hodnocení vodíkové křehkosti
- 3) Připravit experimentální vzorky, provést analýzy, měření a hodnocení
- 4) Vyhodnotit výsledky získané v experimentální části a diskutovat je s dostupnou odbornou literaturou
- 5) Závěry

Seznam doporučené literatury:

- (1) SOJKA, J. Odolnost ocelí vůči vodíkové křehkosti. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, katedra metalurgie a materiálového inženýrství, 2007. ISBN isbn978-80-248-1648-7.
- (2) LYNCH, S.P. Hydrogen embrittlement (HE) phenomena and mechanisms. In: Stress Corrosion Cracking [online]. Elsevier, 2011, 2011, s. 90-130. ISBN 9781845696733. Dostupné z: doi:10.1533/9780857093769.1.90.
- (3) BEZECNÝ, J., DUBEC, A. a VAVRÍK, R.. Hydrogen Embrittlement of High Strength Steels. Hutnické listy: Professional periodical for metallurgy and material engineering. Ocelot, 2013, LXVI(7).

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

Ing. Elena Čižmárová, Ph.D. ústav materiálového inženýrství FS

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:

Ing. Dagmar Otcovská ORLEN UNIPETROL RPA, s.r.o. Oddělení zkušebny materiálu, defektoskopie a diagnostiky

Datum zadání diplomové práce: **03.04.2023**

Termín odevzdání diplomové práce: **31.07.2023**

Platnost zadání diplomové práce: _____

Ing. Elena Čižmárová, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce

doc. Ing. Ladislav Cvrček, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

doc. Ing. Miroslav Španiel, CSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomant bere na vědomí, že je povinen vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

Datum převzetí zadání

Podpis studenta

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně, a to výhradně s použitím pramenů a literatury, uvedených v seznamu citovaných zdrojů.

V Praze dne:

.....

Bc. Jan Potůček

Poděkování

Děkuji mé vedoucí diplomové práce, Ing. Eleně Čižmarové, Ph.D, za veškerou pomoc, svědomité a trpělivé vedení s cennými radami a připomínkami. Chtěl bych také poděkovat pracovníkům z firmy Orlen Unipetrol Litvínov ze sekce technických zkušeben vedených Ing. Dagmar Otcovskou a Ing. Jiřím Kohlem za cenné informace, pomoc při práci a za poskytnutí materiálu pro experiment.

Anotace

Diplomová práce se zabývá vodíkovou křehkostí čpavkového reaktoru R 201. Teoretická část rozebírá vztah mezi vodíkem a kovy, popisuje zdroje vodíku a vodíkové pasti. Dále je popsán postup vodíku do materiálu dle druhu prostředí a vliv mikrostruktury. Vysvětluje rozdělení vodíkové křehkosti a vodíkovou korozi. Jsou popsány nejznámější teorie vodíkové křehkosti, které jsou doposud známé. Dále jsou popsány zkoušky, kterými lze prokázat obsah vodíku v materiálu a vliv vodíkové křehkosti na materiál. Na závěr teoretické části jsou sepsány metody, jak lze vodík z materiálu odstranit. V experimentální části jsou vyhodnocovány výsledky nedestruktivních i destruktivních zkoušek provedených na plášti reaktoru. Dále je vyhodnocována mikročistota a mikrostruktura materiálu. Pomocí mikroskopů byly zkoumány vzniklé lomové plochy. Jako poslední zkouškou je měření tvrdosti napříč tloušťkou reaktoru.

Klíčová slova

vodík, vodíková křehkost, čpavek, mechanické zkoušky, mikroskopie

Annotation

The diploma thesis deals with the hydrogen embrittlement of the R 201 ammonia reactor. The theoretical part analyses the relationship between hydrogen and metals, describes hydrogen sources and hydrogen traps. Furthermore, the progress of hydrogen into the material according to the type of environment and the influence of the microstructure is discussed. Explains the distribution of hydrogen embrittlement and hydrogen corrosion. The best-known theories of hydrogen embrittlement that are known so far are described. Tests that can be used to prove the hydrogen content in the material and the effect of hydrogen embrittlement on the material are also described. At the end of the theoretical part, methods for removing hydrogen from the material are written. In the experimental part, the results of non-destructive and destructive tests performed on the reactor jacket are evaluated. Furthermore, the micropurity and microstructure of the material is evaluated. The resulting fracture surfaces were examined using microscopes. As a final test, the hardness is measured across the thickness of the reactor.

Keywords

hydrogen, hydrogen embrittlement, ammonia, mechanical tests, microscopy

Zkratky

A	[%]	Tažnost
As ₂ O ₃		Oxid arsenitý
ASM		American society for metals
ASTM		Americká společnost pro testování a materiály
BCC		Mřížka krychlová prostorově středěná
C _H		Lokální koncentrace vodíku
C _K		Kritická koncentrace vodíku
CS ₂		Sírouhlík
ČSN		České státní normy
DIN		Německé národní normy
E	[GPa]	Modul pružnosti
EN		Evropské normy
F	[%]	Index vodíkové křehkosti
FCC		Mřížka krychlová plošně středěná
Fe ₃ C		Karbid železa
FeH		Hydrid železa
Fe _α		Železo alfa
Fe _γ		Železo gama
H ₂		Vodík
H ₂ O		Voda
H ₂ S		Sulfan, Sirovodík
H ₃ O ⁺		Hydronium (hydroxoniový iont)
H _{ads}		Adsorbovaný vodík
HEE		Vnější vodíková křehkost
HRC		Tvrдость dle Rockwella
HRE		Vodíková koroze
CH ₄		Methan
IHE		Vnitřní vodíková křehkost
ISO		Mezinárodní organizace pro normalizaci
KCN		Kyanid draselný
KV	[J]	Nárazová práce
MT		Magnetická zkouška
N ₂		Dusík
NDT		Nedestruktivní zkoušení
NH ₃		Amoniak
OH ⁻		Hydroxyl
POX		Parciální oxidace
PT		Penetrační zkouška
R	[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	Univerzální plynová konstanta
R _e	[MPa]	Mez kluzu
R _m	[MPa]	Mez pevnosti
R _{p0,2}	[MPa]	Smluvní mez kluzu
SiO ₂		Oxid křemičitý
T	[K]	Teplota
UT		Ultrazvuková zkouška
Z	[%]	Kontrakce

Obsah

1. Úvod	9
2. Vodík a jeho vztah s kovy	11
2.1 Vodíkové zdroje	11
2.2 Vodíkové pasti	13
3. Prostup vodíku do oceli	16
3.1 Kapalné prostředí	16
3.2 Plynné prostředí	17
3.3 Difúze vodíku	18
4. Degradace materiálu vlivem vodíku	19
4.1 Vodíková křehkost	20
4.1.1 Vnitřní vodíková křehkost (IHE)	21
4.1.2 Vnější vodíková křehkost (HEE)	21
4.2 Vodíková koroze	22
5. Vliv mikrostruktury	23
6. Teorie vzniku vodíkové křehkosti	24
6.1 Teorie vnitřního pnutí	24
6.2 Dekohezní teorie	25
6.3 Teorie povrchově aktivních účinků vodíku	26
6.4 Teorie kritické koncentrace	27
6.5 Teorie interakce vodíku a plastické deformace	29
7. Zkoušky obsahu a vlivu vodíku na materiál	32
7.1 Tahová zkouška	32
7.2 Cyklické namáhání	33
7.3 Zkouška tvrdosti dle Vickerse	33
7.4 Mechanické zkoušky dle ASTM	34
7.4.1. ASTM F 519	34
7.4.2. ASTM F 1624	35
7.4.3. ASTM F 1940	35
7.5 Termální desorpční spektroskopie	36
7.6 Kvantitativní elementární analýza	36
8. Metody odstranění vodíku z materiálu	37
9. Experimentální část	38
9.1 Nedestruktivní zkoušky	39
9.2 Mechanické zkoušky	41
9.2.1 Zkouška tahem	41
9.2.2 Zkouška rázem v ohybu	46
9.3 Mikroskopie	50
9.3.1 Mikročistota a mikrostruktura	50
9.3.2 Lomové plochy ze zkoušky tahem	56
9.3.3 Lomové plochy ze zkoušky rázem v ohybu	62
9.4 Měření tvrdosti	64
10. Diskuse	65
11. Závěr	67
Seznam literatury	68

1. Úvod

Reaktor R 201 byl vyroben v roce 1970 pro vysokotlakou syntézu vodíku a dusíku za zvýšených teplot, jejímž produktem je čpavek. Do provozu byl reaktor uveden v roce 1971 a definitivně z provozu odstaven v roce 2018. Materiál pláště reaktoru je ocel 24CrMo10 dle DIN, ekvivalent dle ČSN je 15 421. Reaktor byl provozován s odstávkami celkem 47 let v těchto provozních podmínkách:

- Pracovní přetlak 32,5 MPa
- Teplota od 130 do 250 °C (teplota pláště nepřesahovala 130 °C)
- Provozní médium – syntézní plyn o složení 65 % H₂, 22,5 % N₂, 10,5 % NH₃, 1,5 % CH₄ a 0,5 % Ar

Vzhledem k náročným provozním podmínkám, které mohou zejména při dlouhodobém provozu způsobit degradaci materiálu, jako je vodíková křehkost, vodíková koroze, nitridace a další změny ve struktuře, byl materiál reaktoru již od počátku provozování pravidelně kontrolován, a to jak zákonnými inspekcemi (tlakové zkoušky apod.), tak i pravidelnými defektoskopickými nedestruktivními kontrolami, tj. ultrazvukem (UT) na vnitřní vady, penetrační (PT) nebo magnetickou (MT) zkouškou pro povrchové vady, později i zkouškou tvrdosti, odběrem metalografických replik pro zjištění struktury, měřením povrchových teplot termovizí a akustickou emisí, která stanoví šíření případných trhlin materiálu.

V prvních 24 letech provozu nebyly zjištěny žádné negativní indikace. Až v roce 2005 byly ultrazvukem zjištěny první defektoskopické vady v oblasti jednoho svaru a asi poloviční množství vad v základním materiálu. Množství vad v průběhu let postupně narůstalo a kontroly byly stále častější. Jednalo se o plošné vady rovnoběžné s povrchem, jejichž nejdelší rozměr dosáhl ke konci životnosti reaktoru až 7 mm. Vady byly lokalizovány v různých hloubkách od 70 do 120 mm od vnějšího povrchu, tloušťka stěny reaktoru byla 190 mm.

Počet nalezených vad po roce 2015 začal výrazně stoupat, naštěstí však nedocházelo k jejich propojování. Ke konci roku 2017, když musel být reaktor odstaven v důsledku havárie na výrobně POX, byla provedena další podrobná kontrola stavu reaktoru a byl zjištěn další nárůst výskytu vodíkových vloček. Po opětovném najezení reaktoru na počátku roku 2018 byl tento reaktor průběžně kontrolován akustickou emisí.

Na základě zjištěného růstu počtu registrovaných vad však nebylo možné s určitostí předpovědět, kdy a v jakých částech reaktoru by namísto růstu počtu vad mohlo dojít k růstu jejich rozměrů nebo k jejich propojování, což by mohlo způsobit okamžité dosažení kritické velikosti vady a tím by ztratil reaktor integritu. Z tohoto důvodu bylo rozhodnuto o odstavení reaktoru z dalšího provozu.

2. Vodík a jeho vztah s kovy

Vodík je nejlehčí dvouatomový prvek v plynné formě bez barvy, chuti a zápachu. Je to jeden z nejrozšířenějších prvků na Zemi vyskytující se převážně v podobě sloučenin s ostatními prvky periodické soustavy prvků, kromě vzácných plynů. Atomy jsou spojeny jednoduchou kovalentní vazbou. Struktura vodíkového atomu je nejjednodušší ze všech známých prvků, skládá se z jednoho protonu a jednoho elektronu a označuje se protium (H). V přírodě je však tento izotop většinou doprovázen druhým izotopem, který má v jádře vedle protonu navíc jeden neutron. Poměr vah těchto izotopů je 1:2, což se u žádného jiného páru izotopů nevyskytuje a projevuje se zřetelným rozdílem fyzikálních vlastností. Proto se tento těžký vodík označuje jako deuterium (D). Dalším uměle vytvořeným radioaktivním izotopem vodíku je tritium (T), které obsahuje v jádře jeden proton a dva neutrony. Poměr jeho váhy k váze protia je 1:3. [1, 2]

Atomový poloměr vodíku je roven 53 pm, a jelikož atomový poloměr železa je roven 156 pm, může vodík, díky svým téměř třetinovým rozměrům, velmi intenzivně pronikat do povrchových vrstev železa. [3]

2.1 Vodíkové zdroje

Výrobní operace typu svařování, výroba materiálu včetně jeho tepelného zpracování a povrchové úpravy, jako jsou galvanické pokovení, katodické odmašťování, omílání nebo moření a provoz, ve kterém materiál funguje, jsou zdroje vodíku způsobujícího vodíkovou křehkost. [4, 5]

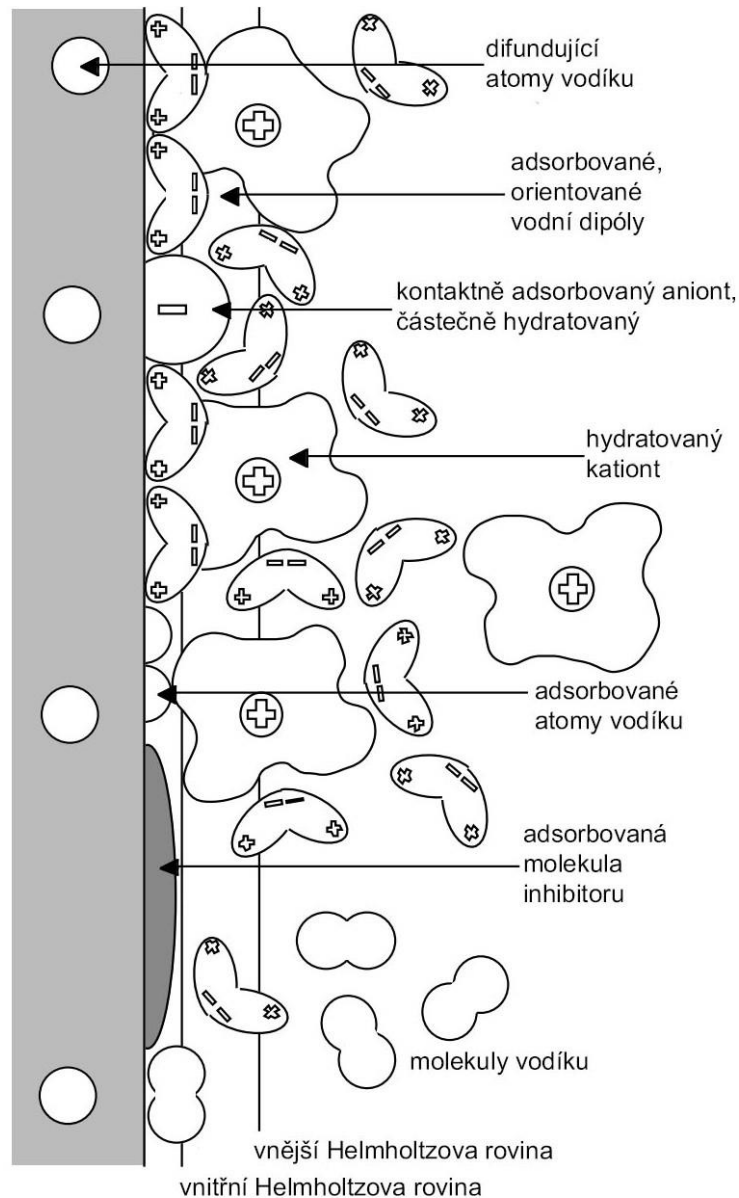
Vliv na obsah vneseného vodíku do struktury materiálu má při svařování především vlhkost prostředí, základního a přídavného materiálu a tavidla. Trhliny ve svarech mohou vznikat po ochlazení na pokojovou teplotu. [4]

Při výrobě materiálu závisí množství vneseného vodíku na použitých surovinách, způsobu vedení výrobního procesu, typu použitých atmosfér v pecích a také na způsobu tepelného zpracování. Jakost a typ materiálu

ovlivní způsob, jakým se projeví obsah vodíku v mikrostruktuře. Jedním z nejčastějších defektů jsou vločky a trhliny na vycezeninách. [6]

Povrchové úpravy jako galvanické pokovení, moření a elektrochemické čištění jsou u vysokopevných ocelí hlavním zdrojem vodíku způsobujícího vodíkovou křehkost. Při kterékoliv reakci s vodním prostředím, jako např. při elektrolýze, se vyskytují atomy vodíku na povrchu kovu. Tyto atomy se často ihned slučují do stálé molekulové formy. Vedle neutrálních molekul se ve vodných roztocích vyskytují také hydronium neboli hydroxoniové ionty s označením H_3O^+ , které vznikly adicí H_2O . Hydroxoniový iont se po přijetí elektronu štěpí na molekuly vody a atom vodíku. Atom vodíku za běžných podmínek asociuje na kovovém povrchu s dalšími atomy. Takto vzniklé molekuly vytváří bubliny, které z roztoku unikají. Pokud je však povrch kovového materiálu znečištěn látkami rušící jeho katalytický vliv, nebo je proudová hustota vysoká, zůstanou neasociované atomy vodíku na povrchu a hrozí jejich vnik do materiálu. Na obr. 1 je znázorněna situace kontaktu povrchu kovového materiálu a elektrolytu. [1, 7]

Provoz, ve kterém je materiál konstrukcí a zařízení vystaven působení prostředí vodíku, je možné také považovat jako zdroj vodíku. Vodíkové prostředí se často vyskytuje v chemickém a petrochemickém průmyslu a průmyslu zpracovávajícím zemní plyn. V chemickém průmyslu je to např.: výroba amoniaku, kyseliny fluorovodíkové nebo třeba kyseliny chlorovodíkové. Další možností, kde se vyskytuje vodíkové prostředí, je energetika či kosmický průmysl. Vodík v plynné i kapalně fázi je v kosmickém průmyslu používán pod vysokým tlakem jako zdroj energie. Tento fakt vedl v 60. letech 20. století k opakovaným haváriím palivových nádrží vyrobených z oceli. [5, 6]



Obr. 1 Adsorbované složky elektrolytu na kovovém povrchu [7]

2.2 Vodíkové pasti

Koncentrace vodíku ve struktuře bývá nejčastěji nerovnoměrná, rovnoměrná bývá pouze ve výjimečných případech. Jako vodíkové pasti jsou označována místa, v nichž je lokálně zvýšená koncentrace vodíku v materiálu a mají vliv na pohyb a rozložení vodíku ve struktuře. Hranice zrn, fázové rozhraní, dislokace, nečistoty a póry jsou místa ve struktuře, která lze označovat jako vodíkové pasti. V těchto místech dochází k tzv. „uvěznění“ atomů vodíku. [6, 8]

Vodíkové pasti je možné definovat z hlediska kinematického a z hlediska termodynamického. Z kinematického hlediska, se za vodíkové pasti považují místa, ve kterých je vyšší pravděpodobnost, že se atom vodíku přesune ve směru z intersticiální polohy do pasti, než že se atom vodíku přesune v opačném směru. Z termodynamického hlediska, se za vodíkové pasti považují místa ve struktuře materiálu, ve kterých dochází ke snížení chemického potenciálu vodíku. [9]

Vodíkové pasti je možné rozdělit dle mnoha kritérií. Dle velikosti se dělí na bodové, čarové, plošné a objemové. Podle umístění, kde se pasti vyskytují, na vnitřní a povrchové a dle charakteru na přitažlivé, fyzikální nebo smíšené. Nejčastěji se vodíkové pasti dělí z hlediska hodnoty interakční energie, která je mezi pastí a vodíkem. Tímto způsobem se dělí na vratné a nevratné. Vratné neboli reverzibilní pasti jsou takové, které je atom vodíku schopný opustit, a to tak, že se atom vodíku přesune zpět do intersticiální polohy v mřížce, aniž by mu byla dodána energie. Mezi množstvím vodíku ve vodíkových pastech a množstvím vodíku v intersticiálních polohách existuje dynamická rovnováha. To znamená, že čím vyšší je obsah vodíku v intersticiálních polohách, tím vyšší je obsah vodíku ve vodíkových pastech. Nevratné neboli ireverzibilní pasti jsou takové, ze kterých se nemají atomy vodíku možnost přesunout do intersticiální polohy v mřížce. K tomuto nemůže dojít, je-li stálá teplota, jelikož atomy vodíku nejsou schopny difundovat. Nevratné pasti jsou především dutiny, ve kterých může probíhat rekombinace vodíku a rozhraní částic. Rozdílem mezi těmito pastmi je ten, že vratné vodíkové pasti při jistých podmínkách vodík přijímají a za jiných podmínek vodík uvolňují, zatímco nevratné vodíkové pasti vodík pouze přijímají, dokud nejsou všechna volná místa zaplněna. Z toho vyplývá, že v pasti koncentrace vodíku roste a koncentrace vodíku v intersticiálních polohách zůstává nízká. [6, 8, 9]

