

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA STROJNÍ
ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Problematika vodíkové křehkosti v materiálu

The issue of hydrogen embrittlement in the material

AUTOR: Martin Machalínek

STUDIJNÍ PROGRAM: Výroba a ekonomika ve strojírenství

VEDOUCÍ PRÁCE: doc. Ing. Viktor Kreibich, CSc.

KONZULTANTKA PRÁCE: Ing. Hana Hrdinová

PRAHA 2019

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Machalínek** Jméno: **Martin** Osobní číslo: **469571**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav strojírenské technologie**
Studijní program: **Výroba a ekonomika ve strojírenství**
Studijní obor: **Technologie, materiály a ekonomika strojírenství**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Problematika vodíkové křehkosti v materiálu

Název bakalářské práce anglicky:

The issue of hydrogen embrittlement in the material

Pokyny pro vypracování:

1. Rozbor sledované problematiky
2. Navržení a realizace zkoušek vlivu vodíku na materiál
3. Vyhodnocení a diskuze zjištěných skutečností

Seznam doporučené literatury:

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

doc. Ing. Viktor Kreibich, CSc., ústav strojírenské technologie FS

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

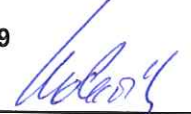
Ing. Hana Hrdinová, ústav strojírenské technologie FS

Datum zadání bakalářské práce: **30.04.2019**

Termín odevzdání bakalářské práce: **05.08.2019**

Platnost zadání bakalářské práce: **31.12.2019**


doc. Ing. Viktor Kreibich, CSc.
podpis vedoucí(ho) práce


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


prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

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

25. 2019
Datum převzetí zadání

Machalínek
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:

.....
Martin Machalínek

Ústav strojírenské technologie

Program: Výroba a ekonomika ve strojírenství

Obor: Technologie, materiály a ekonomika ve strojírenství

Název bakalářské práce: Problematika vodíkové křehkosti v materiálu

Autor bakalářské práce: Martin Machalínek

Vedoucí bakalářské práce: doc. Ing. Viktor Kreibich, CSc.

Konzultantka bakalářské práce: Ing. Hana Hrdinová

Rozsah bakalářské práce:	Počet stran:	58
	Počet obrázků:	25
	Počet tabulek:	8
	Počet grafů:	9

Abstrakt

Bakalářská práce je rozdělena na část teoretickou a část praktickou. V teoretické části je popsán problém vodíkové křehkosti, její definice a charakteristiky chování vodíku v materiálu. Dále jsou popsány teorie mechanismu vzniku vodíkové křehkosti. Teoretická část bakalářské práce je zakončena metodami zkoušení vlivu vodíku na materiál a způsoby prevence a odstranění vodíku z materiálu.

Praktická část se zabývá návrhem zkušebního zařízení pro zkoušení materiálu na vznik vodíkové křehkosti a dále je proveden experiment, který spočívá v měření vlivu povrchové úpravy moření na vznik vodíkové křehkosti.

Klíčová slova: Vodík, vodíková křehkost, navodíkování materiálu, degradace materiálu

Abstract

The bachelor thesis is divided into theoretical part and practical part. The theoretical part describes the problem of hydrogen embrittlement, its definitions and characteristics of hydrogen behavior in the material. Theories of the mechanism of hydrogen embrittlement are described. The theoretical part of the thesis is concluded with methods of testing the influence of hydrogen on the material and methods of preventing and removing hydrogen from the material.

The practical part deals with the design of testing device for testing the material for hydrogen embrittlement and is also done experiment that consists in measuring the effect of pickling surface treatment on hydrogen embrittlement.

Keywords: Hydrogen, hydrogen embrittlement, hydrogen charging, degradation of material

Poděkování

Rád bych poděkoval mému vedoucím bakalářské práce **doc. Ing. Viktoru Kreibichovi, CSc.** a konzultantce **Ing. Haně Hrdinové**, kteří mne uvedli do problematiky a poskytli pomoc při řešení experimentální části bakalářské práce a také **Ing. Jiřímu Kuchařovi** při pomoci s realizací experimentu.

Obsah

1	Úvod.....	9
2	Teoretický rozbor problematiky	10
2.1	Fyzikálně chemické vztahy mezi vodíkem a kovy.....	10
2.2	Degradace materiálu vlivem působení vodíku	11
2.2.1	Vodíková křehkost	11
2.2.2	Vodíková koroze	14
2.3	Zdroje vodíku	14
2.4	Charakteristiky chování vodíku v oceli	16
2.4.1	Vnikání vodíku do oceli v plynném prostředí	16
2.4.2	Vnikání vodíku do oceli v kapalném prostředí.....	17
2.4.3	Difuze vodíku	18
2.5	Vodíkové pasti	19
2.6	Teorie vzniku vodíkové křehkosti	21
2.6.1	Teorie vnitřního pnutí.....	21
2.6.2	Teorie povrchově aktivních účinků vodíku	23
2.6.3	Dekohezní teorie.....	23
2.6.4	Teorie kritické koncentrace vodíku	24
2.6.5	Teorie interakce vodík – plastická deformace.....	25
2.7	Metody stanovení a zkoušení vlivu vodíku na materiál	28
2.7.1	Technika zkoušení lineárně rostoucím napětím.....	28
2.7.2	Termální desorpční spektroskopie	29
2.7.3	Kvantitativní elementární analýza	29
2.7.4	Mechanické zkoušky dle ASTM F 519	30
2.7.5	Zkoušení vodíkové křehkosti dle firmy SurTech GmbH.....	30
2.7.6	Zkouška tvrdosti dle Vickerse	32

2.7.7	Pulsátor cyklického namáhání	32
2.8	Prevence a opatření vzniku vodíkové křehkosti	33
2.9	Metody odstranění vodíku z materiálu	34
2.9.1	Jednostupňová metoda odstranění vodíku z materiálu	34
2.9.2	Dvoustupňová metoda odstranění vodíku z materiálu	34
3	Praktická část práce	35
3.1	Návrh zkušebního zařízení pro zkoušky po pokovení šroubů	35
3.2	Měření vlivu moření na vznik vodíkové křehkosti	37
3.2.1	Popis experimentu	37
3.2.2	Zkušební vzorky	37
3.2.3	Použitá zařízení a měřicí přístroje	38
3.2.4	Navodíkování zkušebních vzorků	41
3.2.5	Tepelné zpracování zkušebních vzorků	42
3.2.6	Zpracování naměřených hodnot	43
3.2.7	Vyhodnocení a diskuze výsledků	50
4	Závěr	52
5	Seznam použitých zdrojů	53
6	Seznam obrázků	56
7	Seznam tabulek	57
8	Seznam grafů	58

1 Úvod

V mnoha případech operací povrchových úprav, kdy materiál, jenž má být povrchově upraven, dochází ke styku s elektrolyty, nastává riziko a nebezpečí vzniku vodíkové křehkosti. Vodíková křehkost je proces, kdy materiál křehne vlivem vnikajícího vodíku do materiálu. Materiál tak ztrácí své původní mechanické vlastnosti, což může mít za následek snížení provozní životnosti, a to vede k poruše materiálu mnohdy i v katastrofálním měřítku.

Vodíková křehkost vzniká při operacích povrchových úprav, jakými jsou zejména moření, omílání, elektrolytické odmašťování a všechny procesy galvanického pokovení.

V průběhu doby zkoumání působení vodíku v materiálu bylo popsáno mnoho teorií, které vysvětlují podstatu vzniku vodíkové křehkosti, resp. příčinu degradace materiálu působením vodíku. Teorie vznikaly tak, že měli za úkol popsat konkrétní případ vodíkové křehkosti. I přes mnoho publikovaných teorií lze konstatovat, že do dnešní doby nebyla formulována žádná univerzální teorie, která by jasně objasnila všechny případy vodíkové křehkosti. Každá z teorií má postupem času mnoho přibývajících poznatků a myšlenek, které rozvíjí celkovou podobu teorie dnešního stavu poznatků o vodíkové křehkosti. Mnohdy se uvažuje, že mechanismy, které jsou základem jednotlivých teorií, se uplatňují zároveň.

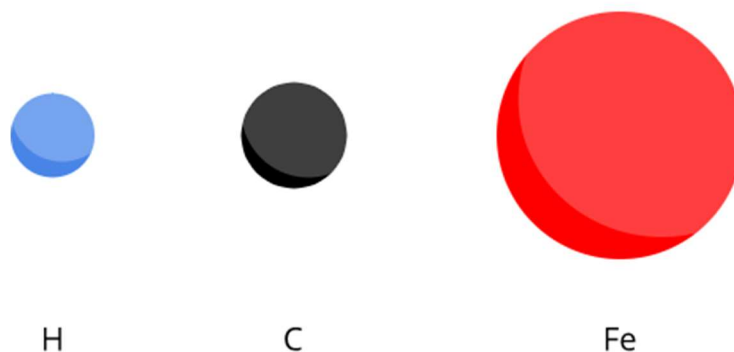
Cílem této bakalářské práce bylo shromáždit dostatek informací o problematice vodíkové křehkosti a navrhnout jednoduchý způsob ověřování stavu materiálu z hlediska rizika vzniku vodíkové křehkosti.

2 Teoretický rozbor problematiky

2.1 Fyzikálně chemické vztahy mezi vodíkem a kovy

Vodík je bezbarvý, lehký chemický prvek, vyskytuje se jako dvouatomový plyn bez chuti a zápachu. Dvouatomové molekuly, obsahují jednoduchou kovalentní vazbu. Je hořlavý, hoří namodralým plamenem, přičemž hoření nepodporuje.

Atomový poloměr vodíku je 53 pm, je tedy téměř třikrát menší jak poloměr atomu železa, který má atomový poloměr 156 pm [1].



Obrázek 1 – Porovnání velikostí atomů vodíku, uhlíku a železa (atomový poloměr H = 53 pm, C = 70 pm, Fe = 156 pm)

Vodíkový atom má nejjednodušší strukturu ze všech zatím známých prvků. Je složen z jednoho protonu a jednoho elektronu, tento izotop se též někdy nazývá protium. V přírodě je většinou doprovázen izotopem, který v jádře obsahuje navíc k protonu jeden neutron, takový izotop se nazývá deuterium, značí se symbolem D. Poměr atomové hmotnosti izotopů protia a deuteria je 1:2. Tento hmotnostní poměr se u žádných jiných párů izotopů nevyskytuje a může se to projevovat zjevnými rozdíly fyzikálních vlastností. Dalším izotopem vodíku je tritium, jehož jádro je složeno z protonu a dvou neutronů, značí se symbolem T. Na rozdíl od deuteria je nestabilní a podléhá radioaktivní přeměně. Tento uměle připravený izotop vodíku má atomovou hmotnost 3.

Při úvaze působení vodíku na kovy má velký vliv rozměr atomu vodíku, který se u jednotlivých izotopů značně liší, proto skutečnost, která vyplývá z rozměrů protia o atomové hmotnosti 1, nemusí nutně platit i pro deuterium. Kvůli malé koncentraci je možno deuterium ze sledování vlivu na vodíkovou křehkost materiálu vyloučit, resp. jej zanedbat.

V plynné fázi tvoří vodík do relativně vysokých teplot dvouatomové molekuly. Díky své malé molekulové hmotnosti se vodík mnohem více než jiné plyny přibližuje ideálnímu plynu. Při vysokých teplotách asi 2700 °C disociují molekuly vodíku podle rovnice:



Nejsnáze vodík tvoří sloučeniny s alkalickými kovy, které mají nadbytečný elektron a s kovy alkalických zemin, které vodíku předávají dva elektrony, přičemž tvoří iontovou vazbu. Kovové prvky přechodných prvků vážou vodík zcela rozdílným způsobem. Přechodné prvky se vážou s vodíkem jako kovová sloučenina nebo jako intersticiální tuhý roztok. Tuhé roztoky vznikají s prvky jako železo, hliník, měď, chrom, nikl, kobalt a molybden.

Podle toho, jakým způsobem se vodík rozpouští v kovech (zda endotermicky nebo exotermicky), lze do jisté míry usuzovat, jak se projeví přítomnost vodíku v materiálu. Exotermní rozpustnost vodíku je zpravidla mnohem větší než ta endotermní a je možno ji vysvětlit jistým stupněm chemické afinity. Vodík je tedy vázán pevněji a trvaleji než při endotermním rozpouštění. Rozpustnost roste se stoupající teplotou, závisí na chemickém složení, struktuře materiálu a parciálním tlaku vodíku.

Mnoho významných kovů pro technické účely rozpouští vodík endotermně, z toho lze usoudit, že tyto konstrukční materiály budou více náchylné na různé poruchy materiálu způsobené vodíkem [2].

2.2 Degradace materiálu vlivem působení vodíku

Přítomnost zvýšeného obsahu vodíku v konstrukčních materiálech má za následek celou řadu změn vlastností materiálu. Nejčastěji dochází k poklesu mechanických vlastností, změně meze kluzu a meze pevnosti. Přítomnost vodíku se také projevuje změnou mechanismu porušení a poklesem odolnosti vůči křehkému porušení materiálu [3].

Rozpuštěný vodík v materiálu může způsobovat vodíkovou křehkost (anglicky Hydrogen Embrittlement – HE). Tato degradace materiálu se projevuje při normálních a nízkých teplotách. Naopak při vyšších teplotách rozpuštěný vodík může reagovat s uhlíkem případně i s jinými prvky, a tak způsobovat vodíkovou korozi [4].

2.2.1 Vodíková křehkost

Za normálních a nízkých teplot (-50 °C až 100 °C) může vodík difundovat do materiálu, avšak nemůže docházet k reakcím vodíku s uhlíkem nebo s jinými prvky.

Vzhledem k malým rozměrům je vodík schopen intenzivně pronikat do povrchových vrstev materiálu. I velmi malá množství vodíku v materiálu mohou způsobit jeho poškození. Negativní vliv vodíku se projevuje již při koncentraci 0,0001% vodíku v materiálu, kdy je schopen začít iniciovat trhliny [4, 8, 9].

Dojde-li ke vzniku molekulárního vodíku a jeho hromadění v poruchách materiálu jako jsou póry, okolí vměstků či rozhraní zrn, materiál bude křehnout a praskat. Při sloučení atomů vodíku v molekulu vzniká tlak řádově 10 000 MPa. V řadě případů se vodíková křehkost může vyskytnout také i na povrchu materiálu. To se projevuje v případě, když místa s vysokým tlakem vodíku vznikají u povrchu materiálu [4, 5].



Obrázek 2 – Hlavní faktory ovlivňující vodíkovou křehkost [14]

Náchylné ke vzniku vodíkové křehkosti jsou obecně konstrukční materiály o vyšších pevnostních parametrech, vykytují-li se v prostředí, které působí jako zdroj vodíku. Materiály citlivé na vznik vodíkové křehkosti jsou zejména vysokopevnostní oceli, oceli s vysokým obsahem manganu, hliníkové slitiny, slitiny titanu a hořčíkové slitiny.

Vodíková křehkost závisí především na [6]:

- Pevnosti a zbytkovém napětí v materiálu
- Tlaku, teplotě a době působení prostředí s obsahem vodíku
- Rychlosti deformace (při velké rychlosti deformace se stává materiál plastickým)
- Koncentraci a množství obsahu vodíku a vodíkových pastí v materiálu

- Kovových povlacích a specifických precipitátech
- Mikrostruktura materiálu
- Kyselém prostředí reagujícím s kovy
- Tepelném zpracování materiálu

Typy vodíkové křehkosti a terminologie

Existuje několik forem vodíkové křehkosti ale i odlišných terminologií, které jsou užívány k popisu různých jevů v závislosti na zdroji vodíku a typu vznikajícího poškození.

Vnitřní vodíková křehkost (anglicky *Internal Hydrogen Embrittlement – IHE*) popisuje již přítomný obsah vodíku koncentrující se do míst, v kterých vzniká vysoké hydrostatické napětí, vedoucí k praskání materiálu při nízkých hodnotách vnějšího zatížení výrazně pod mezí kluzu.

Křehnutí vlivem vodíkového prostředí (anglicky *Hydrogen-Environment Embrittlement – HEE*) popisuje působení vodíku z vnějšího prostředí (např. prostředí sirovodíku), přičemž způsobuje subkritické praskání materiálu pouze vlivem působení samotného vodíku.

Hydridová křehkost (anglicky *Hydride Embrittlement*) nastává v případě, kdy koncentrace vodíku v materiálu narůstá do vysokých hodnot a vodík je schopen tvořit sloučeniny hydridů. Hydridová křehkost vzniká převážně při tavení a svařování titanu, tantalu, zirkonia, urania a thoria [7, 8].

Všechny tři zmíněné vodíkové křehkosti (IHE, HEE a hydridová křehkost) jsou někdy také označovány jednotně jako praskání vlivem vodíku (anglicky *Hydrogen-Assisted Cracking – HAC*).

