

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: B0715A270013 – Strojní inženýrství
Studijní specializace: Strojírenské materiály a technologie

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

**Laboratorní deteriorace mechanických vlastností ocelí pomocí
vodíkování**

Autor: Petr KLAČAN
Vedoucí práce: Ing. Petr BENEŠ, Ph.D.

Akademický rok 2023/2024

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta strojní

Akademický rok: 2023/2024

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Petr KLAČAN**
Osobní číslo: **S23B0225P**
Studijní program: **B0715A270013 Strojní inženýrství**
Specializace: **Strojírenské materiály a technologie**
Téma práce: **Laboratorní deteriorace mechanických vlastností ocelí pomocí vodíkování**
Zadávací katedra: **Katedra materiálu a strojírenské metalurgie**

Zásady pro vypracování

1. Nebezpečí vodíku u kovových materiálů
2. Zdroje vodíku v ocelích
3. Možnosti detekce vodíku v materiálech
4. Možnosti a postupy snižování koncentrací vodíku u ocelí
5. Způsoby umělého navodíkování ocelí
6. Diskuze výsledků
7. Závěr

Rozsah bakalářské práce: **30-40 stran**
Rozsah grafických prací: **fotodokumentace, obrázky**
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

Norman E. Dowling, Mechanical Behavior of Materials: Engineering Methods for Deformation, Fracture, and Fatigue. ISBN 013905720X.

ASM Handbook vol.10. Failure analysis and prevention. ISBN 0-87170-704-7.

TOTTEN, George E. Steel heat treatment: metallurgy and technologies. 2nd ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2007. Steel heat treatment handbook. ISBN 978-0-8493-8452-3.

Vedoucí bakalářské práce: **Doc. Ing. Petr Beneš, Ph.D.**
Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Konzultant bakalářské práce: **Ing. Jiří Hájek, Ph.D.**
Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Datum zadání bakalářské práce: **16. října 2023**
Termín odevzdání bakalářské práce: **24. května 2024**

L.S.

Doc. Ing. Vladimír Duchek, Ph.D.
děkan

Prof. Ing. Ludmila Kučerová, Ph.D.
vedoucí katedry

Prohlášení o autorství

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě bakalářskou práci zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské práce.

V Plzni dne:

.....

podpis autor

Poděkování

Rád bych poděkoval svému vedoucímu Ing. Petru Benešovi Ph.D. za jeho odborné vedení, vstřícnost a podnětné rady poskytované během zpracování této bakalářské práce. Rovněž bych rád poděkoval své rodině a přítelkyni za podporu.

ANOTAČNÍ LIST BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

AUTOR	Příjmení Klačan	Jméno Petr	
STUDIJNÍ PROGRAM	B0715A270013 Strojní inženýrství		
VEDOUcí PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) . Ing.Beneš.Ph.D.	Jméno Petr	
PRACOVISŤE	ZČU - FST – KMM		
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ	Nehodící se škrtněte
NÁZEV PRÁCE	Laboratorní deteriorace mechanických vlastností ocelí pomocí vodíkování		

FAKULTA	strojní	KATEDRA	KMM	ROK ODEVZD.	2024
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	61	TEXTOVÁ ČÁST	38	GRAFICKÁ ČÁST	8
---------------	----	---------------------	----	----------------------	---

STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK) ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY	Bakalářská práce obsahuje pojednání o problematice vodíkové křehkosti a zároveň laboratorní možnosti, jak vodík v materiálu navyšovat a tím snižovat houževnatost materiálu.
KLÍČOVÁ SLOVA ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE	Houževnatost materiálu, vodíková křehkost, umělé navodíkování.

SUMMARY OF BACHELOR SHEET

AUTHOR	Surname Klačan	Name Petr	
STUDY PROGRAMME	B0715A270013 Mechanical Engineering		
SUPERVISOR	Surname (Inclusive of Degrees) . Ing. Beneš. Ph.D.	Name Petr	
INSTITUTION	ZČU - FST - KMM		
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR	Delete when not applicable
TITLE OF THE WORK	Laboratory deterioration of mechanical properties of steels by hydrogenation		

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	KMM	SUBMITTED IN	2024
----------------	------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	61	TEXT PART	38	GRAPHICAL PART	8
----------------	----	------------------	----	-----------------------	---

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	The bachelor thesis contains a treatise on the issue of hydrogen embrittlement and at the same time laboratory possibilities how to increase hydrogen in the material and thus reduce the toughness of the material.
KEY WORDS	Toughness of the material, hydrogen embrittlement, artificial hydrogenation.

Obsah

Zadání bakalářské práce	2
Přehled použitých zkratk a symbolů.....	10
Seznam obrázků	11
Seznam tabulek	12
1. Úvod.....	13
2. Teoretická část.....	14
2.1. Důsledky přítomnosti vodíku v ocelích	14
2.1.1. Teorie založená na vnitřním pnutí.....	14
2.1.2. Teorie založená na povrchově aktivačních účincích.....	15
2.1.3. Teorie založená na dekohezi	15
2.1.4. Teorie založená na interakci vodíku a plastické deformace.....	16
2.1.5. Teorie založená na kritické koncentraci vodíku.....	17
2.1.6. Zdroje vodíku	18
2.1.7. Vnikání vodíku z plynného skupenství	18
2.1.8. Vnikání vodíku z kapalného skupenství.....	18
2.1.9. Difuze vodíku	19
2.1.10. Vodíkové pasti.....	20
2.2. Další nežádoucí prvky v ocelích	21
2.2.1. Fosfor	21
2.2.2. Síra	22
2.2.3. Kyslík	22
2.2.4. Uhlík a mangan	22
2.2.5. Nikl.....	22
2.2.6. Dusík	23
2.3. Možnosti detekce vodíku v ocelích.....	23
2.3.1. Termální desorpční spektroskopie	23
2.3.2. Hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů	24
2.3.3. Fúze a tuhá extrakce	25
2.4. Mechanické zkoušky pro vyhodnocení vodíkového zkrěhnutí	25
2.4.1. Zkouška podle Vickerse	25
2.4.2. Únavová zkouška	26
2.4.3. Zkouška vrubové houževnatosti.....	26
2.5. Možnosti a postupy snižování koncentrací vodíku v ocelích.....	27
2.5.1. Metody snížení koncentrace vodíku.....	28

2.5.2.	Odstraňování vodíku při galvanickém povlakování.....	28
2.5.3.	Odstranění vodíku pomocí doutnavého výboje.....	28
2.6.	Možnosti umělého navodíkování ocelí	29
2.6.1.	Katodové navodíkování.....	29
2.6.2.	Plynné navodíkování	31
2.6.3.	Ponorná metoda.....	32
2.6.4.	Nové metody navodíkování	33
3.	Praktická část.....	36
3.1.	Výběr metod navodíkování	36
3.2.	Výběr metod měření.....	37
3.3.	Experimentální materiál	37
3.3.1.	Materiál	37
3.3.2.	Rozměry zkušebních vzorků	37
3.4.	Popis navodíkování	37
3.4.1.	Postup pro vzorky experimentu č. 1	37
3.4.2.	Postup pro vzorky experimentu č. 2.....	38
3.4.3.	Metoda katodové navodíkování	39
3.4.4.	Ponorná metoda navodíkování.....	39
3.5.	Měření houževnatosti	40
3.5.1.	Postup pro zkoušku rázem v ohybu.....	40
3.5.2.	Postup pro zkoušku tvrdosti podle Vickerse	40
3.6.	Experiment č. 1	41
3.6.1.	Výsledky měření experimentu č. 1.....	41
3.7.	Diskuse výsledků experimentu č. 1	42
3.8.	Experiment č. 2	43
3.8.1.	Zkouška tvrdosti podle Vickerse.....	44
3.8.2.	Zhodnocení výsledků experimentu č. 2.....	45
3.9.	Diskuse výsledků experimentu č.2.....	47
4.	Závěr.....	50
5.	Zdroje a citace	51
Příloha I.....		i
Příloha II.....		iii
Příloha III		vi

Přehled použitých zkratk a symbolů

Zkratky

ASTM	Mezinárodní norma
BCC	Kubická prostorově středěná krystalová mřížka
ČSN	Česká technická norma
EN	Evropská norma
FCC	Kubická plošně středěná krystalová mřížka
ISO	Mezinárodní norma

Jednotky

°	Stupně
°C	Stupně Celsia
cm ²	Centimetry čtvereční
cm ⁻² s ⁻¹	Hustota iontů
eV	Elektronvolt
Hz	Hertz
J	Joule
m	Metr
min	Minuty
mm	Milimetry
MPa	Megapascal
N	Newton
Pa	Pascal
pH	Potenciál vodíku
ppm	Částic na jeden milion
V	Volt
Vm ⁻¹	Intenzita el. pole

Seznam obrázků

Obr. 1 Schéma difuze vodíku do materiálu [6]	20
Obr. 2 Schéma termální desorpční spektroskopie [16]	24
Obr. 3 Schéma hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů [17].....	24
Obr. 4 Vtisk ze zkoušky tvrdosti podle Vickerse na navodíkováném materiálu (upraveno z [16])	26
Obr. 5 Pulsátor cyklického namáhání [17].....	26
Obr. 6 Charpyho kladivo	27
Obr. 7 Schéma zařízení na snižování koncentrace vodíku pomocí doutnavého výboje [22]...	29
Obr. 8 Schéma katodového navodíkování [15].....	30
Obr. 9 Schéma plynného navodíkování [15].....	32
Obr. 10 Schéma zařízení navodíkování pomocí doutnavého výboje [15]	33
Obr. 11 Schéma ionizátoru [15]	34
Obr. 12 Závislost koncentrace vodíku na napětí [15]	34
Obr. 13 Závislost koncentrace vodíku na čase [15]	35
Obr. 14 Katodové navodíkování	39
Obr. 15 Ponorná metoda navodíkování	39
Obr. 16 Vystředění zkušební vzorku	40
Obr. 17 Tvrdoměr Vickerse	40
Obr. 18 Zkušební vzorky zabalené do fólie proti oduhlíčení	41
Obr. 19 Závislost vlivu způsobu navodíkování na absorbovanou energii KV ₂ (experiment č. 1)	42
Obr. 20 Závislost vlivu katodového navodíkování na absorbovanou energii KV ₂ (experiment č. 2).....	43
Obr. 21 Závislost vlivu ponorného navodíkování na absorbovanou energii KV ₂ (experiment č. 2).....	44
Obr. 22 Lomové plochy vzorků v původním nenavodíkováném stavu	46
Obr. 23 Lomové plochy ze zkoušky rázem v ohybu po katodovém navodíkování v roztoku HCl	46
Obr. 24 Vtisk na vzorlu 1.3.KS	47
Obr. 25 Kal z ponorné metody	47
Obr. 26 Chemická analýza	48
Obr. 27 Metalografický výbrus oceli vzorku 1.1.KS1 (Patrné je silný výskyt vměstků)	48
Obr. 28 Metalografický výbrus oceli vzorku 1.1.KS1 (Zde je patrná feriticko-perlitická struktura)	49

Seznam tabulek

Tab.1 - Označení vzorků pro experiment č. 1	38
Tab.2 - Označení vzorků pro experiment č. 2 vodíkových katodovou metodou	38
Tab.3 - Označení vzorků pro experiment č. 2 vodíkových ponornou metodou	38
Tab.4 - Hodnoty absorbované energie KV_2 vzorku nenavodíkováného materiálu pro experiment č. 1	41
Tab.5 - Hodnoty absorbované energie KV_2 vzorku navodíkováného materiálu pro experiment č. 1	41
Tab.6 - Hodnoty absorbované energie KV_2 vzorku nenavodíkováného materiálu pro experiment č. 2	43
Tab.7 - Hodnoty absorbované energie KV_2 vzorku po katodovém navodíkování pro experiment č. 2	43
Tab.8 - Hodnoty absorbované energie KV_2 vzorku po ponorném navodíkování pro experiment č. 2	44
Tab.9 – Hodnota tvrdosti HV5 nenavodíkováných vzorků pro experiment č. 2	45
Tab.10 – Hodnota tvrdosti HV5 po katodovém navodíkování pro experiment č. 2	45
Tab.11 - Hodnota tvrdosti HV5 po ponorném navodíkování pro experiment č. 2	45

1. Úvod

Vodíková křehkost je velmi důležitým tématem v oblasti materiálového inženýrství a konstrukce. Jedná se o mechanismus selhání kovových materiálů, který může mít vážné následky na bezpečnost a spolehlivost konstrukcí. Negativní účinky na houževnatosti kovových materiálů vodíku jsou obecně známy. Pro zjišťování negativních účinků přítomnosti vodíku v kovových materiálech je nutné mít takové spolehlivé a účinné metody navodíkování, které dokáží navodit zkřehlý stav materiálu pro potřeby experimentálních měření.

Práce se zaměřuje především na prozkoumání problematiky vodíkové křehkosti a záměrného snižování houževnatosti v laboratorních podmínkách. V rámci práce byly posouzeny různé metody, jimiž lze ocel navodíkovat a snížit tím houževnatost. Hypotézy a poznatky popsané v rešeršní části práce jsou uplatněny v rámci experimentu.

Experimentální část se zabývá porovnáním katodové a ponorné metody navodíkování za použití různých roztoků s vodíkovými katalyzátory. Experiment je rozdělen do dvou částí podle materiálu. V prvním experimentu je testován houževnatý materiál a v druhém kroku je otestován křehký materiál. Následně jsou vzorky vyhodnoceny z pohledu houževnatosti, jednotlivých metod a také vlivu procesu navodíkování na křehký a houževnatý materiál.

Výsledkem práce by mělo být celkové zhodnocení otestovaných metod navodíkování materiálu a vliv vodíku na materiál v houževnatém a křehkém stavu.

2. Teoretická část

Vodík v uhlíkových ocelích je považován za velice škodlivý prvek. Přítomnost vodíku v ocelích vede nejčastěji k tzv. vodíkovému zkřehnutí. To negativně ovlivňuje mechanické vlastnosti jako je tvárnost, únosnost a houževnatost materiálu. V důsledku snížení mechanických vlastností se materiál láme a praská ještě před dosažením meze kluzu. Samotný název není ale v některých ohledech dostatečně vystihující, a to především z pohledu mikroskopického měřítka.

2.1. Důsledky přítomnosti vodíku v ocelích

Vodíkovou křehkost rozdělujeme na dvě podskupiny: vratnou a nevratnou. Vratná křehkost je taková degradace, která nastává pouze za přítomnosti vodíku. V případě, že zdroj vodíku přestane působit materiál je za jistých podmínek schopen se vrátit do původního stavu a jeho mechanické vlastnosti nebudou nijak vodíkem ovlivněny. Nevratná vodíková křehkost, jak tomu již název nasvědčuje, je degradace, která přetrvává i po odstranění zdroje vodíku.

2.1.1. Teorie založená na vnitřním pnutí

Vodíková křehkostí je jev, jenž je zkoumán již přes šedesát let. Za tu dobu byla vytvořena řada teorií, které se snaží popsat problematiku z různých vědeckých uhlů pohledu. Jak již bylo zmíněno, jedná se o složitý problém a každá z teorií se pouze přibližují skutečné podstatě. Zatím žádná z teorií nedokázala vysvětlit vznik vodíkové křehkosti v plném rozsahu. Velká část těchto teorií zkoumá problém vzniku vodíkové křehkosti právě na jednom konkrétním případě. V konečném důsledku je tedy teorie neplatná pro jiné odlišné případy. Právě z tohoto důvodu se uplatňuje hned více teorií naráz. I když nemůžeme žádnou z teorií považovat za zcela obecně správnou, tak nám částečně pomáhají pochopit způsob degradace vlivem vodíku.

Teorie vnitřních pnutí je nejstarší úvahou, jak vodíková křehkost vzniká. Její autor G. Zapff v roce 1940 [1] přišel s myšlenkou, že vodík ve formě protonů je rozpuštěný v kovové matici a shlukuje se v určitých místech, kde jsou podmínky vhodné pro rekombinaci na molekulární vodík. Předpokládalo se, že nejvhodnější místa pro tvorbu molekulárního vodíku jsou na fázových rozhraních kovové matrice a nekovových vměstků, nebo také vycezeniny a samotná hranice zrn. Molekuly poté vyvolávají velká lokální pnutí, která jsou schopná překročit mez kluzu nebo i mez pevnosti. To má za následek tvorbu trhlin v kovové matici. Mimo jiné tato pnutí ovlivňují deformační kapacitu, a to tím že dokáží vyvolat aerostatický účinek molekulárního vodíku. V matici pak nastává trojosý stav napjatosti, který s vnějším zatížením může dát impuls k tvorbě trhlin. Celá tato teorie ovšem počítá s difuzí vodíku do určitých míst tudíž je dost často označována jako difuzní teorie.