Je nutné uvažovat elektrickou interakci při intersticiální difuzi, a to zejména mezi vodíkem a tzv. iontovým skeletem kovu v uzlových bodech mřížky. Na základě této úvahy je možné protonům vodíku přiřadit periodický

průběh potenciálu neboli energie při jejich difuzi mezi jednotlivými intersticiálními polohami. Energetickou bilanci vodíkové pasti lze schematicky vyjádřit, jak je znázorněno na obr. 2. Písmeno A znázorňuje běžnou intersticiální polohu vodíku, zatímco písmeno B znázorňuje vodíkovou past. Vodíková past představuje místo, kde je potenciál neboli energie vodíku nižší, než je poloha vodíku v intersticiální poloze. Těto poloze se říká potenciálová jáma. Vodíkovou past je tedy možné označit jako místo, kde dochází k lokálnímu porušení periodického potenciálu. Energie vodíku na obr. 2 jsou:

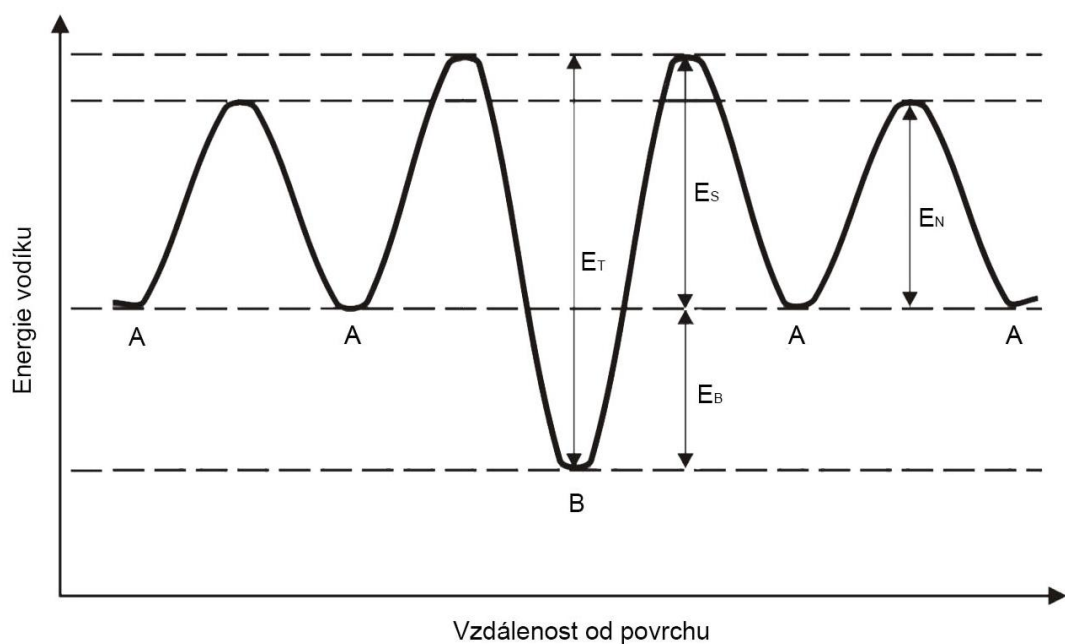
E_T – aktivační energie pasti [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]

E_S – sedlová energie okolo pasti [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]

E_B – interakční energie mezi vodíkem a pastí, také označována jako vazebná energie mezi vodíkem a pastí. [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]

E_N – aktivační energie vodíku v normální intersticiální poloze [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]

Sedlová energie okolo pasti E_S je také někdy označována jako energetická bariéra okolo pasti. Čím vyšší je rozdíl mezi hodnotami E_S a E_N , tím nižší je pravděpodobnost přeskočení vodíku do pasti i přesto, že by se zvýšila hodnota E_B , to znamená, že by v pasti došlo k velkému poklesu potenciálu vodíku. [6, 9]



Obr. 2 Schématické znázornění energie vodíkové pasti a jejího okolí [6]

3. Prostup vodíku do oceli

3.1 KapalnÉ prostředí

KapalnÉ prostředí je označováno takové prostředí, ve kterém se uplatňují procesy elektrochemické koroze, tudíž se jedná nejenom o kapaliny, ale i o plynné prostředí s větším podílem vlhkosti. Proces prostupu vodíku do materiálu je založen na elektrochemické reakci sestávající se ze dvou stupňů. Základní proces elektrochemické reakce v podobě katodické reakce (1) nastává v kyselých prostředích jako vodíková depolarizace.



První stupeň je spojen s výskytem adsorbovaných atomů na povrchu. Je potřebné uvažovat i to, že vodík ve vodných roztocích není přítomen pouze v podobě protonu H^+ , ale i ve formě hydroxoniového iontu H_3O^+ .



Adsorbované atomy iontů mohou vznikat na základě redukce molekul vody při minimální koncentraci vodíkových iontů (3) např. v neutrálním nebo bazickém prostředí.



Druhý stupeň je spojen s výskytem molekul vodíku na bázi chemické, resp. elektrochemické rekombinace atomárního vodíku. Vzniká tak molekula vodíku, jež do struktury nemůže proniknout.



Jen malý počet adsorbovaných atomů vodíku na povrchu materiálu vnikne do struktury materiálu. Platí tedy, že čím více atomů vodíku se sloučí do molekul, tím zbude méně atomů schopných prostoupit do struktury materiálu. Proces adsorpce vodíku může být ovlivněn i specifickými vlastnostmi kapalnÉho prostředí s případnými nečistotami.

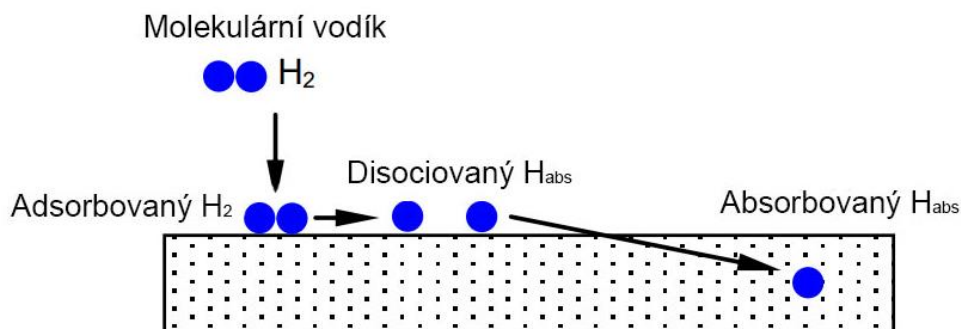
Látky zpomalující rekombinaci vodíku, čímž vniká více vodíku do materiálu, se označují jako vodíkové jedy, to jsou např.: H_2S , CS_2 , KCN a As_2O_3 . [6, 10]

3.2 Plynné prostředí

Vnikání vodíku do materiálu je v plynném prostředí méně závažné než v kapalném, to neznámá, že by však bylo zanedbatelné. Vodík musí být v atomární podobě, aby byl schopen vnikat do materiálu. Disociace molekulového vodíku je podmínkou pro absorpci neboli vnikání vodíku do materiálu.



FeH_{ads} z rovnice (6) reprezentuje vodík již adsorbovaný do materiálu. V případě ocelí se rozpustnost vodíku v materiálu bude zvyšovat s narůstající teplotou, tudíž se bude jednat o endotermickou reakci. Obr. 3 znázorňuje adsorpci a absorpci plynného vodíku. [6, 10]



Obr. 3 Adsorpce a absorpce vodíku z plynného prostředí [11]

V materiálu se vodík vyskytuje převážně v podobě protonu jako bodová porucha krystalové mřížky ve formě cizího intersticiálu. Dochází zde ke elektrické interakci vodíkových protonů a mraku vodivostních elektronů. Pokud se v materiálu objevují dutiny, ve kterých může docházet k rekombinaci atomů vodíku, není vyloučena přítomnost atomárního vodíku ani vodíku ve formě molekul. [6, 11]

Příměsi v plynném prostředí ve formě nečistot a stav povrchu materiálu mohou mít velice významný vliv na adsorpci vodíku do materiálu. Nečistoty v prostředí mění energii vazeb mezi povrchem materiálu a atomy vodíku a ovlivňují hustotu oblastí vhodných pro adsorpci vodíku do materiálu. [6, 11]

3.3 Difúze vodíku

Prostup vodíku do materiálu v tuhé fázi je možný pouze pomocí difuze, to je umožnění zejména malými rozměry atomů vodíku. Během difuze nastává pohyb částic hmoty, jako jsou elektrony, ionty a atomy, nebo dochází k posunu vakancí vzhledem sousedním částicím. To způsobuje změnu chemického složení jednotlivých fází. Za předpokladu alespoň částečné rozpustnosti difundujícího prvku v dané fázi, dochází k přenosu hmoty i přes fázové rozhraní. Chemicko-fyzikální ději jako adsorpce atomů nebo disociace molekul mohou ovlivňovat difuzi. Difuze vodíku do materiálu probíhá ve formě ionizovaného či atomového vodíku. [1, 12, 13]

Vodík rozpuštěný v oceli je přítomen v intersticiálních polohách krystalové mřížky, to znamená, že jeho částice se vyskytují mimo pravidelný bod krystalové mřížky. V krystalové mřížce bez defektů odpovídá difuze vodíku klasickým zákonům intersticiální difuze a je možné na ní aplikovat Fickovy zákony. Pro vodík, jako i pro ostatní intersticiální atomy v oceli platí, že je jeho schopnost difundovat výrazně jednodušší v mřížce kubické prostorově centrované s označením BCC, která náleží železu $Fe\alpha$ než v mřížce plošně centrované s označením FCC, která náleží železu $Fe\gamma$. Vodík má velice vysokou pohyblivost atomů. Na rozdíl od jiných intersticiálů, jako jsou atomy uhlíku či dusíku, dokáže v kubické prostorově středěné mřížce BCC difundovat na vzdálenost až několik milimetrů za normálních teplot a v krátkých, řádově sekundových časech. [6, 11]

Čím vyšší je teplota, tím vyšší je rychlost difuze vodíku. To znamená, že za vyšších teplot je vodík schopen se uvolňovat hlouběji v materiálu, snadněji vystupovat na povrch a difundovat. A. M. Brass [14] popsat teplotní závislost koeficientu difuze dvěma vztahy:

$$D_{Fe\alpha} = 7,5 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(-\frac{7950}{RT}\right) \quad (7)$$

$$D_{Fe\gamma} = 4,3 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(-\frac{51700}{RT}\right) \quad (8)$$

kde R je univerzální plynová konstanta s jednotkou [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$] a T je absolutní teplota uvedená v Kelvinech [K]. Koncentrace vodíku v materiálu, hydrostatické napětí, které je závažným faktorem při vzniku vnitřní vodíkové křehkosti, a teplota jsou faktory, které nejvíce ovlivňují difuzi vodíku. K rychlejšímu pohybu vodíku v materiálu, než je pohyb pomocí intersticiální difuze, je pohyb pomocí dislokací, za podmínky, že je vodík obsažen v jádře dislokace nebo se vyskytuje v jejím nejbližším okolí. Pohyb dislokací s vodíkem může být závažnějšího charakteru. Pokud se vodík přemístí k hranici zrna materiálu skrz zrno, může vznikat mezikrystalová trhлина [11]. Další možností, jak může vodík difundovat rychleji, je difuze probíhající poblíž hranic zrn. Pokud však je vysoká hustota vodíkových pastí na hranicích zrn, bude tato difuze pomalejší než difuze intersticiální. [4, 11, 14, 15]

4. Degradace materiálu vlivem vodíku

Při zvýšeném množství vodíku v konstrukčních materiálech působí nepříznivě na vlastnosti daného materiálu. Nejvíce ovlivněny bývají mechanické vlastnosti, kdy nejčastěji dochází k jejich poklesu. Dále se přítomnost vodíku v materiálu může projevat změnou mechanismu porušení a snížením odolnosti materiálu proti křehkému porušení. ASM příručka materiálů uvádí pět typů degradace materiálu za působení vodíku. Jedná se o vodíkovou křehkost, puchýře vyvolané vodíkem, praskání z precipitace adsorbovaného vodíku, vodíkové napadení a praskání z tvorby

hydridů. Kromě vodíkové křehkosti jsou všechny tyto typy poškození vodíkem spojeny s fázovou přeměnou a jsou velice snadno kvantitativním způsobem pochopitelné a lze je minimalizovat, zatímco vodíková křehkost je na pochopení procesu a minimalizace poškození velmi obtížná. [6, 12, 16]

Degradace materiálu vlivem vodíku se dá zjednodušeně rozdělit na vodíkovou křehkost a vodíkovou korozi. Hlavním rozdílem těchto dvou degradačních procesů je teplota, při které vznikají. Zatímco vodíková křehkost vzniká při nízkých a normálních teplotách, vodíková koroze vzniká za vyšších teplot, kdy může rozpuštěný vodík reagovat s uhlíkem či jinými prvky. [6, 12, 16]

4.1 Vodíková křehkost

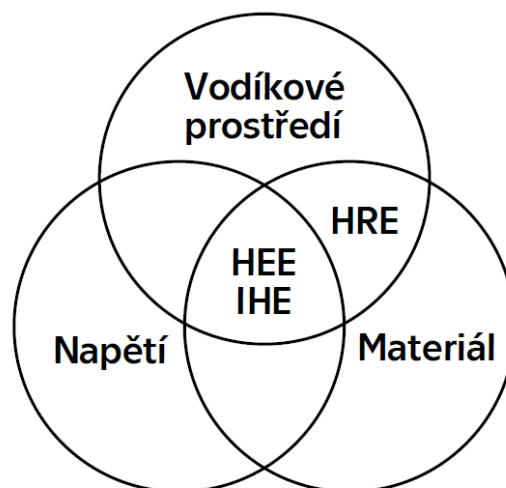
Vodíková křehkost, nebo také jinak označováno jako vodíkové zkřehnutí, je jevem, při kterém dochází k poklesu plastických vlastností materiálu za působení vodíku. Lze jí charakterizovat jako vnitřní zkřehnutí způsobené obsahem vodíku v materiálu pohlceným při výrobě, tepelném zpracování či jiných technologických operacích bez přítomnosti korozního prostředí. Důležitá je také vodíková křehkost vnější, která je způsobená vnikáním vodíku v atomární podobě z okolního prostředí do povrchu materiálu. Vodíkovou křehkost lze dále rozdělit na vratnou a nevratnou. Vratná vodíková křehkost je taková degradace materiálu, která se projevuje jen po tu dobu, po kterou je vodík přítomný. Pokud přestane působit zdroj vodíku, dojde za určitých okolností a po nějaké době k obnově původních vlastností materiálu. Na rozdíl od toho, nevratná vodíková křehkost přetrvává i poté, co přestane zdroj vodíku působit. K obnovení vlastností materiálu už nedojde. Hlavní faktory, které ovlivňují vodíkovou křehkost jsou na obr. 4. [1, 7, 16, 17]

4.1.1 Vnitřní vodíková křehkost (IHE)

Vnitřní vodíková křehkost neboli v anglickém jazyce internal hydrogen embrittlement (IHE). Vodík se absorbuje do materiálu při výrobních nebo dokončovacích operacích. Při výrobních operacích, jako je svařování či odlévání, se vodík absorbuje z okolní atmosféry do roztaveného kovu. Z dokončovacích operací to je moření za pomoci kyseliny, galvanické pokovování, korozivní a katodové nabíjení. Všechny tyto procesy jsou považovány za elektrochemické procesy zahrnující výboj vodíkových iontů. Vnitřní vodíkovou křehkost lze odvodit z vystavení materiálu vodnému prostředí, což je také elektrochemický proces zahrnující vybíjení vodíkových iontů. Trhliny se obvykle vyskytují v blízkém okolí kořene vnitřního defektu, kde jsou hodnoty lokálního napětí vysoké. [18-20]

4.1.2 Vnější vodíková křehkost (HEE)

Vnější vodíková křehkost neboli v anglickém jazyce hydrogen environmental embrittlement (HEE). Nastává degradace mechanických vlastností vlivem aplikovaného namáhání a vystavení plynnému vodíkovému prostředí. Iniciační trhliny je obvykle na povrchu blízko kořene vrubu nebo povrchové vady. Hodnoty aplikovaného napětí potřebného k poruše jsou tahového charakteru a mohou být výrazně nižší, než je hodnota meze kluzu. Je důležité uvažovat hodnoty zbytkového napětí v kombinaci s aplikovaným vnějším napětím. [18-20]

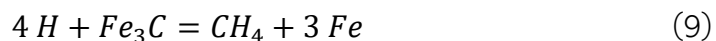


Obr. 4 Hlavní faktory ovlivňující vodíkovou křehkost [18]

Existují určité rozdíly mezi procesem absorpce vodíku z plynného prostředí pro HEE oproti procesu difuze a absorpce z elektrochemického prostředí pro IHE. Jakmile se však vodík absorbuje, jsou účinky vodíkové křehkosti jak pro HEE, tak i pro IHE podobné. [18]

4.2 Vodíková koroze

Vodíková koroze se v anglickém jazyce označuje jako vodíková reakční křehkost neboli hydrogen reaction embrittlement (HRE). Nejčastěji se vyskytuje u materiálů, jako je titan, zirkon, ocel a některé další typy slitin železa. Vodíková koroze se uplatňuje za zvýšených teplot a tlaků, jelikož může atomární vodík snadno difundovat do materiálu a reagovat s určitými prvky a sloučeninami, nejčastěji karbidy kovů, zejména cementitem. Vodík však může také reagovat se samotnou kovovou maticí za vzniku kovových sloučenin, jako jsou hydridy kovů, při relativně nízkých teplotách. Při vodíkové korozi vzniká chemická reakce mezi vodíkem a karbidem železa



Vzniklé molekuly metanu jsou tak velké, že nejsou schopny difundovat materiálem a ani nejsou schopné se umístit v intersticiálních polohách mřížky. Soustřeďují se tedy na hranicích zrn. Svou velikostí namáhají molekuly metanu materiál značným tlakem. V okolí vměstků, nečistot a defektů může docházet ke křehkému lomu způsobenému tvorbou dutin, puchýřků a sítí nespojitých mikrotrhlin. Citlivost materiálu na vodíkovou korozi je závislá na množství obsahu uhlíku či karbidů, koncentraci vodíku, tlaku plynu v okolí a teplotě, která bývá v rozmezí 200 až 600 °C. [1, 12, 18]

Při vodíkové korozi za vysokých teplot, na rozdíl od běžných korozi, při kterých materiál spíše ubývá, materiál neubývá, ba naopak lze pozorovat zvětšování rozměrů materiálu. Během vysokých teplot lze pozorovat vedle vodíkové koroze i vodíkovou křehkost, ta však není tak významná jako při nízkých teplotách. To je způsobené snazší disociací vodíku ze struktury. [1]

5. Vliv mikrostruktury

Mikrostruktura materiálu se jeví jako velmi důležitý faktor při odolnosti materiálu vůči vodíkové křehkosti. Základní strukturní složky mají rozdílnou odolnost vůči vodíkové křehkosti. Nejméně odolná je martenzitická nepopuštěná nebo nízkopopuštěná složka, dále bainitická nepopuštěná, feriticko-perlitická, bainitická popuštěná a struktura s největší odolností vůči vodíkové korozi je martenzitická popuštěná. Nepopuštěné základní struktury mají nejmenší odolnost způsobenou tím, že mohou obsahovat místně zvýšené množství vodíku jako vodíkové pasti. Další příčina je ta, že je zde vysoká úroveň vnitřních pnutí související s vysokou tvrdostí těchto složek. Odolnost feriticko-perlitické struktury vůči vodíku je průměrná. Popuštěné struktury bainitu a martenzitu mají odolnost vůči vodíkové křehkosti vyšší. Lze říci, že čím vyšší je teplota popouštění, tím vyšší je odolnost. Obecně při popouštění dochází k poklesu vnitřního pnutí a významně klesá hodnota tvrdosti materiálu. Při popouštění také dochází k precipitaci karbidických fází, ty mohou fungovat jako příznivé vodíkové pasti. [21-24]

Jelikož má vodík vysokou schopnost difundovat v tuhém roztoku α , je tedy nepodstatné, že velkou část objemu tvoří strukturní složky s vyšší odolností vůči vodíkové křehkosti, pokud budou část objemu tvořit strukturní složky s nízkou odolností. Vodík si strukturní složky nepopuštěného martenzitu nebo bainitu vždy najde a může v nich vyvolat vznik trhlin. Za jistých podmínek se mohou tyto trhliny šířit i do složek s vyšší odolností, a tím způsobit úplné zničení materiálu. Pro vyšší odolnost materiálu vůči vodíkové křehkosti je potřebné, aby byly strukturní složky v materiálu rovnoměrně rozloženy. [22, 25, 26]

Nekovové vměstky také ovlivňují odolnost materiálu vůči vodíkové křehkosti z pohledu mikrostruktury. Za přítomnosti vodíku v nich často dochází k iniciaci defektů. Nekovové vměstky lze označit jako vodíkové pasti. Jejich závažnost je odvozena od tvaru, velikosti, množství a rozložení

ve struktuře. Závažnější z pohledu tvaru jsou tvářené vměstky, kdy se vodík koncentruje na jejich čelech. Podle velikosti jsou závažnější vměstky hrubé, jelikož je zde vyšší koncentrace vodíku v lokálním objemu okolo matrice. Tento fakt způsobuje vyšší mřížkovou dilataci matrice, což způsobuje zvýšení vnitřního pnutí. V některých případech neplatí, že čím více vměstků, tím menší odolnost vůči vodíkové křehkosti. U množství vměstků za stejné koncentrace vodíku záleží především na velikosti vměstků. Z pohledu rozložení je potřebné, aby byly vměstky v materiálu rozloženy rovnoměrně bez lokálních nahromadění. Při výskytu sekundárních fází, jako jsou cementit nebo speciální karbidy, ve struktuře je kritérium odolnosti obdobné nekovovým vměstkům. Vzhledem k výrazně menší velikosti není jejich vliv tak vysoký. V případě vodíkových pastí je jejich vliv označen za neškodný, dokonce i s kladným účinkem. Dojde-li v materiálu k vzniku i jen nepatrné popouštěcí křehkosti, je vodíková křehkost velmi závažná. Pokud se vyskytují na hranicích zrn segregující prvky jako síra, fosfor, cín a další, vzrůstá náchylnost materiálu k vodíkové křehkosti. [6, 21, 27, 28]

6. Teorie vzniku vodíkové křehkosti

Existuje mnoho teorií o tom, jak působí vodík na vlastnosti materiálu a jak vzniká vodíková křehkost. Dodnes však nebyla vyřčena žádná univerzální, která by platila ve všech případech. Nejznámější teorie jsou popsány v této kapitole.