Další terminologie vodíkové křehkosti se používají podle specifických výrobních odvětví [7].



Obrázek 3 – Příklad selhání materiálu příčinou vodíkové křehkosti [15]

2.2.2 Vodíková koroze

Stoupá-li teplota, zvětšuje se rychlost prostupu vodíku ocelí. Při vysokých teplotách je vodík schopen rozkládat karbidy kovů. Vodíková koroze ocelí spočívá v chemické reakci nejčastěji s uhlíkem při oduhlíčení a vysokých tlacích při vzniku metanu, tvořícího se zejména rozkladem karbidu železa. Tato reakce probíhá podle rovnice:



Nebo reakcí vodíku s uhlíkem rozpuštěným v železe podle rovnice:



V obou případech vzniká metan, který kvůli své velikosti není schopen difuze do materiálu. Metan se začíná hromadit v místech vzniku zejména na hranicích zrn, v místech kolem vměstků nebo dutinách, čímž dochází k vysokým pnutím v materiálu. Vyvíjejí se často trhliny, případně i puchýře. Degradující ocel křehne, zhoršují se mechanické vlastnosti a chemická odolnost. Ocel začíná praskat [2, 4, 5].

2.3 Zdroje vodíku

Zdroji vodíku způsobující vnitřní vodíkovou křehkost jsou výrobní operace materiálu včetně jeho tepelného zpracování, dále svařování a povrchové úpravy. V oboru povrchových úprav jsou to operace moření, galvanické pokovení, ale také katodické odmašťování či omílání [7, 8].

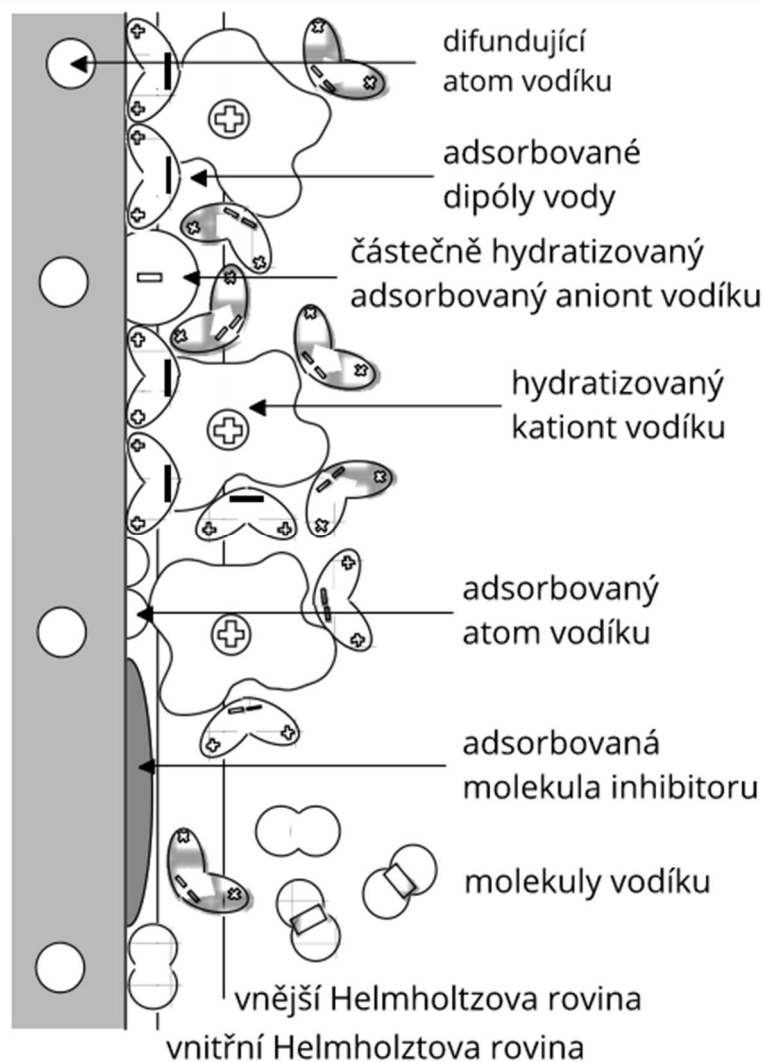
Množství vodíku vneseného do materiálu při výrobě závisí na použitých surovinách, způsobu vedení výrobního procesu, také na režimech tepelného zpracování, eventuelně na typech použitých pecních atmosfér. Vznikajícími defekty jsou většinou např. vločky a trhliny na vycezeninách. To, jakým způsobem se projeví obsah vodíku v materiálu, záleží zejména na typu a jakosti materiálu [3].

Při svařování bude mít vliv na obsah vneseného vodíku do materiálu hlavně vlhkost přítomná ve svařovacím prostředí, přídavných materiálech a tavidlech. Zde mohou vznikat trhliny ve svaru po jeho ochlazení na normální teplotu [7].

Hlavním zdrojem vodíku způsobující vodíkovou křehkost vysokopevnostních ocelí jsou povrchové úpravy nejčastěji galvanické pokovování, elektrochemické čištění a moření. Při elektrolýze nebo při jakékoliv reakci materiálu s vodným prostředím, se na povrchu kovu vyskytují atomy vodíku, které se většinou ihned slučují na stálou molekulovou formu. Ve vodných roztocích jsou vedle neutrálních molekul vody přítomné hydroxoniové ionty

(H_3O^+), vzniklé adicí vody. Přibráním elektronu se ion rozpadá na molekulu vody a atom vodíku, který na kovovém povrchu za běžných okolností asociuje s dalším atomem. Molekuly se spojují do bublinek, které unikají z roztoku. Je-li proudová hustota vysoká, nebo je-li povrch kovu znečištěn látkami, které ruší jeho katalytický vliv, udržují se na povrchu neasociované atomy vodíku, které jsou schopny vnikat do materiálu [2].

Další situací, která je možno považovat jako zdroj vodíku, je provoz konstrukcí a zařízení, které jsou vystaveny působení prostředí vodíku. Takových situací je mnoho, jedná se zejména o oblasti chemického průmyslu (např. zařízení na výrobu kyseliny fluorovodíkové), dále oblasti průmyslu zpracování ropy a zemního plynu. V kosmickém průmyslu je plyný ale i kapalný vodík pod vysokým tlakem využíván jako zdroj energie. V takovém případě vodík může způsobit poškození palivové nádrže z oceli. Tato situace byla opakovaně zaznamenána v 60. letech [3, 8].



Obrázek 4 – Povrch materiálu v elektrolytu je vždy pokryt adsorbovanými složkami elektrolytu [13]

2.4 Charakteristiky chování vodíku v oceli

2.4.1 Vnikání vodíku do oceli v plynném prostředí

Vodík je schopen vnikat do materiálu pouze v atomární podobě, přičemž podmínkou proniknutí vodíku do materiálu, tedy absorpci, je disociace molekulového vodíku na povrchu. Reakce těchto procesů lze vyjádřit následovně:



a



kde H_{ads} představuje disociovaný atom vodíku adsorbovaný na povrchu materiálu a FeH_{abs} poukazuje na vodík, který už pronikl do materiálu.

U oceli se jedná o reakci endotermickou, tedy rozpustnost vodíku v oceli bude růst se zvyšující teplotou.

Vodík se v materiálu vyskytuje především ve formě protonů v intersticiálních polohách krystalové mřížky, kdy dochází k elektrické interakci protonů a mraku vodivostních elektronů. Přítomnost vodíku ve formě atomů případně molekul není vyloučena, zvláště v případě objevují-li se v materiálu dutiny, v kterých může nastat rekombinace atomů vodíku.

Při vnikání vodíku do oceli v plynném prostředí, často se uvažuje platnost Sievertsova zákona. Aktivita rozpuštěného vodíku lze vyjádřit podle vztahu:

$$a_{\text{H}} = K \cdot (p_{\text{H}_2})^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

kde: p_{H_2} – parciální tlak vodíku v okolním plynném prostředí (Pa)

K – rovnovážná konstanta (hm. %·Pa^{-1/2})

Rozpustnost vodíku je možno vyjádřit podle vztahu:

$$S_{\text{H}} = S_0 \cdot (p_{\text{H}_2})^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (7)$$

kde: S_0 – konstanta (hm. %·Pa^{-1/2})

p_{H_2} – parciální tlak vodíku v okolním plynném prostředí (Pa)

ΔH – rozpouštěcí entalpie vodíku (J·mol⁻¹)

R – univerzální plynová konstanta (J·mol⁻¹·K⁻¹)

T – absolutní teplota (K)

Tento vztah (7), jak možno vidět, poukazuje zejména na důležitost dvou veličin, parciálního tlaku vodíku v okolním prostředí a absolutní teplotu.

Stav povrchu materiálu, další příměsi plynného prostředí jako jsou nečistoty mohou mít razantní vliv na vnikání vodíku do oceli. Příměsi prostředí mají vliv na hustotu míst, která jsou vhodná pro proniknutí vodíku, nebo mění vazebnou energii atomů vodíku k povrchu materiálu [3].

2.4.2 Vnikání vodíku do oceli v kapalném prostředí

Vnikání vodíku do oceli v kapalném prostředí je mnohem závažnější. Kapalně prostředí není úplně přesný termín, může se jednat o plynné prostředí s určitým podílem vlhkosti. Jedná se o takové případy, kde se mohou uplatnit procesy elektrochemické koroze. Základní procesy elektrochemických reakcí je možno vyjádřit těmito rovnicemi:



a



přičemž M představuje kov a X určitou část prostředí, která může být redukována. V rovnici (8) můžeme vidět anodickou reakci, v rovnici (9) pak lze sledovat dílčí katodickou reakci. Dílčí katodická reakce může nastat v mnoha kyselých vodných prostředí jako vodíková depolarizace, jež je možno zapsat jednoduše podle rovnice:



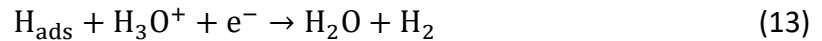
Tato reakce je ale o dost složitější a vede k pronikání vodíku do oceli. Mnohdy se uvažuje, že vodík není ve vodných roztocích přítomen jako proton H^{+} , ale jako hydroxoniový iont H_3O^{+} . Redukce vodíku a jeho adsorpce na povrchu materiálu je první fází reakce a probíhá podle rovnice:



Následující fáze reakce jsou schopny probíhat současně. Jedná se o chemickou, v podstatě elektrochemickou rekombinaci vodíku. Dochází ke vzniku molekul vodíku, které do materiálu nemůžou proniknout. Chemická a elektrochemická rekombinace probíhající u většiny atomů vodíku adsorbovaných na povrchu materiálu lze vyjádřit rovnicemi:



a



V případě rovnice (12) se jedná o chemickou rekombinaci vodíku, v případě rovnice (13) je to elektrochemické rekombinace vodíku.

Pouze u malého počtu atomů vodíku adsorbovaných na povrchu materiálu dojde ke vniknutí atomů vodíku do materiálu. Je možno konstatovat, že čím více atomů se sloučí v molekuly, tím méně zbyde atomů vodíku schopných vniknout do materiálu.

Parametry, které budou mít vliv na průběh reakcí při vnikání vodíku do materiálu jsou zejména nečistoty v prostředí. Je známo mnoho látek, které zpomalují reakce rekombinace, což vede k vyššímu množství vodíku vnikajícího do oceli. Takové látky jsou někdy nazývány jako vodíkové jedy, patří mezi ně např. As_2O_3 , H_2S , CS_2 , KCN [3].

2.4.3 Difuze vodíku

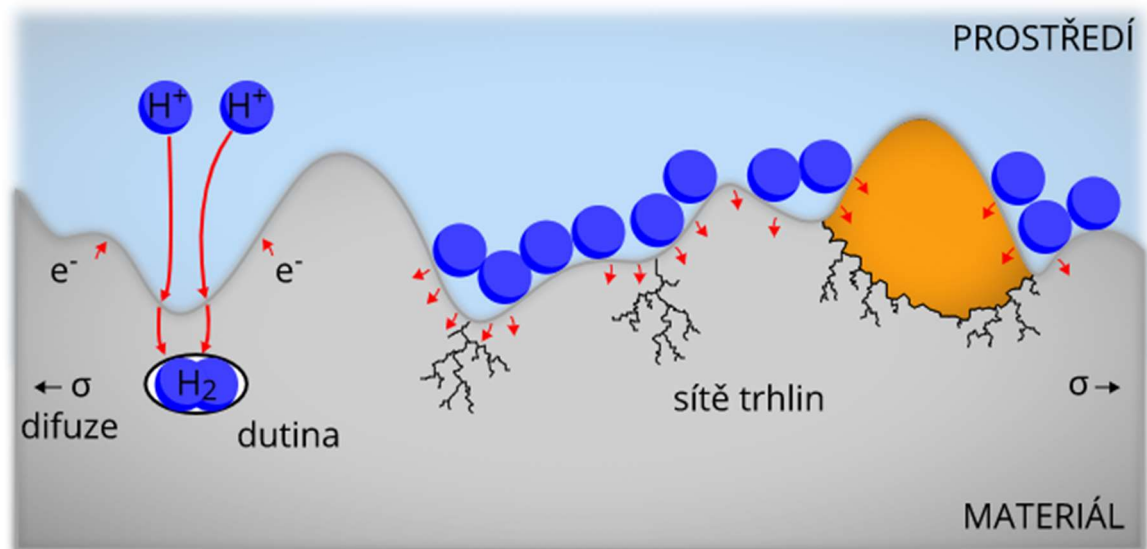
Difuze je jediným způsobem přenosu hmoty v tuhé fázi. Při difuzi v tuhé fázi dochází k pohybu částic hmoty (atomy, ionty, elektrony) nebo vakancí vzhledem k sousedním částicím. V materiálu nastává změna chemického složení jednotlivých fází a přenos hmoty se uskutečňuje i přes fázové rozhraní za předpokladu, že difundující prvek bude v dané fázi alespoň zčásti rozpustný. Difuzi můžou ovlivňovat různé fyzikálně-chemické děje jako je disociace molekul a adsorpce atomů [10].

Difuzi vodíku do kovu umožňují zejména malé rozměry atomu. Difuze vodíku probíhá ve formě atomárního nebo ionizovaného vodíku, přičemž vodík se chová jako proton a elektron se stává součástí elektronového „mraku“ v kovu [2, 4].

Rozpuštěný vodík v oceli se nachází v intersticiálních polohách krystalové mřížky. Difuze vodíku v neporušené mřížce odpovídá klasickým pravidlům intersticiální difuze a lze u ní aplikovat Fickovy zákony. Tak jako pro ostatní intersticiální atomy v ocelích platí pro vodík také, že jeho difuze je daleko jednodušší v kubické prostorově centrované mřížce (BCC) než v plošně centrované mřížce (FCC). Pohyblivost atomů vodíku je vysoká. Vodík je schopen v mřížce BCC i při normálních teplotách a v krátkých časech (řádově v sekundách) difundovat na vzdálenost i několik milimetrů [3].

Rychlost difuze vodíku roste se zvyšující se teplotou. Při vyšších teplotách je vodík schopen se uvolňovat hlouběji v materiálu, může difundovat a vystupovat na povrch snadněji. Mezi faktory, které ovlivňují difuzi vodíku, patří koncentrace vodíku v materiálu, teplota a hydrostatické napětí. Přičemž hydrostatické napětí je důležitým faktorem při

vzniku vnitřní vodíkové křehkosti (IHE). Vodík se může v materiálu pohybovat rychleji pomocí dislokací než intersticiální difuzí, jestliže se vodík vyskytuje v jádře dislokace nebo je přítomen v prostředí okolo dislokace. Pohyb dislokací s vodíkem může být vážný, dojde-li k přemístění vodíku skrze zrno k hranici zrna materiálu, tehdy může nastat vznik mezikrystalové trhliny. Vodík může také difundovat rychleji než intersticiálně v případě, že difuze probíhá poblíž hranic zrn. Je-li na hranicích zrn vysoká hustota vodíkových pastí, pak bude difuze po hranicích zrn pomalejší než intersticiální [7].