Roku 1951 francouzští vědci P. Bastion a P. Azou [2] přednesli nový pohled na teorii G. Zapffa. Uvedli, že podle nich se vodíkové protony shlukují v okolí dislokací, kde je jejich vazba způsobená interakční energií s polem napětí dislokace. Vodíkové protony mají poměrně velkou pohyblivost, a to obzvláště pokud je kovová matrice plasticky deformovaná. V případě, že dojde k interakci s hranicí zrna nebo vměstku, uchyty se zde vodíkové protony a začnou se přeměňovat na molekulární plyn. Díky této úvaze bylo objasněno proč lokální pnutí nejsou vyvolávána okamžitě, ale až po nějaké inkubační době. Autoři také předpokládali omezené deformační kapacity kvůli vzájemné interakci s dislokacemi a vodíkovými protony. Dále předpokládali, že právě díky tomuto jevu je omezená i pohyblivost samotných dislokací.

Další myšlenkou přispěl Kazinczy [2], který pohlížel na problematiku pomocí podmínek šíření Griffithových trhlin. Jeho úvaha se zakládala na předpokladu, že aerostatické

napětí v mikrodefektech základní mřížky rozpuštěným vodíkem navýší energetický potenciál soustavy. Šíření trhliny pak vykoná práci, což vede ke zmenšení potenciálu. Následkem je poté zmenšení potřebné práce k rozšíření mikrodefektů, což se v konečné důsledku projeví jako zkřehnutí kovové matrice. Autor tím poukazuje na zmenšení kohezní pevnosti [1,2,3].

Podle Tetelmana [2] je problém v celkovém působení aerostatického napětí. Toto napětí vytváří molekulární vodík a vede mikrodefektům základní matrice. Ke zvyšování napětí také přispívá vnější napětí anebo vnitřní pnutí v matrici. Velikost zkřehnutí tedy závisí na napětí a na lokální koncentraci vodíku. Když nebudeme opomíjet difuzní procesy pak záleží i na teplotě a úrovni deformace. Negativní vliv vodíku tedy může být při nízkých teplotách a vysoké rychlosti deformace poměrně malý.

Morize a Minguina [2] však Tetelmanově teorii částečně vyvrací. Autoři se domnívají, že vysoká rychlost deformace a nižší teplota nemají vliv na potlačení křehkosti. S největší pravděpodobností narazili na nevratnou vodíkovou křehkost. V takovém případě není vodíková křehkost vázaná na difuzi protonů vodíku.

Na tuto teorii zase reagovali autoři Johnson a Sih [2], kteří tvrdí že skutečná problematika je mnohem složitější. Byli přesvědčeni, že se při vytváření teorií není možné opírat pouze o aerostatické napětí. Tak či tak, je teorie založená na aerostatickém napětí používaná dodnes, a především v případech, kdy se vyskytuje tlak vyvolaný rekombinací vodíku.

2.1.2. Teorie založená na povrchově aktivačních účincích

Tato teorie se zakládá na myšlence, že vodíková křehkost je zapříčiněná aktivním vodíkem vázaným na povrchu materiálu. Teorie uvažuje, že absorpce vodíku snižuje povrchovou volnou entalpii soustavy a zmenšuje i lomové napětí. Teorie dnes nemá velké zastání, neboť se ukázaly zásadní nedostatky.

Prvním problémem je u mnohých materiálů je nezanedbatelná plastická deformace. To ovšem vytváří komplikaci během výpočtu lomového napětí, neboť při výpočtu musíme započítat jak energii plastické práce, tak i efektivní povrchovou energii. Práce plastické deformace je až řádově vyšší než efektivní energie povrchu. Tudíž je předpoklad, že absorbovaný vodík na povrchu nemůže defacto ovlivnit hodnotu plastické práce.

Druhým velkým problémem jsou ostatní plyny, které taký snižují povrchovou volnou entalpii. Například kyslík také dokáže snížit hodnotu volné povrchové entalpie, tudíž by měl také zapříčiňovat křehnutí, což se neděje [1,4,5].

2.1.3. Teorie založená na dekohezi

Jako první dekohezní teorii představil Troianim [3] a následně se ještě mnoho dalších autorů snažilo rozvíjet tuto teorii. Její hlavní myšlenka spočívá v přítomnosti vodíku, který vede ke snížení kohezní pevnosti. To vychází z elektronové struktury tranzitních kovů. Ty nemají elektrony zaplněnou sféru 3d, ale částečně elektrony zaplňují sféru 4s. V kovech se vodík rozpouští ve formě protonů. Uvolněné elektrony jsou schopné přejít do sféry 3d kovů a zvýšit zde elektronovou koncentraci. Jestliže se zvyšuje koncentrace elektronů ve sféře 3d, snižuje se potom tedy kohezní pevnost. Dále se bere v potaz, že vodík díky svému vysokému parciálnímu molárnímu objemu koncentruje hlavně před již vzniklými mikrotrhliny. V těchto místech se totiž projevuje tahová složka celé napjatosti. Následkem snížení kohezní pevnosti může právě zde dojít k rozvoji mikrotrhlin a tento proces se může i opakovat. Před čelo nové trhliny bude difundovat vodík a tudíž vlivem snížené kohezní pevnosti dojde v této oblasti ke zvětšení trhliny.

Jeden z autorů pokoušejících se rozvíjet tuto teorii byl Oriani [3]. Ten dokázal, že dekohezní teorie je úzce spjatá s teorií absorpce vodíku. Podle něj popisuje teorie pouze nezbytnou podmínku pro důsledky vodíkové křehkosti, přičemž dekohezní teorie jí následně doplňuje o další faktory k projevení křehkosti kovové matrice.

Dekohezní teorie se stále uplatňuje a její výzkum nekončí. I když současně se bádání zaměřuje především na popis mechanismů, které uvažují i interakci vodíku s plastickou deformací [4,5].

2.1.4. Teorie založená na interakci vodíku a plastické deformace

Teorie interakce vodíku je nejstarší teorií zabývající se vodíkovou křehkostí. Je založená na předpokladu, že vodík interaguje s dislokacemi a také počítá i pohybem vodíku s nimi. Existují dva základní mechanismy, které se uplatňují. První mechanismus je založen na myšlence, že vodík zvyšuje kritickou koncentraci napětí a snižuje mobilitu dislokací. To má za následek snížení plasticity oceli. Druhý hlavní mechanismus předpokládá snižování kritického skluzového napětí a zároveň zvětšení pohyblivosti dislokací, čímž lokálně zvyšují plasticitu oceli.

Teorii jako takovou se již roku 1951 zabývali vědci Bastien a Azou [2]. Vědci předpokládali, že vodík rozpuštěný v oceli v podobě protonů je shromážděn v okolí dislokací. Právě zde jsou prostory k jeho rozpuštění a kde vodík může vytvářet atmosféru podobnou tzv. Cottrelovým atmosférám intersticiálně rozpuštěného uhlíku. Vodík pak může být při plastické deformaci přemístován s dislokacemi a je schopen se podílet na vzniku trhlin v prostorech nashromážděných dislokací. Tento předpoklad ovšem vyžaduje, aby rychlost difuze protonů vodíku byla téměř stejná jako rychlost dislokací. To bylo také prokázáno experimenty, při nichž bylo zjištěno, že u většiny ocelí lze vodíkovou křehkost za nízkých teplot, nebo za vysokých rychlostí deformace omezit nebo až dokonce potlačit.

Galland [1] je jeden z prvních autorů co předpokládal, že vodík může zvyšovat plasticitu u ocelí. Svou hypotézu podložil experimentem, při kterém použil elektrolýzu na navodíkování uhlíkové ocel s výraznou mezí kluzu. Následně pak provedl zkoušky a zjistil, že ocel vykazuje velký rozdíl mezi horní a spodní mezí kluzu, kdežto u nenavodíkové oceli byl materiál v oblasti elastických deformací. Výsledkem je tedy, že u navodíkové oceli dochází k náhlé plastické deformaci. Tento jev vysvětloval tím, že vodík pronikající do oceli snižuje kritické skluzové napětí a způsobuje tak plastickou deformaci.

První obecně uznávaným mechanismem a dodnes používaným je, že vodík zvyšuje pohyblivost dislokací a usnadňuje tím plastickou deformaci. Tento poznatek předložil roku 1972 Beachem [1]. Teorie byla podepřena experimentem, při němž bylo provedeno několik zkoušek materiálu na krut. Vodík, který je rozpuštěn v čele již vzniklé trhliny, dokáže v určitém množství výrazně ulehčit jakýkoliv deformační proces, který je umožněn mikrostrukturou materiálu. Autor také předpokládal že vznik u křehkých lomů vlivem vodíku při nízkém napětí není vyčerpáním plasticity, ale důsledkem silně lokalizované deformaci v čele již existující trhliny. Toto předpokládal i v případě interkrystalického porušení.

U mechanismus vodíkové křehkosti založené na teorii interakce vodíku a plastické deformaci je velice důležitý poznatek, který vznikl při zkoumání austenitických ocelí. Byl navržen model, který bere v potaz korozní praskání pod napětím a účinky vodíku na ocel. U materiálu, jenž má již existující trhliny, může dojít k lokálnímu porušení ochranné pasivní filmu na povrchu. Dojde k tomu především tam, kde vystoupí skluzové stupně. V odhalených místech může dojít k anodickému rozpouštění, což jinými slovy znamená, že dojde k absorpci vodíku. Právě kvůli vyšší koncentraci vakancí díky anodickým rozpouštěním společně s vodíkem je hlavní příčinou lokálního zvětšení plasticity. U čela trhliny dochází k nárůstu dislokací, jenž se lehce přemísťují a s výraznou pravděpodobností se jejich pohyb zastaví na překážkách jako

jsou například nekovové vměstky, hranice zrn či rozhraní částic karbidů. Díky přítomnosti vodíku bude nárůst dislokací mnohem vyšší, což povede k navýšení napětí v okolí překážek a v neposlední řadě k iniciaci křehkých trhlin. Ve struktuře materiálu pak dojde k rozdělení na změkčenou oblast se zvýšenou plasticitou a na oblast, kde ke změně nedojde. Právě v těchto místech mohou nastat defekty jako mikrotrhliny [4,5].

2.1.5. Teorie založená na kritické koncentraci vodíku

Teorie představená v roce 1982 Pressouyrem [1] je do jisté míry jakousi kombinací předchozích teorií. Teorie nerozlišuje, zda se jedná o vodík atomární či molekulární nebo jaké je povrchové aktivační napětí. První důležitý poznatek tvrdí, že vodíková křehkost je problém lokální (nebo alespoň ze začátku), který je spojen s přítomností defektů a jiných kritických míst. Pro každou oblast matrice materiálu je definovatelná lokální koncentrace vodíku a taktéž kritická koncentrace vodíku. Ty poté mohou být v různých částech materiálu různé. Vznik trhlin je tedy zapříčiněn tam, kde bude překročena hodnota kritické koncentrace.

Pressouyr popsal celou myšlenku na příkladu vzniku mikrotrhlin za přítomnosti vodíku v okolí vměstků sulfidu manganu. Předpokládal, že nastanou dva druhy lokálních napětí, a to konkrétně vnitřní pnutí σ_R a vnější pnutí σ_A . Domníval se, že bez vlivu vodíku nebude schopen součet těchto pnutí překročit kohezní pevnost, tudíž nedojde ke vzniku trhlin. Celou tuto situaci popsal rovnicí.

$$\sigma_T = \sigma_R + \sigma_A < \sigma_C \quad (1)$$

Vodík celou situace ovšem změní, neboť vyvolá pokles kohezní pevnosti. To ovšem znamená, že se změní vnitřní a vnější pnutí, což je nutné zanést do rovnice a přibude tlak molekulárního vodíku P_{H_2} . Nové hodnoty vnitřního a vnějšího napětí tedy budou σ_{RH} a σ_{AH} . Nová rovnice, která počítá i s vlivem vodíku, bude vypadat podle Pressouyra takto.

$$\sigma_{TH} = \sigma_{RH} + \sigma_{AH} < \sigma_C \quad (2)$$

Na předpokladů těchto dvou rovnic autor ukázal, že vlivem vodíku může dojít v blízkosti sulfidu manganu ke vzniku trhlin. Na jednotlivých členech rovnice poté záleží, zda ke vzniku trhlin dojde nebo ne. Pressouyre hodnotí každou ocel podle parametru lokálních a kritických koncentrací pnutí a na základě získaných informací i určuje opatření. Všechna opatření by se měla zaměřovat na snížení hodnoty lokálních a kritických koncentrací vodíků [4,5].

2.1.6. Zdroje vodíku

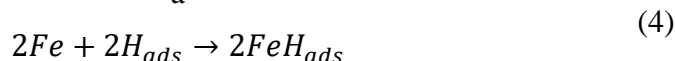
Vodík se do oceli může dostat hned několika způsoby. Jednou z možností je při samotné výrobě oceli nebo při tepelném zpracování, popřípadě i povrchovými úpravami materiálu. Vodík je ale také schopen pronikat do oceli za provozu z prostředí. Množství vodíku záleží především na způsobu použití výrobní technologie. Každá metoda sebou nese jiná rizika a s tím i jiné množství vodíku, který se může dostat do materiálu. Záleží, jaká bude použita pecní atmosféra nebo jaký režim tepelných úprav použijeme. Mezi nejčastější defekty patří vločky a trhliny na vycezeninách, zbrzděné lomy a křehké lomy. Jakým způsobem se vodík v materiálu projeví záleží především na typu a jakosti materiálu.

2.1.7. Vnikání vodíku z plynného skupenství

Vodík vniká do materiálu pouze v atomární podobě, a přitom musí splňovat podmínku disociace molekul vodíku na povrchu materiálu. Reakce lze vyjádřit následujícím způsobem:



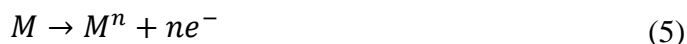
a



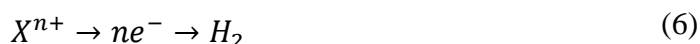
H_{ads} představuje disociovaný atom vodíku absorbovaný na povrchu materiálu a FeH_{ads} představuje vodík, který už pronikl do materiálu. U ocelí je tato reakce endotermickou, což znamená že se zvyšující se teplotou roste i rozpustnost vodíku v oceli. Vodík je díky svým malým rozměrům v oceli ve formě protonu v intersticiálních polohách krystalické mřížky. Dochází tak elektrické interakci mezi protony a vodivostním mrakem. Pokud je v oceli dostatečně velká dutina může se vodík vyskytovat také ve formě atomů či molekul. Další faktory, které ovlivňují přítomnost vodíku je v zásadní míře je to povrchem oceli ale také složení plynného prostředí, příměsí a nečistoty. Právě příměsí mohou způsobit změnu hustoty v některých místech a tím ovlivnit potencionální místa kde se vodík absorbuje. Dokážou také modifikovat vazební energii absorbovaných atomů vodíku [4].

2.1.8. Vnikání vodíku z kapalného skupenství

Mnohem častějším jevem je pronikání vodíku z kapalného prostředí. Kapalně prostředí je ale poněkud zavádějící, neboť stejný mechanismus pronikání může nastat i v plynném prostředí, které má vyšší stupeň vlhkosti. Jde o případy, kdy se uplatňuje elektrochemická koroze. Základní rovnice pro elektrochemické reakce vyjádřit následovně:



a



M představuje kov a určitá část prostředí X která může být redukována. V první rovnici je vidět anodická reakce a v druhé vidíme dílčí katodickou reakci. V některých kyselých vodných prostředí se může uplatnit vodíková depolarizace, jejíž reakci můžeme napsat následovně:



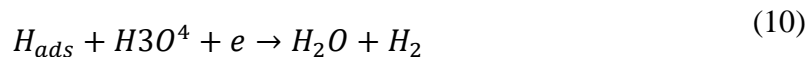
V této rovnici je obsažen vodík jako proton H^+ . Vodík může být v rovnici přítomen také jako hydroxoniový iont H_3O^+ , což celou reakci trochu zesložituje.



Další fáze reakce se poté mohou projevit současně a u většiny absorbovaných atomů vodíku se projeví chemická a elektrochemická povaha či rekombinace vodíku. Tím pádem vzniknou další molekuly vodíku, které již do samotného materiálu neproniknou.



nebo



Jen velmi malý podíl pronikne do materiálu, což bude u oceli vypadá následovně:



Tyto tři rovnice spolu souvisí, a to právě v myšlence, že čím více atomů se změní na molekuly, tím méně může proniknout do materiálu. Jedna z teorií založená na Corletově principu tvrdí, že vodík může proniknout do materiálu přímo ve formě protonů. Tato hypotéza ale nebyla ještě prokázána [4].

2.1.9. Difuze vodíku

Jedinou možností přesunu hmoty v tuhé fázi je difuze. Při difuzi nastává pohyb částic hmoty přesněji atomy, ionty, elektrony anebo vakancí vzhledem k sousedícími částicemi. Tím pádem dochází ke změnám chemického složení jednotlivých fází a přenos hmoty se realizuje i přes fázové rozhraní. Ovšem za předpokladu, že difundující prvek bude v dané fázi alespoň částečně rozpustný. Samotná difuze je schopná ovlivnit fyzikálně-chemické děje, jako je disociace molekul a absorpce atomů.