6.1 Teorie vnitřního pnutí

Jednou z nejstarších teorií o vodíkové křehkosti je teorie vnitřního pnutí, která se také někdy označuje jako teorie aerostatického napětí. Předpokladem této teorie je obsah atomárního vodíku ve formě protonů, který byl původně intersticiálně rozpuštěný v kovové matici. Ten se nashromáždí v určitých potenciálních místech, ve kterých má možnost rekombinovat na molekulární vodík. Vzniklý molekulový vodík vyvolává

vysoká lokalizovaná pnutí, které mohou překračovat mez kluzu nebo i dokonce mez pevnosti materiálu. Překročení meze pevnosti způsobuje vznik trhlin. Potenciální místa, ve kterých může nastat rekombinace vodíku, jsou nejčastěji označována hranice zrn a rozhraní nekovových vměstků a kovové matrice. [6, 24, 29, 30]

Vodíkové ionty neboli protony mají tendenci se shromažďovat v okolí dislokací, jelikož napětové pole dislokace vytváří vazbu s interakční energií protonů. Protony vodíku se v kovové mřížce rychle pohybují. Ještě rychleji se však protony pohybují současně s dislokacemi, pokud dojde k interakci dislokace s hranicí zrna, protony vodíku začnou rekombinovat na molekulární vodík. Vzniklé aerostatické napětí zvyšuje energetický potenciál. Aerostatické napětí snižuje práci vyvolanou expanzí během vzniku mikrotrhlin, to způsobuje zkrhnutí materiálu. Tím se objasňuje pokles kohezní pevnosti způsobený vodíkem. [6, 24, 29, 30]

Teorie vnitřního pnutí je stále považována za platnou ve všech případech, kde je možné uvažovat vznik trhlin vysokým pnutím vyvolaným rekombinací vodíku, při které vzniká molekulární vodík. Tam, kde není pravděpodobný vznik molekulárního vodíku, nelze tuto teorii použít. Využívá se pro objasnění vzniku puchýřků, vzniku trhlin v segregáčních pásech a trhlin vločkového charakteru. Používá se také jako základní teorie praskání indukovaného vodíkem v sulfanovém prostředí. [6, 24]

6.2 Dekohezní teorie

Dekohezní teorie předpokládá, že přítomnost vodíku rozpuštěného v oceli snižuje kohezní pevnosti, to vychází z elektronové struktury tranzitivních kovů. Vodík se koncentruje přednostně před čelem mikrotrhlin v materiálu, jelikož má vysoký parciální molární objem. To je důvod, proč se na čele trhliny uplatňuje hydrostatická tahová složka elastického napětí. Dojde-li v tomto místě k dosažení kritického množství vodíku, nastane intenzivní zkrhnutí v této oblasti. Vzhledem ke snížení kohezní pevnosti se zvětšuje riziko rozvoje mikrotrhlin. Tento proces má opakující se tendenci.

To znamená, že v důsledku snížení kohezní pevnosti v dané oblasti, dojde k nárůstu trhliny, jelikož bude vodík difundovat před nové čelo trhliny. [24, 31-33]

Ač tato teorie neobjasňuje fyzikálně metalurgické příčiny růstu trhlin nebo kinetické charakteristiky růstu mikrotrhlin, ani blíže nedefinuje úroveň rozvoje mikrotrhlin, vyplývá z ní to, že velikost hydrostatické tahové složky elastického napětí je limitována velikostí meze kluzu daného materiálu. Bylo prokázáno, že příčina vodíkové křehkosti založená na teorii předpokládající sníženou kohezní pevnost kovové mřížky, úzce souvisí s absorpcí vodíku dle teorie povrchově aktivních účinků vodíku. Dekohezní teorie jí však doplňuje o další činitele, které jsou nutné ke vzniku vodíkové křehkosti. [24, 31-33]

6.3 Teorie povrchově aktivních účinků vodíku

Teorie povrchově aktivních účinků vodíku má za předpoklad, že aktivním účinkem vodíku na povrchu je způsobena vodíková křehkost, přesněji vnikáním vodíku do povrchu vznikající lomové plochy. Dochází k snížení lomového napětí z pohledu Griffithova kritéria, v důsledku snížení povrchové volné entalpie kovové soustavy, která je způsobená adsorpcí vodíku na povrchu. [6, 24]

Tato teorie není dnes příliš mnoho používána, jelikož se postupem času objevily námitky. Jednou z námitek je, že u řady materiálů je i za přítomnosti vodíku, pozorována nezanedbatelná plastická deformace ještě před vznikem lomu. Při výpočtech lomového napětí je potřebné, aby byla uvažována efektivní povrchová energie. Povrchová energie je součtem vlastní povrchové energie a plastické práce. Plastická práce může mít hodnotu řádově vyšší než vlastní povrchová energie. Jelikož by adsorpce vodíku na povrchu lomové plochy neměla výrazněji ovlivňovat hodnotu plastické práce, je uplatnění tohoto mechanismu diskutabilní. Další námitka je taková, že adsorpce plynů jiných, než je vodík, na povrchu, je také spojována s poklesem povrchové volné entalpie, a měly by mít také

podobný účinek zkřehnutí. Tyto plyny mohou být kyslík či vodní pára. Avšak bylo prokázáno, že tyto plyny tento účinek nevyvolávají, ba dokonce při jistém podílu kyslíku v plynu převážně vodíku byla prokázána nižší náchylnost materiálu na vodíkovou křehkost. [6, 24]

6.4 Teorie kritické koncentrace

Teorie kritické koncentrace vodíku je z inženýrského hlediska považována za mimořádně důležitou. Sjednocuje teorie vodíkové křehkosti zveřejněné do doby jejího vzniku. Nejvíce se však ve svých poznatcích shoduje s dekohezní teorií. Teorie kritické koncentrace v zásadě nerozlišuje, zda se vodík v materiálu uplatní v molekulární nebo atomární podobě. Nerozlišuje ani to, zda je rozhodující povrchově aktivní účinek vodíku či nikoliv. Avšak významně zvýrazňuje dvě skutečnosti.

První skutečností je to, že vodíková křehkost je lokální problém, který má zaručenou spojitost s přítomností již existujících potenciálních míst, defektů a vodíkových pastí v materiálu, a to alespoň na počátku.

Druhou skutečností je možnost definovat lokální koncentrace vodíku c_H a zároveň kritické koncentrace vodíku c_K pro různé oblasti materiálu. Samozřejmostí je jejich rozdílnost v různých místech materiálu. V místech, kde nastane lokální překročení hodnoty kritické koncentrace vodíku c_K , dojde ke vzniku trhlin. [6, 24]

Teorii kritické koncentrace lze popsat příkladem vzniku mikrotrhliny za spolupůsobení vodíku v blízkém okolí nekovového vměstku. Uvažují se dva druhy lokálních pnutí v materiálu. První je vnitřní neboli reziduální pnutí σ_R a druhé pnutí od vnějšího neboli aplikovaného zatížení σ_A . Předpokladem je, že bez přítomnosti vodíku nepřekročí celkové lokální napětí σ_T^0 kohezní pevnost materiálu σ_C^0 . To znamená, že nenastane vznik trhliny. Celkové lokální napětí je součet reziduálního pnutí a pnutí od aplikovaného zatížení. Tuto situaci lze matematicky vyjádřit pomocí rovnice:

$$\sigma_T^0 = \sigma_R^0 + \sigma_A^0 < \sigma_C^0 \quad (10)$$

Situace může být odlišná, bude-li přítomný vodík. Ten může vyvolat snížení kohezní pevnosti materiálu. To lze zapsat jako:

$$\sigma_C^H < \sigma_C^0. \quad (11)$$

Může se také uplatňovat tlak molekulárního vodíku p_{H_2} . Hodnoty reziduálního pnutí σ_R^0 a pnutí od aplikovaného zatížení σ_A^0 mohou být také vodíkem ovlivněny. Proto je nutné uvažovat jako odlišné s označením σ_R^H a σ_A^H . To lze vyjádřit matematicky rovnicí:

$$\sigma_T^H = \sigma_R^H + \sigma_A^H + p_{H_2} > \sigma_C^H \quad (12)$$

Z toho vyplývá, že pokud je přítomný vodík, může nastat vznik trhliny v blízkém okolí nekovového vměstku. Zda opravdu dojde ke vzniku trhliny bude záviset na jednotlivých hodnotách členů v rovnici. [6, 24]

Rovnice teorie kritické koncentrace spojují hodnoty kohezní pevnosti s koncentracemi vodíku c_H a c_K . Dojde-li k situaci, při které by lokální koncentrace vodíku c_H v potenciálním místě byla větší než kritická koncentrace vodíku c_K , nastane vznik trhliny. Teorie tedy uvažuje lokální a kritickou koncentraci vodíku, z čehož je možné zavádět opatření ke zvyšování odolnosti materiálu vůči vodíkové křehkosti. Všechna tato opatření by měla směřovat ke snižování lokální koncentrace vodíku, a zároveň ke zvýšení kritické koncentrace vodíku. To znamená, aby se nevyskytovaly v materiálu oblasti se zvýšeným obsahem vodíku, a zároveň aby materiál vydržel vyšší obsah vodíku, aniž by vznikla trhlina. Hodnoty c_H a c_K jsou ovlivnitelné velkým množstvím parametrů, jak na straně materiálu, tak na straně prostředí. Koncentraci c_H ovlivňuje čas, rychlost deformace, transport a aktivita vodíku, zatímco koncentraci c_K ovlivňuje např. tvar a velikost defektu, okolní mikrostruktura a charakteristiky rozhraní. Obě tyto koncentrace jsou ovlivňovány teplotou a napětím. [6, 24]

6.5 Teorie interakce vodíku a plastické deformace

Teorie interakce vodíku s plastickou deformací je jednou z nejstarších teorií. Uvažuje existenci významného působení mezi vodíkem a dislokacemi, ale zároveň uvažuje i pohyb vodíku spolu s nimi. V této teorii byly popsány dva základní mechanismy působení vodíku, a to:

- Vodík přítomný ve struktuře vede ke zvýšení kritického skluzového napětí a zároveň ke snížení mobility dislokací. To vede ke snížení plasticity materiálu.
- Vodík přítomný ve struktuře naopak vede ke snížení kritického skluzového napětí a zároveň ke zvýšení mobility dislokací. To vede, alespoň lokálně, ke zvýšení plasticity materiálu.

Dříve převažoval první názor, že vodík snižuje mobilitu dislokací. V 70. letech minulého století však začal převládat druhý názor, tedy že vodík zvyšuje mobilitu dislokací, a to alespoň lokálně, což vede ke zvýšení plasticity materiálu. [24]

V jedné z prvních prací o této teorii se předpokládalo, že vodík ve formě kladně nabitých protonů obsažený v materiálu, se nahromadí okolo dislokace. V těchto oblastech jsou zejména větší prostory, které usnadňují rozpouštění vodíku a ten zde vytváří atmosféry obdobné tzv. Cottrelovým atmosférám intersticiálně rozpuštěných atomů uhlíku. Může se stát, že při plastické deformaci bude vodík transportován spolu s dislokacemi. Vodík se následně může podílet na vzniku mikrotrhlin v místech s vysokou hustotou dislokací. Je však potřebné, aby rychlost difuze protonů vodíku byla srovnatelná s rychlostí pohybu dislokací. Experimentálním zkoumáním byla tato myšlenka potvrzena. Z experimentů vyšlo najevo, že u velké části ocelí lze potlačit nebo alespoň omezit vodíkovou křehkost pomocí výrazně nízkých teplot nebo vysokými rychlostmi deformace. [6, 24, 34]

Možnost vlivu vodíku před čelem již existující trhliny v případě vodíkové křehkosti byl jedním z předpokladů této teorie. Vodík na čele trhliny zvyšuje kritické skluzové napětí a tím pádem snižuje mobilitu dislokací. To způsobuje vyšší pravděpodobnost vzniku křehkého lomu. [24, 35]

Jedna z prvních prací, která předpokládala, že vodík může zvyšovat plasticitu materiálu, zkoumala uhlíkové oceli s výraznou mezí kluzu, elektrolyticky navodíkové a staticky zatížené. Byl vyzorován výrazný rozdíl mezi dolní a horní mezí kluzu zkoumané oceli. Pro statické zatížení se zvolila hodnota napětí vyšší než dolní mez kluzu a zároveň nižší než horní mez kluzu. Při zkoušení nenavodíkových vzorků se v této oblasti projevovala elastická deformace. To neplatilo pro navodíkové vzorky, jelikož po započatí elektrolytického vodíkování docházelo k náhlé plastické deformaci. To bylo vysvětleno tak, že došlo ke snížení kritického skluzového napětí, vlivem pronikání vodíku do oceli, což způsobilo plastickou deformaci. [6, 36, 37]

Dodnes první všeobecně uznávaná teorie o vodíku zvyšujícím mobilitu dislokací a tím usnadňující plastickou deformaci byla uvedena v roce 1972. Pomocí krutových zkoušek a zkoušek lomové mechaniky bylo dokázáno, že pokud je vodík v dostatečném množství rozpuštěný před čelem existující trhliny, může usnadnit deformační procesy, které jsou v mikrostruktuře materiálu možné. Tento jev může být pozorován pouze pomocí transmisivní elektronové mikroskopie, jelikož k deformacím dochází v mikroskopickém měřítku. Předpokladem je, že vznik křehkých lomů způsobené vodíkem při velmi nízkých hodnotách napětí není způsobený omezením či vyčerpáním plasticity materiálu, ale naopak vysokou a značně lokalizovanou deformací před čelem již existující trhliny. To platí i pro interkrystalické porušení. Je uváděno, že vodík místo blokování dislokací naopak dislokace odblokovává a umožňuje jim pohyb za sníženého napětí i jejich rozmnožování. Bylo doporučeno používat místo vodíková křehkost, anglicky hydrogen embrittlement, termín praskání za přispění vodíku, v angličtině hydrogen assisted cracking. [6, 38, 39]

Práce uvažující povrchově aktivní účinky vodíku srovnává růst trhlin niklu, hořčíku, hliníkových a titanových slitin a vysokopevných ocelí v prostředí vody, vodíků, inertních prostředích a roztavených kovů. Z porovnávání praskání ve vodíkovém prostředí a indukované křehkosti v prostředí roztavených kovů dochází k poznatku, že v prostředí vodíku nastává praskání z důvodu adsorpce vodíku na čele trhliny. Neuvažuje však pouze vodík adsorbovaný na čele trhliny, ale i ten vodík, který pronikl i do několika prvních atomových vrstev materiálu. Vodík adsorbovaný na čele trhliny povrchovou energii nesnižuje, ba naopak usnadňuje pohyb i vznik dislokací na čele již existující trhliny. Tím se usnadňuje koalescence trhlin s dutinami tvořícími se před jejím čelem. I při vysokých rychlostech šíření trhliny, při kterých by nebyla možná difuze vodíku před čelem trhliny, se projevuje praskání za spolupůsobení vodíku. [6, 24, 37, 40]

Na základě zkoumání austenitických ocelí a slitin na bázi niklu vznikl model korozního praskání pod napětím uvažující i účinek vodíku. Předpokladem je, že při zatěžování materiálu, který obsahuje trhliny, může lokálně dojít k narušení pasivního ochranného filmu na povrchu materiálu. K tomu dochází v místech, kde se vynoří skluzové stupně na povrch. V těchto nechráněných místech může docházet k anodickému rozpouštění, adsorpci a absorpci vodíku. Anodické rozpouštění způsobí vznik vyšší koncentrace vakancí, což spolu s vodíkem může být hlavní příčinou lokálního zvýšení plasticity materiálu. V blízkém okolí čela trhliny vzniká více dislokací, které se snadno pohybují a zastaví se nejspíše na překážkách, jako jsou hranice zrn, nekovové vměstky, částice karbidů atd. Z důvodu přítomnosti vodíku dojde k výraznějšímu nakupení dislokací, z čehož lze očekávat vyšší koncentraci napětí u těchto překážek. To může vést až k iniciaci křehkých trhlin. V materiálu se dají rozlišit dvě oblasti, a to oblast změkčenou se zvýšenou plasticitou v blízkosti čela trhliny a oblast dále od trhliny, kde se neuplatní zvýšená plasticita, ale můžou vznikat defekty charakteru mikrotrhlin. [6, 37, 40, 41]

Studiem nízkolegované oceli používané v jaderné energetice byl uveden přímý experimentální důkaz o vodíkem zvýšené pohyblivosti dislokací, a tím i zvyšování plasticity ocelí. Jako vzorky byly zvolené tenké fólie. Ty byly namáhány ohybem a zkoumány transmisním elektronovým mikroskopem. V prostředí vakua nebyl během namáhání zaznamenán žádný pohyb dislokací. Zatímco během namáhání v prostředí vodíku došlo při určité koncentraci k pohybu existujících dislokací a současně i k aktivaci dislokačních zdrojů. Tento proces bylo možné, jak zastavit, tak i obnovit v závislosti na koncentraci vodíků. Hlavním účinkem vodíku je snížení napětí nutného na deformaci v blízkém okolí čela trhliny i napětí potřebného pro růst trhliny. [6, 42]

Teorie interakce vodíku a plastické deformace nemá jednotnou definici. Všechny práce uvažují lokální plasticitu, která vzniká při snížených hodnotách napětí. [6]

7. Zkoušky obsahu a vlivu vodíku na materiál

Obsah vodíku ve struktuře zhoršuje mechanické vlastnosti materiálu, jako je tažnost, kontrakce, pevnost atd. Existuje mnoho metod, jak prokázat obsah vodíku ve struktuře a jeho účinek na vlastnosti materiálu.