Obrázek 5 – Schématické zobrazení vzniku vodíkové křehkosti [16]

2.5 Vodíkové pasti

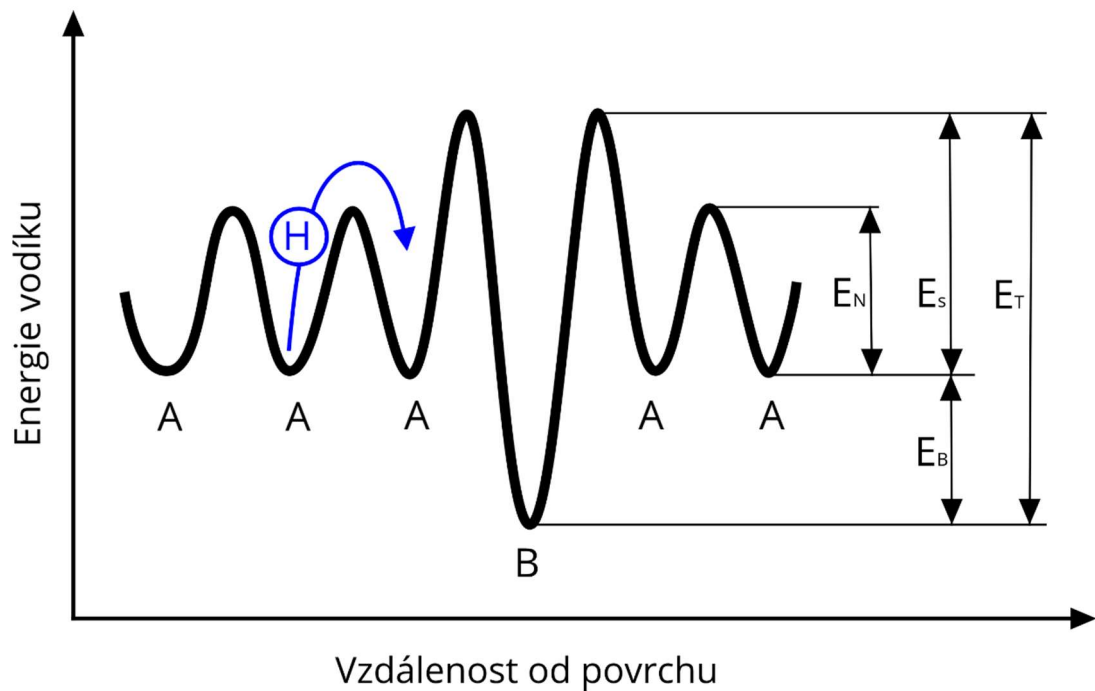
Vodík ve struktuře materiálu nebývá vyloučen rovnoměrně, pouze výjimečně je koncentrace vodíku v libovolném místě struktury stejná. Ve struktuře materiálu, co se týče koncentrace vodíku, se projevují i řádové rozdíly. Většinou platí, že koncentrace vodíku je lokálně vyšší nebo nižší, než je střední koncentrace vodíku v materiálu. Místa, kde je lokálně zvýšená koncentrace vodíku, jsou označovány jako vodíkové pasti. Vodíkové pasti mají vliv na pohyb a rozložení vodíku v materiálu [3].

Jako vodíkovou past možno považovat taková místa ve struktuře materiálu jako jsou dislokace, hranice zrn, fázové rozhraní, póry a nečistoty, přičemž v těchto místech jsou atomy vodíku takzvaně „uvězněny“ [11].

Vodíkovou past lze definovat ze dvou hledisek, a to z termodynamického a kinetického hlediska. Z pohledu termodynamického se za vodíkovou past uvažuje místo ve struktuře materiálu, ve kterém nastává snížení chemického potenciálu vodíku. V případě kinetického hlediska se uvažuje za vodíkovou past místo, v kterém pravděpodobnost

přesunu atomu vodíku ve směru intersticiální poloha → past je vyšší než pravděpodobnost přesunu v opačném směru.

V případě intersticiální difuze je zapotřebí uvažovat elektrickou interakci mezi vodíkem a „iontovým skeletem“ kovu v uzlových bodech mřížky. Na základě této úvahy lze jednotlivým protonům vodíku při difuzi z jedné intersticiální polohy do druhé přiřadit periodický průběh potenciálu energie.



Obrázek 6 – Schématické znázornění energie vodíku ve vodíkové pasti a jejím okolí [3]

Schématické znázornění energetické bilance vodíkové pasti je na obrázku 6, kde písmeno A vyjadřuje normální intersticiální polohu a písmeno B znázorňuje vodíkovou past, která představuje potenciálovou „jámu“, neboli místo, kde energie vodíku je nižší než v intersticiálních polohách. Vodíková past je místo, v němž dochází k lokálním porušení periodického potenciálu.

Následující označení vyjadřují:

- E_B Interakční energie mezi pastí a vodíkem
- E_N Aktivační energie vodíku v normální intersticiální poloze
- E_T Aktivační energie pasti
- E_S „Sedlová“ energie okolo pasti (někdy se také označuje jako energetická bariéra okolo pasti)

Vodíkové pasti lze podle řady kritérií rozdělit na jednotlivé druhy. Z pohledu umístění pastí je možno dělit vodíkové pasti na vnitřní a povrchové, z hlediska charakteru pastí se dělí vodíkové pasti na přitažlivé, fyzikální a smíšené. Dalším dělením vodíkových pastí je podle interakční energie, podle tohoto kritéria se jedná o pasti reverzibilní a ireverzibilní. Podle velikosti můžeme rozdělit vodíkové pasti na pasti bodové, čárové, plošné a objemové [3].

Nejčastější dělení vodíkových pastí je z hlediska hodnoty interakční energie mezi vodíkem a pastí. Reverzibilní pasti někdy také vratné jsou takové, které je schopen atom vodíku opustit, resp. přeskočit zpět do intersticiální polohy v mřížce bez dodání energie. Jako ireverzibilní pasti neboli nevratné jsou označovány takové pasti, u kterých není možné, aby vodíkový atom přeskočil z pasti do intersticiální polohy. K tomu nemůže v mřížce za stejné teploty dojít, resp. vodík atomu není schopen difundovat. Takové pasti jsou zejména rozhraní částic a dutiny ve kterých může nastat rekombinace vodíku. V případě vratných pastí existuje dynamická rovnováha mezi množstvím vodíku v pastech a vodíku v intersticiálních polohách, přičemž s navyšujícím se obsahem vodíku v intersticiálních polohách se zvyšuje i obsah vodíku v pastech. Vratné vodíkové pasti za jistých podmínek vodík přijímají a za jiných zase uvolňují. Naopak nevratné vodíkové pasti pouze přijímají vodík, a to až do zaplnění všech volných míst. V tomto případě koncentrace vodíku v pasti roste, přičemž v intersticiálních polohách zůstává koncentrace množství vodíku nízká [3, 11].

2.6 Teorie vzniku vodíkové křehkosti

Nejvíce dnes známými teoriemi vodíkové křehkosti jsou [3]:

- teorie vnitřních pnutí
- teorie povrchově aktivních účinků vodíku
- dekohezní teorie
- teorie kritické koncentrace vodíku
- teorie interakce vodík – plastická deformace

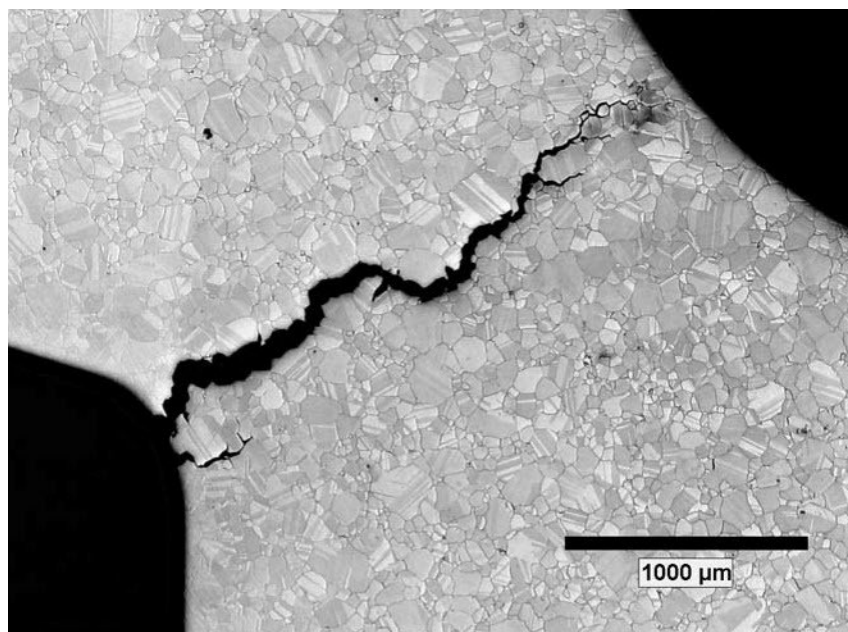
2.6.1 Teorie vnitřního pnutí

Podstatou teorie vnitřního pnutí (někdy je teorie nazývána jako teorie aerostatického napětí) je spojení vodíkové křehkosti s lokálně vzniklým vysokým vnitřním pnutím v materiálu, které je vyvoláno přítomností vodíku. Teorie popisuje původně intersticiálně

rozpuštěný vodík shromažďující se v potenciálních místech (vodíkové pasti) kovové matrice, kde vzniká vysoké pnutí právě rekombinací atomů vodíku v molekuly.

Potencionálními místy pro rekombinaci vodíku jsou nejčastěji hranice zrn nebo rozhraní vměstků a kovové matrice. Teorie předpokládá difuzi atomárního vodíku do těchto míst v základní kovové mřížce, kde je vodík rozpuštěn. Molekulární vodík v takových místech kovové mřížky způsobuje vysoké lokalizované pnutí, jež v mnoha případech přesahuje mez kluzu, resp. i mez pevnosti a začnou vznikat trhliny v materiálu.

Další poznatky teorie vnitřních pnutí spočívají v tom, že vodíkové ionty (protony) se shromažďují v okolí dislokací, kde jejich vazba je dána interakční energií a polem napětí dislokace. Pohyblivost protonů vodíku v kovové mřížce je dosti vysoká, zejména pokud je základní matrice plasticky deformována a protony se současně s dislokací pohybují. V případě, kdy dojde k interakci dislokace a např. s hranicí zrna v matici, dojde k rekombinaci protonů na molekulární plyn.



Obrázek 7 – Trhlina způsobená vodíkovou křehkostí po hranicích zrn slitiny Inconel 725 [17]

Vzájemná interakční energie dislokací a vodíku je diskutabilní, ale možno předpokládat, že vazebná energie atmosféry vodíku a dislokace je podstatně nižší než u jiných intersticiálních prvků v materiálu (dusík, uhlík).

Aerostatické napětí vyvolané rekombinovaným vodíkem v oblastech defektů základní mřížky materiálu zvyšuje úroveň energetického potenciálu soustavy. Práce, která je vyvolána expanzí při rozvoji mikrotrhlin, se s působením aerostatického napětí snižuje, což

má za následek zkřehnutí materiálu. Díky této skutečnosti, se objasňuje snížení kohezní pevnosti vyvolané vodíkem.

Úroveň zkřehnutí závisí zejména na velikosti napětí, resp. na účinku při rozvoji mikrotrhlin a na lokální koncentraci vodíku. Dále se předpokládá dostatečná mobilita vodíku difuzí. Z toho plyne, že nejenom přímý vliv teploty na pohyblivost vodíku je nutno uvažovat, ale také vliv rychlosti deformace. K maximálnímu rozvoji vodíkové křehkosti materiálu dochází při vzájemném vyváženém účinku rychlosti deformace, teploty a dosahovaných vnitřních pnutí.

Tato teorie je dodnes ve všech případech považována za platnou, kdy se uvažuje vznik trhlin důsledkem vysokých pnutí vyvolaných právě rekombinací vodíku [3, 12].

2.6.2 Teorie povrchově aktivních účinků vodíku

Teorie povrchově aktivních účinků vodíku je další významnou teorií vzniku vodíkové křehkosti, je založena na předpokladu, že vodíková křehkost je způsobena aktivním vodíkem na povrchu materiálu. Předpokládá se že, adsorpce vodíku snižuje povrchovou volnou entalpii soustavy a v následně snižuje i lomové napětí [12].

Tato teorie dnes není příliš často uváděna a v průběhu doby se objevili zásadní námitky [3]:

- U mnoha materiálů je za přítomnosti vodíků pozorována před vznikem lomu nezanedbatelná plastická deformace. Při výpočtech lomového napětí je potřeba uvažovat efektivní povrchovou energii, která je součtem povrchové energie a plastické práce. Hodnota plastické práce je řádově vyšší než povrchová energie. Je tedy diskutabilní, zda tento mechanismus může platit, když adsorpce vodíku na povrchu lomové plochy by neměla ovlivnit hodnotu plastické práce.
- Plyny, jejichž adsorpce na povrchu materiálu je taktéž spojena s poklesem povrchové volné entalpie jako je kyslík, by měli mít podobný důsledek křehnutí materiálu jako vodík, přičemž bylo prokázáno, že tyto plyny na křehkost materiálu vliv nemají.

2.6.3 Dekohezní teorie

Dekohezní teorie vodíkové křehkosti popisuje další mechanismus vzniku vodíkové křehkosti v materiálu. Předpokládá se, že rozpuštěný vodík v materiálu vede k poklesu kohezní pevnosti. Z této teorie vyplývá, že vodík se koncentruje zejména v místech čela existujících mikrotrhlin, a to proto že v těchto místech se uplatňuje tahová hydrostatická

složka elastického napětí. Při dosažení kritického množství vodíku v uvažovaných místech, jsou tyto oblasti intenzivně zkřehlé důsledkem působení vodíku. Napětí v materiálu tak pomáhá k dalšímu růstu trhlin i mimo místa výrazně obohacená vodíkem.

Avšak teorie neumožňuje blíže definovat úroveň rozvoje mikrotrhlin, ani objasnit fyzikálně metalurgické příčiny růstu mikrotrhlin. Z dekohezní teorie ale plyne, že velikost tahové hydrostatické složky elastického napětí je omezena velikostí meze kluzu materiálu, takže lokální zvýšení koncentrace vodíku vyvolané polem elastického napětí u čela mikrotrhlin nebude za normální teploty vyšší než trojnásobek rozpustnosti vodíku v mřížce, což za předpokladu normálního tlaku vede k závěru, že zvýšená koncentrace vodíku způsobená účinkem tahové hydrostatické složky elastického napětí by byla poměrně nízká. Z tohoto důvodu dekohezní teorie nemůže objasnit ani kinetické charakteristiky růstu mikrotrhlin působením vodíku v materiálu. I přes tento nedostatek, tvoří dekohezní teorie základ perspektivních modelů vzniku vodíkové křehkosti.

Později bylo dokázáno, že předpokládaná příčina vodíkové křehkosti na základě teorie založené na snížení kohezní pevnosti základní kovové mřížky úzce souvisí s adsorpcí vodíku v souladu s teorií povrchově aktivních účinků vodíku již zmíněnou dříve. V teorii povrchově aktivních účinků vodíku je vyjádřena nezbytná podmínka pro projev vodíkové křehkosti, přičemž dekohezní teorie ji doplňuje o další činitele nutné k vzniku vodíkové křehkosti v materiálu [12].

2.6.4 Teorie kritické koncentrace vodíku

Teorii kritické koncentrace vodíku lze považovat za neméně důležitou z inženýrského pohledu. Představuje sjednocení starších teorií, přičemž nejvíce společných poznatků sdílí s dekohezní teorií. Teorie kritické koncentrace vodíku v zásadě nerozlišuje, jestli se vodík v materiálu uplatní jako molekulární případně atomární, nerozlišuje také ani zda bude rozhodující povrchově aktivní účinek nebo nikoliv. Avšak zdůrazňuje dva významné fakty:

- Vodíková křehkost je, minimálně na počátku, problémem lokálním, který má pokaždé spojitost s existujícím potencionálním místem, defektem, vodíkovou pastí v materiálu.
- Pro odlišné oblasti materiálu je možno definovat lokální koncentraci vodíku c_H a zároveň také kritickou koncentraci vodíku c_K . Ty budou samozřejmě pro jednotlivé oblasti v materiálu odlišné. K vzniku trhlin působením vodíku v materiálu bude

docházet v místech, kde se lokálně zvýší a bude překročena hodnota kritické koncentrace vodíku c_K .

Teorie kritické koncentrace je popsána na příkladu vzniku mikrotrhliny za působení vodíku v blízkém okolí nekovového vměstku. Jsou uvažovány právě dva druhy lokálních pnutí v materiálu: vnitřní (reziduální) pnutí σ_R a pnutí od vnějšího (aplikovaného) zatížení σ_A . Pokud není vodík přítomen, předpokládá se, že celkové lokální pnutí σ_T^0 nepřekročí kohezní pevnost materiálu σ_C^0 , tedy nedojde ke vzniku trhliny. Situaci je možno popsat rovnicí:

$$\sigma_T^0 = \sigma_R^0 + \sigma_A^0 < \sigma_C^0 \quad (13)$$

Za přítomnosti vodíku se může situace lišit. Vodík je schopen vyvolat pokles kohezní pevnosti materiálu σ_C .