Vodík může difundovat díky svým malým rozměrům atomu. Difuze vodíku je uskutečňována ve formě atomárního nebo iontového vodíku. Vodík se přitom chová jako proton a elektron se stává součástí elektronového mraku v kovu. Díky své malé velikosti se rozpuštěný vodík v kovu nachází ve intersticiálních polohách krystalové mřížky. Jelikož difuze v neporušené mřížce odpovídá klasickým pravidlům intersticiální difuze lze na ní uplatnit Fickovy zákony. Pro vodík platí stejná pravidla jako u ostatních prvků. Přesněji atomy v intersticiálních polohách difundují daleko lépe v kubické prostorově centrované mřížce (neboli BCC) než v plošně centrované mřížce (neboli FCC). Poněvadž má vodík velkou pohyblivost atomů může difundovat v mřížce BCC i při normálních teplotách velice rychle a na vzdálenost i několika milimetrů. Čím větší teplota oceli bude, tím rychleji difuze probíhá. Vodík

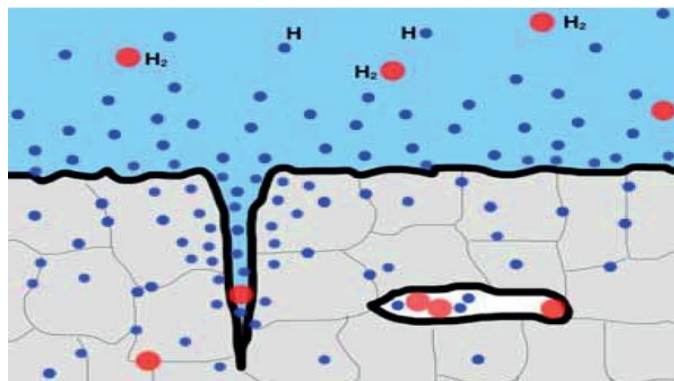
je při vyšších teplotách schopen pronikat hlouběji do materiálu, ale stále dokáže difundovat až na povrch.

Schopnost vodíku difundovat je ovlivněná koncentrací vodíku v materiálu, teplotou a hydrostatickým napětím od povrchu. Právě hydrostatické napětí je hlavním faktorem ovlivňující vznik vnitřní vodíkové křehkosti. Pokud se vodík nachází v jádře dislokace nebo v jeho blízkosti, je schopen se pohybovat rychleji než pomocí intersticiální difuze. Pohyb vodíku pomocí dislokací může představovat problém, pokud dojde k přemístění skrz zrno nebo hranici zrna. Tento způsob přemístění způsobí mezikrystalickou trhlinu. Zrychlení vodíku nastává také v případě difuze v okolí hranice zrna. V případě většího výskytu vodíkových pastí je difuze výrazně zpomalená a v tu chvíli je intersticiální difuze rychlejší [5].

2.1.10. Vodíkové pasti

Vodík v materiálu není rozdělen rovnoměrně, jen velmi výjimečně může nastat situace, že je koncentrace vodíku v různých místech stejná. Dost často se koncentrace vodíku liší až v řádových hodnotách. Lokální místa s větší koncentrací vodíku nazýváme vodíkové pasti. Vodíkové pasti výrazně ovlivňují pohyb a rozložení vodíku v materiálu [6].

Jako vodíkovou past můžeme označovat dislokace, hranice zrn, fázové rozhraní, póry anebo nečistoty (obr 1). V těchto místech jsou atomy vodíku de facto uvězněny. Celkově na vodíkové pasti můžeme pohlížet ze dvou hlavních směrů, a to z ohledu termodynamického či z pohledu kinematického. Termodynamického hledisko nám říká, že za vodíkovou past považujeme místo ve struktuře, kde nastává snížení chemického potenciálu vodíku. Kinematický pohled na věc je založen na myšlence, že pravděpodobnost přesunu vodíku z intersticiální polohy do pasti je vyšší než pravděpodobnost přesunu v obráceném směru.



Obr. 1 Schéma difuze vodíku do materiálu [6]

U intersticiální difuze je ovšem potřeba počítat s elektrickou interakcí mezi vodíkem a iontovým skeletem a kovu v uzlových bodech krystalografické mřížky. S touto myšlenkou můžeme jednotlivým protonům vodíku přiřadit periodický průběh potenciálu energie při přesunu z jedné intersticiální polohy do druhé.

Dále můžeme rozdělit vodíkové pasti na jednotlivé druhy. Podle umístění vodíkové pasti můžeme dělit na vnitřní nebo povrchové. Z hlediska charakteru pastí pak můžeme rozdělení stanovit na přitažlivé, fyzikální a smíšené. Podle velikosti dělíme na pasti na bodové, čárové, plošné a objemové. Nejvíce používaným rozdělením vodíkových pastí je podle interakční energie. Z toho hlediska rozdělujeme pasti na reverzibilní a ireverzibilní.

Reverzibilní pasti, někdy nazývané vratné, jsou takové, ve kterých může atom vodíku přeskočit zpět do intersticiální polohy bez dodání energie. V těchto pastech existuje dynamická

rovnováha mezi množstvím vodíku v pastech a vodíku v intersticiálních polohách. Nebo-li, čím větší je obsah vodíku v intersticiálních polohách, tím větší je i obsah vodíku v pastích. Za určitých podmínek jsou vratné pasti schopné vodík přijímat nebo i uvolňovat.

Ireverzibilní pasti nebo také označované jako nevratné, vyjadřují pasti, ze kterých není možné, aby atom vodíku přeskočil. Jinými slovy atom vodíku nemůže difundovat. Tyto pasti jsou především rozhraní částic a dutiny, ve kterých ale může dojít k rekombinaci vodíku. Nevratné pasti pouze vodík přijímají, a to až do bodu, kdy zaplní všechna volná místa. Koncentrace vodíku v pastech tedy roste a v intersticiálních polohách v tomto případě obsah vodíku zůstává nízký [5].

2.2. Další nežádoucí prvky v ocelích

Prvky nežádoucí jsou takové, které zhoršují vlastnosti oceli či dokonce přímo dopomáhají k tvorbě vodíkové křehkosti.

2.2.1. Fosfor

Fosfor je jeden ze základních prvků ocelí a má výrazný vliv na všechny typy ocelí. Podle koncentrace se odvíjí vliv na vlastnosti materiálu. Pokud je nízký obsah uhlíku, má fosfor pozitivní vlastnosti. Zvyšuje pevnost, tvrdost a odolnost vůči atmosférické korozi. Při zvýšeném obsahu uhlíku (nad 0,05 %) se výrazně zvyšuje křehkost feritu kvůli přítomnosti fosforu. Křehkost se projevuje ve zvýšené míře již při koncentraci nad 0,05 % fosforu. Čím větší bude koncentrace fosforu v materiálu, tím více se zvedá přechodová teplota. Jakmile koncentrace dosáhne 0,12 % fosforu je ocel křehká i při pokojové teplotě. Díky tomu fosfor iniciuje vznik trhlin a prasklin vedoucí ke křehkým lomům, zejména za studena. Tudíž fosfor prokazatelně snižuje vrubovou houževnatost a zároveň mez únavy materiálu. Fosfor se v ocelích rozpouští ve feritu a netvoří sloučeniny. Vzhledem k jeho nepříznivým vlivům na ocel je nutné jeho koncentraci snížit na co možná nejnižší úroveň. Za tímto účelem se provádí takzvané odfosfoření. Je to děj, který se odehrává na rozhraní mezi taveninou a struskou. Fosfor je navázán pomocí oxidu železitého FeO při vzniku železa Fe a oxidu fosforečného P_2O_5 . Celá reakce ale může být zvrátaná a mohlo by dojít ke zpětné redukci oxidu železem. Tudíž se pro vzniklý oxid musí ještě provést stabilizace oxidem vápenatým CaO . Výsledek odfosfoření ale také závisí na ostatních prvcích v oceli a na jejich koncentraci. Existují prvky, které právě zvyšují aktivitu fosforu, jsou to například uhlík, měď nebo dusík a díky tomu napomáhají k odfosfoření oceli. Naopak některé prvky, jež se používají jako legující aktivitu fosforu mohou snižovat, čímž zhoršují odfosfoření. Jsou to kupříkladu molybden, tantal, niob, mangan a chrom, přičemž právě mangan a chrom jsou nejdůležitější. Oba tyto prvky se v ocelích vyskytují ve značné míře. Proto je lepší tyto prvky přidávat až po procesu odfosfoření. Fosfor nepříznivě ovlivňuje svařitelnost ocelí.

Zejména s ohledem na vodíkovou křehkost je fosfor prvek, u něhož se snažíme jeho obsah co nejvíce snížit. Tento prvek má nepříznivý vliv na ocel, neboť je schopný segregovat na hranici zrn. Tento negativní vliv pak zabraňuje rekombinaci atomárního vodíku na molekulární vodík a tím dopomáhá k pronikání atomů vodíku na hranici zrn čímž dochází k interkrystalickému porušení. Na druhou stranu fosfor zase dokáže výrazně zpevnit tuhý roztok železa α a podle řady studií také zpomaluje rekombinaci. Právě kvůli těmto nežádoucím vlastnostem se snažíme jeho obsah co možná nejvíce snížit [8-10].

2.2.2. Síra

Tak jako fosfor tak i síra má významnou roli ve všech typech ocelí. Síra je především nežádoucím prvkem v oceli. Síra má velmi malou rozpustnost v železe, a proto se po naplnění mezidendritických prostor vylučuje jako sulfidické vměstky. Tyto vměstky výrazně snižují houževnatost ocelí a zvyšují tranzitní teplotu. Oceli, které obsahující sulfidy železa na hranicích zrn mají zhoršenou pevnost a tažnost to až do teploty 1200 °C. Tento sulfid má následně v oceli nepříznivý vliv na iniciaci teplých trhlin tudíž zhoršuje svařitelnost i třeba tváření za tepla. V případě zvýšené koncentrace dezoxidovadel může v oceli docházet ke vzniku vměstků. Tento typ vměstku poté snižuje houževnatost, zhoršuje kvalitu povrchu a může dojít až ke snížení meze únavy. Síra také způsobuje zhoršení schopnosti cementování oceli a dochází ke zmenšení odolnosti vůči korozi.

Z pohledu vodíkové křehkosti stejně jako fosfor je síra také schopná segregovat na hranici zrn. Síra se v tavenině vylučuje ve formě sulfidických vměstků, a to všech čtyř typů. Zejména mangan nebo vápník mají vysokou afinitu k síře a usměřují právě na tvorbu těchto vměstků. Jednou z vlastností síry je schopnost stabilizovat perlitickou strukturu ovšem na druhou stranu mimo jiné také zhoršuje schopnost svařitelnosti a korozní odolnost. Kvůli těmto důvodům se snažíme její obsah snížit na co nejnižší úroveň a ztížit tak proces k tvorbě vodíkové křehkosti [9,10].

2.2.3. Kyslík

Další nežádoucí jsou prvky takové, které jsou schopné vytvářet oxidické vměstky které také mohou pomáhat pronikání vodíku do oceli. Kyslík je do oceli při výrobě přiváděn záměrně, neboť pomáhá odstranit některé nežádoucí prvky jako je například fosfor. Podle obsahu kyslíku dělíme ocel na uklidněnou a neuklidněnou. Hlavní problém ale nastává, když je obsah kyslíku příliš vysoký a ocel ztuhlá. V neuklidněných ocelích může začít reagovat s uhlíkem a vytvářet oxid uhelnatý, který následně vytvoří exogenní bubliny, což může například vést až k neopravitelné vadě. Uklidněná ocel je taková, ve které již není tak vysoká koncentrace kyslíku a nemůže dojít ke vzniku bublin. Na dezoxidaci (uklidnění) se poté používá hliník. Ten se ale nedá použít pro velké odlitky, neboť je schopen vytvořit nežádoucí lasturový lom [7,10].

2.2.4. Uhlík a mangan

Dalšími prvky, které jsou schopné segregovat se na hranici zrn je mangan a uhlík. Zvyšují prokalitelnost oceli, čímž ovlivňují strukturu, ale také tvrdost a pevnost. Uhlík je také podle řady názoru schopný usnadnit pronikání vodíku do materiálu.

Právě kvůli minimalizování rizika tvorby vodíkové křehkosti je stanoven minimální obsah ovšem zatím jen pro mangan. Mangan by neměl překročit hranici 1,1 hm %. Tím by se riziko snížení odolnosti vůči vodíku měl minimalizovat [7-10].

2.2.5. Nikl

Vzhledem k vodíkové křehkosti je niklu připisován negativní účinek, který právě dopomáhá tomuto problému. Norma ČSN EN ISO 15156-3 předepisuje maximální obsah niklu 1 % u ocelí, kde hrozí vystavení sulfidickému praskání. Nikl má ale také pozitivní vlastnosti, a to že zlepšuje křehkolomové vlastnosti materiálu. Jedna z hypotéz tvrdí, že na odolnost ocelí proti vodíkové křehkosti nemá nikl do jisté míry žádný vliv. Biagotti roku 1995 přišel s názorem, že nikl jako takový nedokáže ovlivnit odolnost u zušlechtěných ocelí proti vodíkové křehkosti, ale že se jedná spíš o problém tepelného zpracování oceli. Jeho myšlenka se opírala

o vlastnost výrazné schopnosti segregace niklu a že také výrazně snižuje teplotu A_{c1} . Pokud zušlechtěná ocel při popouštění překročí tuto teplotu, způsobí to přítomnost nepopouštěného martenzitu. Právě přítomnost martenzitu v tomto stavu je primární příčinou vodíkové křehkosti. Svou hypotézu doložil pokusem, při kterém popouštěl zušlechtěnou ocel s vysokým obsahem niklu (kolem 2 %). Teplotu držel striktně pod A_{c1} a nezaznamenal žádný pokles odolnosti proti vodíkové křehkosti. Naopak vzorek s nižším obsahem niklu ale s popouštěcí teplotou přibližně A_{c1} vykazoval zhoršení vlastností a objevili se i trhliny vlivem vodíkové křehkosti [9].

2.2.6. Dusík

Dusík je prvkem běžně se vyskytujícím ve slitinách železa. Defacto se ve slitinách železa vyskytuje pokaždé. Vcelku je považován za nežádoucí prvek v oceli. Jeho koncentrace je velmi závislá na způsobu a technologii výroby oceli. Společně s uhlíkem spadá do kategorie austenitotvorných prvků. Právě kvůli tomu je používán jako legující prvek v austenitické korozivzdorné oceli. Největší rozpustnosti dosahuje při 1600 °C a to 0,04 %. V praxi je běžné setkat se s koncentrací pod 0,012 %. Společně s železem tvoří intersticiální tuhý roztok a zapříčiňuje také zpevnění matrice.

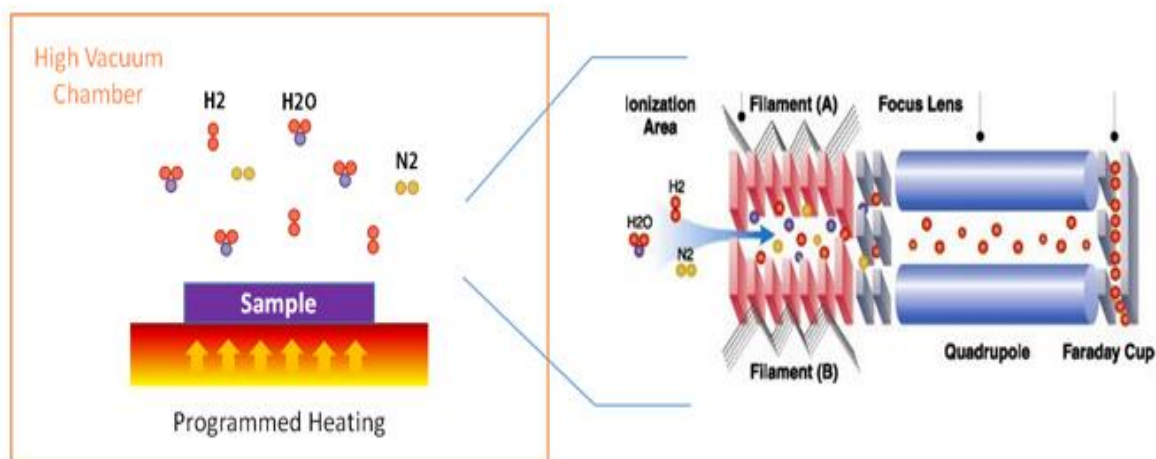
Dusík vytváří stabilní nitridy spolu s hliníkem, titanem a zirkonem. Nitridy zhoršují materiálové vlastnosti, především tažnost a vrubovou houževnatost. Naopak ale dokáže zvýšit mez kluzu a také pevnost. Vylučování nitridů je realizováno především na hranicích austenitických zrn. V běžné praxi je vylučování nitridů nebezpečný proces, a to zejména v tepelně ovlivněných oblastech svarů a u ocelí které jsou v provozu vystaveny teplotám 100 až 350 °C. Vlivem dusík zde dochází ke stárnutí ocel a zvyšuje se křehkosti. U svaru může hrozit vlivem poklesu teploty i rozrušení konstrukce. K eliminaci dusíku se využívá hliník, titan nebo zirkon [9,11].