7.1 Tahová zkouška

Dříve se pro zkoušení přítomnosti vodíkové křehkosti v materiálu používaly dvě metody obdoby tahové zkoušky ČSN EN ISO 6892. První metoda byla zkouška konstantního zatížení a druhá metoda byla zkouška konstantního prodloužení. Pro obě tyto metody bylo potřeba nejdříve stanovit hodnotu mezního napětí, které je definováno jako napětí, pod kterým nedošlo k porušení. Nevýhodou těchto metod zkoušení bylo to, že se zkoušený vzorek neporuší ve specifickou nebo určitou dobu a prasknutí či porušení materiálu tak může trvat velmi dlouho. [43, 44]

Byly proto vymyšleny nové metody na obdobném principu. První z nich je metoda testování konstantní rychlostí prodlužování se zkratkou CERT vycházející z anglického názvu constant extension rate test. Tato zkouška se také nazývala zkouška pomalou deformací (slow strain rate testing - SSRT). Při této metodě se udržuje konstantní rychlost prodlužování, zatímco napětí má stejný průběh, jako při obyčejné tahové zkoušce. Druhá metoda, obdobná té první, je zkouška lineárně rostoucím napětím se zkratkou LIST vycházející z anglického názvu linearly increasing stress test. Při této metodě se hodnota zatížení konstantně zvyšuje, dokud nedojde k porušení. Ačkoliv jsou tyto dvě metody rozdílné, jelikož CERT je v podstatě řízení posunu a LIST je řízení zatížení, vyplývá z těchto metod stejná hodnota mezního napětí. [43, 45-47]

7.2 Cyklické namáhání

Pro zjišťování vodíkové křehkosti se používají únavové zkoušky, mezi které patří i zkouška cyklickým namáháním. Cyklické namáhání má vliv na akumulaci atomů vodíku. Šíření trhliny není kontinuální. Trhlina se šíří oblastí bohatou na vodík, je tedy potřeba dalšího cyklického namáhání, aby se nashromáždilo dostatek atomů vodíku k nastartování dalšího procesu štěpení trhliny. Menší cykly nemají přímý vliv na zvýšení růstu trhliny, mají však významný vliv na akumulaci atomů vodíku a zkrácení časového intervalu mezi dvěma stavy křehkého štěpení. [48]

7.3 Zkouška tvrdosti dle Vickerse

Zkouška se provádí dle normy ČSN EN ISO 6507. Pro zkoumání zkřehnutí způsobené vniknutím vodíku do struktury není při zkoušce dle Vickerse vypovídající hodnota tvrdosti, ale trhlina, které se vytvoří v okolí vtisku. Vtisk totiž vyvolává velké tlakové plastické napětí, které vede k tahovému zbytkovému napětí, které se vyvíjí v nekonečném elastickém poli v blízkosti vtisku. Praskliny kolem vtisku u křehkých materiálů nukleují, když tahové napětí vyvolané vtlačáním indentoru dosáhne meze pevnosti v tahu nebo

kritického napětí pro nukleaci trhlin v materiálu. U ocelí je mez pevnosti v tahu vyšší než mez kluzu, která je pro tah i tlak stejná. Proto tahové napětí vyvolané vtiskem nemůže dosáhnout pevnosti v tahu. Nukleace trhlin při této zkoušce vyžaduje, aby mez pevnosti v tahu, což je kritické napětí pro praskání, byla nižší než mez kluzu v tlaku. Z toho vyplývá, že vztah mezi mezí kluzu v tlaku a pevností v tahu je klíčovým parametrem. Jelikož vodík snižuje mechanické vlastnosti, může snížit napětí pro nukleaci trhliny pod mez kluzu v tlaku, což způsobuje trhliny v okolí vtisku. Pro zjištění, ve kterém okamžiku trhlina vzniká, se při vnikání indentoru do materiálu používá metoda akustické emise. [49]

7.4 Mechanické zkoušky dle ASTM

7.4.1. ASTM F 519

Zkušební metoda ASTM F 519 - Standard test method for mechanical hydrogen embrittlement evaluation of plating/coating processes and service environments, je mechanická zkouška využívající dlouhodobého konstantního jednoosého napětí a zkoumá především vliv povrchové úpravy pokovováním, při kterém dochází k prostupu vodíku do struktury, na tažnost materiálu. Nejprve se určí hodnota vrubové meze pevnosti, jelikož se při testování využívá síla o velikosti 75 % této hodnoty. Na čtyřech vzorcích se vytvoří předem definovaný vrub a poté se vzorky pokoví dle technologického postupu. Následuje tahová zkouška za konstantního zatížení po dobu 200 hodin. Pokud se za tuto dobu ani jeden ze čtyř vzorků nijak neporuší, je zkouška u konce a materiál se vyhodnotí jako nekřehký. Dojde-li k porušení jednoho ze vzorků, ostatní vzorky se po uplynutí 200 hodin vystaví vyššímu napětí, a to až 90 % vrubové meze pevnosti. Pokud toto napětí vydrží po dobu 2 hodin, je materiál vyhodnocen jako nekřehký. Poruší-li se dva a více vzorků, je materiál označen za křehký. [50, 51]

7.4.2. ASTM F 1624

Zkušební metoda ASTM F 1624 - Standard test method for measurement of hydrogen embrittlement threshold in steel by the incremental step loading technique, měří velikost zatížení, ve kterém začne docházet k růstu podkritických trhlin v oceli, která je vystavena agresivnímu prostředí. Obecně platí, že čím vyšší má materiál tvrdost, tím větší je vliv okolního prostředí na jeho zkřehnutí. Na základě toho tato metoda nezahrnuje oceli s tvrdostí menší než 33 HRC. Jsou definovány tři profily stupňového zatížení v závislosti na tvrdosti. To umožňuje zkrátit zkušební dobu ocelí s tvrdostí nad 54 HRC a zároveň ponechává více času na projevení účinku vodíku u měkčích ocelí s hodnotou tvrdosti 33 až 45 HRC. Princip zkoušky spočívá v postupném zvyšování zatížení až do meze pevnosti. Napětí se během zkoušky zvýší ve dvaceti krocích neboli po 5 % nejvyššího zatížení. Pro první vzorek je nejvyšší zatížení mez pevnosti, pro další vzorky je to hodnota zatížení, při kterém došlo v předešlém vzorku k porušení navýšené o 10 %. Zkouška trvá až do doby, kdy 2 po sobě jdoucí vzorky mají rozdíl hodnot nejvyššího zatížení menší než 5 %. Pro potvrzení této hodnoty by měl být proveden třetí vzorek, který by měl spadat do tohoto kritéria. [52, 53]

7.4.3. ASTM F 1940

Zkušební metoda ASTM F 1940 - Standard test method for process control verification to prevent hydrogen embrittlement in plated or coated fasteners, používá vzorky čtvercového průřezu s vytvořeným vrubem. Používá se zde namáhání v ohybu místo v tahu. To způsobuje maximální místní mezní zatížení v tahu až do dvounásobku meze kluzu. Zatížení je trvalé s pomalou rychlostí deformace. Zkouška je zrychlená, trvá méně než 24 hodin. Využívá se pro měření mezní hodnoty praskání vodíkovým napětím, a tím ke kvantifikaci množství zbytkového vodíku ve vzorku. [54]

7.5 Termální desorpční spektroskopie

Teplotní desorpční spektroskopie se zkratkou TDS z anglického názvu temperature desorption spectroscopy je také označována jako teplotně programovatelná desorpce (temperature programmed desorption - TPD), je nejvíce využívaná metoda studia obsahu vodíku v materiálu a vodíkové křehkosti. Existuje však celá řada metod studia vodíku v materiálu. Při vodíkové křehkosti hraje důležitou roli také schopnost vodíku se pohybovat ve struktuře materiálu. Metoda TDS má schopnost kvalifikovat a kvantifikovat difuzní vodík. [43, 55-58]

Pro měření množství desorbovaného vodíku se využívá řízený a omezený ohřev. Vodík zachycený ve vodíkových pastech absorbuje tepelnou energii z dodávaného tepla a začne se uvolňovat. To nastává ve chvíli, když je dosaženo kritické úrovně absorbované energie, která je rovna desorpční aktivační energii. Desorpční teplota je tedy teplota, při které se uvolňují atomy vodíku. Pro měření množství desorbovaného vodíku se využívá kvadrupólová hmotnostní spektroskopie. Metoda TDS je velmi kvalitní, má vysokou citlivost a oproti ostatním metodám dokáže změřit velmi malé množství desorbovaného vodíku, a to až 0,1 mg/kg. [43, 47, 59, 60]

7.6 Kvantitativní elementární analýza

Kvantitativní elementární analýza v praxi téměř zcela nahradila kvalitativní elementární analýzu. Princip této zkoušky spočívá ve spálení zkoumaného vzorku a ve zvážení vzniklých těkavých produktů po spalování. Během spalování dochází k redukčnímu a oxidačnímu rozkladu. Vzorek se vloží do elementárního analyzátoru a roztaví se. Množství vzniklých uvolněných plynů je stanoveno pomocí detektorů a hmotnosti původního vzorku. Elementární podoba uvolněného vodíku je H_2 . [61, 62]

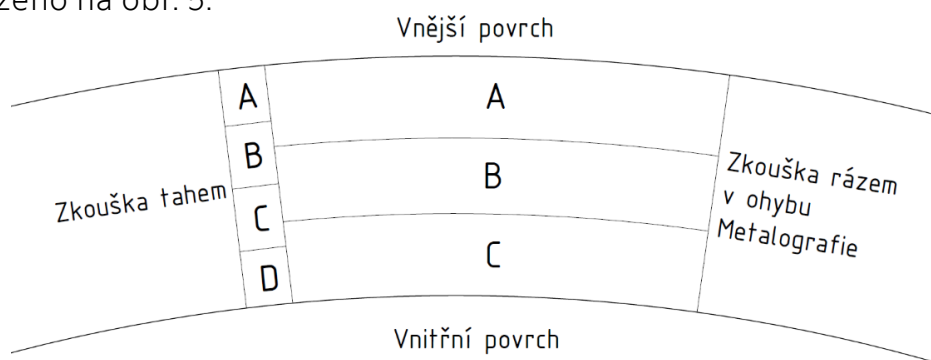
8. Metody odstranění vodíku z materiálu

Množství vodíku v materiálu lze minimalizovat jak technologickými, tak technickými opatřeními. Pokud však už je vodík v materiálu rozpuštěn, je obtížné ho ze struktury odstranit, jelikož při menší koncentraci se migrace vodíku zpomalí. Rekombinovaný vodík obsažený ve vodíkových pastech není možné žádným způsobem odstranit. Odstranit lze pouze vodík v atomární podobě. [7, 51]

Odstranění vodíku ze struktury materiálu se provádí tepelným zpracováním. Žíhání pro odstranění vodíku se provádí při teplotě 180 až 200 °C s výdrží 1 až 4 hodiny a je nutné aplikovat neprodleně po operaci, při níž došlo k nasycení struktury vodíkem, aby se využila výhoda stupně koncentrace směrem k povrchu. Je potřebné, aby teplota v peci vzrůstala lineárně, tudíž se využívá pozvolného žíhání v kapalném prostředí. [3, 7]

9. Experimentální část

Čpavkový reaktor R201 byl nepřetržitě provozován 47 let. Při odstávce byl reaktor nejprve kontrolován pomocí nedestruktivní zkoušky akustické emise. Byly nalezeny aktivní zdroje akustické emise, které mohly mít původ v porušení celistvosti materiálu, a tak bylo doporučeno označené oblasti prozkoumat ultrazvukovou metodou. Ultrazvuková metoda odhalila pravdivost akustické emise a na označených místech byly odhaleny vnitřní vady. Na základě těchto výsledků bylo doporučeno reaktor definitivně odstavit. Po odstavení byl reaktor připraven k destruktivnímu zkoušení. Na plášti reaktoru byly označeny dvě oblasti, které byly následně vyříznuty. Oblast č. 1 obsahovala nejvíce indikací. Oblast č. 2 neobsahovala žádnou indikaci z NDT. Rozložení vzorků v obou oblastech je schematicky zobrazeno na obr. 5.



Obr. 5 Schematické rozložení vzorků

Reaktor byl vyroben z oceli DIN 24CrMo10, ekvivalentem je dle ČSN 15 421. Jedná se o žárupevnou Cr-Mo ocel odolnou proti stlačenému vodíku, která se používá na konstrukce mostů a lodí, na tlakové nádoby a na výrobu zbraní. Chemické složení oceli je uvedené v tab. 1. Mechanické vlastnosti z osvědčení o kontrole dodaném při předání reaktoru jsou v tab. 2.

Tab. 1 Chemické složení oceli DIN 24CrMo10

prvek	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	S
hm. [%]	0,18 - 0,28	0,50 - 0,90	0,15 - 0,40	2,70 - 3,50	max. 0,80	0,25 - 0,60	max. 0,04	max. 0,04

Tab. 2 Mechanické vlastnosti oceli 24CrMo10

R_m [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	Z [%]	A [%]
642	506	55,6	21,7

9.1 Nedestruktivní zkoušky

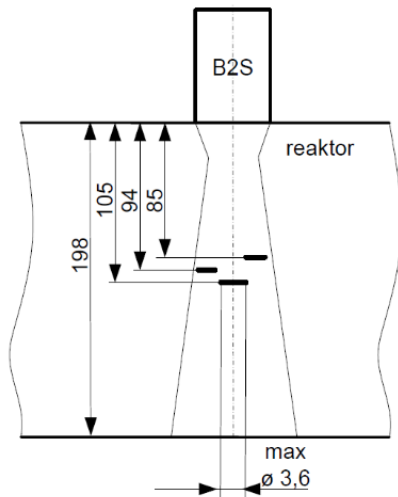
Nedestruktivní zkoušky byly provedeny před definitivním odstavením reaktoru. Nejprve byla provedena metoda akustické emise. Princip této metody spočívá ve snímání elastického vlnění, které vzniká dynamickými procesy, které se objevují v materiálu při zatěžování ať vnitřními či vnějšími silami. Při této metodě byly zjištěné indikace vad. Místa indikací byla označena a určena k dalšímu zkoumání pomocí jiné NDT metody.

Zvolenou NDT metodou pro detailnější prozkoumání označených míst na reaktoru byla metoda ultrazvuku. Ultrazvuková zkouška prokázala správnost indikací zkoušky akustické emise. Na označených místech byly pomocí ultrazvukové metody nalezeny indikace vad v materiálu. Nalezené indikace se nacházely převážně v prostřední části tloušťky pláště reaktoru a byly označeny jako vodíkové vločky.

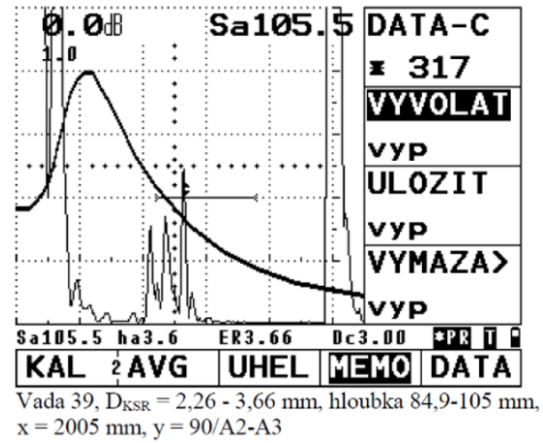
Zkoušky ultrazvukem se prováděly kolmým prozvučováním pomocí sond SEB2-0° a B2S pro zjišťování vad orientovaných rovnoběžně s povrchem a šikmým prozvučováním sondou WB45-2 pro zjištění vad orientovaných šikmo na povrch. Jelikož je lokalizace plošných šikmých vad závislá na směru prozvučování, byly zkoušky šikmým prozvučováním prováděny v 8 směrech po 45°. Zkouška ultrazvukem byla provedena v rozsahu 100 % z vnějšího povrchu. Předpis zkoušky ČSN EN 10228-3 se stupněm přípustnosti 4 (nejlepší jakost), kde platí:

- registrační úroveň $D_{KSR} = 2 \text{ mm}$
- maximální přípustná bodová vada $D_{KSR} = 3 \text{ mm}$
- maximální přípustná protáhlá vada $D_{KSR} = 2 \text{ mm}$
- maximální přípustný shluk bodových vad $D_{KSR} = 2 \text{ mm}$

Na obr. 6 je schematicky znázorněné zjišťování vady č. 39 pomocí ultrazvukové metody a její přesné rozložení a poloha v plášti reaktoru. Na obr. 7 je echogram indikace vady č. 39.



Obr. 6 Schematické znázornění vady č. 39 [63]



Obr. 7 Echogram indikace vady č. 39 [63]

Indikace vad zjištěné ultrazvukovou metodou byly označeny na povrchu pláště reaktoru. Četnost těchto indikací je na obr. 8, kde je porovnání počtu vad z roku 2013 na levé straně a počet vad z posledního zkoušení před odstavením na pravé straně.



Obr. 8 Zjištěné indikace vad pomocí NDT na plášti reaktoru R 201 [63]

9.2 Mechanické zkoušky

9.2.1 Zkouška tahem

Vzorky na zkoušku tahem byly vyrobeny (viz. obr. 9) o délce 300 mm a průřezu 40 x 20 mm. Na vzorcích byl zachován jak vnitřní povrch pláště (vzorky D1 a D2), tak i vnější povrch (vzorky A1 a A2). Zkouška byla prováděna pomocí hydraulicky poháněného přístroje Instron Satec 600LX-B1-C3-J3C dle normy ČSN EN ISO 6892. Měřicí schopnosti přístroje byly rozšířeny o měření prodloužení pomocí extenzometru Instron 2663-821. Nastavení parametrů zkoušky, postup měření a výsledky zkoušky byli ovládány a zaznamenávány programem Instron Bluehill.



Obr. 9 Vzorky pro zkoušku tahem

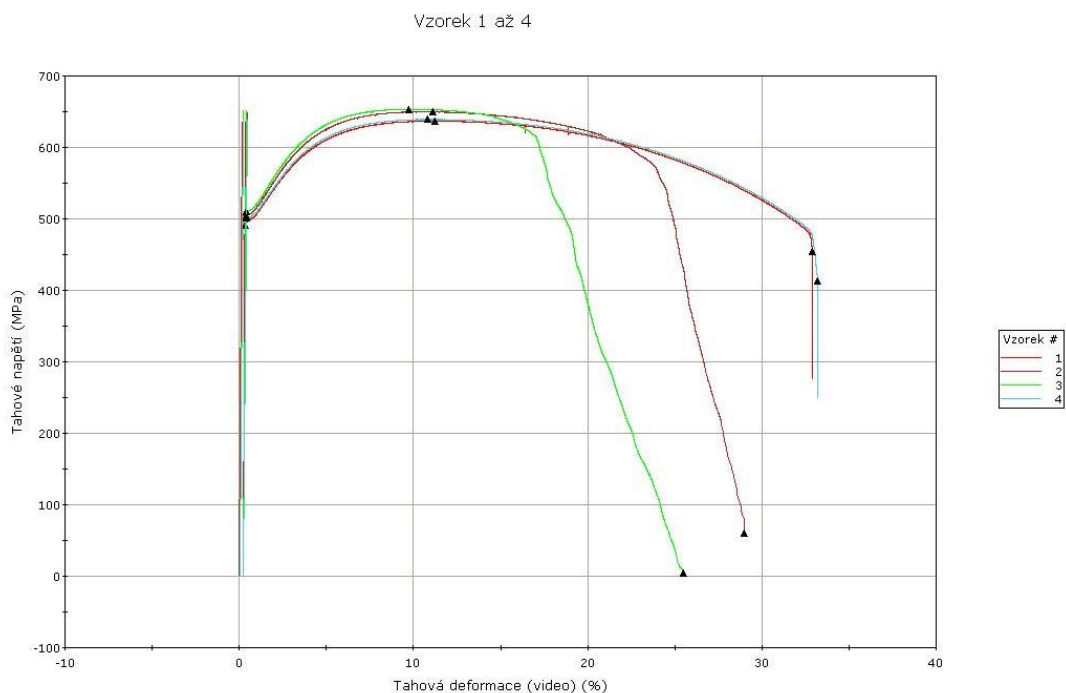
Pro zkoušku tahem byla zvolena metoda CERT viz kap. 7.1 Tahová zkouška. Bylo zvoleno konstantní napětí po celou dobu zkoušky. Rychlost napětí měla hodnotu 0,5 mm/min. Malá rychlost napětí měla zvýraznit vliv vodíkové křehkosti. Vodíková křehkost nemá nijak velký vliv na mez kluzu (R_e) a modul pružnosti (E). Mírný vliv má na mez pevnosti (R_m). Vodíková křehkost však výrazně ovlivňuje tažnost (A) a především kontrakci (Z). [64]

Výsledky zkoušek tahem jsou zapsány v tab. 3 pro oblast 1 a v tab. 4 pro oblast 2. Na obr. 10 jsou vykresleny grafy průběhů tahových zkoušek vzorků z oblasti 1. Na obr. 11 jsou grafy průběhů takových zkoušek vzorků z oblasti 2.

Tab. 3 Výsledky zkoušky tahem pro oblast 1

	Šířka [mm]	Výška [mm]	R_m [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	Z [%]	A [%]
A1	40,10	20,19	637	492	55	35,0
B1	40,21	19,98	650	504	33	28,5
C1	40,04	20,21	654	510	34	25,0
D1	40,18	20,08	639	501	56	37,0

Hodnoty smluvních mezí kluzu a mezí pevnosti vzorků z oblasti 1 mají zanedbatelné rozdíly. Tyto hodnoty odpovídají i hodnotám materiálu z osvědčení o kontrole dodaném při předání reaktoru (viz. tab. 2). Rozdíl je u hodnot kontrakce a tažnosti materiálu, kdy hodnoty vzorků z prostřední části tloušťky pláště reaktoru jsou znatelně nižší. Při průběhu zkoušení vzorků B1 a C1 vznikla trhlina na kraji průřezu zkušebního tělesa a došlo k jejímu postupnému šíření. Nedošlo tak k náhlému roztržení vzorku, jak je pro zkoušku tahem typické. Postupné šíření trhliny se projevilo i v tahovém diagramu na obr. 10 (vzorky B1 a C1 jsou označeny jako vzorek 2 a 3, resp. vínovou a zelenou barvou). Po překročení meze pevnosti začala vznikat trhlina u obou vzorků, která zapříčinila zmenšování zkoušeného průřezu vzorků, a tím i strmější pokles tahového napětí. Rozdílnou hodnotu kontrakcí lze hodnotit indexem stupně navodíkování F.