Avšak může se i uplatnit tlak molekulárního vodíku p_{H_2} . Vodík má tendenci ovlivnit také hodnoty vnitřního pnutí nebo pnutí od vnějšího zatížení, tedy je potřeba uvažovat hodnoty σ_R^H a σ_A^H rozdílné od σ_R^0 a σ_A^0 . Tato situace se dá popsat rovnicí:

$$\sigma_T^H = \sigma_R^H + \sigma_A^H + p_{H_2} > \sigma_C^H \quad (14)$$

Rovnice (14) tedy poukazuje na skutečnost, že za přítomnosti vodíku může dojít v přítomnosti nekovového vměstku ke vzniku trhliny. Jestli k takové situaci opravdu dojde, bude značně záviset na hodnotách jednotlivých členů rovnice.

Teorie kritické koncentrace vodíku spojuje hodnoty kohezní pevnosti s koncentracemi vodíku. Nastane-li situace, kdy lokální koncentrace vodíku c_H ve vodíkové pasti bude vyšší jak kritické koncentrace vodíku c_K , dojde ke vzniku trhliny. Podle této teorie, kdy uvažujeme lokální a kritickou koncentraci vodíku, je možno zavést opatření ke zvýšení odolnosti materiálu vůči vodíkové křehkosti. Veškerá opatření by měla vést ke snížení hodnoty lokální koncentrace vodíku v materiálu, tedy aby v materiálu se nevyskytovaly oblasti s vysokým obsahem vodíku, a přitom ke zvýšení kritické koncentrace vodíku, aby naopak materiál snesl vyšší množství vodíku v materiálu, aniž by došlo ke vzniku trhlín. Tento přístup je dodnes hojně uplatňován [3].

2.6.5 Teorie interakce vodík – plastická deformace

Teorie interakce vodík – plastická deformace uvažuje existenci značně silných interakcí mezi vodíkem a dislokacemi a bere v úvahu transport vodíku spolu s dislokacemi. Teorie bere v úvahu dva základní mechanismy působení vodíku v materiálu:

- Kritické skluzové napětí je přítomností vodíku zvyšováno, ale snižuje mobilitu dislokací a vede ke snížení plasticity materiálu.
- Kritické skluzové napětí je naopak přítomností vodíku snižováno, ale zvyšuje mobilitu dislokací a zvyšuje tedy lokálně plasticitu materiálu.

Prvním poznatkem této teorie byl předpoklad, že vodík přítomen v oceli ve formě kladně nabitých protonů se soustředí kolem dislokací, kde se vodík snáz může rozpouštět a tvoří atmosféry podobné atmosférám intersticiálně rozpuštěných atomů uhlíku. Při plastické deformaci vodík se může pohybovat spolu s dislokací a může tak společně způsobovat vznik mikrotrhlin v místech nahromaděných dislokací. To ale vyžaduje, aby rychlost difuze protonů byla srovnatelná s rychlostí pohybu dislokací.

První všeobecně uznávaný mechanismus, dodnes citovaný, popisuje situaci, kdy vodík zvyšuje mobilitu dislokací a usnadňuje tak plastickou deformaci. Teorie byla doložena pomocí krutových zkoušek lomové mechaniky. Vodík rozpuštěný v čele existující trhliny v určitém množství dokáže usnadnit jakýkoliv deformační proces, který je umožněn mikrostrukturou materiálu. Autor této teorie předpokládal, že i vznik křehkých lomů za přítomnosti vodíku při značně nízkých hodnotách napětí není důsledkem vyčerpání plasticity materiálu, ale právě důsledkem vysoké, silně lokalizované deformace v čele již existující trhliny, a to i v případě interkrystalického porušení. Proto je přesnější užívat termín praskání vlivem vodíku než vodíková křehkost.

Tento mechanismus se stal průlomovým, přibývalo studií, které potvrzovaly zvýšení plasticity účinkem působení vodíku v materiálu alespoň v lokálním měřítku. Pro uvedený jev se časem vžil termín vodíkem zvýšená lokalizovaná plasticita (anglicky *Hydrogen Enhanced Localized Plasticity – HELP*).

Co se týče mechanismů vodíkové křehkosti založené na teorii interakce vodík – plastická deformace, je třeba zmínit další poznatek, který vznikl na základě studia austenitických ocelí. Byl navržen model korozního praskání pod napětím, kde se bere v úvahu působení vodíku a jeho účinek. Předpokládá se, že při zatížení materiálu s již existujícími trhlinami může dojít k lokálnímu porušení ochranného pasivního filmu na povrchu, zejména tam, kde na povrch vystoupí skluzové stupně. V těchto obnažených místech může nastat anodické rozpouštění, jinak řečeno může dojít k adsorpci případně i k absorpci vodíku. Právě vyšší koncentrace vakancí vzniklá anodickým rozpouštěním spolu s vodíkem je považováno za hlavní příčinu lokálního zvýšení plasticity materiálu. V okolí čela trhliny se vyvíjí větší množství dislokací, které se lehce přemísťují a s vysokou

pravděpodobností se zastaví na překážkách jako jsou nekovové vměstky, rozhraní částic karbidů nebo hranice zrn. Nahromadění dislokací bude v přítomnosti vodíku znatelnější a lze tak očekávat, že v místech okolí překážek bude růst napětí, což údajně může vést až k iniciaci křehkých trhlin. V materiálu se pak rozlišují dvě oblasti. V blízkosti čela trhliny vyskytuje oblast změkčená se zvýšenou plasticitou a dál od trhliny je oblast, kde se zvýšená plasticita neuplatní, ale právě v těchto místech mohou vznikat defekty charakteru mikrotrhlin [3].

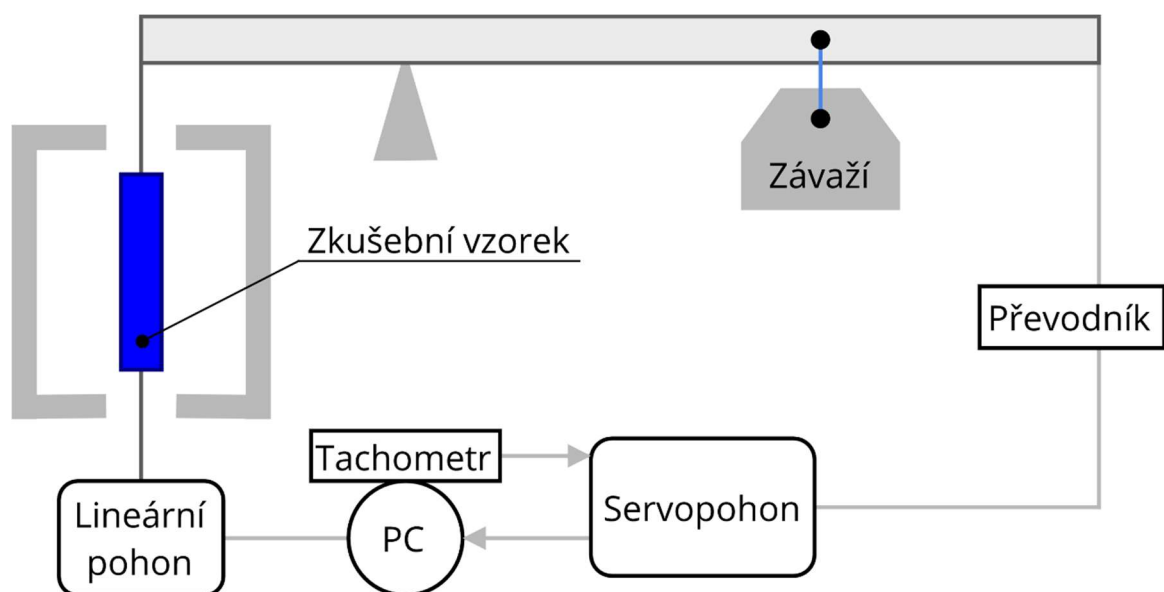
2.7 Metody stanovení a zkoušení vlivu vodíku na materiál

Vzorky, které mají být zkoušeny na vliv zvýšeného množství vodíku v materiálu, je potřeba zpracovat zároveň se součástmi u kterých je stanovení množství vodíku vyžadováno. Je nutné, aby proběhly všechny kroky procesu navodíkování vzorků, u nichž je riziko vnikání vodíku do materiálu stejné jako u sledovaných součástí. Je nutno zajistit stejné materiály vzorků a součástí se stejnou nebo vyšší citlivostí reakce vzorku s vodíkem za vzniku vodíkové křehkosti [18].

2.7.1 Technika zkoušení lineárně rostoucím napětím

Zkouška lineárně rostoucím napětím (anglicky Linearly increasing stress test – LIST) je mechanická zkušební metoda pro stanovení vodíkové křehkosti v materiálu. Jedná se o obdobu tahové zkoušky. Dříve se hojně využívali dvě techniky pro rozpoznání vlivu vodíkové křehkosti v materiálu. Jedná se o techniku zkoušky konstantním zatížením a zkoušku při konstantním prodloužení. Při obou typech zkoušek se nejprve stanoví mezní hodnota napětí, při kterém ještě nedochází k žádné poruše materiálu. Nevýhodou je, že pokud v určitém časovém úseku se neprojeví žádné porušení materiálu, stanovení mezní hodnoty napětí může trvat příliš dlouho.

Při zkouškách lineárně rostoucím napětím je vzorek upevněn a dále zatěžován. Pracovní napětí je postupně pomalu zvyšováno, dokud nedojde k poruše materiálu. Pohybem závaží je zatížení zvyšováno, rychlost růstu napětí je řízena lineárním pohonem (viz. Obrázek 8) [6].

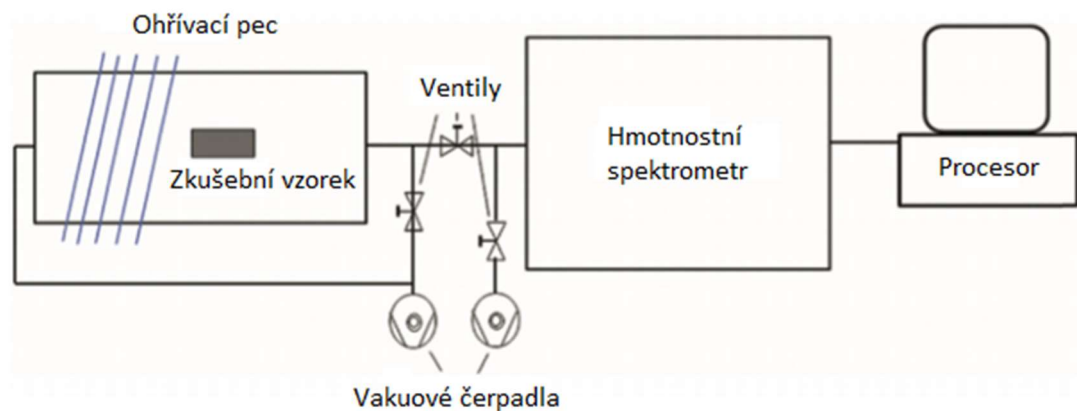


Obrázek 8 – Schematický návrh zařízení pro měření vodíkové křehkosti lineárně rostoucím napětím [6]

2.7.2 Termální desorpční spektroskopie

Termální desorpční spektroskopie (anglicky Temperature desorption spectroscopy – TDS) také zvaná jako termálně programovaná desorpce (anglicky Temperature programmed desorption – TPD) je nejpřijatelnější technika stanovení obsahu vodíku v materiálu. Existuje celá řada technik, které měří množství difuzního vodíku v materiálu. Mobilita vodíku hraje důležitou roli. Termální desorpční spektroskopii je možno kvantifikovat difuzní vodík.

Vodíkové pasti v materiálu jsou zodpovědné za kumulaci vodíku. Když je dodáváno materiálu teplo, vodík absorbuje tepelnou energii a uvolňuje se při dosažení kritické úrovně absorbované energie, která je rovna aktivační energii desorpce. Teplota desorpce je teda teplota, při které se uvolňují atomy vodíku. Množství uvolněného vodíku se měří hmotnostním spektrometrem [6].



Obrázek 9 – Schéma testovací aparatury TDS [6]

2.7.3 Kvantitativní elementární analýza

Kvantitativní elementární analýza je založena na klasických principech redukčního a oxidačního rozkladu. Jedná se o důkaz přítomnosti, resp. o stanovení jednotlivých prvků v materiálu.

Elementární analyzátoři jsou navrženy pro automatické a přesné stanovení vodíku v pevných materiálech. Analyzátoři fungují na principu fúze vzorku v proudu inertního plynu.

Vzorek materiálu se vloží do rozžhaveného kelímku z grafitu. V inertním plynu se vzorek roztaví a dále následuje analýza uvolněných plynů. Vodík se uvolňuje v elementární podobě H_2 . Vzniklé plyny jsou vedeny do detekčního systému, kde jsou detektory přesně stanoveny jejich množství na základě hmotnosti původního vzorku [19, 20].

2.7.4 Mechanické zkoušky dle ASTM F 519

Mechanické zkoušky podle norem ASTM F 519 spočívají v aplikaci předpokládaných výrobních procesů zkoušeného tělesa předepsaného tvaru s definovaným zářezem.

Zkoušené tělesa se před vystavením působení vodíku podrobí tahové zkoušce. Takto se zajistí odpovídající střední pevnost materiálu desíti povrchově neupravených vzorků.

Dále se na čtyři zkušební tělesa aplikují předepsané povrchové úpravy a vzorky se tak navodíkují. Vzorky se zkoušejí na tah při nižším zatížení, než je pevnost v tahu nebo mez kluzu zkušebního tělesa. Předpokládá se předčasný výskyt křehkého lomu. Zkouška je úspěšná, pokud u žádného vzorku nedojde k prasknutí ve stanoveném časovém intervalu [18, 21].

2.7.5 Zkoušení vodíkové křehkosti dle firmy SurTech GmbH

Zkouška podle firmy SurTech GmbH spočívá v navlékání pojistných kroužků na skleněnou tyč. Velikost pojistných kroužků se odvíjí od průměru skleněné tyče. Kroužky se na skleněnou tyč navlékají pomocí speciálních kleští.



Obrázek 10 – Testovací sada na zkoušení vodíkové křehkosti [13]

Při této zkoušce se 25 pojistných kroužků podrobí všem procesům povrchových úprav a tepelným zpracováním společně se zkoušenými součástmi. Dále se pojistné kroužky navlékají na skleněnou tyč, kroužky musí jít na tyč natáhnout, aniž by došlo k porušení kroužku. Zkouška je úspěšná právě tehdy, nedojde-li po 24 hodinách k prasknutí žádného ze zkušebních kroužků.

Aby se zajistilo, že výsledky této zkoušky budou vhodné jako kontrola kvality, zkušební vzorky musí splňovat následující požadavky:

- Zkušební tělesa musí být stejně nebo více citlivé na křehnutí vlivem vodíku než zkoušené součásti
- Zkoušené vzorky musí projít stejnými procesy navodíkování jako zkoušené součásti
- Během procesu povrchových úprav, se zkušební vzorky chovají srovnatelně se zkoušenými součástmi
- Poškození zkušebních těles je považováno za spolehlivé
- Pokud je to možné, několik zkušebních součástí by mělo být také podrobena zkoušce

Pojistné kroužky navlečené na skleněné tyči jsou vhodné také pro zkoušení jednotlivých procesů povrchových úprav (například ke zkoušení různých inhibičních přísad při procesu moření či omílání).

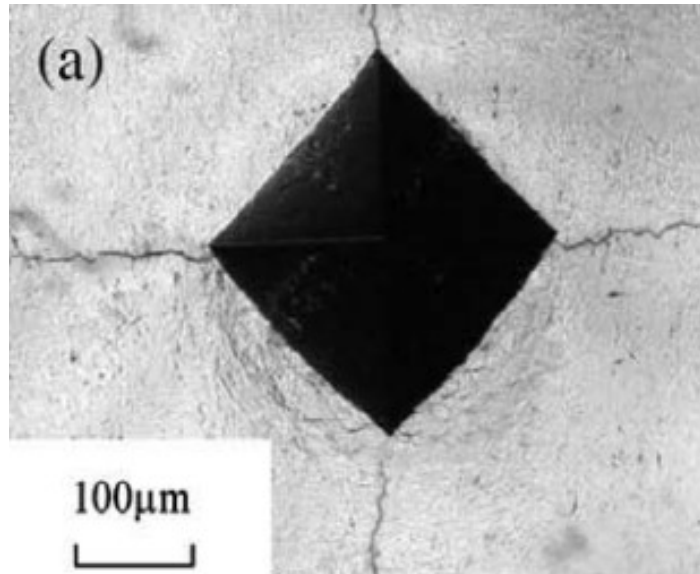
Při testování procesu moření se vzorky navlečené na skleněné tyči vloží do skleněné nádoby se zkoušenou mořicí lázní. V časových intervalech (1 až 5 minut) se prasklé zkušební pojistné kroužky počítají a jejich počet se v závislosti na čase vynáší do grafu [13, 18].