2.3. Možnosti detekce vodíku v ocelích

Jak již bylo zmíněno, vodík je pro ocel škodlivý, z toho důvodu je důležité kontrolovat jeho koncentraci v oceli. Pro detekci je možné použít celou řadu nedestruktivních či destruktivních zkoušek. Důležité je zmínit, že detekce vodíku může být v některých případech velice obtížná. Z toho důvodu nelze aplikovat některé metody univerzálně pro všechny případy.

2.3.1. Termální desorpční spektroskopie

Je to jedna z nejpoužívanějších metod pro zjištění koncentrace vodíku. Tato metoda je schopná zjistit informace o kinetických procesech na povrch materiálu, absorpční místa, desorpční energii či charakter desorpce. Princip je založený na metodě, při které se vzorek materiálů zahřívá ve vakuové komoře a následně se měří hodnota desorbovaného vodíku (obr. 2). Atomy či molekuly, které se dostanou do kontaktu s pevnou látkou absorbují na její povrch. Vytvoří vazby a tím minimalizují svou energii. Při zahřívání přijímají absorbované atomy (či molekuly) energii, a to až do míry, kdy dojde k překročení vazebních sil a dojde k desorpci. Teplota, při které se tohoto dosáhne se nazývá desorpční teplota.

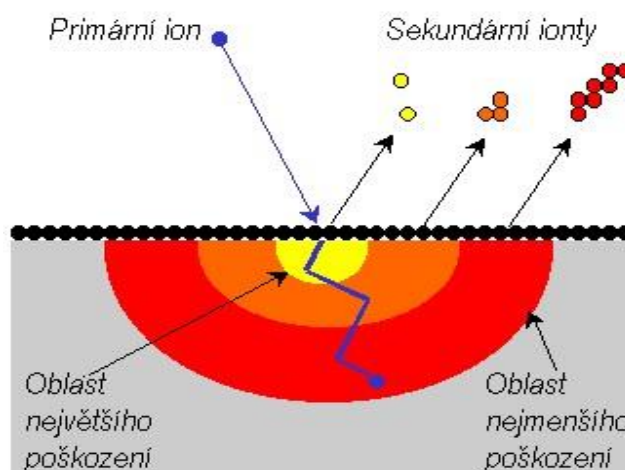


Obr. 2 Schéma termální desorpční spektroskopie [16]

Pozorováním spektrálního maxima a intervalu teplot, v kterém došlo k maximální desorpci se získávají informace o kinetických procesech. Zkušební vzorek je zahříván pomocí infračerveného záření. Zvýšená teplota zkušební vzorku způsobí desorpci vodíku. Uvolněné částice jsou potom analyzované nejčastěji kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem [15].

2.3.2. Hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů

Tato metoda se používá pro detailní analýzu povrchu zkušební tělesa. Princip této metody je založen na vystřelování svazků iontů (obr. 3). Primární ionty jsou vystřelovány na povrchu materiálu a jejich vysoká energie z materiálu uvolní částice, kterým říkáme sekundární ionty. Přesněji jsou částice uvolněné z povrchu ze začátku neutrální, ale může dojít k ionizaci. V důsledku ionizace vzniknou ionty s kladným nebo záporným nábojem. Sekundární ionty jsou následně usměrněné elektrickým polem do hmotnostního spektrometru k analýze. Analýze jsou podrobeny pouze nabitě částice, neboť hmotnostní spektrometrie není schopná bez složitějších uprav detekovat neutrální částice. Primární ionty vytváří Ar^+ , Ga^+ nebo ionty alkalických kovů. Primární ionty dosahují energii 0,1 keV nebo vyšší. Održení sekundárních částí se odehrává v rádiu 1 nm od místa dopadu primárních iontů.



Obr. 3 Schéma hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů [17]

Hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů se dá rozdělit na statickou a dynamickou metodu. Statická metoda je založená na zkoumání pouze povrchového složení materiálu. Z toho

důvodu postačí méně hustý svazek iontů, ale plocha analýzy je větší až několik cm^2 . Naopak dynamická metoda analyzuje materiál přibližně až do hloubky 10 μm od povrchu. Svazek primárních iontů musí mít větší hustotu, aby byl schopen projít hlouběji do materiálu. Analyzovaná plocha je několik tisíc cm^2 .

Z porovnávání rozložení negativních a pozitivních iontů se získávají informace o tom, jaké prvky včetně vodíku jsou v povrchu materiálu. Poskytuje informace o koncentraci jednotlivých prvků a taktéž popisuje kinetické parametry o chemických reakcích nebo desorpce na povrchu. Dokáže též zjistit geometrické parametry povrchu na základě úhlového rozdělení sekundárních iontů. Celý proces měření a následné analýzy je prováděn ve vakuu [15].

2.3.3. Fúze a tuhá extrakce

Dalším způsobem měření koncentrace vodíku v železných, ale i v neželezných materiálech a polovodičích je fúze nebo tuhá extrakce. Zkušební těleso je vloženo do grafitové tavící nádoby, kterou prochází vysoký proud a zahřívá jí. Vodík je extrahován fúzí, tedy roztavením zkušební tělesa. Extrakce vodíku fúzí probíhá při teplotě až 2000 $^{\circ}\text{C}$ v prostředí inertního plynu. Velkou výhodou této metody je, že je extrahován všechny vodík ze zkušební vzorku, a to během pár minut.

Při tuhé extrakci nedojde k roztavení vzorku, neboť teplota je udržována v intervalu od 500 $^{\circ}\text{C}$ až 1200 $^{\circ}\text{C}$. Teplota je určena typem materiálu a jeho vlastnostmi. Výhodou tuhé extrakce je, že tavící nádoba může být použita vícekrát. Měření ale probíhá déle a nemusí dojít extrakci veškerého vodíku.

Samotné měření je prováděno u obou metod velice citlivým detektorem tepelné vodivosti. Pokud chceme analýzu nejpřesnější, je důležité, aby extrahovaný vzorek byl zbaven prachu a vlhkosti. I samotný vzorek musí být předem připraven. Ať už je cílem změřit obsah jakýchkoliv prvků, musíme povrchu dobře očistit od všech nečistot. Během přípravy ale nesmí dojít ke zvýšení teploty, neboť by mohlo dojít k desorpci vodíku ještě před měřením [15,21].

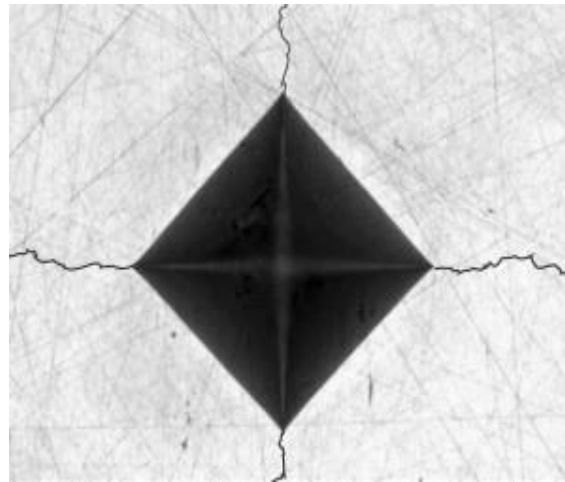
2.4. Mechanické zkoušky pro vyhodnocení vodíkového zkřehnutí

Zkoušky se provádí podle norem ASTM F 519 a jsou založené na aplikaci předpokládaných výrobních procesech zkoušeného tělesa předepsaného tvaru. Zkoušení tělesa, zatím bez navodíkování, se podrobí tahové zkoušce. To je provedeno na deseti vzorcích a je sestavena střední hodnota pevnosti materiálu.

Následně se na čtyři zkušební vzorky nanese předepsaná povrchová úprava, čímž dojde k navodíkování. Tyto vzorky se poté zkouší na tah jako předešlé, ale s nižším zatížením. Velikost zatížení je nižší než mez pevnosti nebo než mez kluzu zkušební vzorku. Vlivem vodíkové křehkosti by se měl vyskytnout předčasný křehký lom. Zkouška se dá považovat jako úspěšná, pokud v předepsaném časovém intervalu nedojde k porušení vzorku [14,15].

2.4.1. Zkouška podle Vickerse

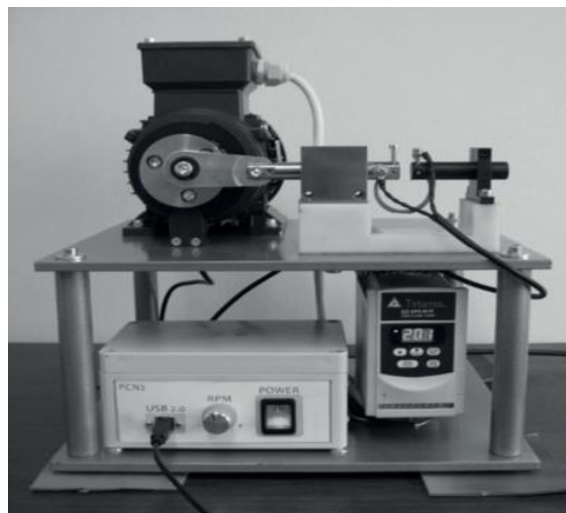
Je obecně známo, že vlivem vodíku dojde ke zkřehnutí tudíž můžeme zjistit vliv vodíku pomocí zkoušky tvrdosti podle Vickerse. Pomocí této zkoušky není možné stanovit přesnou koncentraci vodíku, ale jen zda došlo ke zkřehnutí vlivem vodíku. V důsledku vodíkové křehkosti budou vznikat trhliny v oblasti vniku indentoru ve tvaru jehlanu (obr. 4). Trhliny se budou s největší pravděpodobností vyskytovat v rozích vtisku [14,15].



Obr. 4 Vtisk ze zkoušky tvrdosti podle Vickerse na navodíkováném materiálu (upraveno z [16])

2.4.2. Únavová zkouška

Zkouška se provádí na pulsátoru cyklického namáhání (obr. 5.). Během zkoušky jsou zkušební vzorky opakovaně namáhány na tah a tlak až do porušení soudržnosti materiálu. Únavová zkouška se často používá pro zjištění zkřehnutí materiálu. Zkoušky se nejprve provedou na materiálu, který nebyl vystaven riziku vodíkové křehkosti. Výsledkem zkoušky bude střední hodnota počtu cyklů, jenž materiál snesl, než došlo k porušení. Následně se zkoušce podrobí navodíkováný materiál. Vlivem vodíkové křehkosti dojde k porušení ještě před dosažením stanovené střední hodnoty cyklů [14,15].



Obr. 5 Pulsátor cyklického namáhání [17]

2.4.3. Zkouška vrubové houževnatosti

Princip zkoušky je založen na velikosti nárazové vlny v závislosti na průhybu zkušební tělesa. Zkoušku provádíme na kyvadlovém rázovém kladivu (obr. 6) podle normy ČSN EN ISO 14556. Kladivo o jisté tíze je puštěno z počáteční výšky, přičemž v dolní poloze přerazí zkušební tyčinku. Kladivo se po přeražení překmitne do určité výšky, která je zaměřena. Následně je pomocí vzorečku vypočítána spotřebovaná nárazová práce:

$$KC = G \cdot (h_1 - h_2) [J] \quad (12)$$

kde G [N] je tíha kladiva, h_1 [m] je počáteční výška a h_2 [m] je výška překmitnutí kladiva po přeražení zkušební tělesa.

Zkušební těleso je hranol opatřen vrubem nejčastěji ve tvaru U nebo ve tvaru V. Velikost vrubů je definovaná normou ČSN EN ISO 148-1 [13]. Pro u vrub udává 5 mm a pro v vrub 2 mm. Vrub je vždy na opačné straně od místa působení kladiva.

Rozměry a způsob uchycení zkušební tělesa se liší podle použité metody. Zkouška podle Charpyho udává rozměr podstavy zkušební tělesa 10 x 10 mm a délku 55 mm. Těleso je uchyceno na obou koncích. Zkouška podle Izoda uvádí stejné rozměry podstavy jako u Charpyho metody, ale často s větší délkou. Zásadní rozdíl u metody podle Izoda je v uchycení zkušební tělesa, které je uchycenou pouze na jedné straně [12,13].



Obr. 6 Charpyho kladivo

2.5. Možnosti a postupy snižování koncentrací vodíku v ocelích

První možností, jak snižovat koncentraci vodíku a minimalizování rizika vodíkové křehkosti je prevence. Volba vhodného výrobního procesu může pomoci ke snížení koncentrace vodíku. Důležité je také znát zdroj vodíku a mechanismus pronikání vodíku do materiálu. Velký význam má i volba materiálu, a to především pokud bude v provozu vystaven právě působení vodíku. Krom materiálu má význam i samotná konstrukce a úprava povrchu materiálu. Materiál a samotná konstrukce by neměla mít ostré hrany nebo zářezy.

Z hlediska povrchových úprav je hned několik možností prevence, jak snížit riziko vodíkové křehkosti, a to co nejvíce zkrátit technologické doby operace moření či použití vhodných inhibitorů. Při elektrolytickém odmašťování může být prevencí zařadit vícestupňové odmašťování. V případě galvanotechniky je lepší, místo kyselých elektrolytů použít kyanidové elektrolyty. Při volbě vhodné tepelné úpravy lze odstranit vodík z povrchu materiálu. Odstranění koncentrace napětí v materiálu je též vhodnou prevencí [15].

2.5.1. Metody snížení koncentrace vodíku

Prevence je prvním způsobem, jak minimalizovat pronikání vodíku do materiálu. U některých případů bohužel nelze předcházet vnikání vodíku. Existují metody odvodíkování, ale když je již vodík v materiálu rozpuštěn, je vždy problém ho z materiálu odstranit. Rekombinovaný vodík, jenž je uvězněn ve vodíkových pastech, již nelze odstranit. Je možné odstranit pouze atomární vodík.

Nejrozšířenější metodou odvodíkování je pomocí tepelného zpracování, a to konkrétně žiháním. Největším problémem žihání na odstranění vodíku je zajistit, aby se teplota v peci zvyšovala rovnoměrně. Lze toho docílit pozvolným zvyšováním teploty nebo proces provádět v kapalném prostředí. Důležité je zařadit tepelné zpracování ihned po procesu, při němž mohlo dojít k navodíkování materiálu. Postup tepelné úpravy odvodíkování je předepsán normou ISO/DIN 9588. Pokud norma nestanovuje specifické požadavky uplatňuje se běžně v praxi teplota $190 \pm 14^\circ\text{C}$ po dobu minimálně 24 hodin. Po odvodíkování se běžně zařazuje kontrola, zda došlo ke snížení vodíku v materiálu [15,16,20].

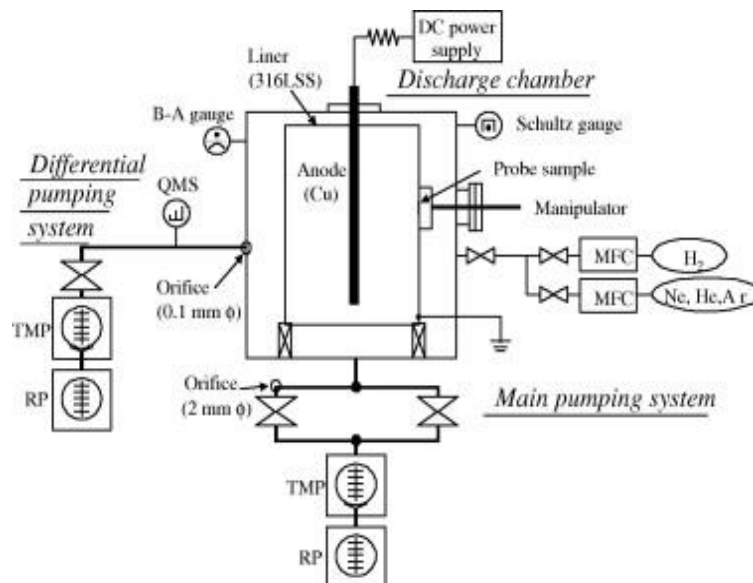
2.5.2. Odstraňování vodíku při galvanickém povlakování

Pro odvodíkování se při této metodě využívají speciální povlaky, které jsou pro vodík propustné. Je tedy možné vodík po procesu povlakování ještě odvodíkovat. Celý proces probíhá následovně: Vytvoří se galvanický povlak na požadovanou hloubku a po usušení povlaku následuje proces odvodíkování. Samotné odvodíkování se realizuje pomocí tepelného zpracování při teplotě $210 - 240^\circ\text{C}$. Celý proces se odehrává za působení atmosféry, tudíž dochází k oxidaci povlaku.