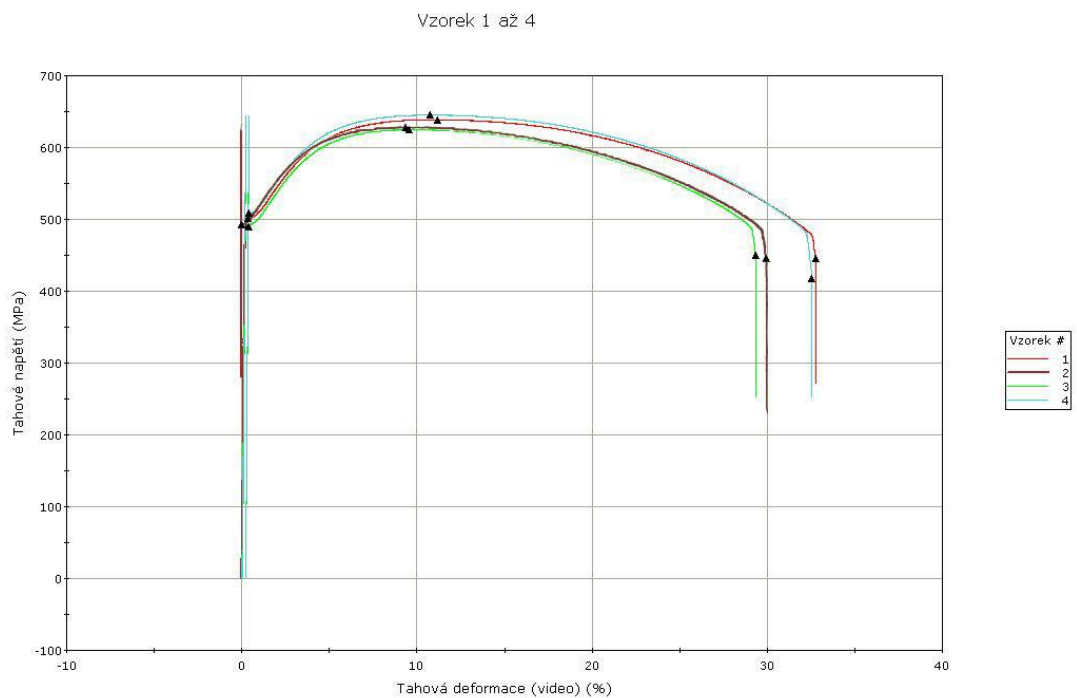


Obr. 10 Grafy zkoušky tahem pro oblast 1

Tab. 4 Výsledky zkoušky tahem pro oblast 2

	Šířka [mm]	Výška [mm]	R_m [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	Z [%]	A [%]
A2	40,20	20,13	639	502	57	35,0
B2	40,25	20,04	630	493	51	32,0
C2	40,01	20,11	625	490	51	32,5
D2	40,01	20,09	645	509	56	35,0

Hodnoty smluvních mezí kluzu a mezí pevnosti vzorků z oblasti 1 mají taktéž zanedbatelné rozdíly. Tyto hodnoty taktéž odpovídají i hodnotám materiálu z osvědčení o kontrole dodaném při předání reaktoru (viz. tab. 2). Hodnoty kontrakce a tažnosti materiálu jsou i v této oblasti snižené v prostřední části tloušťky pláště reaktoru. Tento rozdíl není však tak markantní jako u oblasti 1. Průběh zkoušek všech čtyř vzorků probíhal obdobným způsobem bez větších rozdílů. U vzorků B2 a C2 (vzorky B2 a C2 jsou označeny jako vzorek 2 a 3, resp. vínovou a zelenou barvou), došlo ke snížení tažnosti a mírnému snížení smluvní meze kluzu, toho si lze všimnout v diagramu na obr. 11.



Obr. 11 Grafy zkoušky tahem pro oblast 2

Vzorky po provedení tahové zkoušky jsou na obr. 12. z oblasti 1 a na obr. 13 z oblasti 2. Od shora dolů jsou vzorky A1, B1, C1 a D1 resp. A2, B2, C2 a D2. U vzorků B1 a C1 si lze povšimnout, že se trhlinka šířila z horní části vzorku z pohledu fotografie. Části vzorku se v tomto místě po přiložení nedotýkají. Dále si lze všimnout, že tyto vzorky jsou kratší, z důvodu snížené tažnosti.



Obr. 12 Vzorky z oblasti 1 po zkoušce tahem



Obr. 13 Vzorky z oblasti 2 po zkoušce tahem

Stupeň navodíkování lze spočítat ze vzorečku indexu vodíkové křehkosti F , kde $Z_{(0)}$ je hodnota původní kontrakce a $Z_{(H)}$ je hodnota kontrakce po působení vodíkového prostředí. Původní hodnota kontrakce materiálu byla uvedena v osvědčení o kontrole dodaném při předání reaktoru. Její hodnota je 55,6 %. [64]

$$F = \frac{Z_{(0)} - Z_{(H)}}{Z_{(0)}} \cdot 100$$

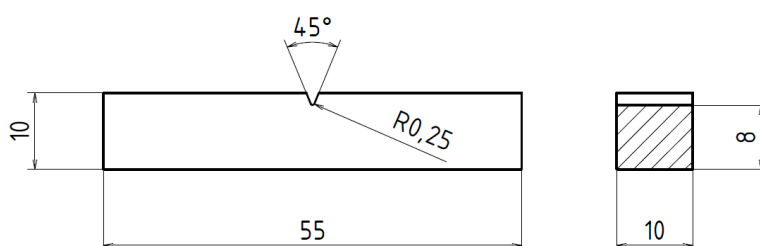
V tab. 5 jsou vypočtené hodnoty indexu vodíkové křehkosti F . V případě vzorků A1, D1, A2 a D2 došlo pouze k nepatrné změně kontrakce oproti původní hodnotě. U vzorků D1 a D2 byla naměřena kontrakce nepatrně vyšší, než hodnota původní kontrakce, a proto je index vodíkové křehkosti F v záporné hodnotě. U vzorku A2 se kontrakce zvýšila o více jak jedno procento. U vzorků B2 a C2 došlo ke snížení kontrakce do pěti procent od původní hodnoty. U vzorků B1 a C1 došlo k výraznému snížení kontrakce, a to skoro až na polovinu původní hodnoty. Hodnoty indexu vodíkové křehkosti dosahovali až 39,7 % u vzorku C1 a 41 % u vzorku B1. Vzorky s nejvyšším indexem vodíkové křehkosti (B1 a C1) jsou z oblasti 1, která obsahovala nejvíce indikací při NDT testování. U obou oblastí však došlo k poklesu kontrakce v prostřední části tloušťky pláště reaktoru (vzorky B a C)

Tab. 5 Výsledky výpočtu indexu vodíkové křehkosti F

	Z [%]	F [%]
A1	55	1,0
B1	33	41,0
C1	35	39,7
D1	56	-0,1
A2	57	-2,0
B2	51	7,9
C2	51	8,9
D2	56	-0,3

9.2.2 Zkouška rázem v ohybu

Zkouška rázem v ohybu byla provedena dle ČSN EN ISO 148-1. Vzorky byly vyrobeny dle normy, jejich vzhled a rozměry jsou na obr. 14. Vrub byl zvolen ve tvaru V. Zkouška se prováděla metodou Charpyho kladiva na přístroji Zwick Roell RKP 450.



Obr. 14 Výkres vzorku s V-vrubem na zkoušku rázem v ohybu

Vzorky byly odebrány z oblasti 1 i oblasti 2. Vzorky s označením A jsou z vnější části, vzorky s označením B jsou z prostřední části tloušťky a vzorky s označením C jsou z vnitřní části pláště reaktoru. Pro každou tuto část bylo připraveno 15 vzorků. Pro dosažení požadovaných teplot v rozmezí -55 až $+55$ °C byly vzorky ponořovány v termo nádobě buď do teplé vody, pro dosažení vyšších kladných teplot nebo pro dosažení záporných a nižších kladných teplot do roztoku tekutého dusíku a technického lihu, kde čím nižší teplota byla zapotřebí, tím více bylo tekutého dusíku. Jelikož se jednalo o kapalně prostředí, byly vzorky temperovány po dobu nejméně 5 minut. Po vytažení vzorku z kapalného prostředí, bylo nutné zkoušku provést dle normy do 5 sekund, pokud rozdíl zkušební teploty a teploty okolí byl vyšší než 25 °C, nebo 10 sekund, pokud byl rozdíl teplot nižší, aby nedošlo k ovlivnění potřebné teploty. Nejistota měřicího přístroje byla před měřením stanovena na 1,1 J.

Lomové plochy vzorků po provedení zkoušky jsou na obr. 15 pro oblast 1 a na obr. 16 pro oblast 2. V horní části jsou vzorky A, uprostřed vzorky B a ve spodní části vzorky C. Vlevo jsou vzorky zkoušené při nejnižší teplotě (-55 °C), směrem doprava vzrůstá zkušební teplota a vpravo jsou vzorky zkoušené při nejvyšší teplotě ($+55$ °C).



-55 °C → +55 °C

Obr. 15 Lomové plochy vzorků z oblasti 1 po zkoušce rázem v ohybu



-55 °C → +55 °C

Obr. 16 Lomové plochy vzorků z oblasti 2 po zkoušce rázem v ohybu

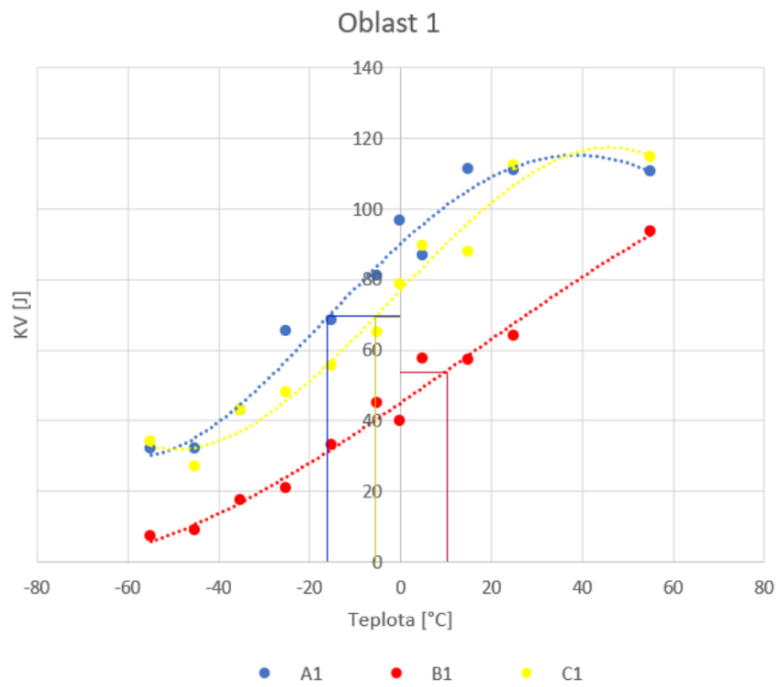
Výsledky zkoušky a zvolené teploty jsou pro oblast 1 v tab. 6 a pro oblast 2 v tab. 7. Pro teploty -15, -5, 0 a +5 °C byly provedeny 2 měření, jejichž hodnota byla zprůměrována. Při zbylých teplotách se provádělo pouze jedno měření. Tranzitní křivky jsou na obr. 17 a obr. 18. Tranzitní teplota byla určována metodou střední hodnoty KV. U obou oblastí je tranzitní teplota nejvyšší ve střední části tloušťky reaktoru (B). Nejnižší tranzitní teploty jsou u obou oblastí ve vnější části tloušťky reaktoru (A) a zároveň s vnitřní částí (C) vychází méně než 0 °C. Hodnoty tranzitních teplot jsou v tab. 8.

Tab. 6 Výsledky zkoušky rázem v ohybu pro oblast 1

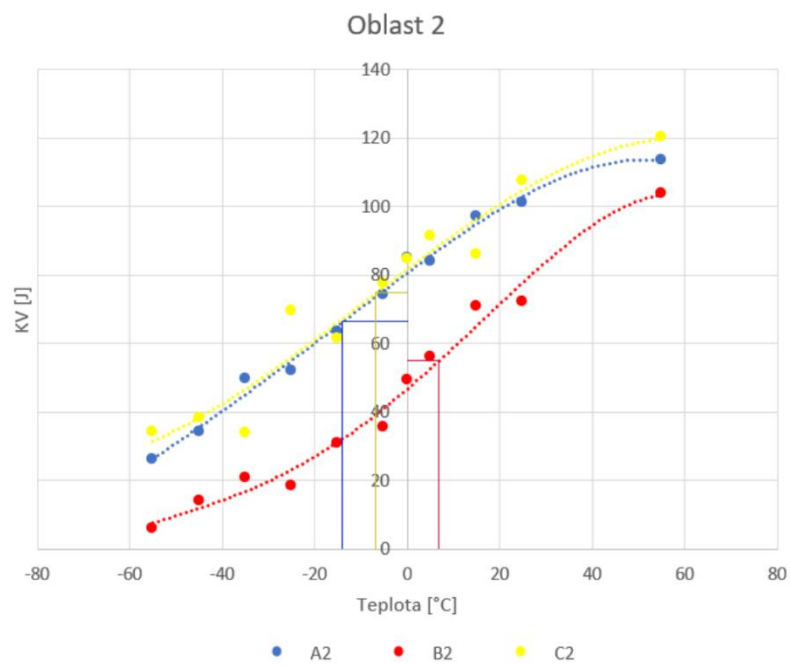
Teplota [°C]	KV [J]		
	A1	B1	C1
55	110,6	93,6	114,6
25	110,8	64,0	112,4
15	111,3	57,1	87,8
5	86,7	57,5	89,5
0	96,5	39,9	78,6
-5	80,8	44,8	64,9
-15	68,3	32,9	55,4
-25	65,3	20,8	48,0
-35	42,8	17,5	42,8
-45	31,9	8,9	26,8
-55	32,0	7,3	34,2

Tab. 7 Výsledky zkoušky rázem v ohybu pro oblast 2

Teplota [°C]	KV [J]		
	A2	B2	C2
55	113,5	103,9	120,2
25	101,0	72,1	107,6
15	97,0	70,9	86,1
5	84,1	56,2	91,4
0	85,1	49,3	84,6
-5	74,1	35,5	77,6
-15	63,4	31,0	61,6
-25	52,1	18,5	69,5
-35	49,8	20,7	34,0
-45	34,3	14,0	38,2
-55	26,3	6,1	34,3



Obr. 17 Tranzitní křivky oblasti 1



Obr. 18 Tranzitní křivky oblasti 2

Tab. 8 Hodnoty tranzitních teplot

	Oblast 1			Oblast 2		
Vzorek	A1	B1	C1	A2	B2	C2
KV _{stř.} [J]	70	52,5	70	66	55	75
Teplota [°C]	-16	+10	-5	-15	+7	-7,5

9.3 Mikroskopie

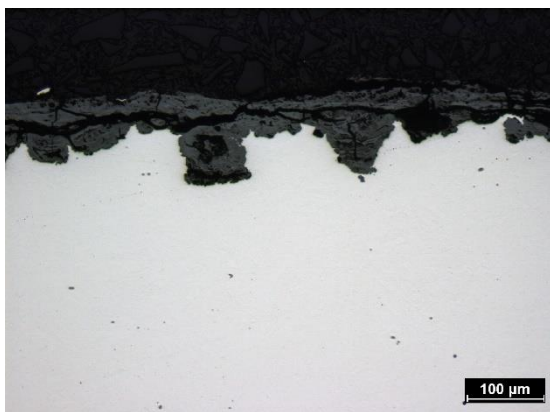
Pro snímání mikročistoty a naleptané mikrostruktury byl použit inverzní světelný optický metalografický mikroskop Zeiss Neophot 32. Pro detailnější snímání mikrostruktury a snímání lomových ploch vzorků z tahové zkoušky a zkoušky rázem v ohybu byl použit skenovací elektronový mikroskop JOEL JSM-7600F.

9.3.1 Mikročistota a mikrostruktura

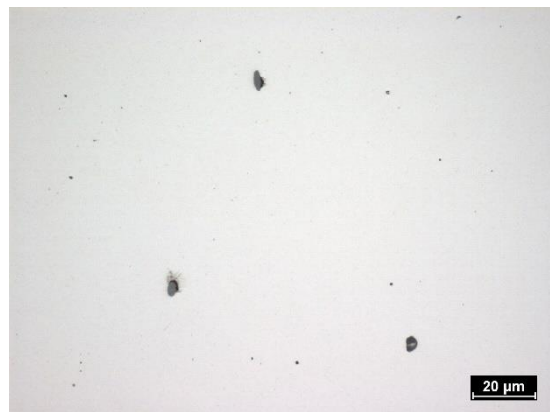
Vzorky byly odebrány z vnější (A), střední (B) a vnitřní (C) části pláště reaktoru z obou oblastí. Následně byly vzorky zalisovány do práškové hmoty na bázi termoplastu, vybroušeny a vyleštěny. Pro broušení a leštění byla použita metalografická bruska a leštička Leco GPX 300. Bylo použito leštící plátno a emulze SiO_2 . Po zkoumání mikročistoty byla mikrostruktura naleptána Nitalem. Nital je 2 až 3 % roztok kyseliny dusičné v alkoholu.

Ve struktuře materiálu se často objevují malé, sulfidické a oxidické vměstky ve tvaru podélném i globulárním. Tyto vměstky se objevovaly napříč celou tloušťkou pláště reaktoru, nejvíce se jich však vyskytovalo v střední části. Pozorované vměstky často vytvářely shluky. V blízkém okolí vměstků se vodík koncentruje nejvíce. Zvýšenou koncentrací vodíku dochází k lokálnímu zvýšení napětí. To způsobuje vznik dutin a křehkých mikrotrhlin v blízkém okolí vměstků. Vzniklé dutiny okolo vměstků se vyskytovaly, ať už v menším či větším množství, nebo o větších či menších rozměrech na všech vzorcích.

Vzorek A1 byl odebrán z vnějšího povrchu pláště. Vnější povrch pláště byl nerovnoměrně korozně napadený a pokrytý korozními zplodinami. Povrch pláště reaktoru z oblasti 1 je na obr. 19. Ve struktuře vzorku A1 se objevovaly vměstky, okolo kterých byly vytvářené dutiny. Vměstky, okolo kterých jsou vytvořené dutiny jsou na obr. 20.



Obr. 19 Vnitřní povrch oblasti 1 (vzorek A1)



Obr. 20 Vměstky ve struktuře (vzorek A1)

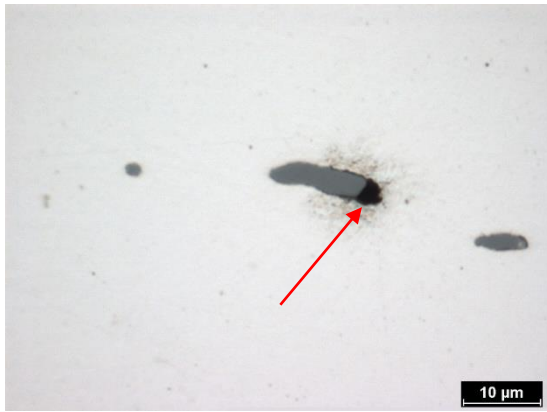
Vzorek B1, který byl odebrán ze střední části tloušťky reaktoru, obsahoval větší množství vměstků viz obr. 21. Obsažené vměstky vytvářely shluky po hranicích zrn. Vytvořené shluky po hranicích zrn jsou na obr. 22. Častěji se zde objevovaly dutiny vzniklé v okolí vměstků. Dutina vzniklá okolo vměstku je na obr. 23. Nacházely se zde i rozměrnější dutiny. Rozměrnější dutiny jsou na obr. 24 a na obr. 25 je dutina změřená. Délka této dutiny je 188,2 μm . Na obr. 26 je dutina ve větším zvětšení, kdy v levé části je šedý vměstek, od kterého se dutina šíří.