Obrázek 11 – Pojistné kroužky při testu přísad moření [13]

2.7.6 Zkouška tvrdosti dle Vickerse

Zkouškou tvrdosti dle Vickerse se dá určit zkřehnutí materiálu vlivem působení vodíku. Trhliny vznikají napětím, které vzniká v důsledku plastické deformace při vnikání indentoru do materiálu ve tvaru jehlanu. Trhliny se vyskytují v rozích vtisku [18].



Obrázek 12 – Trhliny způsobené navodíkováním materiálu při zkoušce tvrdosti dle Vickerse [18]

2.7.7 Pulsátor cyklického namáhání

Pulsátor cyklického namáhání je zařízení, které slouží ke zkoušení zkušebních vzorků dynamickým namáháním. Při zkoušce vzorků dochází k cyklickému namáhání, jedná se tedy o únavovou zkoušku. U zkoušených vzorků nastává náhlé porušení soudržnosti materiálu. Pro zjištění křehnutí materiálu vlivem působení vodíku je únavová zkouška velmi vhodnou a efektivní metodou testování. Pro zkoušku na pulsátoru cyklického namáhání je vhodné použít jako zkušební tělesa pojistné kroužky DIN 472, ale je možno použít i jiný druh zkušebních těles. Na vzorek je vyvíjen střídavým pohybem tah a tlak. Výsledkem zkoušky je jistá představa o počtu cyklů, resp. životnosti součásti, která byla podrobena procesům, při kterých dochází k vodíkové křehkosti materiálu, resp. odvodíkování či porovnání rozdílných technologií.

Střídavý pohyb je umožněn díky rotačnímu pohybu elektromotoru, který je převeden na pohyb posuvný pomocí klikového mechanismu.

Upnutí vzorku je realizováno pomocí dvou kolíků do drážek, které jsou dotaženy šrouby. Šrouby také slouží jako přívod elektrického proudu. Dojde-li k přetržení pojistného kroužku, přeruší se obvod elektrického proudu a motor se vypne [18].



Obrázek 13 – Sestava pulsátoru cyklického namáhání PCN [18]

2.8 Prevence a opatření vzniku vodíkové křehkosti

Pro prevenci vzniku vodíkové křehkosti u vysokopevnostních materiálů je důležité znát zdroj působení vodíku ale také mechanismus, který má za následek navodíkování, resp. vznik vodíkové křehkosti v materiálu. Výběr vhodného materiálu hraje významnou roli, pokud má součást fungovat v prostředí působení vodíku. Je třeba volit správnou konstrukci takové součásti, vyvarovat se tedy např. zářezům a ostrým hranám. Před dalším zpracováním materiálu, by mělo být odstraněno zbytkové napětí a lokální koncentrace napětí v materiálu [6].

Opatření k odstranění příčin vodíkové křehkosti z hlediska povrchových úprav [22]:

- Změna polarity při elektrolytickém odmašťování (z katodického na anodické), resp. zavedením reverzních zdrojů (zboží je střídavě anodou/katodou) ve správném poměru
- Náhrada elektrolytického odmašťování vícestupňovým odmašťováním
- Zkrácení technologické doby operace moření
- Použití kyanidových elektrolytů na místo kyselých elektrolytů v galvanotechnice
- Odstranění vodíku z povrchu materiálu při procesu povrchových úprav

- Odstranění koncentrace napětí v materiálu
- Použití vhodných inhibitorů (při moření, omílání)

2.9 Metody odstranění vodíku z materiálu

Množství vniklého vodíku do materiálu součásti lze pomocí řady technologických i technických opatření minimalizovat. Je-li vodík v materiálu rozpuštěn, je již obtížné jej z materiálu odstranit [18].

Odvodíkování materiálu tepelným zpracováním (žiháním) je nutné začít aplikovat ihned po procesu, při němž došlo k navodíkování materiálu při vhodném tepelném režimu. Tepelná úprava odvodíkování se provádí podle postupů dle předepsaných norem ISO/DIN 9588 nebo ASTM F1940 – 017a(2014). Při žihání na odstranění vodíku z materiálu je důležité, aby teplota v peci rostla rovnoměrně, toho je možno docílit provedením žihání pozvolna nebo v kapalném prostředí. Po odvodíkování je nutné vhodným způsobem ověřit, zda došlo k odvodíkování materiálu [9].

2.9.1 Jednostupňová metoda odstranění vodíku z materiálu

Při této metodě se využívá principu, kdy povlaky jsou propustné pro vodík. Vodík je tak možné odstranit z materiálu i přes povlak. Galvanicky se vytvoří povlak požadované tloušťky a poté se povlak usuší a tepelně zpracovává. Tepelné zpracování probíhá v rozmezí 210–240 °C. Při této teplotě dochází k oxidaci povlaku s atmosférickým kyslíkem [13].

2.9.2 Dvoustupňová metoda odstranění vodíku z materiálu

Pokud má být součást galvanicky pokovena, je vhodné je pokovit dvoustupňově. Nejdříve pokovit na tloušťku povlaku 3–4 μm , dále následuje tepelné zpracování (odvodíkování) při teplotě v rozmezí 180–200 °C. Poté se povlak na součásti znovu pokoví na požadovanou tloušťku povlaku. Na závěr může být aplikováno další tepelné zpracování s následným chromátováním [13].

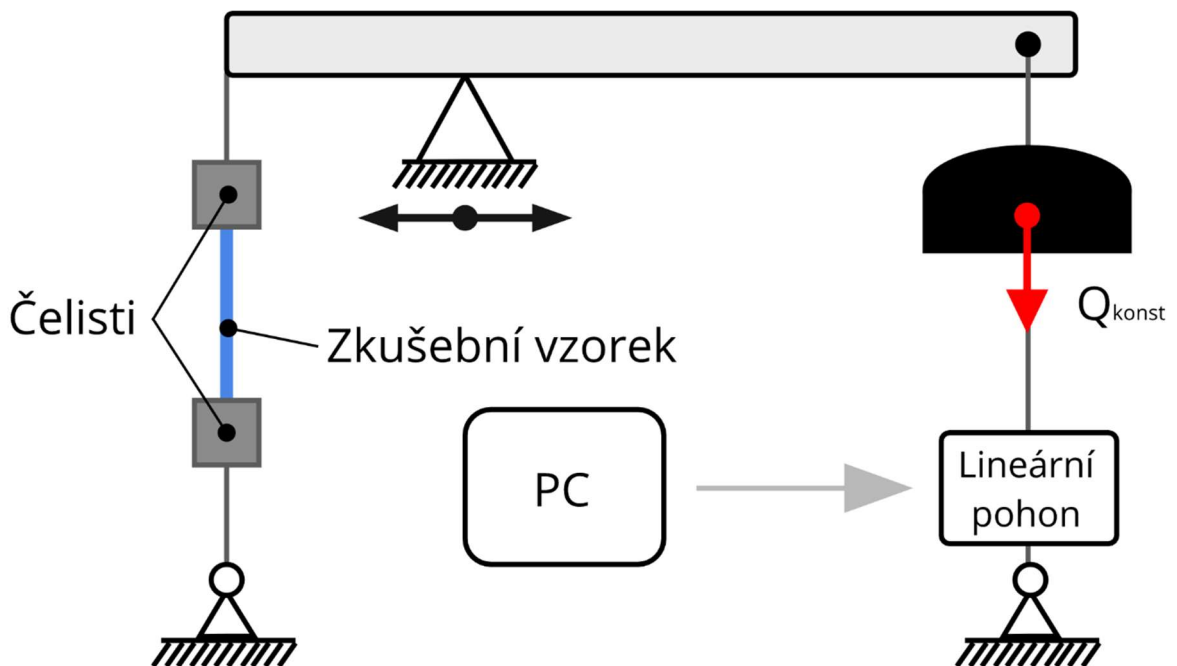
3 Praktická část práce

Hlavním cílem této bakalářské práce bylo shromáždit dostatek informací o problematice vodíkové křehkosti v materiálu a navrhnout vhodný a v praxi aplikovatelný jednoduchý způsob ověřování stavu materiálů z hlediska rizika a jejich bezpečnosti v technologických operacích povrchových úprav, které způsobují jejich navodíkování. Jedná se především o operace moření, elektrolytické odmašťování a všechny galvanické procesy.

3.1 Návrh zkušebního zařízení pro zkoušky po pokovení šroubů

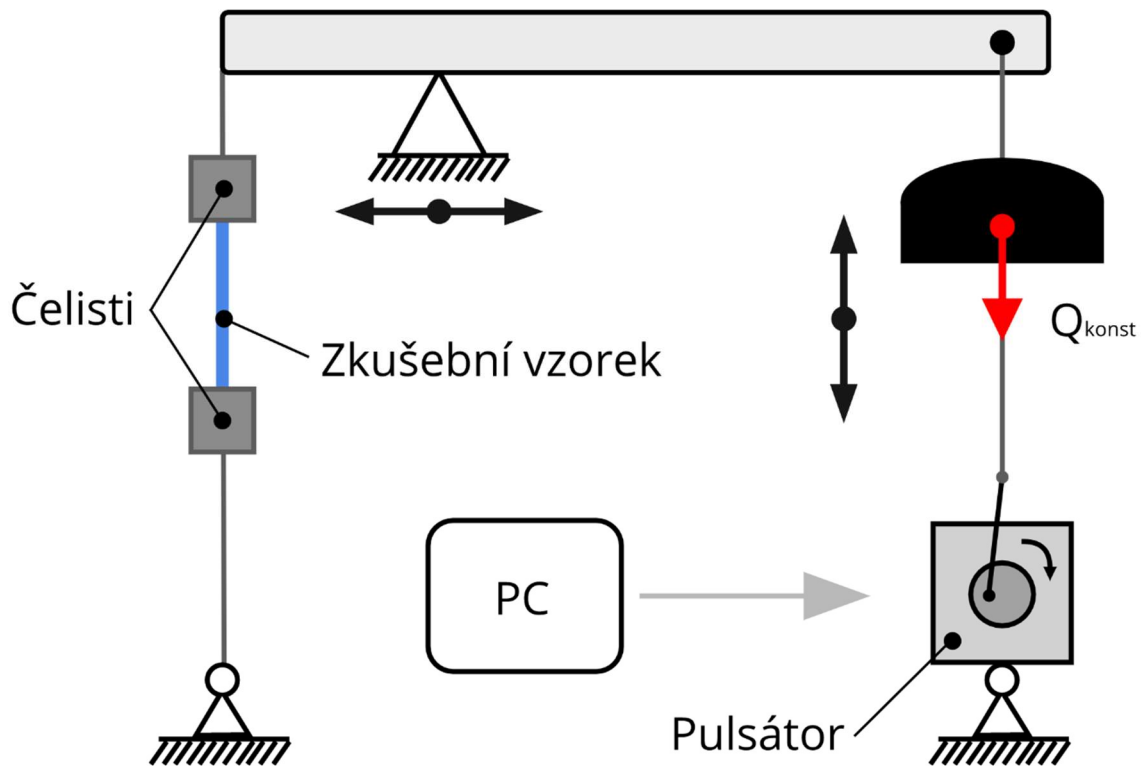
Vzhledem k výskytu a rizika nebezpečí vodíkové křehkosti především u spojovacích prvků byl navržen na základě teoretických poznatků zkušební přístroj pro zkoušky vlivu pokovení na šroubové spoje, resp. šrouby.

Na obrázku (14) je schéma návrhu zkušebního zařízení. Zkušební vzorek je upevněn v čelistech a je zatěžován tahovým napětím. Napětí je udáváno silou Q na druhém konci ramene páky a postupně pomalu zvyšováno lineárním pohonem. Jedná se o statickou zkoušku s lineárním zatěžováním.



Obrázek 14 - Schéma návrhu zkušebního zařízení (statické zatěžování)

Na obrázku (15) je alternativní schéma návrhu varianty zkušebního zařízení, kdy je zkušební vzorek zatěžován dynamicky. K zařízení je přidán pulsátor, který je poháněn elektromotorem. Rotační pohyb elektromotoru je pomocí klikového mechanismu převeden na posuvný pohyb.



Obrázek 15 – Schéma návrhu zkušebního zařízení (dynamické zatěžování)

Vzhledem k nedostatku výrobních kapacit a prostředků je zatím obtížné vyrobit takové zařízení. Bylo by to ale možné provést úpravou zařízení na zkoušku odtrhové pevnosti (přilnavosti). Jednalo by se o tahovou zkoušku s pomalým působením deformace.



Obrázek 16 – Zařízení pro měření přilnavosti povlaků dle normy ČSN EN ISO 4624

3.2 Měření vlivu moření na vznik vodíkové křehkosti

Moření je jedna ze základních operací povrchových úprav. Tato operace je zároveň velmi nebezpečná z hlediska navodíkování vznikajícím vodíkem při chemických reakcích v mořících lázních.

3.2.1 Popis experimentu

Experiment spočívá v určení stupně navodíkování zkušebních vzorků (pojistné kroužky DIN 472) při povrchové úpravě moření. Zkušební vzorky byli podrobena operaci moření v časových intervalech 30, 60 a 120 minut. Pro každý interval byly namořeny 3 zkušební vzorky. Mořící lázně byly tvořeny kyselinami chlorovodíkovými o koncentracích 5 %, 10 % a 15 %, přičemž 10% chlorovodíková kyselina byla připravena po provedení všech měření smícháním kyselin o koncentracích 5 % a 15 %. Při experimentu byla sledována po každém jednom namoření zkušební vzorku změna hodnoty pH mořící lázně. Poté byli zkušební vzorky podrobena dynamické zkoušce na zkušebním zařízení PCN.

V další části experimentu byl hromadně namořen stejný počet zkušebních vzorků v chlorovodíkové kyselině o stejných koncentracích. Vzorky byly následně odvodíkovány tepelným zpracováním ve vypalovací peci při teplotě 220 °C po dobu 2 hodin a pomalu ochlazeny na vzduchu. Poté byly vzorky opět zkoušeny na PCN pro ověření odstranění vodíku ze zkušebních tělísek.

V závěru experimentu byly 3 vzorky podrobena operaci moření v 10% HCl v časovém intervalu 2 hodin a odvodíkovány ve vypalovací peci při teplotě 220 °C s výdrží na teplotě 8 hodin. Poté bylo zkoušeno, zda byl tepelným zpracováním z materiálu odstraněn vodík.

3.2.2 Zkušební vzorky

Zkušebními vzorky jsou pojistné kroužky s označením DIN 472 o rozměrech $\varnothing 40 \times 2$ mm. Tyto pojistné kroužky lze snadno upevnit mezi táhla pulsátoru cyklického namáhání. Pojistné kroužky jsou upraveny, ve své nejširší části jsou zbroušeny asi o 1 mm z důvodu iniciace lomu právě v upravené části kroužku.

Tabulka 1. – Chemické složení pojistných kroužků DIN 472

C	Mn	Si	P	S	Al	Cr	Ni	Mo
0,730	0,640	0,250	0,012	0,002	0,027	0,180	0,042	0,002



Obrázek 17 – Zkušební vzorek, pojistný kroužek DIN 472

3.2.3 Použitá zařízení a měřící přístroje

Sušící zařízení – horkovzdušná pistole BOSCH GHG 660 LCD

Pro usušení zkušebních vzorků po moření a oplachu byla použita horkovzdušná pistole BOSCH GHG 660 LCD.

Technické parametry horkovzdušné pistole:

- Příkon: 2300 W
- Pracovní teplota: 50 – 660 °C
- Plynulá regulace



Obrázek 18 – Horkovzdušná pistole BOSCH GHG 660 LCD [23]

pH metr HANNA HI 98191

K měření hodnot pH mořící lázně byl použit pH metr HANNA HI 98191 s titanovou elektrodou.