Existují dvě metody povlakování: jednostupňová a dvoustupňová. Při jednostupňové metodě se celý povlak vytvoří naráz a poté nastává tepelné zpracování. U metody dvoustupňové se nejprve vytvoří povlak do určité hloubky (běžně 3-4 μm) následuje tepelné zpracování při teplotě $180 - 200^\circ\text{C}$. Dále se dotvoří povlak na již požadovanou hloubku a přijde závěrečné tepelné zpracování [15,21].

2.5.3. Odstranění vodíku pomocí doutnavého výboje

Pro snížení koncentrace vodíku se může využít i princip doutnavého výboje. Jedná se především o experimentální metodu, která se používá pro čištění korozivzdorného materiálu. Pro čištění lze použít argon, helium anebo nově prozkoumávaný neon. Zařízení je zkonstruováno (obr. 7) z válcové vložky, která je vyrobena z materiálu 316L SS (korozivzdorná ocel). Zavedením konstantního průtoku výbojového plynu pomocí regulátorů hmotnostního průtoku jsou doutnavé výboje vedeny mezi měděnou anodou a vložkou při pokojové teplotě.



Obr. 7 Schéma zařízení na snižování koncentrace vodíku pomocí doutnavého výboje [22]

Korozivzdorná ocel byla vystavena vodíku a následně podrobena experimentu. Poté bylo množství desorbovaného vodíku nebo hélia a zadrženého neonu vyhodnoceno analýzou zbytkového plynu a tepelnou desorpční spektroskopií pomocí systému vzorkové sondy. Za účelem vyhodnocení odstranění vodíku doutnavým výbojem bylo helium, argon nebo neonový doutnavý výboj veden do vložky, ve které byl vodík již zadržen vodíkovým doutnavým výbojem. Kromě toho, aby bylo možné vyhodnotit účinek doutnavého výboje na redukci vodíku zadrženého ve vložce, byl argonový nebo neonový doutnavý výboj veden také do vložky, ve které již bylo helium zadrženo doutnavým výbojem helia. Mimo jiné byly vzorky 316L SS (koroziivzdorná ocel) umístěny na vzorkovací stanici v zařízení a následně byly sondy vystaveny několika doutnavým výbojům. Po expozici plazmatu byly sondy analyzovány tepelnou desorpční spektroskopií za účelem vyhodnocení množství zadrženého nebo desorbovaného vypuštěného plynu během výboje [22].

2.6. Možnosti umělého navodíkování ocelí

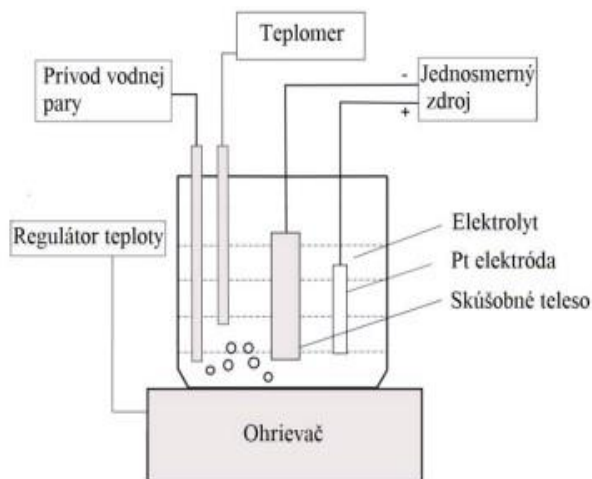
Pod pojmem navodíkování si můžeme představit záměrné sycení materiálu vodíkem. Materiál může mít podobu vzorku, které se používají na mechanické zkoušky. Zkušební těleso pro navodíkování může mít také tvar součásti, jenž bude použita v reálných podmínkách.

Pro umělé navodíkování se nejčastěji používá katodové a plynné metody, popřípadě metoda ponorná. Stále se ale vyvíjí nové technologie a způsoby umělého navodíkování. Způsobů umělého navodíkování není celkově mnoho, ale oceli lze testovat za různorodých podmínek a tím získat velké množství parametrů. Tím, že dokážeme ovlivnit parametry lze se co nejvíce přiblížit reálným podmínkám, ve kterých bude materiál pracovat [16].

2.6.1. Katodové navodíkování

Metoda katodového navodíkování je založena na principu elektrolýzy (obr. 8). Katodou je zkušební vzorek a anoda je vyrobená nejčastěji z platiny. Do elektrolytu se přivede stejnosměrný proud čímž se začne rozkládat za vzniku vodíkových iontů a protonů. Elektrolytů existuje velké množství, ale jen některé jsou vhodné pro navodíkování. Lze použít sloučeniny

iontového charakteru (např. NaCl, KOH) nebo látky s velmi polární kovalentní vazbou (např. HCl, HNO₃, CH₃COOH). Jako elektrolyt je také možné použít silné hydroxidy (např. NaOH, KOH, Ca(OH)₂) nebo silné kyseliny (např. HCl, HNO₃, H₂SO₄). Nejčastěji se jako elektrolyt používá zředěný roztok H₂SO₄ ve vodě nebo v metalickém roztoku H₂SO₄ s NaOH spolu s vodíkovými inhibitory NaAsO₂. Navodíkování ve vodním nebo metalickém roztoku musí probíhat pod teplotou varu daného elektrolytu.



Obr. 8 Schéma katodového navodíkování [15]

Rozdíl potenciálů zdrojů způsobí, že se kladné ionty vodíku přesunou z elektrolytu do zkušební vzorku neboli do záporně nabitě katody. Tok nabitých částic zapříčiní vznik vrstvy vodíku na povrchu zkušební vzorku. Entropie soustavy bude narůstat až do bodu, kde se projeví difuze, tedy samovolným pronikáním vodíku do struktury zkušební vzorku. Rychlost difuze je závislá na teplotě a na samotné koncentraci vodíku na povrchu vzorku.

S rostoucí teplotou se zvyšuje difuzivita vodíku do mnohých slitin železa, niklu či zirkonu. Katodové navodíkování je stabilní metoda, která rychle přivádí atomy vodíku na povrch kovu a vytváří homogenní rozložení koncentrace vodíku. Je možné přivádět do procesu vodní páru jenž promíchává roztok a taktéž slouží jako přísun potřebných H⁺ iontů. Pomocí metody katodového navodíkování je možné dosáhnout rozmanitých testovacích podmínek. Lze toho dosáhnout různými typy elektrolytu, hustotou proudu, doby trvání, teplotou procesu, anebo také úpravou zkušební vzorku po navodíkování.

Nevýhodou katodového navodíkování je vysoká koncentrace vodíku na povrchu zkušební vzorku. Tento koncentrační gradient je schopen způsobit natolik vysoké pnutí, že dojde k deformačnímu zpevnění. Takovéto zpevnění poté ovlivní výsledky mechanických zkoušek. Dalším negativní vlastností této metody je rychlé odvodíkování. Po vyjmutí vzorku z elektrolytické lázně dojde k uvolnění přichyceného vodíku na povrchu do okolí.

Koncentrace přichyceného vodíku lze spočítat pomocí rovnice difuze vyjadřující časovou změnu koncentrace. Rovnici je vyjádřena následovně:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (13)$$

kde C je koncentrace difundovaného vodíku, τ představuje čas, D je koeficient difuze a x reprezentuje vzdálenost ve směru osy x .

Koeficient difuze je dán Arrheinovým vztahem:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \quad (14)$$

kde D_0 je frekvenční faktor související s frekvencí tepelných kmitů atomů, Q_d je aktivační energie difuze a ta se liší v závislosti na materiálu zkušební vzorku. Ve jmenovateli R představuje plynovou konstantu a T je absolutní teplota. Pro výpočet koncentrace v určité hloubce podle rovnice (12) je nutné znát koncentraci vodíku na povrchu. U katodového navodíkování jsou ale analytické výpočty povrchové koncentrace vodíku velice složité. U výpočtu totiž závisí na velkém množství parametrů jako jsou například: teplota, povrchové chemické složení zkušební vzorku, elektrický potenciál, vodivost elektrolytu, ale také samotná kvalita povrchu zkušební vzorku. Tyto parametry se ale mohou v průběhu navodíkování měnit, což celý výpočet ještě více ztěžuje. Z těchto důvodů se při výpočtu času pro proniknutí vodíku celým průřezem používá vzorec:

$$\sqrt{2Dt} \geq r_0 \quad (15)$$

zde r_0 představuje poloměr průřezu, D je koeficient difuze a t reprezentuje čas. Tento výpočet je také závislý na koeficientu difuze, což způsobuje, že výsledný čas je větší. Důvodem je, že při katodové navodíkování ovlivňuje nasycení povrchu i elektromigrace kvůli přidání elektrického potenciálu. Když tedy pro usnadnění budeme uvažovat povrch zkušební tyče za izopotencionální musíme do výpočtu zanést faktor elektromigrace ϕ násobený komponentem hustoty proudu j a poloměrem zkušební vzorku. Vztah bude tedy vypadat takto:

$$D_r = D(1 + \phi jr_0) \quad (16)$$

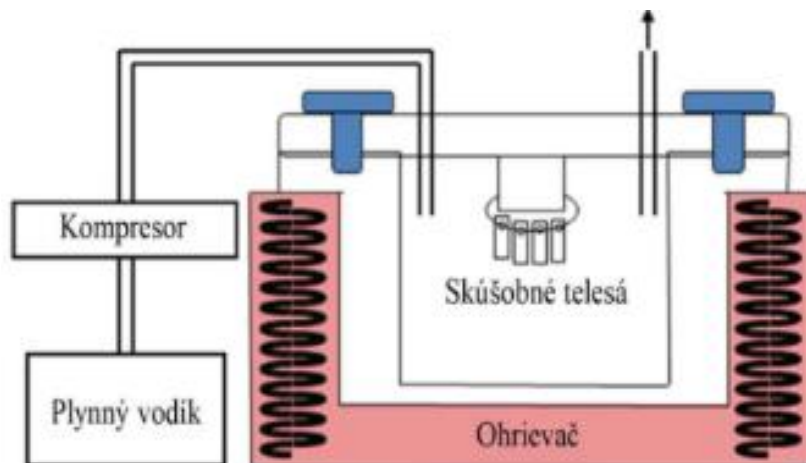
Samotný faktor elektromigrace je dán vztahem:

$$\phi = \frac{Z \cdot e \rho}{kT} \quad (17)$$

kde Z je náboj migrujících částic, ρ reprezentuje rezistivitu vzorku, e je náboje elektronu ($1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$) a k je Boltzmanova konstanta [15, 26].

2.6.2. Plynné navodíkování

Princip metody plynného navodíkování spočívá v umístění zkušební vzorku do prostředí se stlačeným vodíkem (obr. 9). Výhoda této metody spočívá v možnosti vypočítat podíl a rozložení vodíku pomocí termodynamických zákonů. Plynný vodík je stlačen na hodnotu tlaku 10 MPa. Plynné navodíkování se používá především pro testování materiálu, z něhož budou vyrobeny tlakové nádoby právě na přepravu vodíku. Tudiž plynné navodíkování mnohem lépe simuluje podmínky pro skutečný provoz, než metody katodového navodíkování.



Obr. 9 Schéma plynného navodíkování [15]

Pomocí Sievertsova zákona se počítá obsah rozpuštěného vodíku. Obsah rozpuštěného vodíku se položí do rovnosti s obsahem vodíku na povrchu zkušební vzorku a obsahem prostředí. Sievertsov zákon poté zní takto:

$$C_s = K_s \sqrt{f} \quad (18)$$

kde C_s je koncentrace vodíku na povrchu zkušební vzorku, K_s představuje rozpustnost vodíku a f reprezentuje prchlivost vodíku. Pro názornou ukázkou je možné vztah pro prchlivost vyjádřit jako:

$$f = p \exp\left(\frac{pb}{RT}\right) \quad (19)$$

zde je p tlak plynného vodíku, T je absolutní teplota, b představuje molární objem plynu a R znázorňuje plynovou konstantu [15,23].

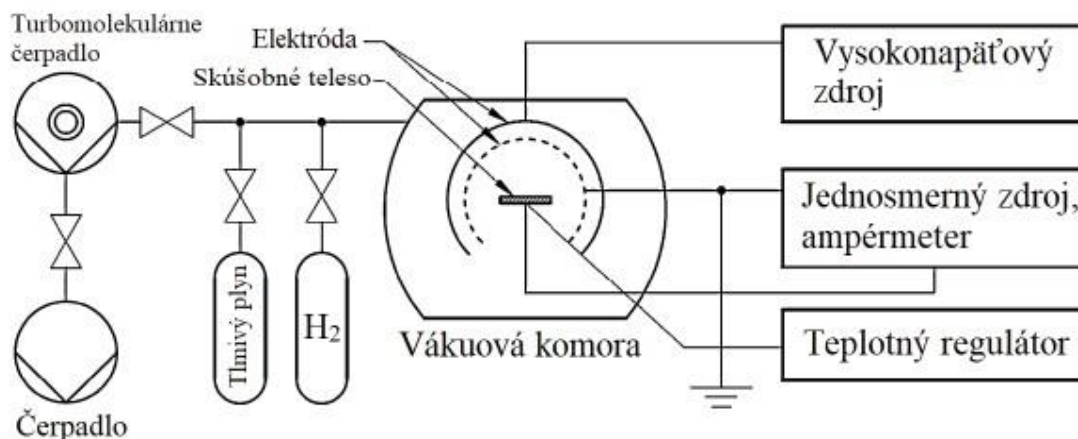
2.6.3. Ponorná metoda

Tato metoda je založená na principu ponoření zkušební vzorku do roztoku. Roztok tvoří převážně kyseliny, které mají vodíkový exponent pH v rozmezí 1 až 3. Velkou výhodou této metody je možnost navodíkování více vzorků naráz a nevyžaduje žádné složité vybavení. Je také schopná zajistit homogenní rozložení vodíku, a to i v případě tvarově složitějších součástí. I přes zjevné výhody se tato metoda používá méně než katodové a plynné navodíkování. Důvodem je rozpouštění zkušební vzorku vlivem vysoké koncentrace kyseliny. Rozpouštění zkušební vzorku kyselinou způsobuje snížení povrchového napětí a změnu mikrostruktury. To se v konečném důsledku projeví odstraněním mikrotrhlin. Běžně se jako roztok používá kyselina chlorovodíková (HCl), která má pH=1. Dále se hledá ideální roztok, který by zaručil dostatečné navodíkování s minimálním rozpouštěním zkušební vzorku.

Autoři Shusaku Takagi a Yuki Toji [11] navrhli ve své studii použití roztoku tvořené tiokyanatanem amonným (NH_4SCN). Roztok připravený pomocí NH_4SCN má pH 4 až 5. Svou práci podpořili experimentem, kterým otestovali vhodnost tohoto roztoku. Pro svůj experiment použili roztok s koncentrací od 0,01 % až 20 %. Výsledky z experimentu byly porovnány s výsledky při použití kyseliny chlorovodíkové (HCl). Pro experiment a porovnávací vzorky byl použit materiál ocel se složením 0,13 % C, 1,4 % Si, 2,2 % Mn. Teplota navodíkování byla 25 °C [15].

2.6.4. Nové metody navodíkování

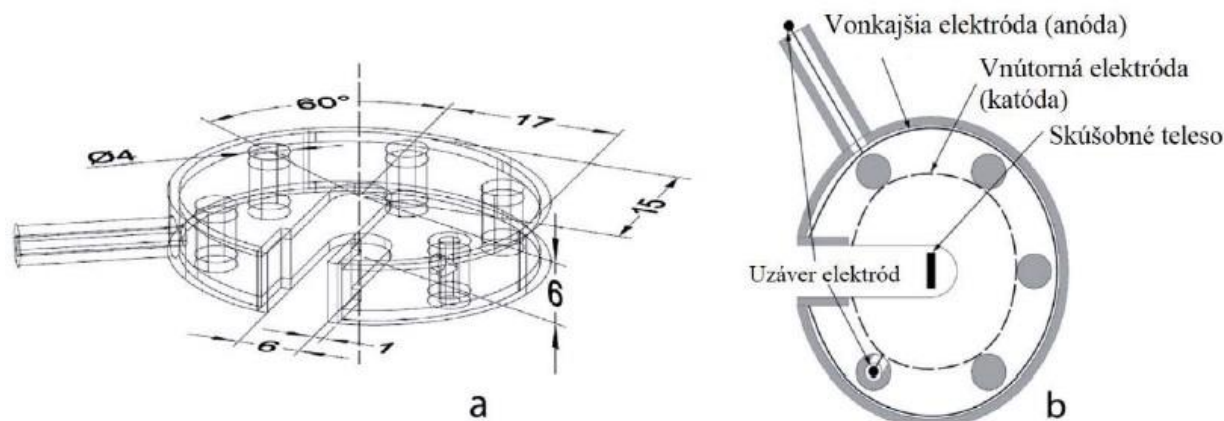
Na finské univerzitě Aalto Evgenii Malitckii, Yuriy Yagadzinskyy a Hannu Hännien [25] zveřejnili práci zabývající se metodou navodíkování pomocí doutnavého výboje. K doutnavému výboji dochází mezi elektrodami působením elektrického pole (obr. 10).