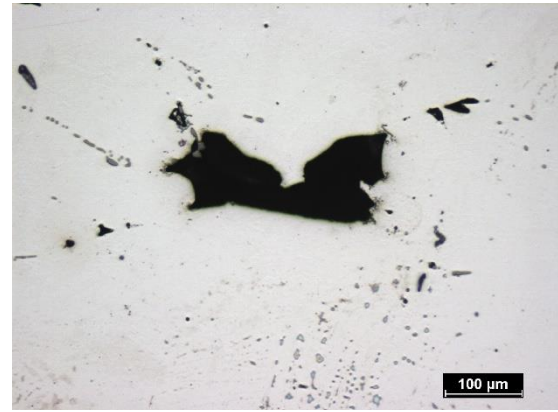
Obr. 21 Vměstky ve struktuře (vzorek B1)



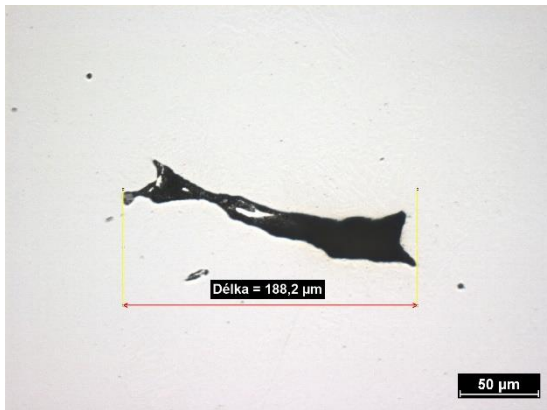
Obr. 22 Shluky po hranicích zrn (vzorek B1)



Obr. 23 Dutina v okolí vměstku (vzorek B1)



Obr. 24 Rozměrná dutina (vzorek B1)

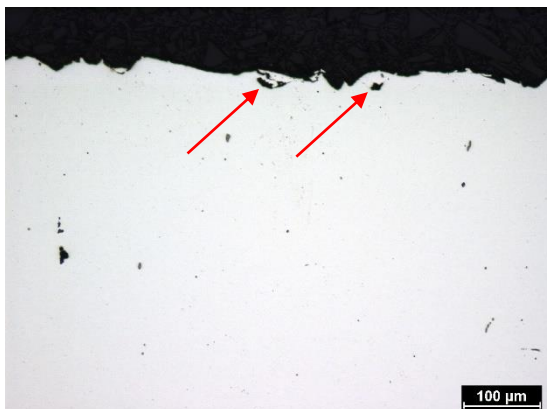


Obr. 25 Dutina o velikosti 188,2 μm (vzorek B1)



Obr. 26 Vměstek v dutině z obr. 25 (vzorek B1)

Vzorek C1 byl odebrán z vnitřního povrchu pláště reaktoru v oblasti 1. U povrchu vnitřní části byly vytvořené dutiny. Vnitřní povrch s dutinami je na obr. 27. Ve struktuře byl menší výskyt vměstků, než tomu bylo u vzorku B1. Byl zde ale větší poměr lamelárních vměstků. Podlouhlý lamelární vměstek je na obr. 28.

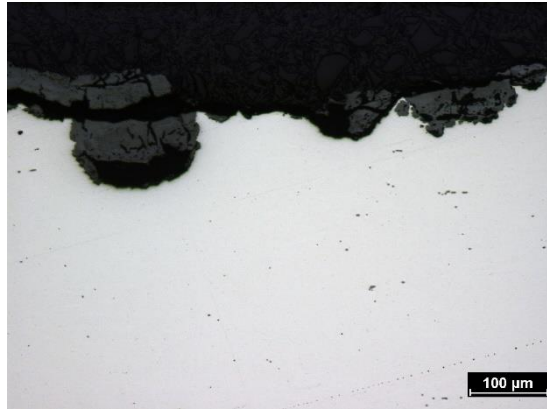


Obr. 27 Vnitřní povrch pláště s dutinami v oblasti 1 (vzorek C1)



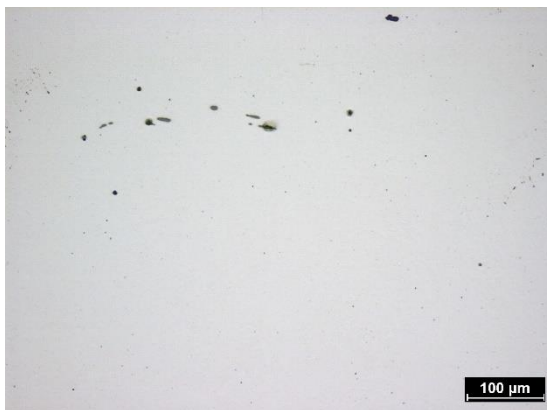
Obr. 28 Lamelární vměstek (vzorek C1)

Vzorek A2 byl odebrán z vnějšího povrchu pláště v oblasti 2. Vnější povrch pláště byl zde nerovnoměrně korozně napadený a pokrytý korozními zplodinami. Povrch pláště rektoru z oblasti 2 je na obr. 29. Ve struktuře vzorku A2 se objevovaly vměstky v menším množství.



Obr.29 Vnější povrch pláště v oblasti 2 (vzorek A2)

Vzorek B2 obsahoval v porovnání se vzorkem B1 menší množství vměstků, ale v porovnání se vzorky A2 a C2 bylo množství vměstků větší. Převážně se zde objevovaly lamelární vměstky viz. obr. 30. Jako u vzorku B1 se zde vytvářely shluky vměstků podél hranic zrn. Shluky vměstků podél hranic zrn jsou na obr. 31.

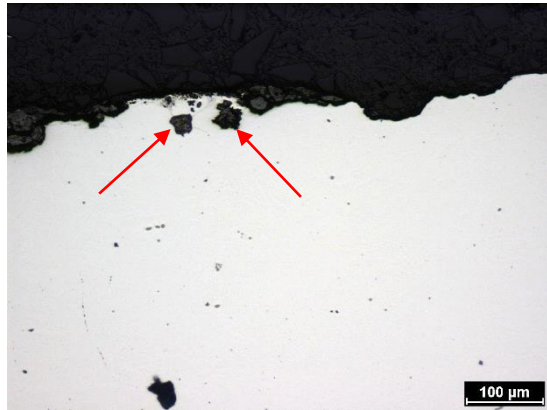


Obr. 30 Lamelární vměstky (vzorek B2)



Obr. 31 Shluky vměstku podél hranic zrn (vzorek B2)

Vzorek C2 byl odebrán z vnitřního povrchu oblasti 2. U povrchu vnitřní části pláště reaktoru byly vytvořené dutiny. Vnitřní povrch vzorku C2 je na obr. 32.



Obr. 32 Vnitřní povrch s dutinami v oblasti 2 (vzorek C2)

V případě naleptané struktury lze také pozorovat vzniklé dutiny v okolí vměstků. Jelikož se v dutinách zadržuje leptadlo, které následně vyvzlínává a naleptává strukturu ještě více, projeví se okolí dutin jako tmavší a lze tak dutiny snadněji nalézt. Na obr. 33 je možné sledovat více dutin v okolí lamelárního vměstku na vzorku B1.



Obr. 33 Naleptaná struktura s dutinami okolo vměstků (vzorek B1)

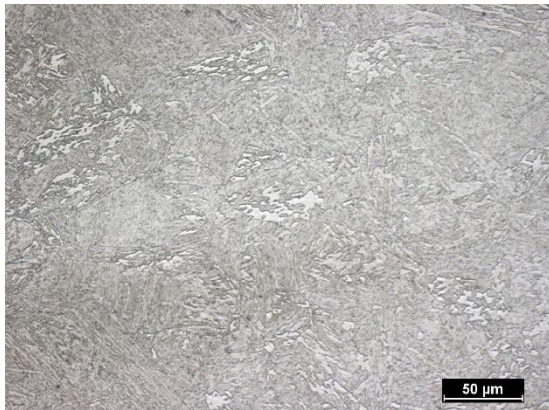
Struktura materiálu byla v celé tloušťce pláště reaktoru totožná. Struktura je tvořena popuštěným bainitem s obsahem sulfidických a oxidických vměstků. Snímky naleptané struktury ze světelného mikroskopu jsou na obr. 34 až obr. 39. Na obr. 40 je snímek mikrostruktury z elektronového mikroskopu.



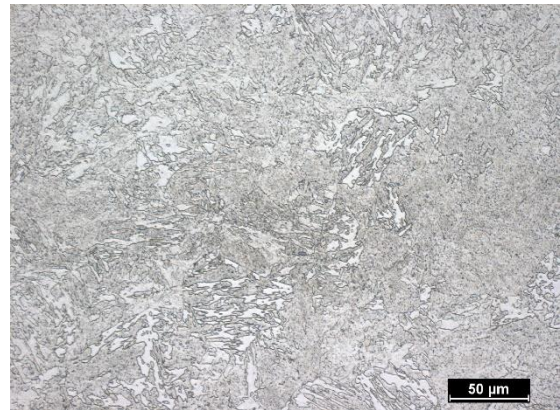
Obr. 34 Mikrostruktura (vzorek A1)



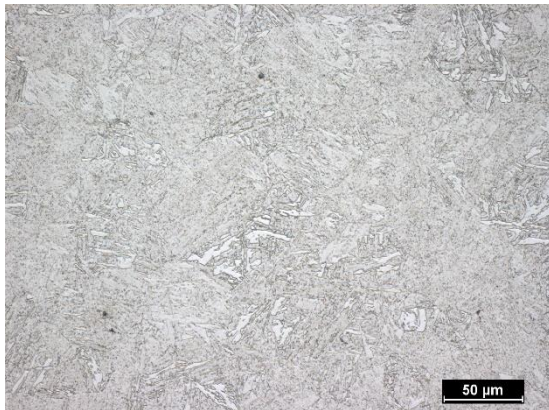
Obr. 35 Mikrostruktura (vzorek A2)



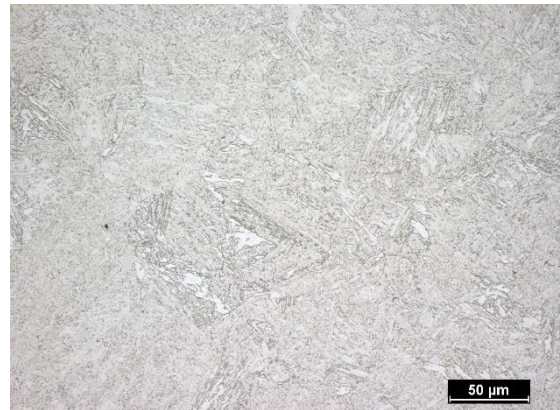
Obr. 36 Mikrostruktura (vzorek B1)



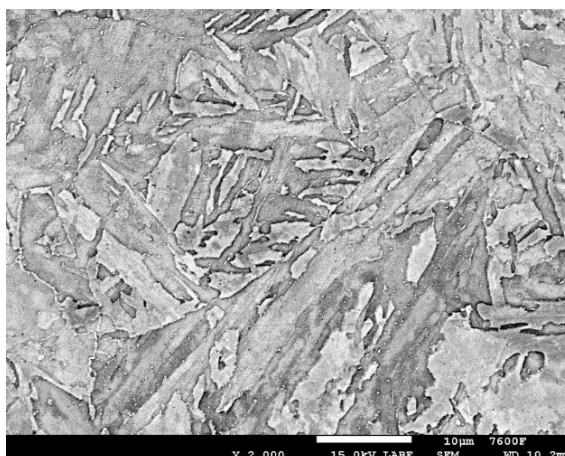
Obr. 37 Mikrostruktura (vzorek B2)



Obr. 38 Mikrostruktura (vzorek C1)



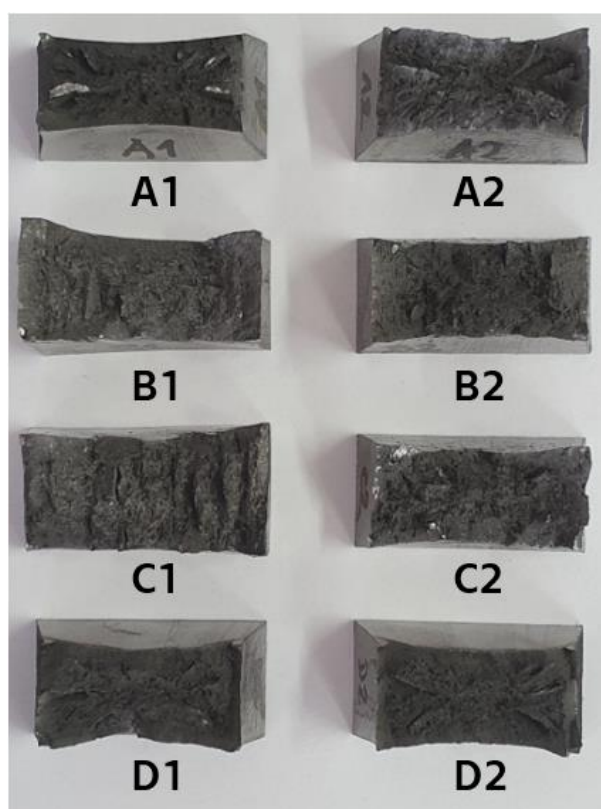
Obr. 39 Mikrostruktura (vzorek C2)



Obr. 40 Naleptaná mikrostruktura v SEM

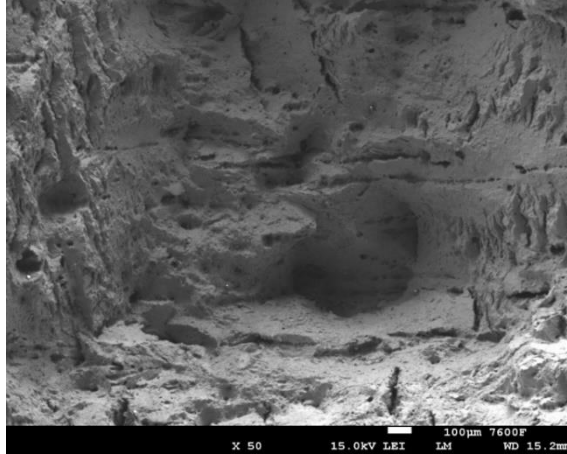
9.3.2 Lomové plochy ze zkoušky tahem

Lomové plochy vzorků ze zkoušky tahem byly pozorovány ve skenovacím elektronovém mikroskopu. Lomové plochy byly odřezány pomocí metalografické pily Leco MSX 255 M1. Připravené vzorky z tahové zkoušky jsou na obr. 41.



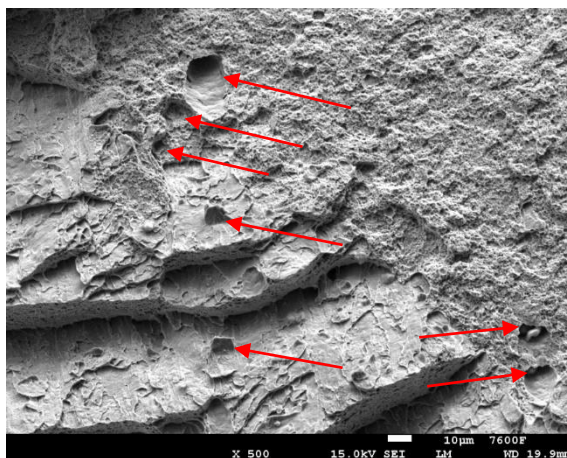
Obr. 41 Vzorky z tahové zkoušky připravené na SEM

Vzorek A1 měl typický lom pro tahovou zkoušku, kdy uprostřed byl štěpný a po krajích byl tvárný smykový lom. Objevovala se zde i jistá řádkovitost vměstků, která je zachycena na obr. 42.

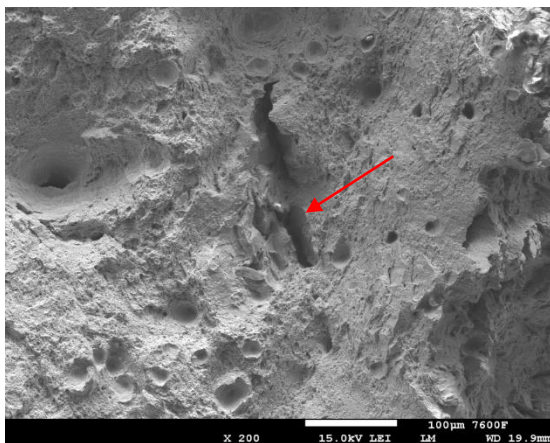


Obr. 42 Řádkovitost vměstků na lomové ploše (vzorek A1)

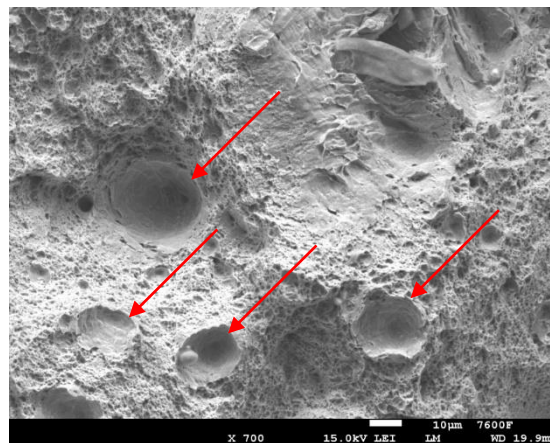
Vzorek B1 měl převážně tvárný smykový lom, což bylo způsobeno postupným šířením trhliny. Štěpný lom se objevoval v menším množství. Na obr. 43 je v levé části štěpný interkrystalický lom a v pravé tvárný lom. V prostřední části lze pozorovat dutiny, u kterých je pravděpodobné, že byly způsobeny vodíkem. Dutiny bylo možné pozorovat napříč celou lomovou plochou, na obr. 44 je větší množství dutin v okolí trhliny. Detailnější snímek dutiny je na obr. 45.



Obr. 43 Lomová plocha s dutinami (vzorek B1)

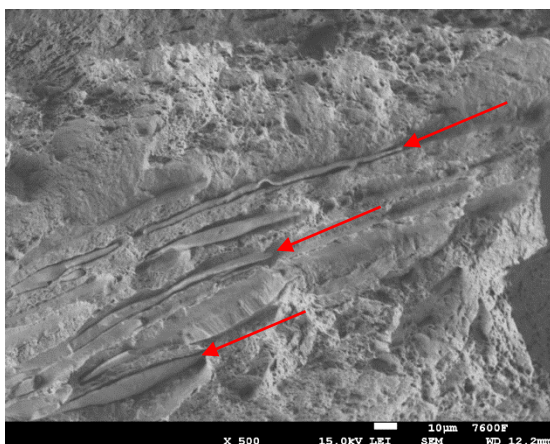


Obr. 44 Dutiny v okolí trhliny (vzorek B1)

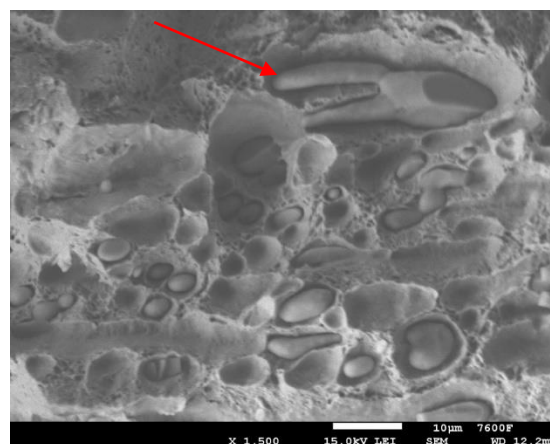


Obr. 45 Dutiny (vzorek B1)

Vzorek C1 prokazoval výraznou řádkovitost vměstků, která je u tohoto typu materiálu častá. Byl zde pozorován výskyt manganových a oxidických vměstků. Na obr. 46 jsou rozválcované manganové vměstky a na obr. 47 je v pravé horní části manganový vměstek a pod ním globulární oxidické vměstky.

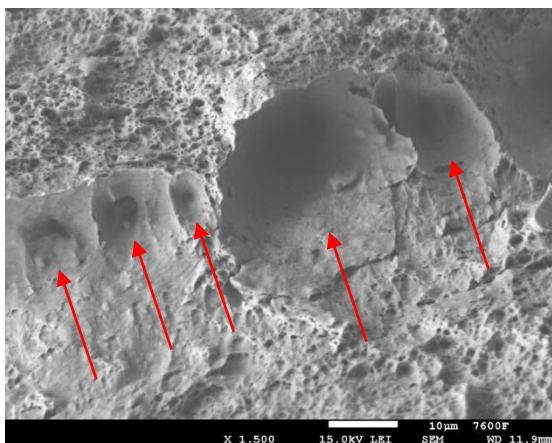


Obr. 46 Rozválcované manganové sulfidické vměstky (vzorek C1)

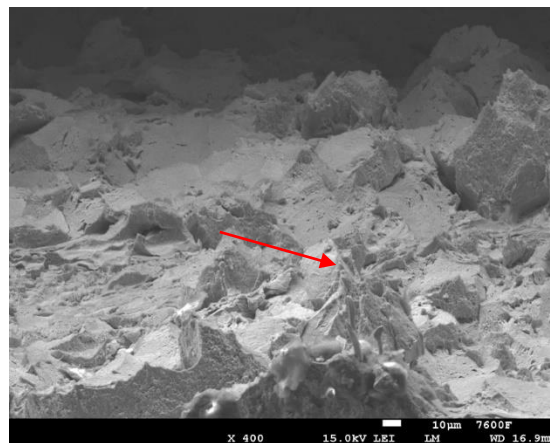


Obr. 47 Manganový sulfidický vměstek a globulární oxidické vměstky (vzorek C1)

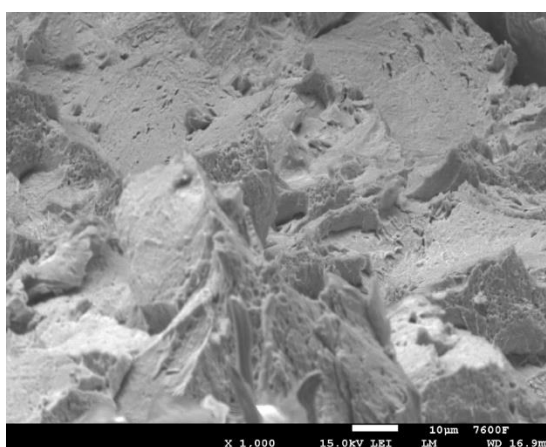
Na obr. 48 je tvárný lom, v němž se vyskytují rozměrnější dutiny, které by mohly být vytvořené působením vodíku. Na obr. 49 je smíšený lom, skládající se z tvárného a štěpného interkrystalického lomu s vměstky vystupujícími z povrchu. Tyto vměstky jsou detailněji zachyceny na obr. 50.