Technické parametry pH metru:

- Rozsah: - 2,00 až 16,00 pH
- Přesnost: $\pm 0,1$ pH



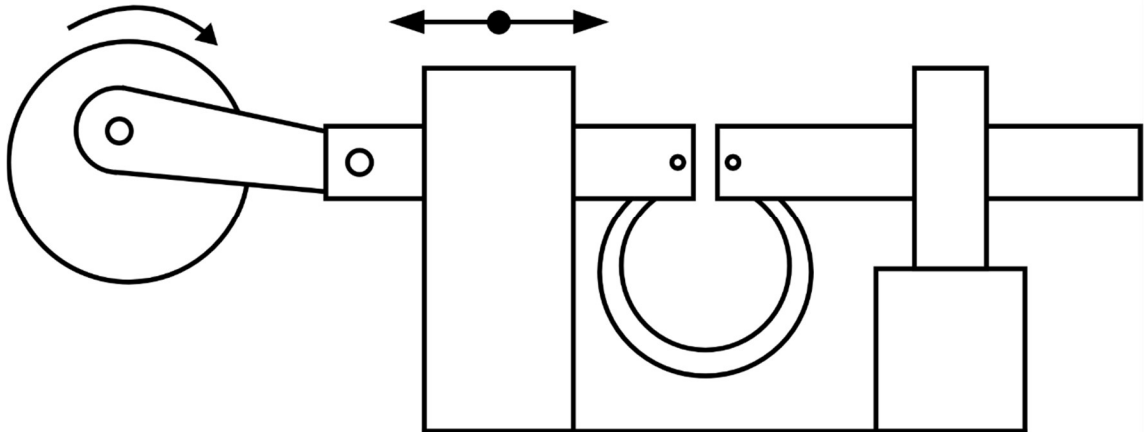
Obrázek 19 – pH metr HANNA HI 98191 [24]

Pulsátor cyklického namáhání – PCN

Na pulsátoru cyklického namáhání byl měřen počet cyklů do porušení zkušebního vzorku. Měření na pulsátoru cyklického namáhání probíhá tak, že pojistné kroužky jsou upnuty do drážek pohyblivého a pevného táhla kolíky, které jsou zajištěny proti uvolnění šrouby. Na šrouby je přiveden elektrický proud. Střídáním tahu a tlaku, dochází k deformaci zkušebního tělíska a po určitém počtu cyklů dojde k rozlomení pojistného kroužku. Software na počítači zaznamenává počet cyklů a čas do přetržení zkušebního tělíska.

Technické parametry PCN:

- Výkon elektromotoru GL-712-2 B3: 0,55 kW
- Frekvence: 50 Hz
- Otáčky: 2790 r/min
- Vyosení ojnice: 2 mm



Obrázek 20 – Kinematické schéma PCN

Výpočet kroutícího momentu elektromotoru:

$$P = \frac{M \cdot n}{9550} \rightarrow M = \frac{P \cdot 9550}{n} = \frac{0,55 \cdot 9550}{2790} = 1,883 \text{ Nm} \quad (15)$$

Výpočet síly působící na zkušební tělísko:

$$M = F \cdot a \rightarrow F = \frac{M}{a} = \frac{1,883}{0,002} = 941,5 \text{ N} \quad (16)$$

Z výpočtu (15) lze vidět, že elektromotor vyvíjí točivý moment 1,883 Nm a síla (16), která působí na zkušební pojistný kroužek je rovna 941,5 N.



Obrázek 21 – Rozlomený zkušební vzorek po zkoušce na PCN

Vypalovací pec VULCAN 3-550

K odvodíkování zkušebních vzorků byla použita vypalovací pec VULCAN 3-550. Jedná se o plně programovatelnou pec.

Technické parametry vypalovací pece:

- Pracovní teplota: až 1100 °C



Obrázek 22 – Vypalovací pec VULCAN 3-550 [25]

3.2.4 Navodíkování zkušebních vzorků

Navodíkování zkušebních vzorků proběhlo v mořící lázni. Jako kyselina pro moření pojistných kroužků byla použita kyselina chlorovodíková ve třech koncentracích. Pro experiment byly zvoleny koncentrace kyselin 5 % a 15 % později i 10 %. Vzorky byly po jednom mořeny a vytahovány z lázně v časových intervalech 30, 60 a 120 minut. Poté následoval oplach ve vodě a sušení vzorku horkovzdušnou pistolí.



Obrázek 23 – Moření pojistných kroužků v chlorovodíkové kyselině



Obrázek 24 – Bublinky vodíku na pojistném kroužku při moření v 15% kyselině HCl

3.2.5 Tepelné zpracování zkušebních vzorků

Po navodíkování zkušebních vzorků při moření kyselinou chlorovodíkovou bylo provedeno tepelné zpracování žíhání k odstranění vodíkové křehkosti z materiálu. Účelem tepelného zpracování je odstranit vodík z povrchové vrstvy materiálu. Žíhání k odstranění vodíku z materiálu bylo provedeno ve vypalovací peci při teplotě 220 °C s výdrží na teplotě 2 hodiny, chlazení proběhlo na vzduchu.



Obrázek 25 – Umístění zkušebních vzorků v peci před žíháním k odstranění vodíkové křehkosti

3.2.6 Zpracování naměřených hodnot

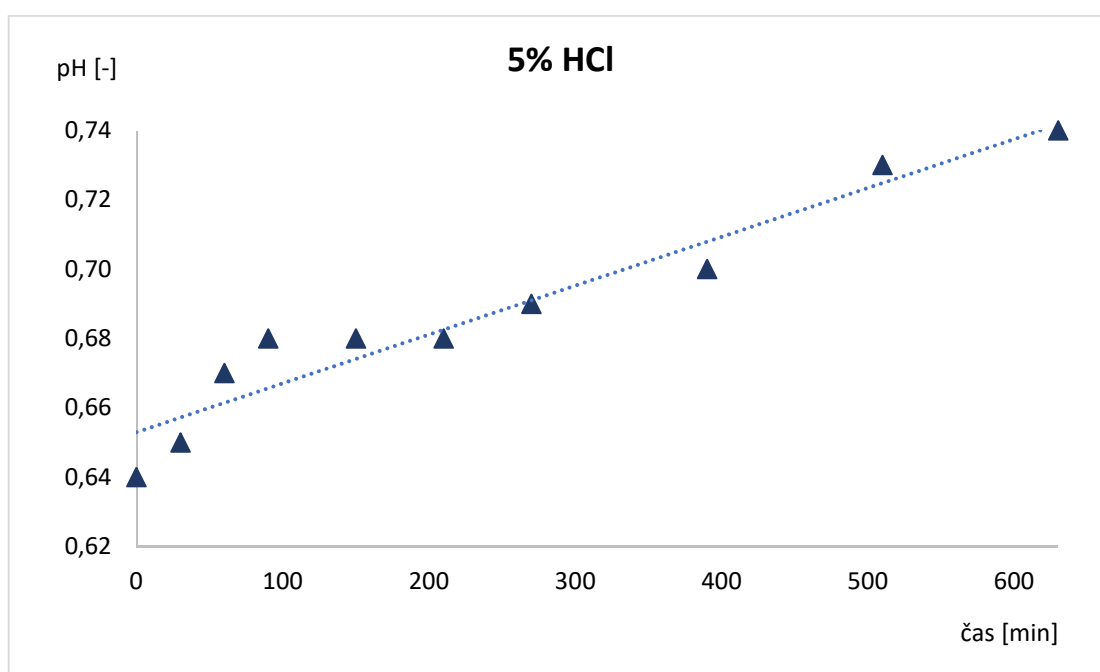
V následující tabulce (2.) jsou zaznamenány naměřené hodnoty pH jednotlivých mořících lázní a průběžné celkové časy moření v minutách. Kyselost mořící lázně byla měřena neprodleně ihned po vytažení zkušebního tělíka z lázně. Hodnoty pH 10% HCl jsou značně odlišné od zbylých dvou kyselin z důvodů smíchání 5% HCl a 15% HCl.

Tabulka 2. – Naměřené hodnoty pH mořících lázní

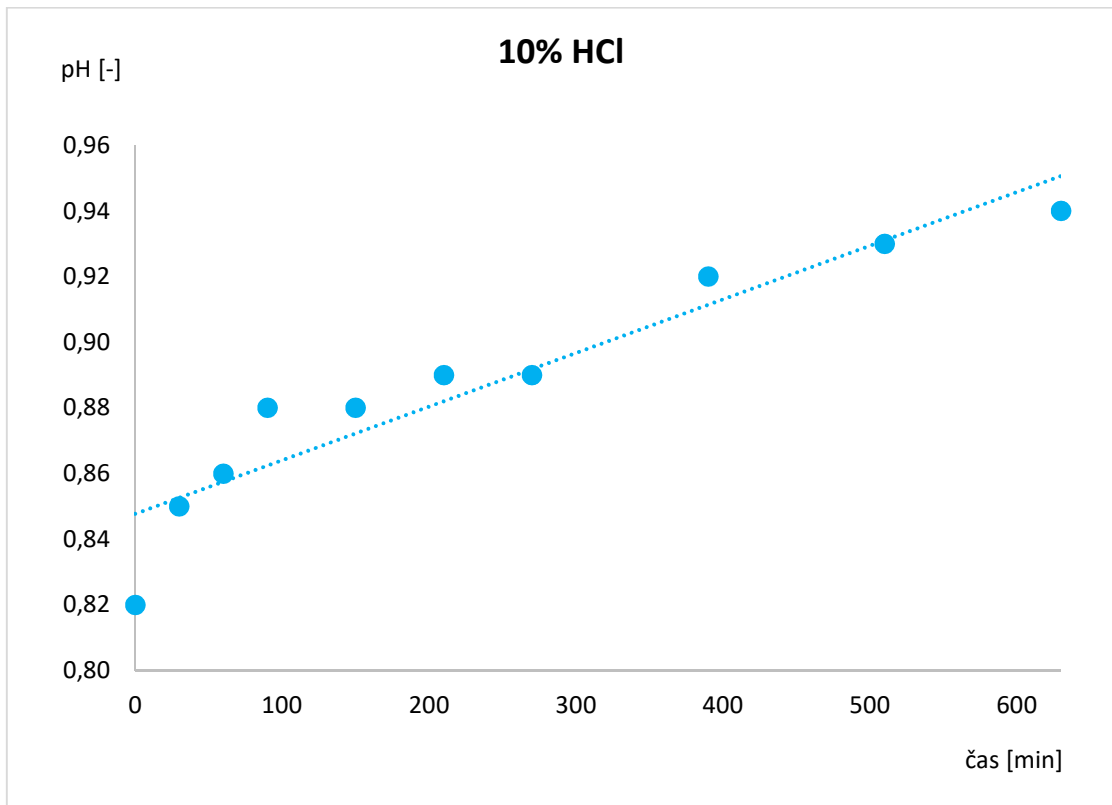
Pořadí vzorku	Celkový čas moření [min]	pH [-]		
		5% HCl	10% HCl	15% HCl
0	0	0,64	0,82	0,12
1	30	0,65	0,85	0,16
2	60	0,67	0,86	0,17
3	90	0,68	0,88	0,17
4	150	0,68	0,88	0,18
5	210	0,68	0,89	0,18
6	270	0,69	0,89	0,19
7	390	0,70	0,92	0,23
8	510	0,73	0,93	0,26
9	630	0,74	0,94	0,27

Z následujících grafů závislosti pH mořící lázně na průběžných časech moření (1., 2. a 3.) lze vidět, že s každým mořeným zkušebním vzorkem hodnota pH postupně roste.

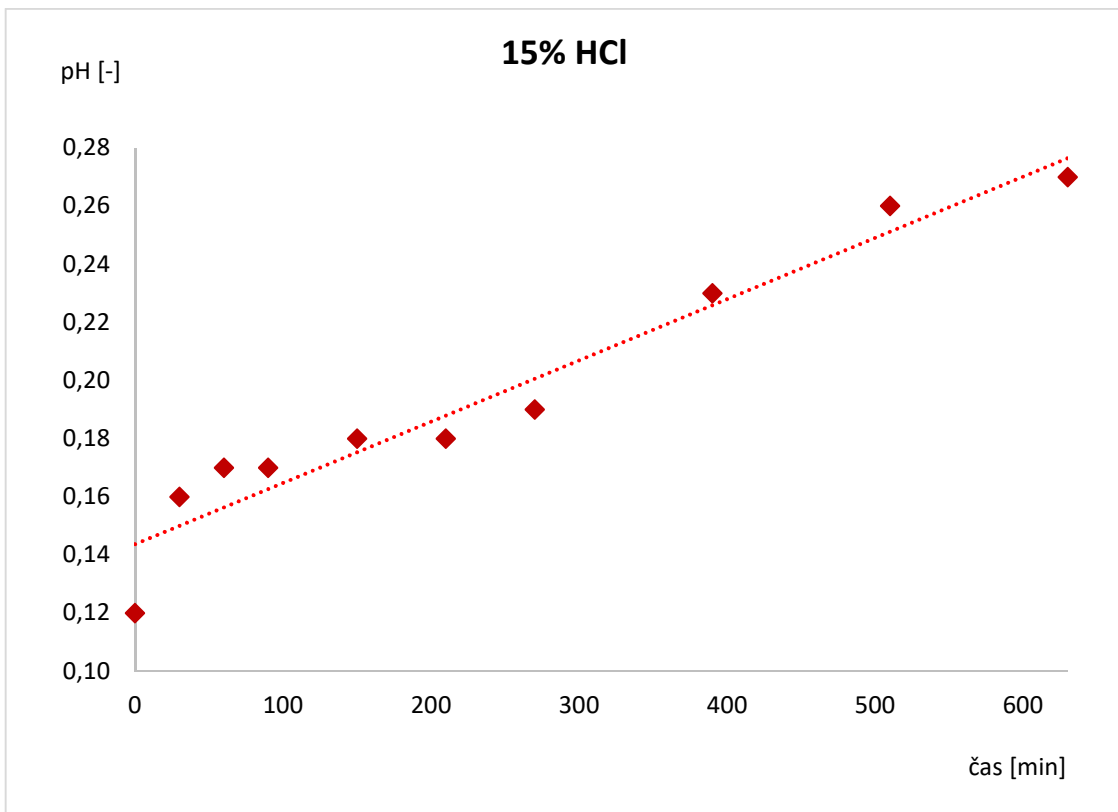
Graf 1. – Závislost pH mořící lázně 5% HCl na čase



Graf 2. – Závislost pH mořící lázně 10% HCl na čase



Graf 3. – Závislost pH mořící lázně 15% HCl na čase



Následující tabulky uvádějí naměřené počty cyklů do porušení referenčních nenavodíkových zkušebních pojistných kroužků (tabulka 3.) a počty cyklů do porušení mořených pojistných kroužků (tabulka 4.) v jednotlivých časových intervalech.

Tabulka 3. – Počet cyklů do porušení nenavodíkových zkušebních vzorků

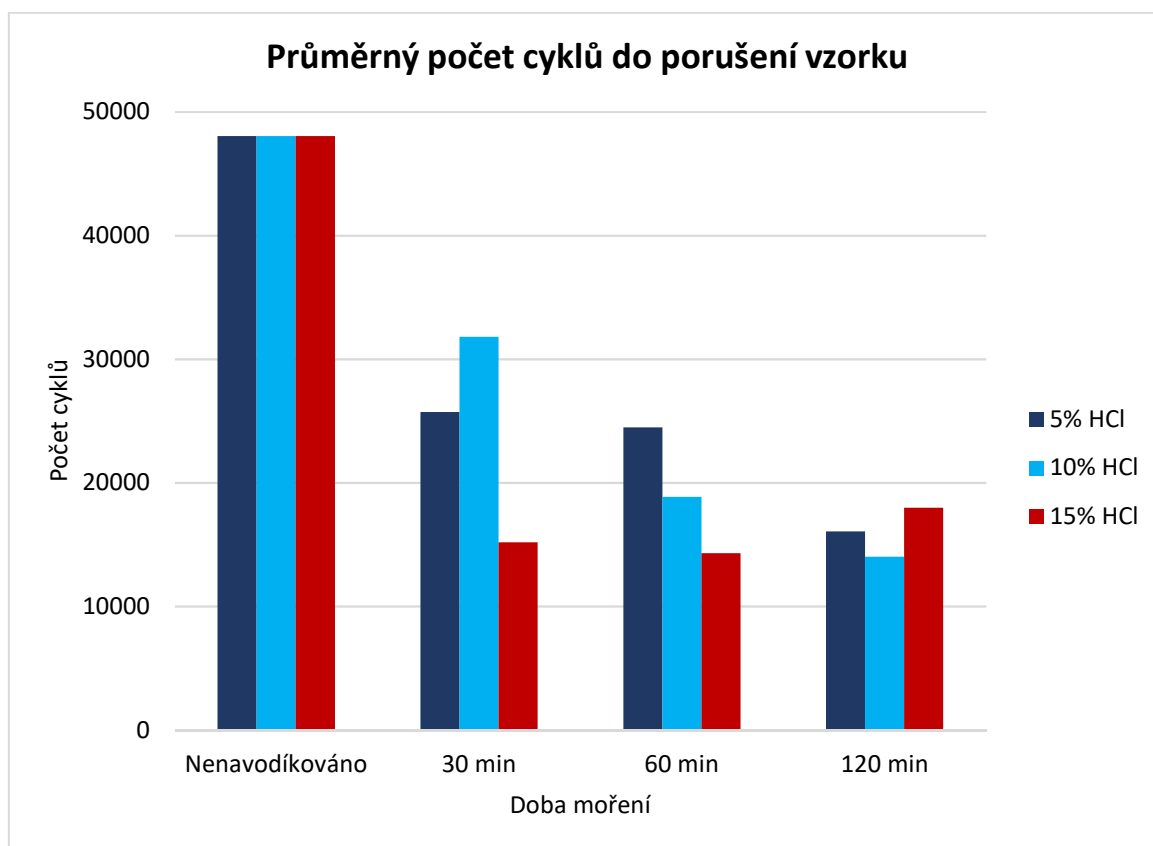
n	Počet cyklů do porušení	\bar{x}
1	45654	48049
2	43276	
3	55217	

Tabulka 4. – Počet cyklů do porušení navodíkových zkušebních vzorků mořením

Doba moření [min]	n	Počet cyklů do porušení					
		5% HCl	\bar{x}	10% HCl	\bar{x}	15% HCl	\bar{x}
30	1	34825	25714	34870	31799	13514	15169
	2	17059		32692		18453	
	3	25257		27835		13540	
60	4	28415	24484	23885	18860	15082	14309
	5	24337		11134		17567	
	6	20701		21560		10278	
120	7	16348	16053	11538	14010	18705	17983
	8	16687		13885		18307	
	9	15123		16607		16938	

Následující graf (4.) přehledně poukazuje na průměrný počet cyklů do rozlomení zkušebního tělíska v jednotlivých časových intervalech moření.