Obr. 10 Schéma zařízení navodíkování pomocí doutnavého výboje [15]

Při výbojích dochází k ionizaci neboli rozštěpení atomu plynu na elektron a kladný iont. Jelikož je při běžném atmosférickém tlaku střední vzdálenost molekul velmi malá ($6 \cdot 10^{-8} \text{ m}$) nedojde k lavinové ionizaci. Aby mohlo dojít k lavinové ionizaci musí mít elektrické pole velkou intenzitu ($6 \cdot 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$) nebo se musí zvýšit tlak. Při zvýšeném tlaku se totiž zvětšuje střední vzdálenost molekul a zvyšuje se i jejich energie, kterou získávají mezi srážkami. Díky tomu dochází k výbojům při řádově menším napětí. Pro navodíkování se při této metodě použije plyn H₂, čímž se získávají kladné ionty vodíku. Následně jsou ionty usměrněny do zkušebního vzorku a pronikají do struktury. Pro pokus byla touto metodou navodíkována ocel ODS-EUROFER, která se používá v aktivní zóně jaderných reaktorů. Autoři této studie předpokládali, že je možné tuto metodu aplikovat i na ostatní kovové materiály a také experimentálně stanovily ideální podmínky pro navodíkování.

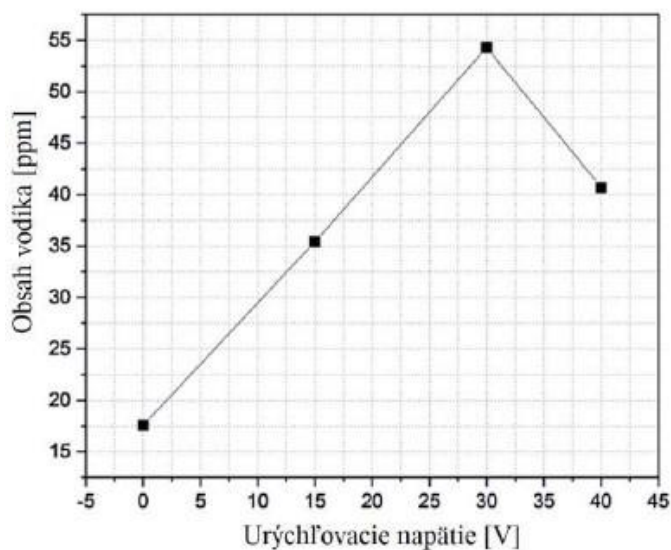
Hodnota tlaku vodíkové atmosféry v komoře by měla být ideálně 900 Pa. Pro zachování efektivity při nižším tlaku se používá směs H₂ s inertním plynem. Jako inertní plyn je možné použít argon (Ar) nebo neon (Ne). Vysokofrekvenční zdroj musí generovat pulzující vstupní signál a amplitudou 2 kV a frekvencí 15 KHz. Tím vznikne doutnavý výboj mezi vnější zápornou elektrodou a vnitřní kladnou elektrodou. K usměrnění a zrychlení kladných iontů vodíku od síťované vnitřní elektrody do zkušebního vzorku je možné použít stejnosměrný proud. Urychlovací napětí je zároveň možné měnit. Na usměrnění výbojů a koncentrování iontů přímo do zkušebního vzorku byl vytvořen speciální ionizátor (obr. 11).



Obr. 11 Schéma ionizátoru [15]

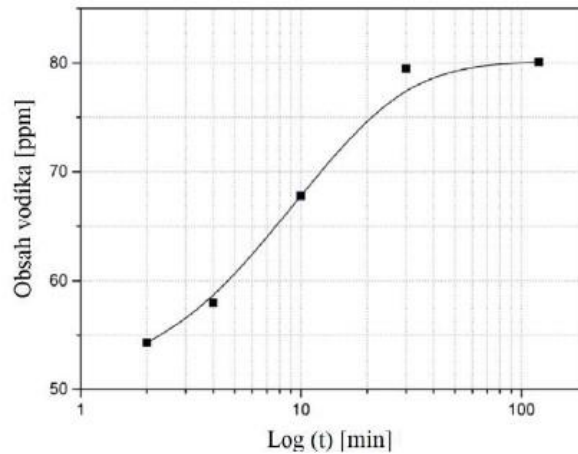
Vzdálenosť medzi kladnou a zápornou elektrodou je stanovená na 4 mm a vzdálenosť medzi kladnou elektrodou a zkušebným vzorkom je 10 mm. Táto vzdálenosť není konštantní, neboť ionizátor má eliptický tvar (obr.3). Díky eliptickému tvaru je toku iontů homogenní. Právě usměrňování a urychlování iontů je velice zásadní pro výslednou koncentraci vodíku ve zkušebním vzorku. Velikost urychlovacího napětí se v průběhu experimentu pohybovala v intervalu 0 až 40 V. Během tohoto intervalu došlo ke zvýšení teploty zkušebního vzorku o 10°C. Tok vodíkových iontů byl dostatečně stabilní mezi 20 V a 30 V.

Výsledky experimentu byly zaneseny do grafu (obr. 12 a 13). Z grafu závislosti koncentrace vodíku na velikosti napětí (obr. 3) je patrné, že urychlovací napětí má výrazný vliv na koncentraci vodíku. Do 30 V se hodnota hustoty iontů pohybovala kolem $7,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a při 30 V došlo k výraznému nárůstu hustoty až na hodnotu $1,6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Při dalším navyšování napětí, a tedy proudové hustoty iontů již docházelo k poklesu.



Obr. 12 Závislosť koncentrace vodíku na napětí [15]

Z grafu závislosti koncentrace vodíku na čase (obr. 13) udává, že největší intenzita navodíkování byla v časovém intervalu 0 až 30 minut. Ve třicáté minutě experimentu byla koncentrace vodíku 79 ppm. Po delší době již hodnota koncentrace již nějak výrazně nevzrůstala.



Obr. 13 Závislost koncentrace vodíku na čase [15]

Právě krátký čas je velkou výhodou této metody navodíkování. Je samozřejmě nutné brát v úvahu, že zkušební vzorek musí být menší než v případě ostatních metod navodíkování. Další velkou výhodou této metody je potřeba malého množství vodíku, a to i vzhledem k velikosti zkušební vzorku. Metoda navodíkování doutnavým výbojem je sice technicky náročnější, ale za to poskytuje rychlé a přesné zhodnocení vlivu vodíku [15,25].

3. Praktická část

Hlavní úkol této praktické části je navodíkovat vzorky materiálu za účelem snížení jejich houževnatosti. Experiment byl prováděn na dvou sériích vzorků. V první sérii (Experiment č. 1) je testován materiál s vysokou houževnatostí v základním stavu. Druhá série (Experiment č. 2) vzorků je z materiálu, jenž je v základním stavu křehký.

Zkušební vzorky jsou vystaveny působení vodíku na určitý časový interval (10, 24, 48 hodin). Následně jsou vzorky podrobeny příslušným mechanickým zkouškám ke zjištění houževnatosti. Hodnoty houževnatosti jsou poté porovnávány s nenavodíkovánými vzorky a také mezi sebou v rámci porovnání jednotlivých metod navodíkování. Dále jsou prozkoumány vlivy vodíku na křehký a houževnatý materiál.

3.1. Výběr metod navodíkování

Každá z uvedených metod má své klady a zápory. Metody byly posuzovány podle náročnosti přípravy, ekonomického hlediska, schopnosti navodíkování a dostupnosti potřebného vybavení.

Katodové navodíkování je dostupná metoda a v celku nenáročná co se týká přípravy i dostupnosti. Plynné navodíkování je také v celku dostupnou a nenáročnou metodou, ale její použití je především pro materiály pro výrobu tlakových nádob. Z toho důvodu není zcela vhodná na použití praktické práce. Ponorná metoda je výhodná podle stanovených kritérií, ale její nevýhoda spočívá v naleptávání vzorků materiálu. To může vyústit v lehké zkreslení výsledků, což je ale vzhledem k experimentu irelevantní. Metoda doutnavého výboje je velice zajímavá a přesná, co se týká navodíkování, avšak je více než náročná po ekonomické stránce a dostupnosti.

Na základě výše uvedených kritérií byla vybrána metoda katodového navodíkování a metoda ponorná.

Pro katodové navodíkování existuje mnoho vhodných elektrolytů. Stejně tak i pro ponornou metodu existuje velké množství kyselin, které lze využít. V rámci zhodnocování vhodného roztoku byly hlavní kritéria pro výběr dostupnost a schopnost navodíkovat materiál. Pro každou metodu byly vybrány dva roztoky. Jeden z roztoků je vždy takový, který je více méně ověřený praxí a bude sloužit jako objektivní měřítko pro porovnání. Druhý roztok je spíše experimentální rázu a v praxi není běžně používán, přičemž by měl být schopen materiál navodíkovat v dostatečné míře.

Vhodný roztok pro katodové navodíkování byl v rámci kritérií vybrán solný roztok NaCl, jenž je dostupný a běžně se pro tyto účely používá. Dále byla vybrána kyselina chlorovodíková HCl, která je dostupná a má dobré předpoklady pro navodíkování, i když není zcela běžně používána pro tuto metodu.

Pro ponornou metodu byla také vybrána kyselina chlorovodíková především z důvodu porovnání metod navodíkování, ale také má v rámci ponorné metody dobrou schopnost navodíkování. Další vybraný roztok je tvořený thiokyanatanem amonným (NH_4SCN), který není v praxi běžný, přestože v experimentální práci vykazoval dobré předpoklady pro navodíkování materiálu.

3.2. Výběr metod měření

Pro měření houževnatosti a vlivu vodíkového zkřehnutí existuje celá řada možností. Pro výběr metody měření byla stanovena podobná kritéria jako pro metody navodíkování, ale hlavní roli hraje dostupnost. Jelikož je pro měření vždy potřeba speciálního vybavení, je nutné zvažovat možnosti měření, které jsou k dispozici. Na základě tohoto parametru byla vybrána zkouška rázem v ohybu metodou Charpy dle normy ČSN EN ISO 148-1 [13]. Radisu bříty kladiva jsou 2 mm. V případě potřeby je využita i zkouška tvrdosti podle Vickerse.

3.3. Experimentální materiál

Pro potřeby testování vzorků v křehkém a houževnatém stavu je důležité mít odpovídající materiál. Teorie o vodíkové křehkosti ukazuje, že nelze vždy aplikovat stejnou hypotézu o vodíku pro různé materiály. Je tedy nutné zajistit, aby experimenty měli co možná nejpodobnější podmínky během procesu navodíkování. Tudíž je vhodné použít stejný materiál pro houževnaté a křehké vzorky. Z toho důvodu je vhodné mít materiál, u něhož se dá v širokém rozsahu měnit houževnatost.

3.3.1. Materiál

Materiál je vybírán s ohledem na charakter obou experimentů, aby bylo možné porovnat jednotlivé vlivy vodíku na houževnatý a křehký materiál. To znamená, že materiál musí být schopen dosáhnout houževnatého, ale i křehkého stavu. Vzhledem k tomuto faktu je vhodné použít materiál, který je v základním stavu křehký a houževnatého stavu lze dosáhnout normalizačním vyžiháním. Na základě všech těchto kritérií je zvolena ocel S235JRC (ČSN 11 375) tažena za studena, jenž je v základním stavu křehká.

Pro experiment č. 1 (houževnaté vzorky) je ocel normalizačně vyžihána, aby došlo ke zvýšení houževnatosti. Jelikož je materiál v základním stavu křehký, nemusí se pro experiment č. 2 upravovat.

3.3.2. Rozměry zkušebních vzorků

Odvíjí se od použité metody zkoušení houževnatosti. Norma ČSN EN ISO 148-1 přímo deklaruje rozměry zkušebního vzorku. Zkouška rázem v ohybu metodou Charpy stanovuje rozměr podstavy zkušebního tělesa 10 x 10 mm a délku 55 mm. Zkušební vzorky jsou opatřeny vrubem ve tvaru V.

3.4. Popis navodíkování

Navodíkování je vždy prováděno na třech zkušebních vzorcích najednou. Časový interval pro navodíkování jedné série vzorků je 10, 24 a 48 hodin. Postup navodíkování je pro všechny vzorky stejný, liší se pouze v použitém mediu.

3.4.1. Postup pro vzorky experimentu č. 1

Pro houževnaté zkušební vzorky je použit solný roztok (NaCl) při použití katodového navodíkování. Pro ponornou metodu je použit roztok kyseliny chlorovodíkové (HCl). Způsob označení vzorků pro experiment č. 1 je uveden v tabulce (tab. 1). Vzorky jsou označeny podle použité metody a podle času navodíkování.

Tab.1 - Označení vzorků pro experiment č. 1

Označení vzorků pro experiment č. 1						
Metoda navodíkování	Katodová metoda			Ponorná metoda		
Použitý roztok	NaCl			HCl		
Čas navodíkování	Označení			Označení		
10	1.1.KS1	1.1.KS2	1.1.KS3	1.1.PHcl1	1.1.PHcl2	1.1.PHcl3
24	1.2.KS1	1.2.KS2	1.2.KS3	1.2.PHcl1	1.2.PHcl2	1.2.PHcl3
48	1.3.KS1	1.3.KS2	1.3.KS3	1.3.PHcl1	1.3.PHcl2	1.3.PHcl3

3.4.2. Postup pro vzorky experimentu č. 2

Pro křehké zkušební vzorky materiálu je využit elektrolyt tvořený solným roztokem (NaCl) a kyselinou chlorovodíkovou (HCl) u katodové metody navodíkování. Pro ponornou metodu je použit roztok kyseliny chlorovodíkové (HCl), a roztok tvořený thiokyanatanem monným (NH₄SCN).

Způsob označení vzorků pro experiment č. 2 je uveden v tabulce (tab. 2 až 3). Vzorky jsou označeny podle použité metody a podle času navodíkování.

Tab.2 - Označení vzorků pro experiment č. 2 vodíkových katodovou metodou

Označení vzorků pro experiment č. 2 vodíkových katodovou metodou						
Metoda navodíkování	Katodová metoda			HCl		
Použitý roztok	NaCl			HCl		
Čas navodíkování	Označení			Označení		
10	2.1.KS1	2.1.KS2	2.1.KS3	2.1.KHCl1	2.1.KHCl2	2.1.KHCl3
24	2.2.KS1	2.2.KS2	2.2.KS3	2.2.KHCl1	2.2.KHCl2	2.2.KHCl3
48	2.3.KS1	2.3.KS2	2.3.KS3	2.3.KHCl1	2.3.KHCl2	2.3.KHCl3

Tab.3 - Označení vzorků pro experiment č. 2 vodíkových ponornou metodou

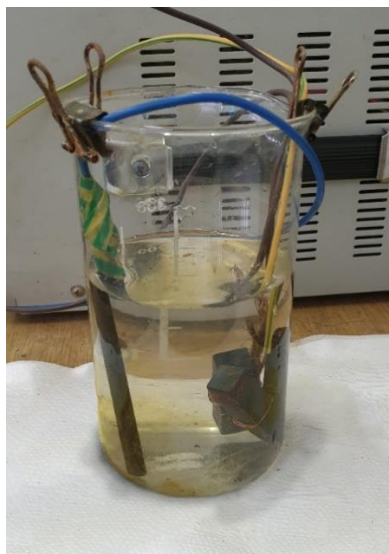
Označení vzorků pro experiment č. 2 vodíkových ponornou metodou						
Metoda navodíkování	Ponorná metoda			HCl		
Použitý roztok	NH ₄ SCN			HCl		
Čas navodíkování	Označení			Označení		
10	2.1.PT1	2.1.PT2	2.1.PT3	2.1.KHCl1	2.1.KHCl2	2.1.KHCl1
24	2.2.PT1	2.2.PT2	2.2.PT3	2.2.KHCl1	2.2.KHCl2	2.2.KHCl1
48	2.3.PT1	2.3.PT2	2.3.PT3	2.3.KHCl1	2.3.KHCl2	2.3.KHCl1

3.4.3. Metoda katodové navodíkování

Jako první krok je nutné připravit elektrolyt. Postup navodíkování je stejný pro oba roztoky. Elektrolyt tvořený solným roztokem je připravován z 10 g soli rozpuštěných v 200 ml vody. Elektrolyt tvořený kyselinou chlorovodíkovou je v koncentraci 17,5 % a pro zlepšení vodivosti zkušební roztoku je přidána sůl (5 g na 100 ml).