Obr. 48 Dutiny ve tvárném lomu (vzorek C1)

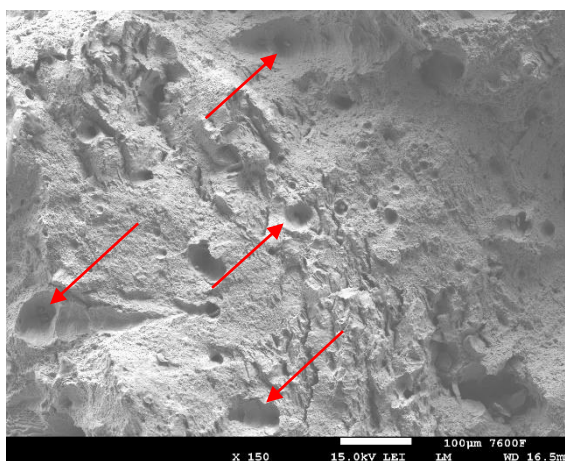


Obr. 49 Smíšený lom s městky vystupujícími v povrchu (vzorek C1)



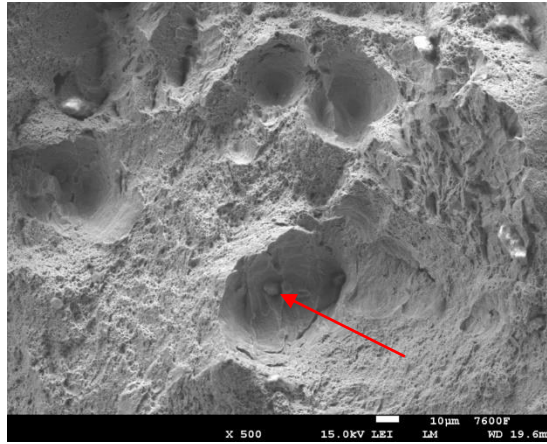
Obr. 50 Vměstky vystupující z povrchu (vzorek C1)

Vzorek D1 měl lomovou plochu více štěpnou s občasným výskytem tvárného lomu a se zvýšeným výskytem dutin. Lomová plocha s dutinami je na obr. 51.



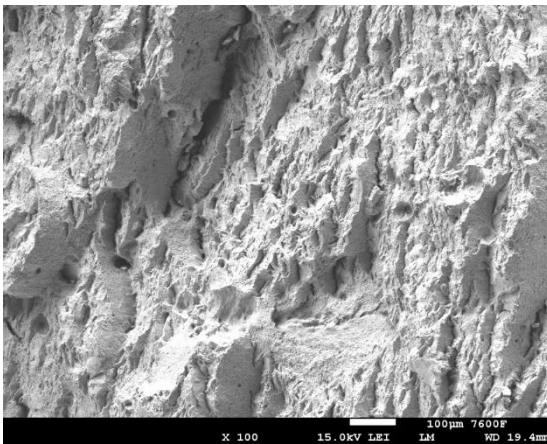
Obr. 51 Lomová plocha s dutinami (vzorek D1)

Vzorek A2 měl převážně štěpný lom. Byly zde pozorovatelné dutiny. V některých dutinách byly nalezeny zbylé vměstky, jako ve spodní části obr. 52.

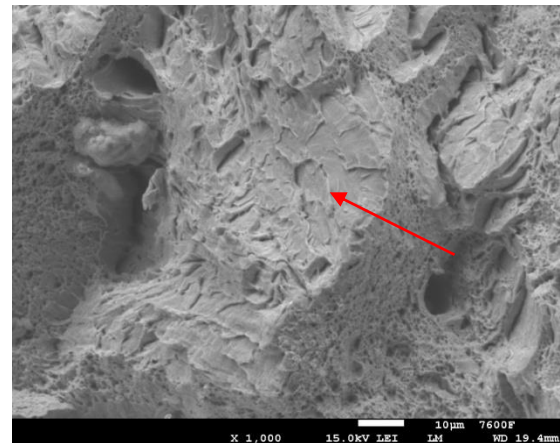


Obr. 52 Dutina s vměstkem

Vzorek B2 byl převážně štěpný. Typický vzhled lomové plochy vzorku B2 je na obr. 53. Na obr. 54 uprostřed je zachyceno „rybí oko“ již bez vypadlého vměstku. Od místa původního výskytu vměstku se rozebíhá křehký lom, což je pro „rybí oka“ typické.

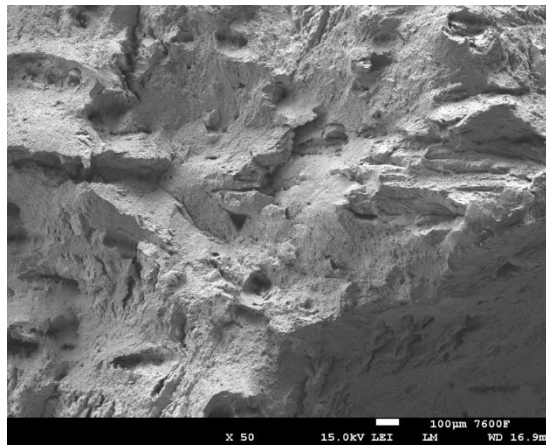


Obr. 53 Štěpná lomová plocha (vzorek B2)



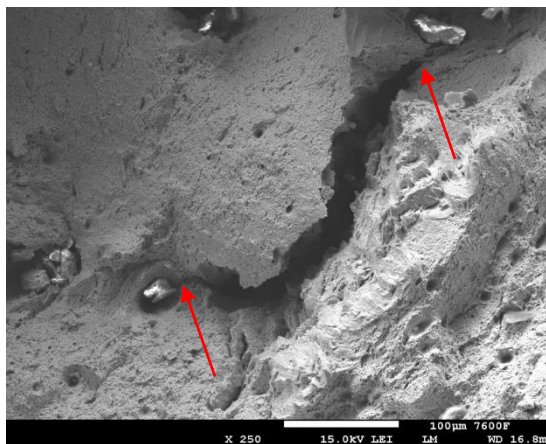
Obr. 54 "Rybí oko" (vzorek B2)

Lomová plocha vzorku C2, viz. obr. 55, byla z dosavadních lomových ploch oblasti 2 nejvíce štěpná a prokazovala značnou řádkovitost vměstků.



Obr. 55 Lomová plocha (vzorek C2)

Na vzorku D2 byla pozorovatelná trhlina, viz obr. 56, mezi dvěma vměstky. V okolí každého vměstku je vytvořená dutina. U pravého horního vměstku jde trhlina od vměstku, který je uprostřed dutiny, až na kraj dutiny a pokračuje dále. U levého vměstku se trhlina šíří až od kraje dutiny.

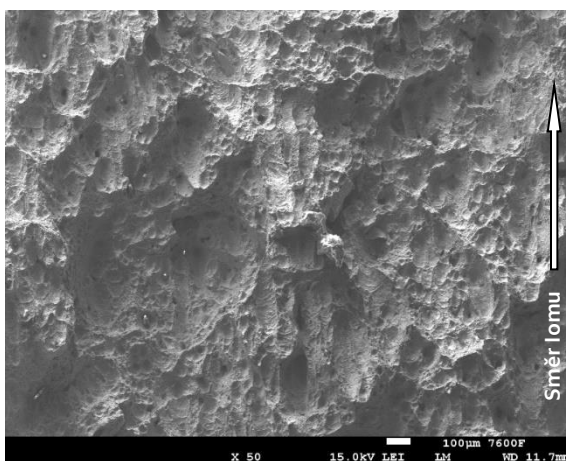


Obr. 56 Trhlina mezi vměstky (vzorek D2)

9.3.3 Lomové plochy ze zkoušky rázem v ohybu

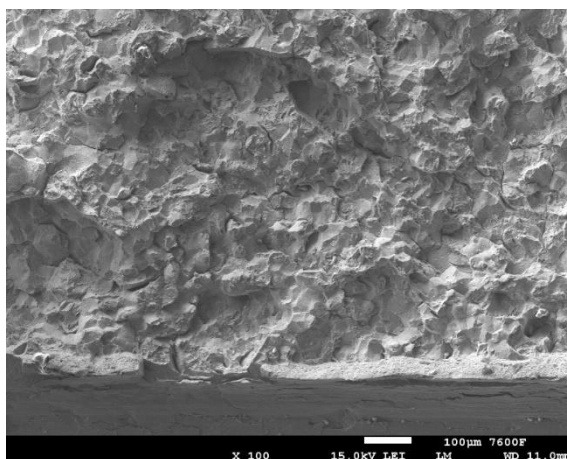
Lomové plochy vzorků ze zkoušky rázem v ohybu byly pozorovány skenovacím elektronovým mikroskopem. Lomové plochy byly odřezány pomocí metalografické pily Leco MSX 255 M1. Pro analýzu lomů vzorků ze zkoušky rázem v ohybu byly vybrány vzorky s nejvyšší a nejnižší hodnotou rázové houževnatosti.

Vzorek C2₍₊₅₅₎ při teplotě 55 °C měl nejvyšší hodnotu nárazové práce, a to 120,2 J. Lomová plocha byla převážně tvárná, na obr. 57 lze vidět směr lomu od zdola nahoru neboli směrem od vrubu.



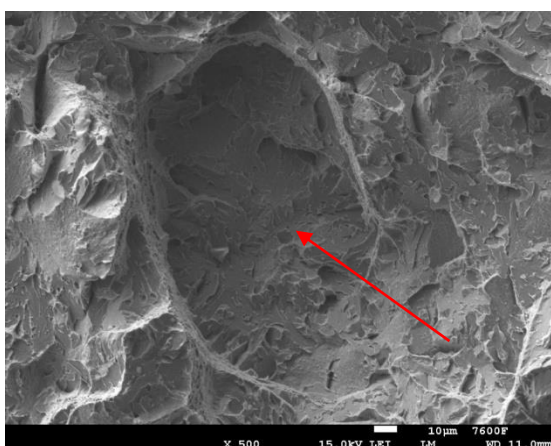
Obr. 57 Tvárný lom s postupem od vrubu (vzorek C2₍₊₅₅₎)

Vzorek s nejmenší hodnotou nárazové práce byl vzorek B2₍₋₅₅₎, zkoušený při teplotě -55 °C, s hodnotou 6,1 J. Lomová plocha měla značný podíl interkrystalického štěpného lomu (obr. 58). Hodnoty nárazové práce u oblasti B v porovnání s ostatními oblastmi (A a C) při stejné teplotě byly výrazně nižší. Viditelný byl i bainit, který tvoří mikrostrukturu materiálu, jelikož jehlice více člení povrch lomové plochy. Na konci lomové plochy byl vzorek dosmýknutý.

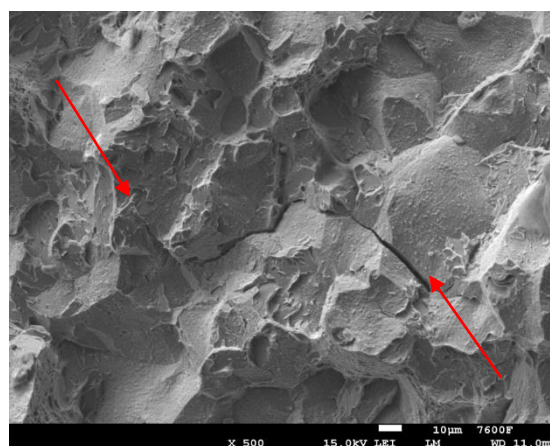


Obr. 58 Interkrystalická štěpná lomová plocha (vzorek B2₍₋₅₅₎)

Na vzorku B2₍₋₅₅₎ byly pozorovatelné poškození vlivem vodíku. Byly zde dutiny tvořené okolo vměstků, „rybí oka“ a delaminace zrn. Výskyt „rybího oka“ na vzorku B2₍₋₅₅₎ je zachycen na obr. 59. Delaminace zrna je na obr. 60.



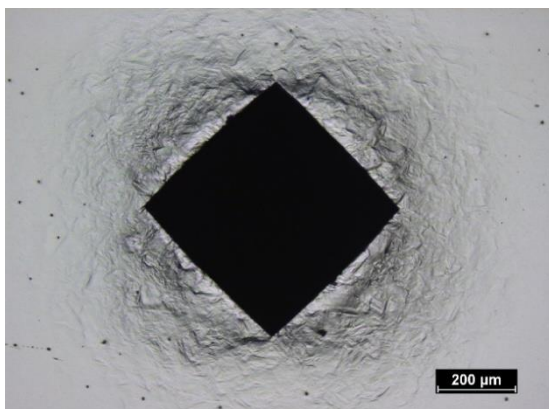
Obr. 59 "Rybí oko" (vzorek B2₍₋₅₅₎)



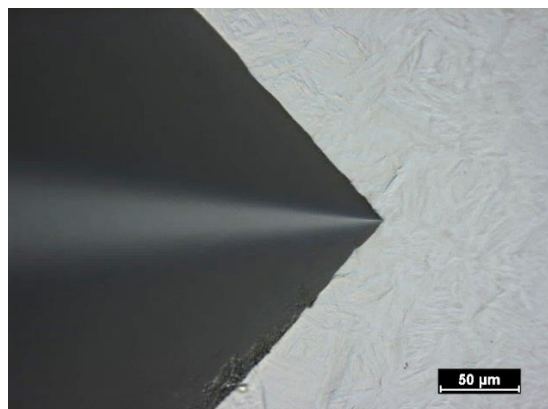
Obr. 60 Delaminace hranic zrn (vzorek B2₍₋₅₅₎)

9.4 Měření tvrdosti

Zkouška vodíkové křehkosti měřením tvrdosti byla provedena dle zkušební metody [49], která uvádí, že pokud je materiál zkřehnutý vlivem vodíku, měly by od rohů vtisku vznikat trhliny způsobené vneseným pnutím od vnikání indentoru do materiálu. Toto však v našem případě nenastalo. Na obr. 61 je vtisk zkoušky dle Vickerse (HV50). Na obr. 62 je detail na jeden z rohů vtisku. Tvar vtisku odpovídá zpevněnému materiálu.

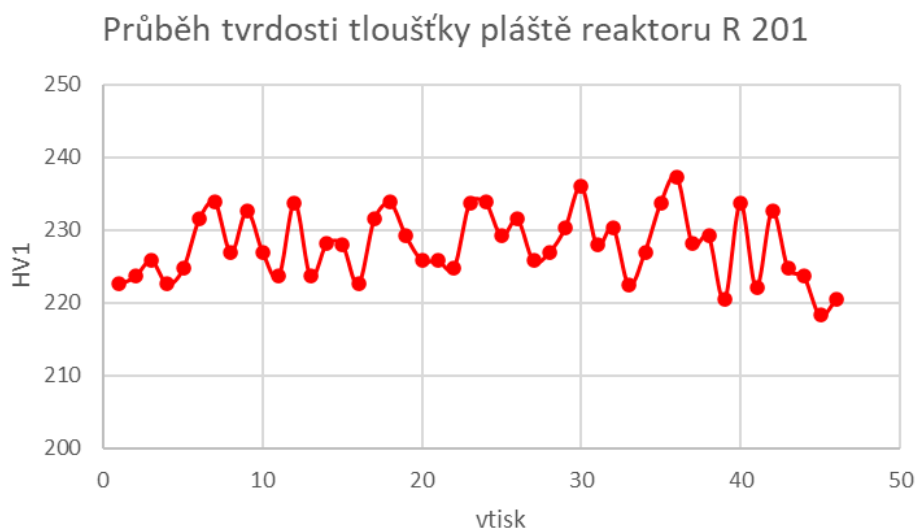


Obr. 61 Vtisk zkoušky tvrdosti dle Vickerse (HV50)



Obr. 62 Detailní snímek rohu vtisku dle Vickerse

Měření tvrdosti bylo provedeno v celé tloušťce pláště. Neprokázalo žádné snížení ani zvýšení tvrdosti materiálu vlivem působení vodíku. Průběh tvrdosti je zobrazen na grafu na obr. 63, od vnitřní k vnější části pláště reaktoru.



Obr. 63 Graf průběhu tvrdosti

10. Diskuse

Rozhodnutí o odstavení reaktoru bylo na základě zvyšujícího se počtu nalezených indikací vad metodami nedestruktivního zkoušení. Případný další nárůst výskytu vad nebo jejich vzájemné propojování by mohlo mít kritický účinek na materiál pláště reaktoru, což by mohlo mít nepříjemné následky pro celý závod. Pomocí NDT se však nedají zjistit mechanické vlastnosti materiálu, které byly pro rozhodování o životnosti pláště důležité. Po odstavení reaktoru se tedy rozhodlo o prozkoumání jeho mechanických vlastností a stavu mikrostruktury pomocí destruktivních zkoušek.

Zkouška tahem prokázala, že v prostřední části tloušťky pláště reaktoru došlo u oblasti 1 k mírnému zvýšení meze pevnosti a k výraznému snížení tažnosti a kontrakce. U oblasti 2 došlo k mírnému snížení tažnosti a kontrakce taktéž v prostřední části. Můžeme předpokládat, že změna mechanických vlastností souvisí s vodíkovou křehkostí, která nemá nijak velký vliv na mez kluzu (R_e) a modul pružnosti (E). Mírný vliv má na mez pevnosti (R_m). Vodíková křehkost však výrazně ovlivňuje tažnost (A) a především kontrakci (Z). [64] Z hodnot kontrakcí jednotlivých vzorků byl vypočten index stupně navodíkování, který měl v obou oblastech zvýšené hodnoty v prostřední části tloušťky. V oblasti 1 dosahoval index stupně navodíkování hodnoty až 40 %.

Zkouška rázem v ohybu odhalila zvýšení tranzitní teploty prostřední části tloušťky reaktoru oproti částím u povrchů v obou oblastech. V oblasti 1 měla tranzitní teplota střední části hodnotu $+10\text{ °C}$, v oblasti 2 $+7\text{ °C}$. Tranzitní teplota byla u obou oblastí nejnižší ve vnější části, kde dosahovala pro oblast 1 hodnoty -16 °C a pro oblast 2 hodnoty -15 °C . Vnitřní části tloušťky pláště reaktoru měly hodnotu tranzitní teploty v obou oblastech vyšší než vnější části. V oblasti 1 měla hodnotu -5 °C a v oblasti 2 hodnotu $-7,5\text{ °C}$. Z toho vyplývá, že nejkřehčí oblast byla ve střední části pláště reaktoru.

Při analýze mikročistoty a mikrostruktury byly objeveny oxidické a sulfidické vměstky globulárního i lamelárního tvaru. V blízkém okolí vměstků se vyskytovaly dutiny. Dutiny se u lamelárních vměstků vytvářely primárně na jejich čele. V odborných člancích [6, 8] je popsáno, že vměstky fungují jako vodíkové pasti, tudíž se v jejich okolí hromadí vodík. Hromadění vodíku má za následek zvýšení lokálního napětí, a tím i vznik dutin či mikrotrhlin. Veškeré pozorované dutiny se objevovaly v blízkém okolí vměstků a byly pozorovatelné napříč celým průřezem tloušťky pláště reaktoru, stejně jako obsah bainitické struktury materiálu.

Při analýze lomových ploch ze zkoušky tahem a zkoušky rázem v ohybu bylo odhaleno velké množství dutin způsobených nejspíše vodíkem. Na lomových plochách zkoušky rázem v ohybu byly pozorovatelné tzv. „rybí oka“. Rybí oko je oblast transkrystalického křehkého porušení iniciujícího se na všechny strany od nekovového vměstku. V oblastech tvárných lomů byly odhaleny lokální výskyty štěpných lomů. Oblasti tvárných lomů měly jamkovou morfologii.