Graf 4. – Průměrný počet cyklů do porušení zkušebního vzorku



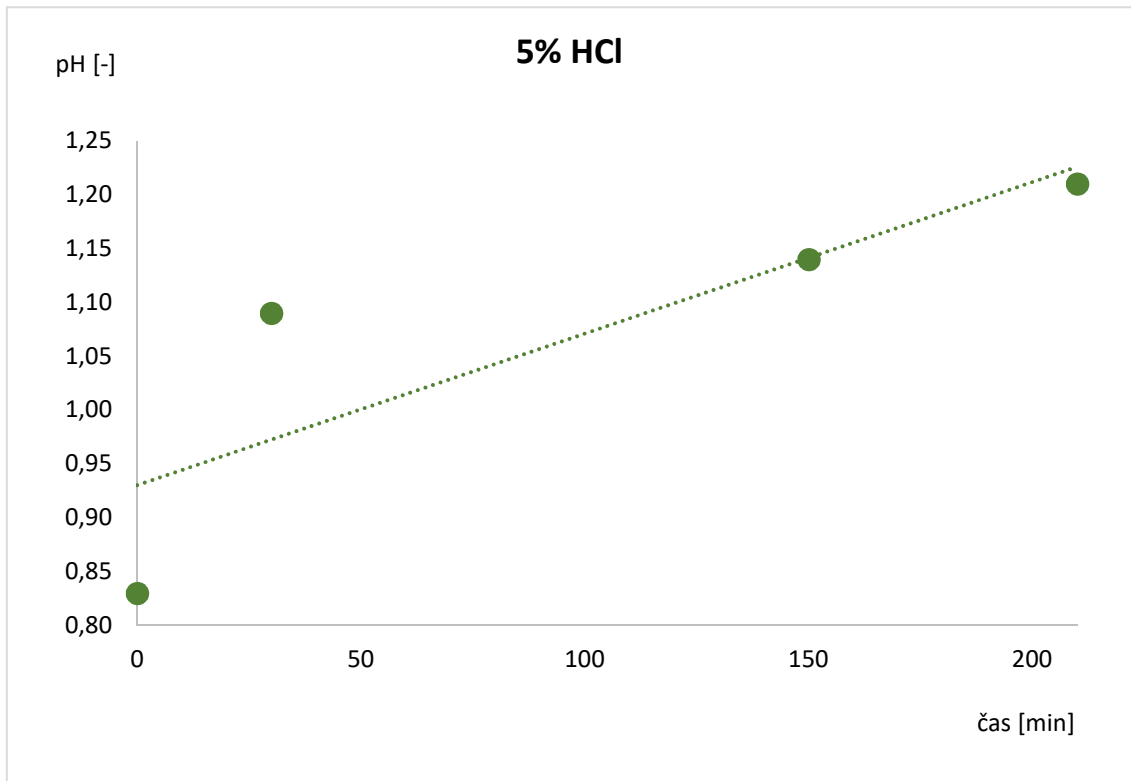
V tabulce (5.) jsou uvedeny naměřené hodnoty pH mořících lázní v daných časových intervalech.

Tabulka 5. – Naměřené hodnoty pH mořících lázní při hromadném moření

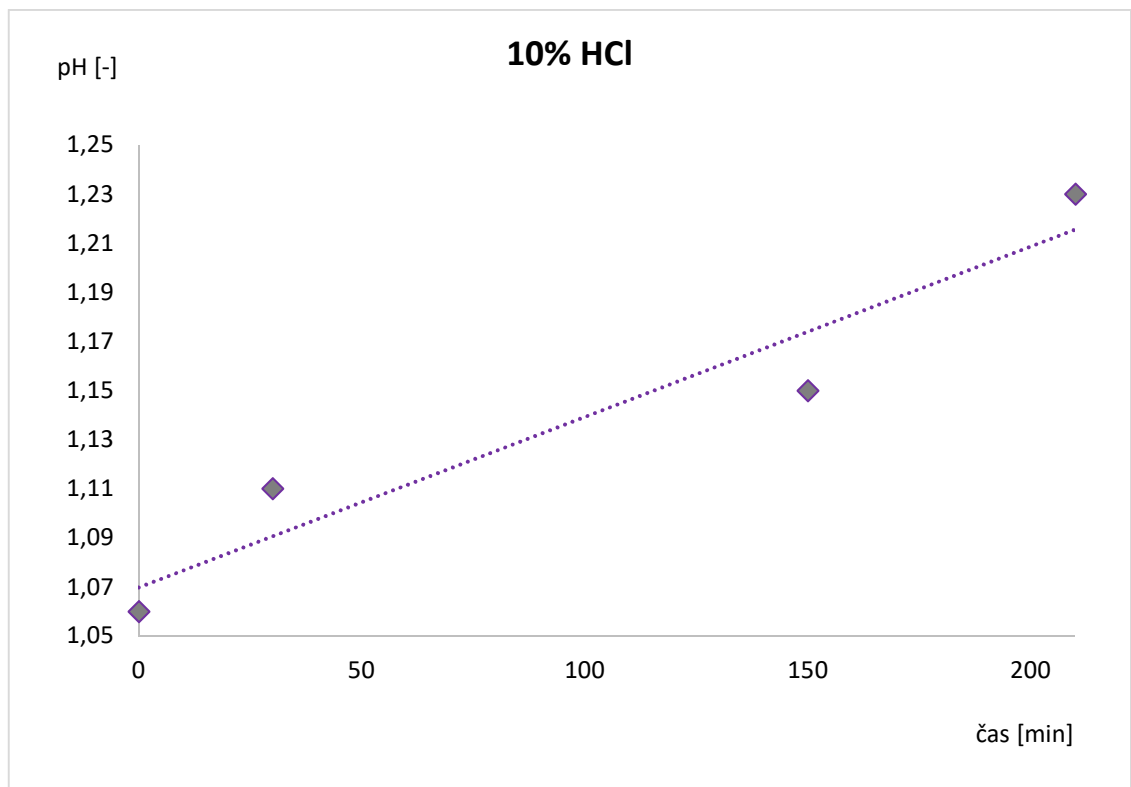
Celková doba moření [min]	pH [-]		
	5% HCl	10% HCl	15% HCl
0	0,83	1,06	0,34
30	1,09	1,11	0,41
150	1,14	1,15	0,53
210	1,21	1,23	0,68

V následujících grafech (5., 6. a 7.) je možno vidět změny hodnot pH při moření tří vzorků zároveň před následným tepelným zpracováním.

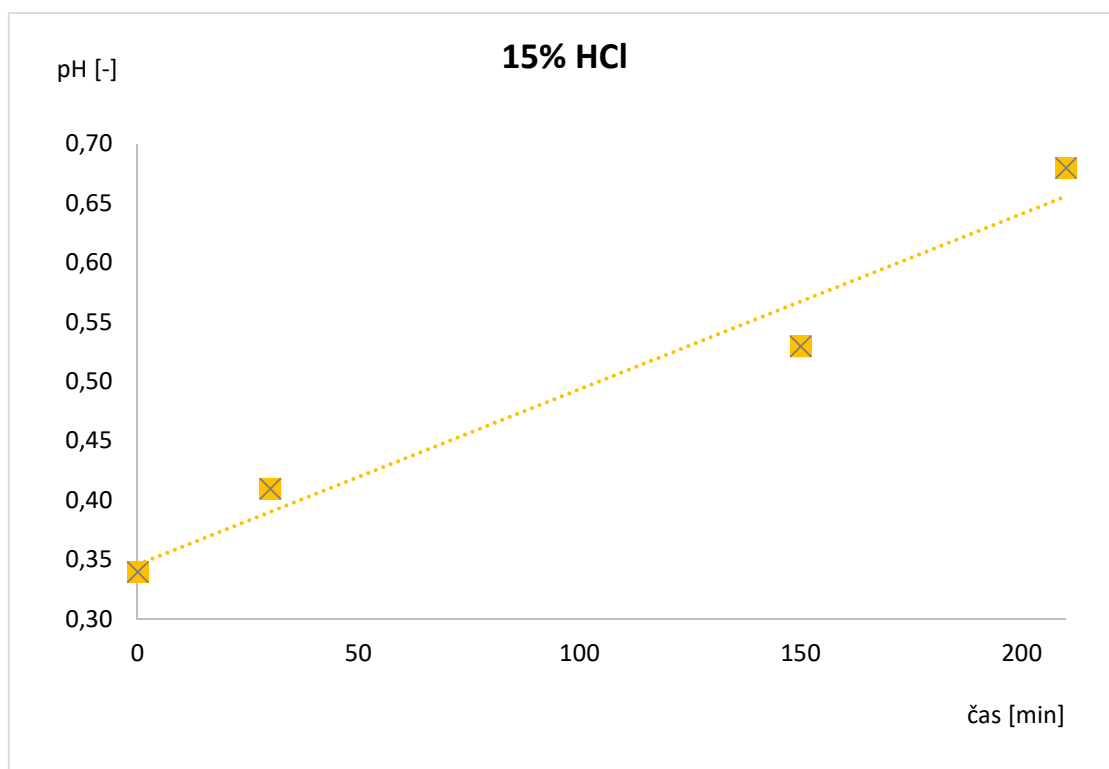
Graf 5. – Závislost pH mořící lázně 5% HCl na čase při hromadném moření



Graf 6. – Závislost pH mořící lázně 10% HCl na čase při hromadném moření



Graf 7. – Závislost pH mořící lázně 15% HCl na čase při hromadném moření



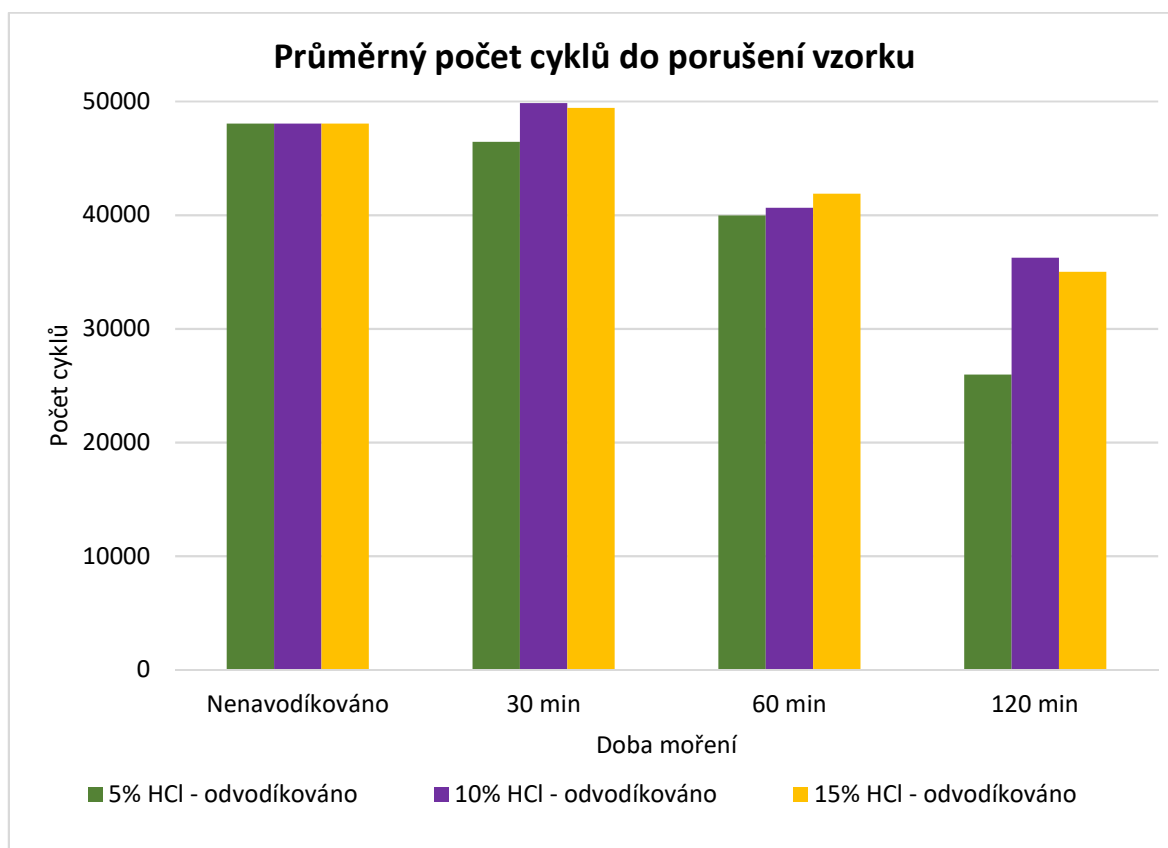
Následující tabulka (6.) udává naměřený počet cyklů do porušení tepelně upravených vzorků žiháním k odstranění vodíku z materiálu.

Tabulka 6. – Naměřené počty cyklů tepelně upravených vzorků

Doba moření [min]	n	Počet cyklů do porušení					
		5% HCl	\bar{x}	10% HCl	\bar{x}	15% HCl	\bar{x}
30	1	47166	46429	42989	49839	49399	49434
	2	50159		46346		46060	
	3	41961		60182		52842	
60	4	37468	39966	45654	40643	45767	41881
	5	44470		42159		34267	
	6	37960		34116		45608	
120	7	29905	25974	38969	36235	30709	35016
	8	16658		28289		32346	
	9	31360		41446		41995	

V následujícím grafu (8.) lze vidět porovnání počtu cyklů do porušení tepelně upravených vzorků s referenčními nenavodíkovánými vzorky.

Graf 8. – Průměrný počet cyklů do porušení tepelně upravených vzorků



Z důvodu nedostatečného odvodíkování vzorků mořených po dobu 120 minut, byly v kyselině chlorovodíkové o koncentraci 10 % mořeny další 3 vzorky po dobu 120 minut, které byly následně tepelně zpracovány žíháním k odstranění vodíku z materiálu při teplotě 220 °C s výdrží na teplotě 8 hodin.

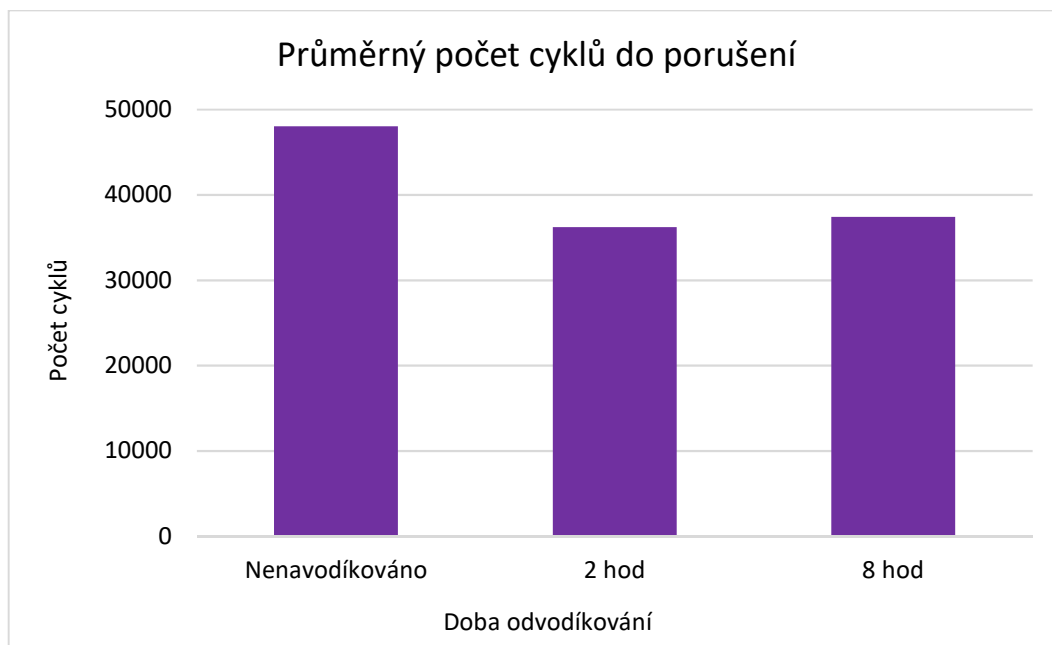
Následující tabulka (7.) uvádí naměřený počet cyklů do porušení zkušebních vzorků po 8hodinovém tepelném zpracování.