V dalším kroku jsou zkušební vzorky připojené na zdroj stejnosměrného proudu. Zkušební vzorky jsou připojené jako katoda (se záporným nábojem) a uhlíková elektroda je připojená jako anoda (s kladným nábojem). Zkušební vzorky a uhlíková tyč jsou vloženy do kádinky s elektrolytem (obr.14). Pro rovnoměrné navodíkování po celé délce musí být zkušební vzorky ponořené. Do kádinky je vložena polystyrenová kontaktní bariera zamezující případný nežádoucí styk obou elektrod.

V posledním kroku je zapnut zdroj stejnosměrného napětí a nastaven na hodnotu proudu 0,5 A. Po uplynutí časového intervalu je zdroj vypnut a vzorky vyjmuty.



Obr. 14 Katodové navodíkování

3.4.4. Ponorná metoda navodíkování

V první kroku je potřeba připravit roztok ve kterém dojde k navodíkování zkušebních vzorků. Roztok z kyseliny chlorovodíkové je připraven z 100 ml vody a ze 100 ml 35 % HCl. Roztok thiokyanatanu amonného je připraven v poměru 2 g na 100 ml destilované vody.

Do kádinky s roztokem jsou umístěny zkušební vzorky (obr.15) na určitý časový interval. Po uplynutí doby navodíkování jsou vzorky vyjmuty.



Obr. 15 Ponorná metoda navodíkování

3.5. Měření houževnatosti

Hodnota absorbované energie KV_2 se nejprve změří na třech nenavodíkových vzorcích, čímž bude stanovená porovnávací hodnota. Dále bude houževnatost naměřena na všech ostatních navodíkových vzorcích. Vzorky jsou poté porovnány s hodnotou nenavodíkových vzorků a následně i mezi sebou napříč jednotlivými metodami navodíkování.

3.5.1. Postup pro zkoušku rázem v ohybu

Měření absorbované energie KV_2 je prováděno zkouškou rázem v ohybu metodou Charpy. Zkušební vzorek se umístí do rámu stroje, tak aby vrub směřoval od místa úderu kladiva (obr. 16). Po vystředění zkušební vzorku se musí vynulovat stupnice a pak již stačí pustit kladivo. Kladivo přerazí zkušební vzorek a na stupnici se odečte hodnota spotřebované práce na přeražení.



Obr. 16 Vystředění zkušební vzorku

3.5.2. Postup pro zkoušku tvrdosti podle Vickerse

Měření je prováděno pomocí tvrdoměru Mitutoyo (obr. 17). Vzorky jsou umístěny do stroje a následně je pomocí optiky zaostřen vzorek materiálu. Poté je indentor nastaven do pracovní polohy a je spuštěná fáze vtisku (HV 5). Když je vtisk hotov nastaví se zpátky optika a zaostří na povrch zkušební vzorku. Vtisk se měří ve dvou navzájem kolmých rovinách.

Pro vyhodnocení, zda došlo ke snížení houževnatosti je potřeba povrch přiblížit pomocí mikroskopu. Pokud je materiál dostatečně zkrěhlý tvoří se v rozích vtisku trhliny.



Obr. 17 Tvrdoměr Vickerse

3.6. Experiment č. 1

Zkušební vzorky byly před procesem navodíkování normalizačně vyžháný, aby došlo ke zvýšení houževnatosti. Vzorky byly zabaleny do folie proti oduhličení (obr. 18) a vloženy do pece na 900 °C po dobu 1 hodiny. Ochlazování na pokojovou teplotu probíhalo v peci.



Obr. 18 Zkušební vzorky zabalené do fólie proti oduhličení

3.6.1. Výsledky měření experimentu č. 1

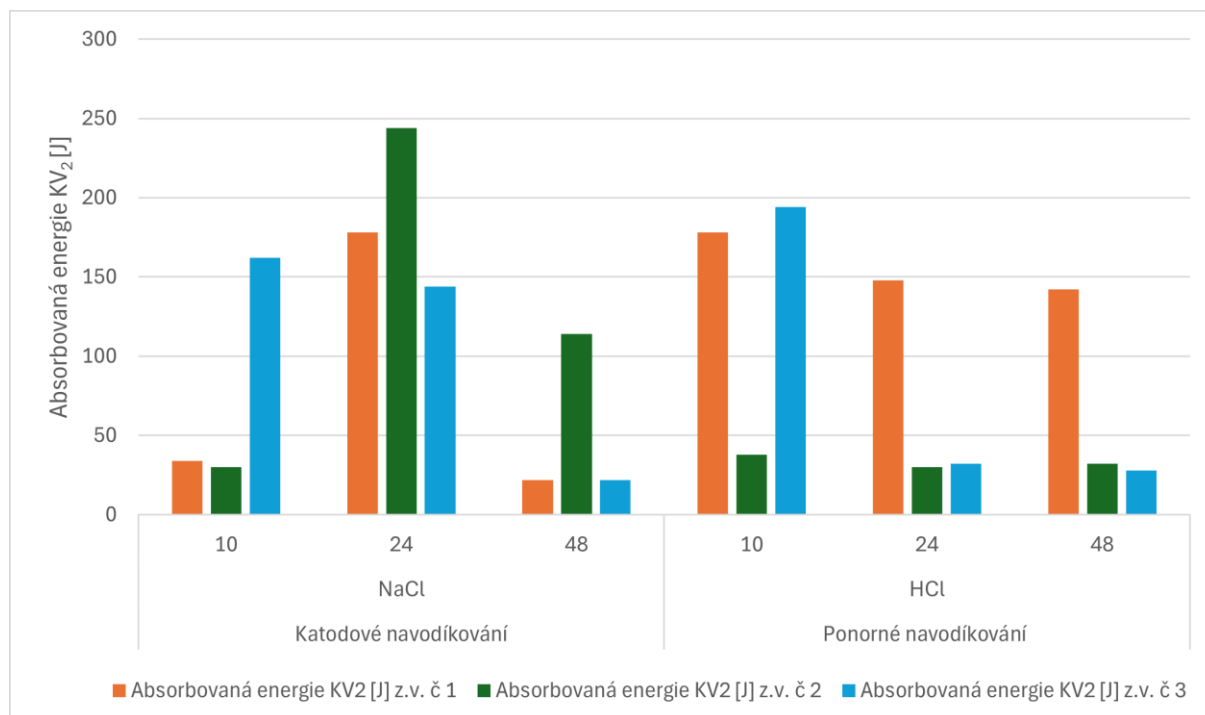
Hodnoty absorbované energie KV_2 zkušebního vzorku jsou zaneseny do tabulky (Tab. 4 až 5) a grafu (Obr.19) podle doby navodíkování a podle použité metody navodíkování.

Tab.4 - Hodnoty absorbované energie KV_2 vzorku nenavodíkováného materiálu pro experiment č. 1

Nenavodíkováný materiál			
Číslo vzorku	1	2	3
Absorbovaná energie KV_2 [J]	272	270	298

Tab.5 - Hodnoty absorbované energie KV_2 vzorku navodíkováného materiálu pro experiment č. 1

Metoda	Katodové navodíkování			Ponorné navodíkování			
Použitý roztok	NaCl			HCl			
Čas navodíkování [h]	10	24	48	10	24	48	
Absorbovaná energie KV_2 [J]	z.v. č 1	34	178	22	178	148	142
	z.v. č 2	30	244	114	38	30	32
	z.v. č 3	162	144	22	194	32	28



Obr. 19 Závislost vlivu způsobu navodíkování na absorbovanou energii KV₂ (experiment č. 1)

3.7. Diskuse výsledků experimentu č. 1

Z výsledků (Tab. 4 až 5 a Obr. 19) je patrné že k navodíkování zkušební vzorku došlo. V některých případech ale dochází k velkým rozptylům hodnot. Základní předpoklad je, že čím delší navodíkování je, tím více by mělo docházet ke zkřehnutí vzorku. Samozřejmě vlivem nejrůznějších faktorů může docházet k chybám. Samotné navodíkování není vždy rovnoměrné a záleží na umístění vzorku v nádobě. Jednou z možností je také problém v samotném vyžihání vzorků, které předcházelo procesu navodíkování. Nemuselo dojít k rovnoměrnému zvýšení houževnatosti.

Co se týče samotného hodnocení, tak obě metody byly schopny navodíkovat zkušební vzorky. Lze tedy říci, že obě metody jsou vhodné k navodíkování oceli. Pokud jde o zhodnocení a porovnání jednotlivých metod navodíkování je situace složitější. U katodového navodíkování dochází k větším rozptylům hodnot zkřehnutí než u ponorné metody. Na druhou stranu u katodové metody se podařilo dosáhnout zkřehnutí až na hodnotu 22 J.

V závěrem tohoto zhodnocení je možné označit ponornou metodu jako lepší metodu. Je to především kvůli spolehlivosti a menším rozptylům hodnot ve výsledcích. Roli v hodnocení též hraje jednoduchost provedení. Zkráceně řečeno, čím jednodušší metoda, tím menší riziko nežádoucích chyb.

3.8. Experiment č. 2

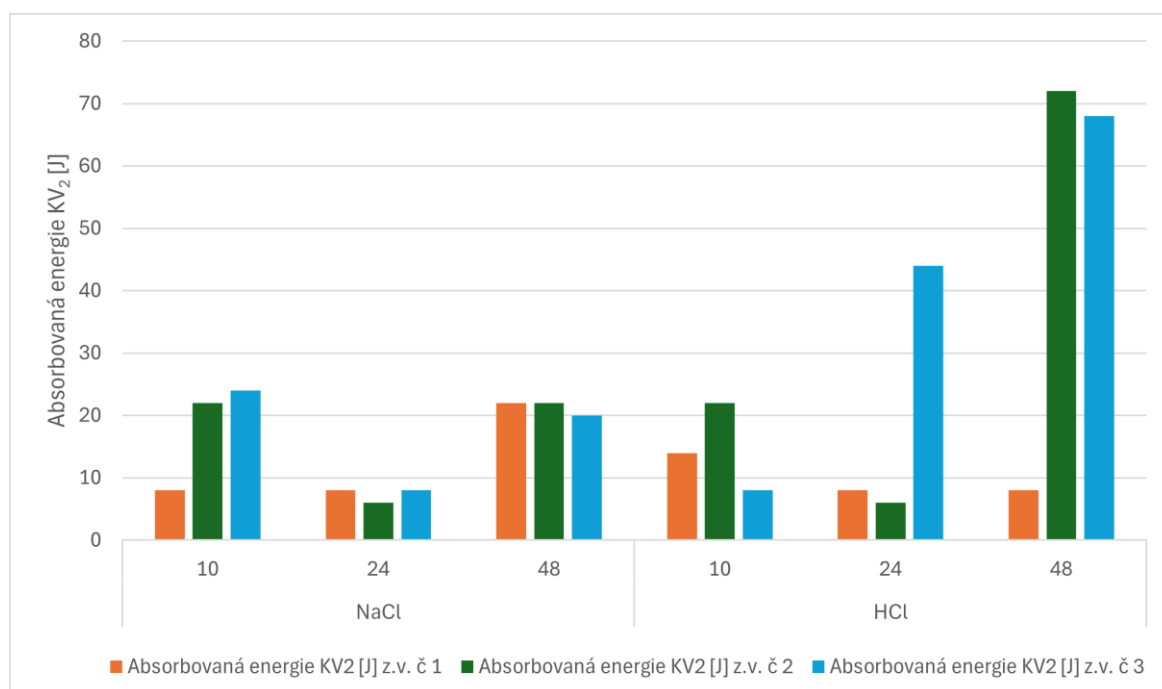
Výsledky naměřené houževnatosti (křehké vzorky) jsou zaneseny do přehledné tabulky (Tab. 6 až 8) a grafu (Obr. 20 až 21) podle časů navodíkování a podle použité metody navodíkování.

Tab.6 - Hodnoty absorbované energie KV₂ vzorku nenavodíkováného materiálu pro experiment č. 2

Nenavodíkováný materiál			
Číslo vzorku	1	2	3
Absorbovaná energie KV ₂ [J]	8	6	8

Tab.7 - Hodnoty absorbované energie KV₂ vzorku po katodovém navodíkování pro experiment č. 2

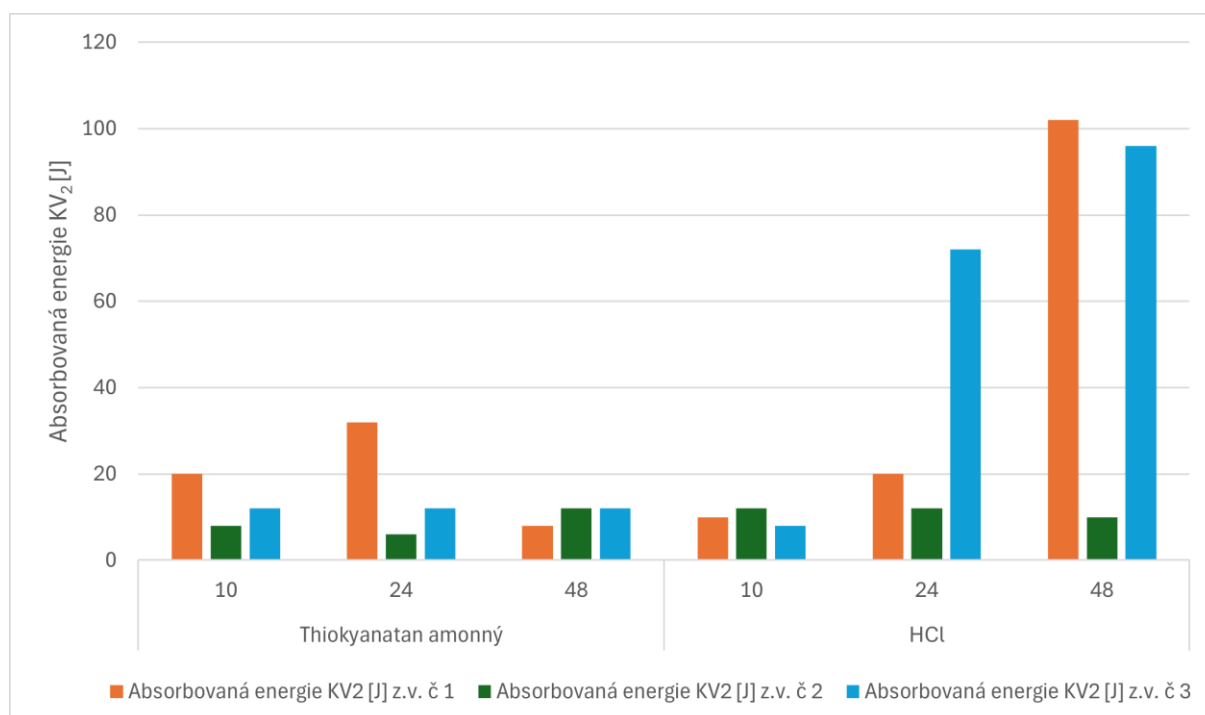
Katodové navodíkování							
		NaCl			HCl		
Čas navodíkování [h]		10	24	48	10	24	48
Absorbovaná energie KV ₂ [J]	z.v. č 1	8	8	22	14	8	8
	z.v. č 2	22	6	22	22	6	72
	z.v. č 3	24	8	20	8	44	68



Obr. 20 Závislost vlivu katodového navodíkování na absorbovanou energii KV₂ (experiment č. 2)

Tab.8 - Hodnoty absorbované energie KV₂ vzorku po ponorném navodíkování pro experiment č. 2

Ponorná metoda		Thiokyanatan amonný			HCl		
Čas navodíkování [h]		10	24	48	10	24	48
Absorbovaná energie KV ₂ [J]	z.v. č 1	20	32	8	10	20	102
	z.v. č 2	8	6	12	12	12	10
	z.v. č 3	12	12	12	8	72	96



Obr. 21 Závislost vlivu ponorného navodíkování na absorbovanou energii KV₂ (experiment č. 2)

3.8.1. Zkouška tvrdosti podle Vickerse

Pro ověření výsledků je provedena zkouška tvrdosti podle Vickerse (tab. 9 až 11). Zkoušku využíváme hned ze dvou důvodů. Za prvé pro zjištění, zda došlo k ovlivnění tvrdosti materiálu, a za druhé, zda se v okolí vtisku vyskytují trhliny. Pokud by byl materiál křehký, mohlo by dojít k tvorbě trhlin v okolí místa vtisku. V tomto případě nenastávaly trhliny u žádného naměřeného vzorku, tudíž se dá předpokládat, že vzorky jsou houževnaté.