Snížení mechanických vlastností prostřední části pláště reaktoru oproti částem u povrchů, může být způsobeno středovou segregací při výrobě materiálu, kdy prostřední část materiálu tuhne jako poslední a vylučují se zde metalurgické nečistoty. Tyto metalurgické nečistoty působí jako vodíkové pasti a zadržují vodík v materiálu. Vodík pak nepříznivě působí na materiál a zhoršuje jeho vlastnosti. Na tvrdost materiálu však nemá dle zkoušky vodík žádný vliv, jelikož tvrdost materiálu zůstala v celém průřezu tloušťky pláště reaktoru výrazně nezměněná.

11. Závěr

Cílem diplomové práce bylo sepsání literární rešerše z oblasti vodíkové křehkosti. Na základě těchto poznatků byly navrženy experimentální metody hodnocení vodíkové křehkosti. Tyto experimentální metody byly následně připraveny a provedeny. Výsledky zkoušek byly vyhodnoceny a interpretovány.

Tahová zkouška odhalila snížení tažnosti a kontrakce ve střední části tloušťky pláště reaktoru u obou oblastí. V oblasti 1 bylo snížení těchto vlastností výraznější než u oblasti 2. Na základě tahové zkoušky byl vypočten index vodíkové křehkosti, který odhalil vysoký stupeň navodíkování střední části u oblasti 1. Ze zkoušky rázem v ohybu byla odečtena tranzitní teplota, která je v obou oblastech nejvyšší ve střední části a nejnižší ve vnější části tloušťky pláště reaktoru. Tvrdost materiálu zůstala v celém průřezu tloušťky pláště reaktoru bez výrazné změny.

Při analýze mikročistoty se objevovaly vměstky, okolo kterých byly vytvořené dutiny. Mikrostruktura v celém průřezu tloušťky pláště reaktoru byla totožná a tvořena popuštěným bainitem. Mikroskopická analýza lomových ploch odhalila lokální výskyt štěpných lomů v oblastech tvárných lomů. Na lomových plochách se často vyskytovaly dutiny a nalezeny byly i tzv. „rybí oka“.

Z provedených analýz vyplývá, že byl materiál napadený vodíkem. To prokazuje snížená tažnost a kontrakce, nižší absorbovaná energie a zvýšená přechodová teplota ve střední části tloušťky pláště reaktoru, větší počet dutin v okolí vměstků, přítomnost „rybích ok“ i lokální výskyt štěpných lomů.

Seznam literatury

- [1] FRIDRICH, Rudolf. *Vodíková koroze a křehkost kovů*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1963. Koroze v chemickém průmyslu a boj proti ní.
- [2] GREENWOOD, N. N. a Alan EARNSHAW. *Chemie prvků*. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-854-2738-9
- [3] KREIBICH, Viktor. Povrchové úpravy a vodík v oceli: doc. Ing. Viktor Kreibich, CSc. Kreibich povrchy [online]. [cit. 2023-03-01]. Dostupné z: https://www.kreibichpovrchy.cz/?page_id=218
- [4] LYNCH, Stan. Hydrogen embrittlement (HE) phenomena and mechanisms. Stress Corrosion Cracking [online]. Elsevier, 2011, s. 90-130. DOI: 10.1533/9780857093769.1.90. ISBN 9781845696733. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978184569673350002X>
- [5] CAMPBELL, Flake. Fatigue and fracture: understanding the basics. Materials Park, Ohio: ASM International, 2012. ISBN 978-1-61503-976-0.
- [6] SOJKA, Jaroslav. Odolnost ocelí vůči vodíkové křehkosti. Vyd. 1. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, katedra materiálového inženýrství, 2007, 108 s. ISBN 978-80-248-1648-7
- [7] JENSEN, Rolf a Patricia PREIKSCHAT. Hydrogen Embrittlement [online]. SurTec Technical Letter, 2016.
- [8] LIU, Qinglong, Jeffrey VENEZUELA, Mingxing ZHANG, Qingjun ZHOU a Andrej ATRENS. Hydrogen trapping in some advanced high strength steels. Corrosion Science [online]. 2016, 111, 770-785. DOI: 10.1016/j.corsci.2016.05.046. ISSN 0010938X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X16302682>
- [9] PRESSOUYRE, G. M. A classification of hydrogen traps in steel. *Metalurgical transactions A*. American society for metals and the matelurgical society of AIME, 1979, (10A). ISSN 0360-2133/79/1011-1571500.75/0.
- [10] BEZECNÝ, Ján, Andrej DUBEC a Róbert VAVRÍK. Hydrogen Embrittlement of High Strength Steels. Hutnické listy: Professional periodical for metallurgy and material engineering. Ocelot, 2013, LXVI(7). ISSN 0018-8069.
- [11] GEHRMANN, Frank. Einfluss der Nitride von V, Nb und Ti auf die Diffusion und Löslichkeit von Wasserstoff in Eisen. VI. Dusseldorf: VDI-Verlang, 1994, 108 s. ISBN 318335005X.

- [12] KREIBICH, Viktor. Koroze a technologie povrchových úprav. Praha: ČVUT, 1992. ISBN 80-01-00750-2.
- [13] MACEK, Karel a Petr ZUNA. Nauka o materiálu. Praha: ČVUT, 1996. ISBN 80-01-01507-6.
- [14] Brass, A. M., J. Chene, (1992). Interaction Hydrogène - Métal, In: D. Desjardins and R. Oltra (eds), Corrosion Sous Contrainte - Phénoménologie et Mécanismes, Bombannes 1990, *France Physique Editions*, pp. 159-210
- [15] TIEN, John K., Anthony W. THOMPSON, I. M. BERNSTEIN a Rebecca J. RICHARDS. Hydrogen transport by dislocations. *Metallurgical and Materials Transactions A*. [online] 1976, (7), 821-829. [cit. 2023-03-20] Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1007/BF02644079>
- [16] LOUTHAN JR., M. R. Hydrogen Embrittlement of Metals:: A Primer for the Failure Analyst [online]. Aiken, South Carolina: Materials Science and Technology, 2008 [cit. 2023-05-18]. WSRC-STI-2008-00062. Dostupné z: https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc897654/m2/1/high_res_d/927409.pdf
- [17] ISHIZUKA, Hiroshi. O vodíkové křehkosti ocelových materiálů pro vybavení chemických jednotek. The Japan Steel Works, Ltd. Muroran Works Research Laboratory [online]. 1971, 10(6) [cit. 2023-05-30].
- [18] LEE, Jonathan a Stephen WOODS. Hydrogen Embrittlement. *NASA STI: Metals And Metallic Materials* [online]. Huntsville, Alabama, 2016, 1.4.2016, (NASA/TM-2016-218602), 62 [cit. 2023-03-15]. doi:20160005654 Dostupné z: <https://ntrs.nasa.gov/citations/20160005654>
- [19] SYMONS, Douglas M. A comparison of internal hydrogen embrittlement and hydrogen environment embrittlement of X-750. *Engineering Fracture Mechanics* [online]. 2001, 68(6), 751-771 [cit. 2023-03-15]. ISSN 00137944. Dostupné z: doi:10.1016/S0013-7944(00)00123-5
- [20] GERBERICH, W. W. a S. CHEN. Environment-induced cracking of metals fundamental processes: micromechanics. 1st International conference on environmental-induced cracking of metals. NACE, 1988.
- [21] DESJARDINS, Didier a Roland OLTRA. *Corrosion sous contrainte des matériaux métalliques: Phénoménologie et mécanismes*. Francie: EDP Sciences, 1992, 900 s. ISBN 978-2-86883-165-1.

- [22] VENEZUELA, Jeffrey, Qingjun ZHOU, Qinglong LIU, Huixing LI, Mingxing ZHANG, Matthew S. DARGUSCH a Andrej ATRENS. The influence of microstructure on the hydrogen embrittlement susceptibility of martensitic advanced high strength steels. *Materials Today Communications* [online]. 2018, 2018, (17), 1-14 [cit. 2023-03-20]. ISSN 2352-4928. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2018.07.011>
- [23] LEE, Seok-Jae, Joseph A. RONEVICH, George KRAUSS a David K. MATLOCK. Hydrogen Embrittlement of Hardened Low-carbon Sheet Steel. *ISIJ International* [online]. 2010, 20.2.2010, 2(50), 294-301 [cit. 2023-03-20]. ISSN 1347-5460. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.2355/isijinternational.50.294>
- [24] HYSPECKÁ, Ludmila a Karel MAZANEC. *Vodíková křehkost konstrukčních ocelí o vyšších parametrech*. Praha: Academia, 1978. Studie ČSAV.
- [25] LOVICU, Gianfranco, Matteo BARLOSCIO, Antonella DIMATTEO a Renzo VALENTINI. Hydrogen Embrittlement of Advanced High Strength Steels for Automotive Use. *Materials Science* [online]. 2010 [cit. 2023-02-17].
- [26] MOLI-SANCHEZ, L., J. CHENE, F. MARTIN a E. LEUNIS. H-embrittlement mechanisms in 34CrMo4 martensitic steels. *OCAS: Steely Hydrogen Conference* [online]. Gent, Belgie, 2011, září 2011, 221-232 [cit. 2023-02-17].
- [27] KIM, Ji Soo, You Hwan LEE, Duk Lak LEE, Kyung-Tae PARK a Chong Soo LEE. Microstructural influences on hydrogen delayed fracture of high strength steels. *Materials Science and Engineering A* [online]. 2009, 1-2(505), 105-110 [cit. 2023-03-20]. ISSN 0921-5093. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.11.040>.
- [28] BEGIĆ-HADŽIPAŠIĆ, A., J. MALINA a M. MALINA. The influence of microstructure on hydrogen diffusion and embrittlement of multiphase fine-grained steels with increased plasticity and strength. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* [online]. 2011, červen 2011, (25) [cit. 2023-03-20].
- [29] ZAPFFE, C. A. a C. E. SIMS. Hydrogen Embrittlement, Internal Stress and Defects in Steel: Technical Publication No. 1307. American institute of mining and metallurgical engineers: Class C, Iron and steel division, No. 274. New York: A.I.M.E., 1941.
- [30] BARGEL, Hans Jürgen a Günter SCHULZE. *Werkstoffkunde* [online]. 10. VDI-Buch, 2008 [cit. 2023-06-01]. ISBN 978-3-540-79297-0.
- [31] CHATEAU, J.P., D. DELAFOSSE a T. MAGNIN. Numerical simulations of hydrogen–dislocation interactions in fcc stainless steels. *Acta Materialia* [online]. 2002, 50(6), 1507-1522 [cit. 2023-06-01]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:[10.1016/S1359-6454\(02\)00008-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00008-3)

- [32] TIEN, John K., Anthony W. THOMPSON, I. M. BERNSTEIN a Rebecca J. RICHARDS. Hydrogen transport by dislocations. *Metallurgical and Materials Transactions A*. [online] 1976, (7), 821-829. [cit. 2023-03-20] Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1007/BF02644079>
- [33] BIRNBAUM, H.K. Hydrogen Effects on Deformation and Fracture: Science and Sociology. *Materials Research Society Bulletin* [online]. 2003, 28(7), 479-485 [cit. 2023-06-01]. ISSN 0883-7694. Dostupné z: doi:[10.1557/mrs2003.143](https://doi.org/10.1557/mrs2003.143)
- [34] BASTIEN, P. a P. AZOU. Influence de l'amplitude et de la vitesse des déformations plastiques sur la ségrégation de l'hydrogène dans le fer et les aciers. *Compte Rendus de l'Académie des Sciences*. 1951, 1845.
- [35] STROH, A. N. A theory of the fracture of metals. *Advances in Physics* [online]. 1957, 6(24), 418-465 [cit. 2023-05-16]. Dostupné z: doi:doi.org/10.1080/00018735700101406
- [36] GALLAND, Jacques. Absorption de l'hydrogène dans les aciers: pénétration cathodique et conséquences mécaniques [online]. Paříž, Francie, 1968 [cit. 2023-06-01]. Disertační práce. Université Paris.
- [37] BIRNBAUM, H.K. a P. SOFRONIS. Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 1994, 176(1-2), 191-202 [cit. 2023-06-02]. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:[10.1016/0921-5093\(94\)90975-X](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90975-X)
- [38] SOFRONIS, P. a H. K. BIRNBAUM. Mechanics of the hydrogen-dislocation-impurity interactions—I. Increasing shear modulus. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* [online]. 1995, 43(1) [cit. 2023-06-02]. ISSN 00225096. Dostupné z: doi:[10.1016/0022-5096\(94\)00056-B](https://doi.org/10.1016/0022-5096(94)00056-B)
- [39] BIRNBAUM, H. K. Hydrogen Related Fracture of Metals. In: LATANISION, R. M. a J. R. PICKENS, ed. *Atomistics of Fracture* [online]. Boston, MA: Springer US, 1970, 1983, s. 733-769 [cit. 2023-06-02]. ISBN 978-1-4613-3502-3. Dostupné z: doi:[10.1007/978-1-4613-3500-9_25](https://doi.org/10.1007/978-1-4613-3500-9_25)
- [40] MATSUI, H., H. KIMURA a S. MORIYA. The effect of hydrogen on the mechanical properties of high purity iron I. Softening and hardening of high purity iron by hydrogen charging during tensile deformation. *Materials Science and Engineering* [online]. 1979, 40(2), 207-216 [cit. 2023-06-02]. ISSN 00255416. Dostupné z: doi:[10.1016/0025-5416\(79\)90191-5](https://doi.org/10.1016/0025-5416(79)90191-5)
- [41] BIRNBAUM, H. K., I. M. ROBERTSON, P. SOFRONIS a D. TETER. Mechanisms of hydrogen related fracture - a review. *Corrosion-deformation interactions CDI96* [online]. 1996 [cit. 2023-06-02].

- [42] HÄNNINEN, H. E., T. C. LEE, I. M. ROBERTSON a H. K. BIRNBAUM. In situ observations on effects of hydrogen on deformation and fracture of A533B pressure vessel steel. *Journal of Materials Engineering and Performance* [online]. 1993, 2 [cit. 2023-05-16]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1007/BF02645681>
- [43] DWIVEDI, Sandeep Kumar a Manish VISHWAKARMA. Hydrogen embrittlement in different materials: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2018, 43(46) [cit. 2023-04-03]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:[10.1016/j.ijhydene.2018.09.201](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.201)
- [44] BABOIAN, Robert. *Corrosion tests and standarts: Application and interpretation*. 2nd edition. ASTM international, 2005. ISBN 978-0-8031-4555-9.
- [45] PARKINS, R. N., UGIANSKY, G. M. a J. H. PAYER, ed. *Stress corrosion cracking The slow strain rate technique: Development of strain-rate testing and its implications*. Baltimore: ASTM international, 1979. ISBN 978-0-8031-5548-0.
- [46] ATRENS, A., C. C. BROSNAN, S. RAMAMURTHY, A. OEHLERT a I. O. SMITH. Linearly increasing stress test (LIST) for SCC research. *Measurement Science and Technology* [online]. 1993, 4(11) [cit. 2023-04-03]. ISSN 0957-0233. Dostupné z: doi:[10.1088/0957-0233/4/11/017](https://doi.org/10.1088/0957-0233/4/11/017)
- [47] VENEZUELA, Jeffrey, Qinglong LIU, Mingxing ZHANG, Qingjun ZHOU a Andrej ATRENS. The influence of hydrogen on the mechanical and fracture properties of some martensitic advanced high strength steels studied using the linearly increasing stress test. *Corrosion Science* [online]. 2015, 99 [cit. 2023-04-03]. ISSN 0010938X. Dostupné z: doi:[10.1016/j.corsci.2015.06.038](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.06.038)
- [48] XING, Xiao, Weixing CHEN a Hao ZHANG. Atomistic study of hydrogen embrittlement during cyclic loading: Quantitative model of hydrogen accumulation effects. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2017, 42(7) [cit. 2023-04-18]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:[10.1016/j.ijhydene.2016.12.127](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.127)
- [49] YONEZU, Akio, Masanori ARINO, Toshiyuki KONDO, Hiroyuki HIRAKATA a Kohji MINOSHIMA. On hydrogen-induced Vickers indentation cracking in high-strength steel. *Mechanics Research Communications* [online]. 2010, 37(2) [cit. 2023-04-06]. ISSN 00936413. Dostupné z: doi:[10.1016/j.mechrescom.2010.01.001](https://doi.org/10.1016/j.mechrescom.2010.01.001)
- [50] Standard test method for mechanical hydrogen embrittlement of plating/coating processes and service environments: ASTM F519-18. ASTM international, 2018, 19 s. doi: [10.1520/F0519-18](https://doi.org/10.1520/F0519-18).

- [51] KREIBICH, Viktor, Jan KUDLÁČEK, Karel VOJKOVSKÝ, Dana BENEČOVÁ a Petr DRAŠNAR. Metody stanovení působení vodíkové křehkosti na materiál. [Výzkumná zpráva]. 2013. Praha. TA03010844VODIK/011.
- [52] Standard Test Method for Measurement of Hydrogen Embrittlement Threshold in Steel by the Incremental Step Loading Technique: ASTM F1624-12(2018). ASTM international, 2018, 12 s. doi: 10.1520/F1624-12R18.
- [53] ARROYO, B., L. ANDREA, F. GUTIÉRREZ-SOLANA, J. A. ÁLVAREZ a P. GONZÁLEZ. Threshold stress estimation in hydrogen induced cracking by Small Punch tests based on the application of the incremental step loading technique. Theoretical and applied fracture mechanics [online]. 2020, (110) [cit. 2023-04-05]. ISSN 0167-8442. Dostupné z: doi:doi.org/10.1016/j.tafmec.2020.102839
- [54] Standard Test Method for Process Control Verification to Prevent Hydrogen Embrittlement in Plated or Coated Fasteners: ASTM F1940-07a(2019). ASTM international, 2019, 10 s. doi: 10.1520/F1940-07AR19.
- [55] NAGUMO, M., M. NAKAMURA a K. TAKAI. Hydrogen thermal desorption relevant to delayed-fracture susceptibility of high-strength steels. Metallurgical and Materials: Transactions A [online]. 2001, (32) [cit. 2023-04-04]. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1007/s11661-001-0265-9
- [56] PÉREZ ESCOBAR, D., K. VERBEKEN, L. DUPREZ a M. VERHAEGE. Evaluation of hydrogen trapping in high strength steels by thermal desorption spectroscopy. Materials science and engineering: A [online]. 2012, (551) [cit. 2023-04-04]. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.04.078
- [57] TAL-GUTELMACHER, E., D. ELIEZER a E. ABRAMOV. Thermal desorption spectroscopy (TDS)—Application in quantitative study of hydrogen evolution and trapping in crystalline and non-crystalline materials. Materials science and engineering: A [online]. 2007, 445-446 [cit. 2023-04-04]. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.09.089
- [58] WANG, M., E. AKIYAMA a K. TSUZAKI. Effect of hydrogen on the fracture behavior of high strength steel during slow strain rate test. Corrosion science [online]. 2007, 11(49) [cit. 2023-04-04]. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.03.038
- [59] VERBEKEN, K. Analysing hydrogen in metals: bulk thermal desorption spectroscopy (TDS) methods. Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies: Mechanisms, Modelling and Future Developments [online]. Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, 2012, (1) [cit. 2023-04-04]. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1533/9780857095374.1.27

- [60] BERGERS, K., E. CAMISAO DE SOUZA, I. THOMAS, N. MABHO a J. FLOCK. Determination of Hydrogen in Steel by Thermal Desorption Mass Spectrometry. *Steel research: international* [online]. 2010, 7(81) [cit. 2023-04-04]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1002/srin.201000023>
- [61] PACÁK, Josef. *Jak porozumět organické chemii*. Praha: Karolinum, 1997. ISBN 80-718-4261-3.
- [62] BOGERT, Marston T. *Organic Chemistry: Micromethods of Quantitative Organic Elementary Analysis*. Second edition. By Joseph B. Niederl and Victor Niederl. Xiii 347 Pp. New York. Science [online]. 1942, 95(2466), 358-358 [cit. 2023-06-02]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.95.2466.358.a
- [63] PROS, Pavel. R & R NDT ULTRASONIC TESTING. Zpráva č. 1/REAKTOR R201/2016: Ultrazvuková kontrola reaktoru R201 na výrobě NH₃ v areálu UNIPETROL RPA s.r.o., Litvínov. Tuklaty, 2016.
- [64] BEŤÁKOVÁ, Petra, Ludmila HYSPECKÁ a Jaroslav SOJKA. Kvantitativní hodnocení vodíkové křehkosti u konstrukčních ocelí. *METAL 2002* [online]. Hradec nad Moravicí: VŠB-TU Ostrava, 2002 [cit. 2023-06-21]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/12380806-Kvantitativni-hodnoceni-vodikove-krehkosti-u-konstrukcnich-oceli-petra-betakova-ludmila-hyspecka-jaroslav-sojka.html>