Tabulka 7. – Naměřené počty cyklů do porušení vzorku po 8 hodinách tepelného zpracování mořených vzorků po dobu 120 minut v 10% HCl

n	Počet cyklů do porušení	\bar{x}
1	40121	37414
2	40544	
3	31577	

V grafu (9.) lze vidět porovnání průměrných počtů cyklů do porušení referenčních vzorků a tepelně upravených zkušebních vzorků, které byly mořeny 120 minut v 10% HCl a následně odvodíkovány žíháním při 220 °C s výdrží na teplotě 2 a 8 hodin.

Graf 9. – Průměrný počet cyklů do porušení tepelně upravených vzorků mořených 120 minut v 10% HCl



Následující tabulka (8.) udává změnu hodnoty pH mořící lázně po dvou 120 minutách moření v 10% kyselině chlorovodíkové.

Tabulka 8. – Naměřené hodnoty změny pH 10% HCl

Celková doba moření [min]	pH [-]
	10% HCl
0	1,32
120	1,37

3.2.7 Vyhodnocení a diskuze výsledků

Experiment spočíval v měření vlivu povrchové úpravy mořením na navodíkování materiálu, resp. vzniku vodíkové křehkosti. Z naměřených výsledků je patrné, že moření v kyselině chlorovodíkové intenzivně ovlivňuje stav materiálu. V materiálu vzniká vodíková křehkost.

Referenční zkušební vzorky v surovém stavu vydržely v průměru 48049 cyklů do porušení.

V případě moření v 5% HCl zkušební vzorky při moření 30 minut vydržely v průměru pouze 25714 cyklů, při moření 60 minut hodnota klesla na 24484 cyklů a při moření 120 minut počet cyklů do porušení vzorku se snížil v průměru na pouhých 16053 cyklů.

V případě moření v 10% HCl zkušební vzorky při moření 30 minut vydržely v průměru 31799 cyklů, při moření v delších intervalech počet cyklů klesnul na 18860 cyklů v případě 60 minutového moření a průměrně 14010 cyklů v případě 120 minutového moření.

Při moření v 15% HCl zkušební vzorky vydržely v průměru 15169 cyklů při 30 minutovém moření, v případě 60 minutového moření pouze 14309 cyklů a při moření trvajícím 120 minut vzorky vydrželi v průměru 17983 cyklů. Při zkoušení pojistných kroužků, které by podrobena moření v časových intervalech 30 a 60 minut, se hodnoty cyklů do přerušení hodně lišily, ustálily se až po moření v intervalu 120 minut. To může být zapříčiněno mořením v silné 15% kyselině chlorovodíkové, kdy při krátkých časových intervalech mohou reakce kovu s touto kyselinou probíhat odlišně.

V případě, kdy byly zkušební vzorky po povrchové úpravě podrobena tepelnému zpracování, lze vidět, že při 220 °C s výdrží na teplotě 2 hodiny zkušební vzorky mořené po dobu 30 minut byly zcela odvodíkovány. Vzorky, které byly mořeny 60 a 120 minut, při výdrži na teplotě 2 hodiny nebyly dostatečně odvodíkovány. To lze přehledně vidět v grafu 8. Z grafu lze také vidět, že vzorky mořené po dobu 120 minut v 5% HCl jsou nejobtížněji odvodíkovatelné.

Na závěr byla vybrána kyselina chlorovodíková o koncentraci 10 % a v ní byly mořeny 3 vzorky po dobu 120 minut, které byly následně tepelně upraveny při stejné teplotě jako v případě předešlého odvodíkování ale při výdrži na teplotě 8 hodin. I v tomto případě, kdy výdrž na teplotě při tepelném zpracování byla zvýšena hned 4krát, odvodíkování materiálu bylo nedostačující. Zkušební vzorky praskali průměrně při 37414 cyklech, což je stále o více jak 10000 cyklů do porušení méně než v případě referenčních vzorků v surovém stavu.

Z výsledků měření hodnoty pH mořících lázní lze vidět, že v průběhu moření hodnoty pH s časem rostou.

4 Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo provést teoretický rozbor problematiky vodíkové křehkosti v materiálu, popsat jak tento jev vzniká a jakým způsobem tomu lze zabránit. Dále navrhnout vhodný a v praxi jednoduchý způsob ověřování stavu materiálu z hlediska vzniku vodíkové křehkosti v materiálu.

Vodík vnikající především do vysokopevnostních materiálů, může mít za následek mnoho nehod. Proto je třeba při volbě povrchové úpravy zvážit všechny možnosti, dojde-li k navodíkování materiálu, je vhodné mít k dispozici zařízení pro ověření stavu materiálu.

Dosažené výsledky provedeného experimentu měření vlivu moření na vznik vodíkové křehkosti potvrzují, že základní povrchová úprava moření v kyselině chlorovodíkové intenzivně navodíkovává materiál již při 30 minutách. V experimentu se také podařilo materiál po 30 minutách moření zcela odvodíkovat tepelným zpracováním, resp. žíháním k odstranění vodíku z materiálu při 220 °C s výdrží 2 hodiny na teplotě.

Naopak se ukázalo, že vzorky mořené po dobu 120 minut nelze zcela odvodíkovat žíháním k odstranění vodíkové křehkosti při teplotě 220 °C s výdrží na teplotě 8 hodin.

5 Seznam použitých zdrojů

- [1] Vodík, chemický prvek H, popis a vlastnosti. *Periodická soustava prvků* [online]. Copyright © 2009 [cit. 22.04.2019]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/1.html>
- [2] FRIDRICH, Rudolf. *Vodíková koroze a křehkost kovů*. Praha: SNTL, 1963.
- [3] SOJKA, Jaroslav. *Odolnost ocelí vůči vodíkové křehkosti*. Ostrava: VŠB – TUO, 2007. ISBN 978-80-248-1648-7.
- [4] KREIBICH, Viktor. *Koroze a technologie povrchových úprav*. Praha: ČVUT, 1992. ISBN 80-01-00750-2.
- [5] JANOVEC, Jiří, Petr ZUNA a Karel MACEK. *Fyzikální metalurgie*. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2004. ISBN 80-01-02935-2.
- [6] DWIVEDI, Sandeep Kumar a Manish VISHWAKARMA. Hydrogen embrittlement in different materials: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2018, 43(46), 21603-21616 [cit. 2019-03-25]. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.201. ISSN 03603199. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319918331306>
- [7] LYNCH, Stan. Hydrogen embrittlement (HE) phenomena and mechanisms. *Stress Corrosion Cracking* [online]. Elsevier, 2011, 2011, s. 90-130 [cit. 2019-04-05]. DOI: 10.1533/9780857093769.1.90. ISBN 9781845696733. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978184569673350002X>
- [8] CAMPBELL, Flake. *Fatigue and fracture: understanding the basics*. Materials Park, Ohio: ASM International, c2012. ISBN 978-1-61503-976-0.
- [9] KREIBICH, Viktor. Povrchové úpravy a vodík v oceli. *Kreibich povrchy* [online]. [cit. 2019-04-06]. Dostupné z: http://www.kreibichpovrchy.cz/?page_id=218
- [10] MACEK, Karel a Petr ZUNA. *Nauka o materiálu*. Praha: ČVUT, 1996. ISBN 80-01-01507-6.
- [11] 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 [cit. 2019-04-16]. DOI: 10.1016/j.corsci.2016.05.046. ISSN 0010938X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X16302682>
- [12] HYSPECKÁ, Ludmila a Karel MAZANEC. *Vodíková křehkost konstrukčních ocelí o vyšších parametrech*. Praha: Academia, 1978. Studie ČSAV.
- [13] JENSEN, Rolf a Patricia PREIKSCHAT. *Hydrogen Embrittlement* [online]. SurTec Technical Letter, 2016 [cit. 2019-04-28].

- [14] HEARRING, Daniel. Hydrogen Embrittlement. *Heat Treat Consultant Heat Treating Consulting The Heat Treat Doctor.com* [online]. Copyright © [cit. 28.04.2019]. Dostupné z: <http://www.heat-treat-doctor.com/documents/hydrogen%20embrittlement.pdf>
- [15] Hydrogen Embrittlement. *Fastenal – Industrial Supplies, OEM Fasteners, Safety Products & More* [online]. Copyright © 2019 Fastenal Company. All Rights Reserved. [cit. 28.04.2019]. Dostupné z: <https://www.fastenal.com/en/71/embrittlement>
- [16] SIDHESWAR, Kumar. Hydrogen Embrittlement : Causes, Effects, Prevention.. *Share and Discover Knowledge on LinkedIn SlideShare* [online]. Copyright © 2019 [cit. 28.04.2019]. Dostupné z: <https://www.slideshare.net/sidheshwar1988mm24/hydrogen-embrittlement-causes-effects-prevention>
- [17] IANNUZZI, Mariano, Afrooz BARNOUSH a Roy JOHNSEN. Materials and corrosion trends in offshore and subsea oil and gas production. *Npj Materials Degradation* [online]. 2017, 1(1) [cit. 2019-04-28]. DOI: 10.1038/s41529-017-0003-4. ISSN 2397-2106. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/s41529-017-0003-4>
- [18] HRDINOVÁ, Hana, Viktor KREIBICH, Jan KUDLÁČEK, Alena FALTÝNKOVÁ a Miroslav VALEŠ. *Vliv vodíku na povrchově upravený materiál*. Praha: TISK AS, 2016. [cit. 2019-07-09]. ISBN 978-80-87583-15-9
- [19] Principy kvalitativní analýzy organických látek. *VŠCHT* [online]. [cit. 2019-07-09]. Dostupné z: https://web.vscht.cz/~koplikr/4_FA_I_principy_org_analzy_2013_oprava.pdf
- [20] ONH analyzátory, Spalovací analyzátory C, S a ONH elementární analyzátory O, N, H, (O/N/H). *Spektrometry* [online]. [cit. 2019-07-09]. Dostupné z: https://www.spektrometry.cz/analyzatory/spalovaci_analyzatory.php
- [21] GURKINA, Daria. *Vliv navodíkování v technologii omílání*. Praha, 2011. Bakalářská práce. ČVUT v Praze, fakulta strojní. Vedoucí práce Ing. Jan Kudláček, Ph.D. [cit. 2019-07-09].
- [22] KREIBICH, Viktor a Petr HOLEČEK. Vodík při procesu povrchových úprav. *Povrcháři* [online]. [cit. 2019-07-10]. Dostupné z: http://povrchari.cz/kestazeni/201001_povrchari.pdf
- [23] Pistole horkovzdušná Bosch GHG 660 LCD Professional - kufr, 0601944703 | TIPA.EU. *TIPA.EU - jsme odborníci na elektro, domov a vše, co je s tím spojeno | TIPA.EU* [online]. Copyright © 1995 [cit. 24.07.2019]. Dostupné z: https://www.tipa.eu/cz/pistole-horkovzdušna-bosch-ghg-660-lcd-professional-kufr-0601944703/d-159915/?gclid=CjwKCAjwg-DpBRBbEiwAEV1_-I7aLZ3IYumJakEP1t9JdNDkxUuVqKVQisJaR3MwCoRwAUcK0gCwKR0CJyqQAvD_BwE

- [24] HI-98191 Professional Waterproof pH/ORP/ISE Meter. *pH meters | Hanna Instruments - Official UK Store* [online]. Copyright © Hanna Instruments Ltd 2018 [cit. 24.07.2019]. Dostupné z: <https://www.hannainstruments.co.uk/hi-98191-professional-waterproof-ph-orp-ise-meter.html>
- [25] Vulcan Multi-stage Programmable Furnace, 3-550, 120V, Each. [online]. Copyright © 2019 Dentsply Sirona. All rights reserved. [cit. 24.07.2019]. Dostupné z: <https://www.dentsplysirona.com/en-us/products/prosthetics/laboratory-supplies-new.html/Prosthetics/Laboratory-Supplies/Investing-&-Burnout/Equipment/Burnout-Furnaces-multistage-programable/p/PRO-9493308/c/1000491.html>

6 Seznam obrázků

- Obrázek 1 – Porovnání velikostí atomů vodíku, uhlíku a železa (atomový poloměr H = 53 pm, C = 70 pm, Fe = 156 pm)
- Obrázek 2 – Hlavní faktory ovlivňující vodíkovou křehkost [14]
- Obrázek 3 – Příklad selhání materiálu příčinou vodíkové křehkosti [15]
- Obrázek 4 – Povrch materiálu v elektrolytu je vždy pokryt adsorbovanými složkami elektrolytu [13]
- Obrázek 5 – Schématické zobrazení vzniku vodíkové křehkosti [16]
- Obrázek 6 – Schématické znázornění energie vodíku ve vodíkové pasti a jejím okolí [3]
- Obrázek 7 – Trhlina způsobená vodíkovou křehkostí po hranicích zrn slitiny Inconel 725 [17]
- Obrázek 8 – Schematický návrh zařízení pro měření vodíkové křehkosti lineárně rostoucím napětím [6]
- Obrázek 9 – Schéma testovací aparatury TDS [6]
- Obrázek 10 – Testovací sada na zkoušení vodíkové křehkosti [13]
- Obrázek 11 – Pojistné kroužky při testu přísad moření [13]
- Obrázek 12 – Trhliny způsobené navodíkováním materiálu při zkoušce tvrdosti dle Vickerse [18]
- Obrázek 13 – Sestava pulsátoru cyklického namáhání PCN [18]
- Obrázek 14 - Schéma návrhu zkušebního zařízení (statické zatěžování)
- Obrázek 15 – Schéma návrhu zkušebního zařízení (dynamické zatěžování)
- Obrázek 16 – Zařízení pro měření přilnavosti povlaků dle normy ČSN EN ISO 4624
- Obrázek 17 – Zkušební vzorek, pojistný kroužek DIN 472
- Obrázek 18 – Horkovzdušná pistole BOSCH GHG 660 LCD [23]
- Obrázek 19 – pH metr HANNA HI 98191 [24]
- Obrázek 20 – Kinematické schéma PCN
- Obrázek 21 – Rozlomený zkušební vzorek po zkoušce na PCN
- Obrázek 22 – Vypalovací pec VULCAN 3-550 [25]
- Obrázek 23 – Moření pojistných kroužků v chlorovodíkové kyselině
- Obrázek 24 – Bublinky vodíku na pojistném kroužku při moření v 15 % kyselině HCl
- Obrázek 25 – Umístění zkušebních vzorků v peci před žiháním k odstranění vodíkové křehkosti

7 Seznam tabulek

Tabulka 1. – Chemické složení pojistných kroužků DIN 472

Tabulka 2. – Naměřené hodnoty pH mořících lázní

Tabulka 3. – Počet cyklů do porušení nenavodíkových zkušebních vzorků

Tabulka 4. – Počet cyklů do porušení navodíkových zkušebních vzorků mořením

Tabulka 5. – Naměřené hodnoty pH mořících lázní při hromadném moření

Tabulka 6. – Naměřené počty cyklů tepelně upravených vzorků

Tabulka 7. – Naměřené počty cyklů do porušení vzorku po 8 hodinách tepelného zpracování
mořených vzorků po dobu 2 hodin v 10% HCl

Tabulka 8. – Naměřené hodnoty změny pH 10% HCl

8 Seznam grafů

Graf 1. – Závislost pH mořící lázně 5% HCl na čase

Graf 2. – Závislost pH mořící lázně 10% HCl na čase

Graf 3. – Závislost pH mořící lázně 15% HCl na čase

Graf 4. – Průměrný počet cyklů do porušení zkušebního vzorku

Graf 5. – Závislost pH mořící lázně 5% HCl na čase při hromadném moření

Graf 6. – Závislost pH mořící lázně 10% HCl na čase při hromadném moření

Graf 7. – Závislost pH mořící lázně 15% HCl na čase při hromadném moření

Graf 8. – Průměrný počet cyklů do porušení tepelně upravených vzorků

Graf 9. – Průměrný počet cyklů do porušení tepelně upravených vzorků mořených 120 minut v 10% HCL