Hodnota tvrdosti byla změřená na nenavodíkových vzorcích, čímž vznikla výchozí porovnávací hodnota. Poté byli zkoušce podrobeny navodíkové vzorky a zaneseny do tabulky podle použité metody a roztoku

Tab.9 – Hodnota tvrdosti HV5 nenavodíkových vzorků pro experiment č. 2

Nenavodíkový materiál	
Průměrná hodnota tvrdosti podle Vickerse	225,21 HV5

Tab.10 – Hodnota tvrdosti HV5 po katodovém navodíkování pro experiment č. 2

Katodové navodíkování		
Roztok	NaCl	HCl
Průměrná hodnota tvrdosti HV5	188,227 HV5	213,829 HV5

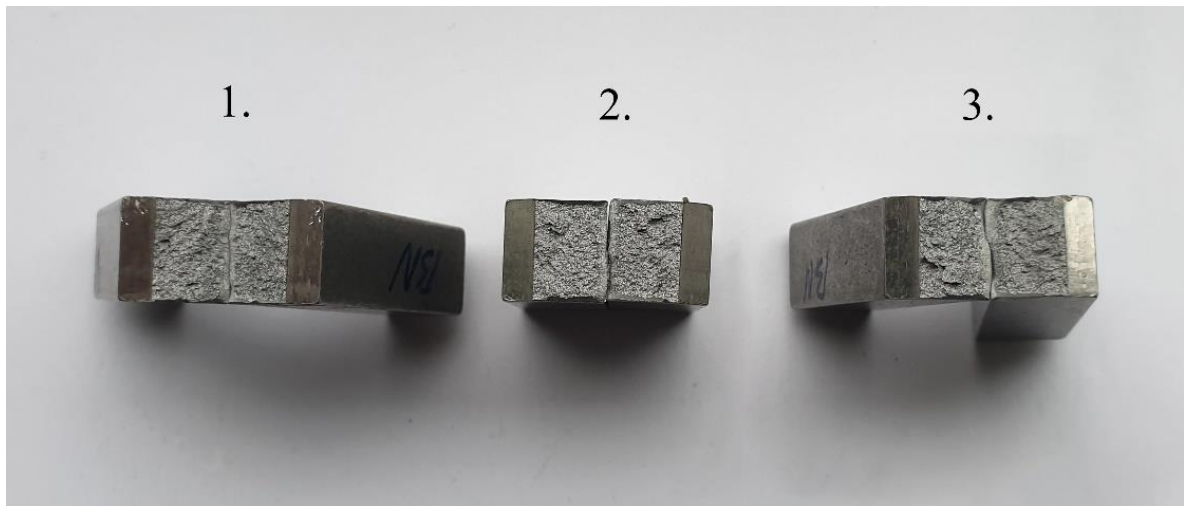
Tab.11 - Hodnota tvrdosti HV5 po ponorném navodíkování pro experiment č. 2

Ponorná metoda		
Roztok	NH ₄ SCN	HCl
Průměrná hodnota tvrdosti HV5	221,961 HV5	218,272 HV5

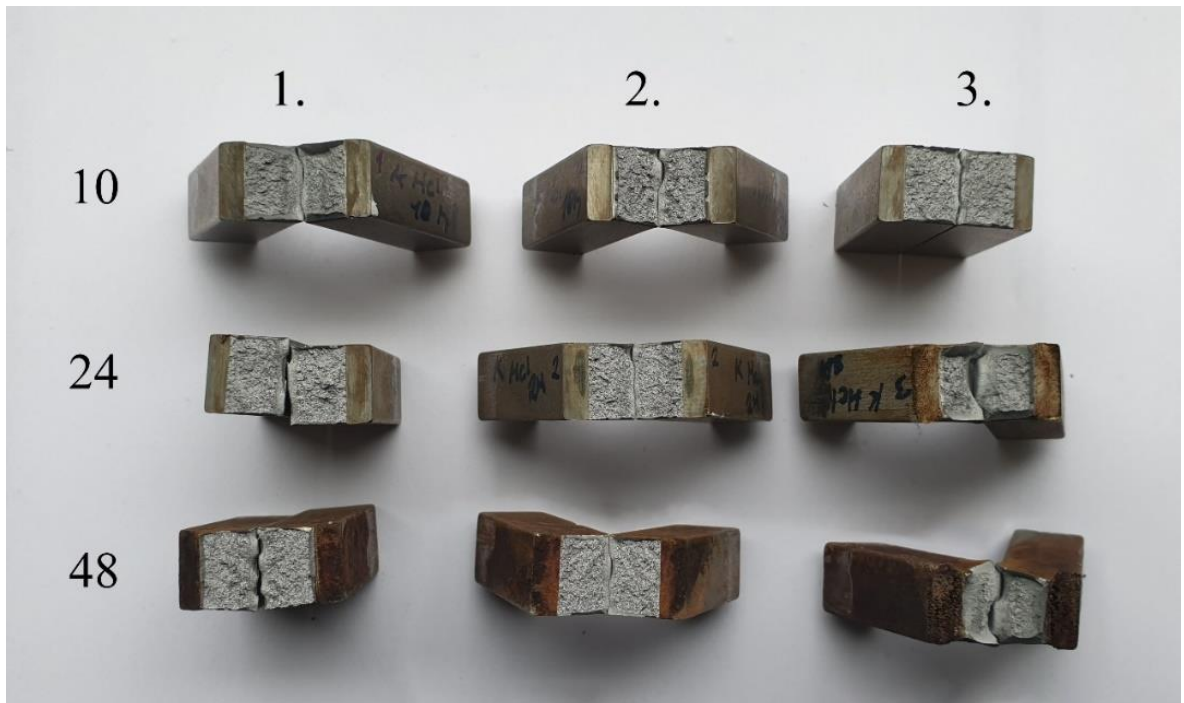
3.8.2. Zhodnocení výsledků experimentu č. 2

Na základě naměřených hodnot je patrné, že ke snížení houževnatosti nedošlo. Dle naměřených hodnot je zřejmé, že naopak došlo ke zvýšení houževnatosti. Nenavodíkový materiál má nejnižší absorbovanou energii (8 J). Přičemž zkušební vzorky, které byly vodíkovány po dobu 48 hodin mají převážně hodnotu absorbované energie nejvyšší (až 102 J). U ponorné metody v NH₄SCN (thioanatan amonný) se houževnatost s časem vodíkování navyšovala jen do 24 hodin. Poté docházelo u všech třech zkušebních vzorcích ke snížení houževnatosti téměř až na původní hodnotu nenavodíkováného materiálu. Během navodíkování sice dochází k určitým výkyvům a tím i k nenavodíkování zkušebního vzorku. V tomto případě se nedá říct, že by se jednalo o pouhé vychýlení hodnot. Krom jednoho případu nastává zvýšení houževnatosti u všech typů navodíkování, které byly použity v rámci experimentální části práce.

Pro porovnání a ověření naměřených výsledků jsou pořízeny fotografie (obr. 22-23) lomu ze zkoušky rázem v ohybu metodou Charpyho (další dokumentace viz Příloha I).



Obr. 22 Lomové plochy vzorků v původním nenavodíkováném stavu

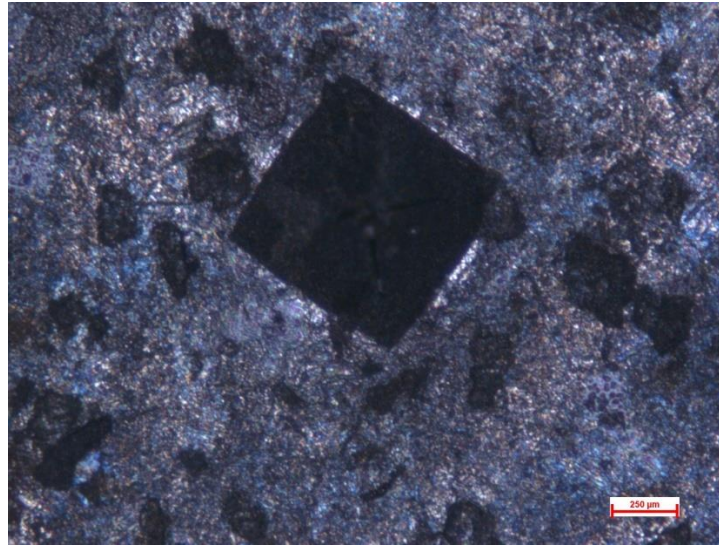


Obr. 23 Lomové plochy ze zkoušky rázem v ohybu po katodovém navodíkování v roztoku HCl

Na obr. 22 je možné vidět lom nenavodíkováného zkušební vzorku. Lom je křehký bez výrazné plastické deformace. U obr. 23 je patrné, že se stoupajícím časem navodíkování se zvyšuje plastická deformace jednotlivých lomů.

Provedená zkouška tvrdosti podle Vickerse potvrdila zvýšení houževnatosti materiálu. V oblasti, kde byl proveden vtisk (obr. 24), se nevyskytly trhliny, které by mohly nastat v důsledku vodíkového zkrěhnutí. Je třeba zdůraznit, že trhliny se nemusí vyskytnout vždy a za jiných okolností by metoda Vickerse nemusela být objektivním měřítkem vodíkového zkrěhnutí. V tomto případě však kombinace výsledků ze zkoušky tvrdosti podle Vickerse a zkoušky rázem v ohybu metodou Charpy poskytuje další důkaz o zvýšení houževnatosti materiálu.

Co se týče samotné tvrdosti zkušebních vzorků je pozorován nejvýraznější pokles tvrdosti u katodové metody při použití solného roztoku (NaCl). Rozdíl je ale zanedbatelný a celkově lze říci, že proces navodíkování neovlivňuje tvrdost zkušebních vzorků.



Obr. 24 Vtisk na vzorlu 1.3.KS

3.9. Diskuse výsledků experimentu č.2

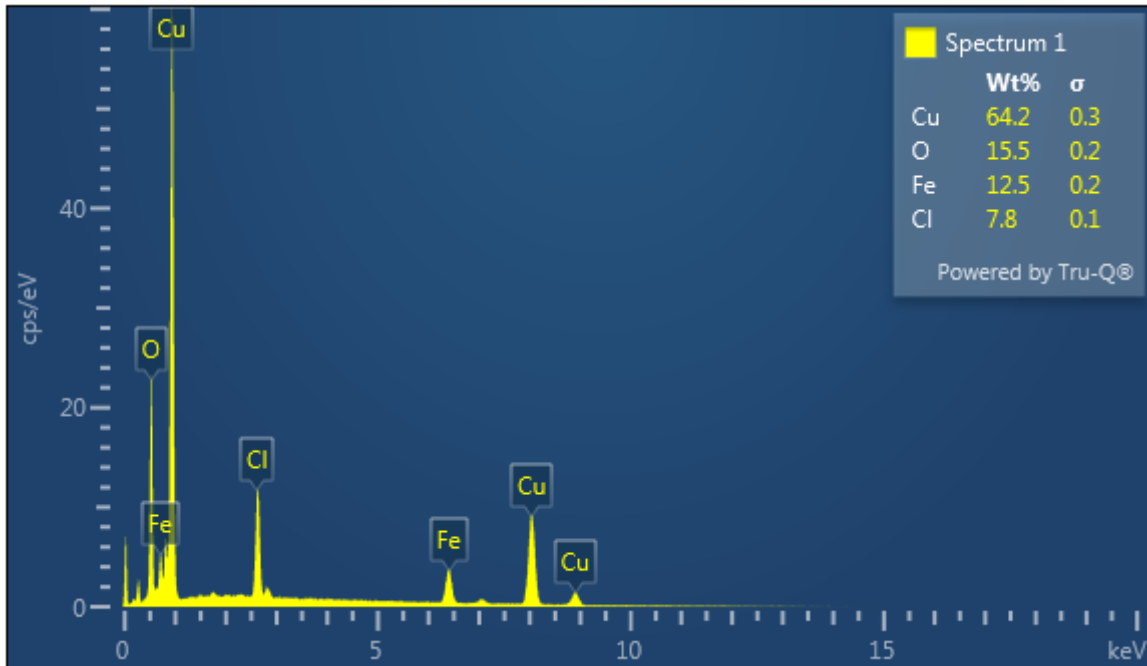
Proč došlo právě ke zvýšení houževnatosti, není zcela jasné. V rámci pochopení tohoto jevu je prozkoumáno chemické složení kalu (obr. 25), který vznikl během procesu navodíkování katodovou metodou (další snímky viz příloha II).



Obr. 25 Kal z ponorné metody

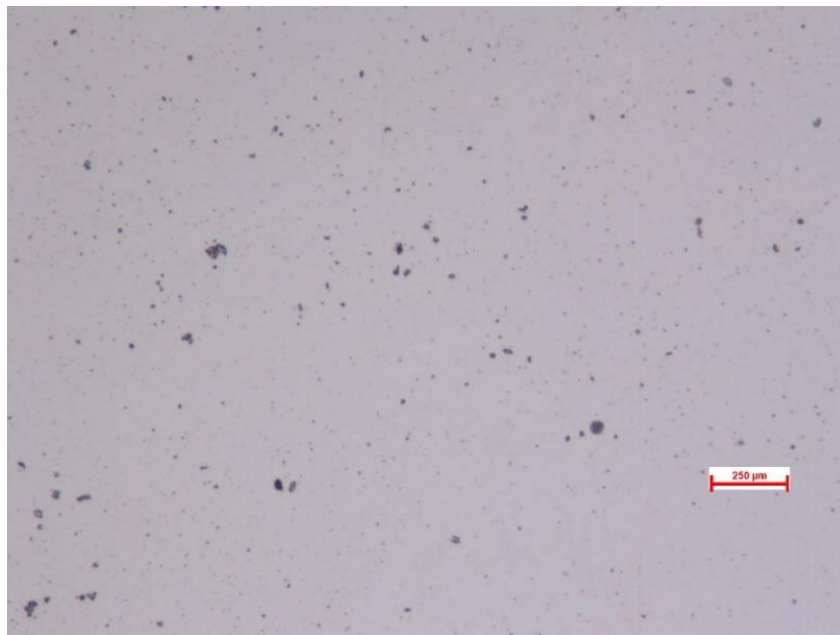
EDX analýza chemického složení, která byla provedena ve společnosti CV Řež (obr. 26) ukazuje velký podíl mědi (další snímky z EDX chemické analýzy viz. Příloha II). Zda měla vysoká koncentrace mědi nějaký vliv na zvýšení houževnatosti není známo. V rámci této bakalářské práce není již toto řešeno, neboť to přesahuje rámec zadání. Zkušební vzorky přicházely do kontaktu s mědí při katodové metodě. Pomocí měděných drátků byly navázány zkušební vzorky a také uhlíková elektroda. Dále je zde zvýšený výskyt železa a kyslíku.

Chlor, který se zde také vyskytuje ve zvýšené míře je velice reaktivním prvkem. Není jisté, jestli se přímo podílel na zvýšení hodnot houževnatosti, ale může přispívat k chemickým reakcím, jenž dopomáhají ke zvyšování houževnatosti.



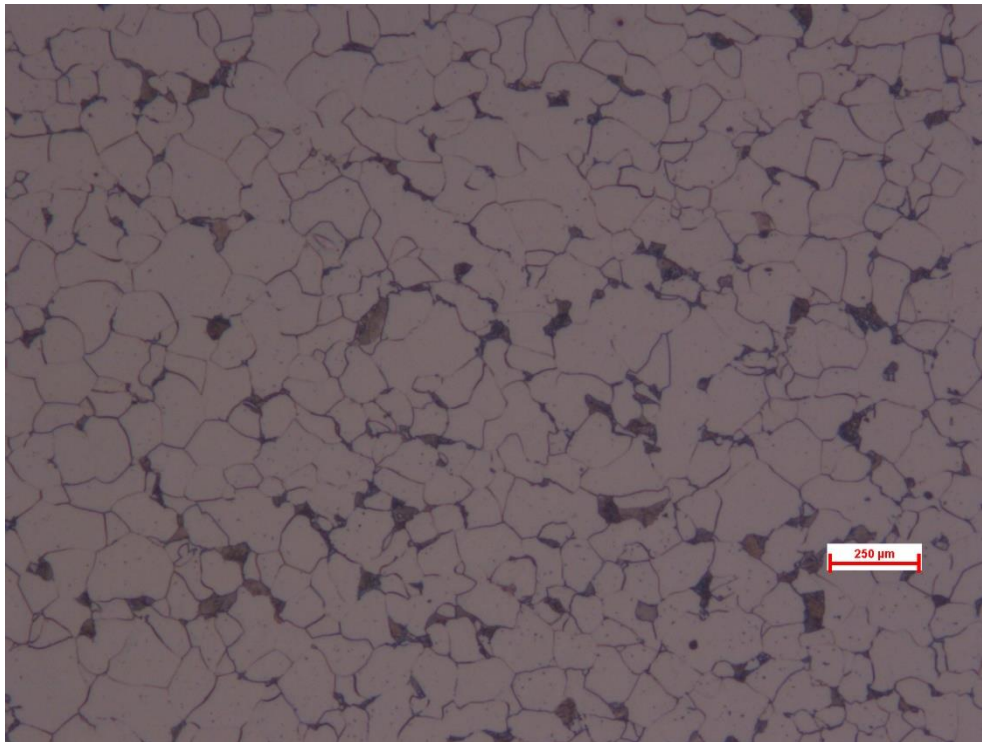
Obr. 26 Chemická analýza

Dále je proveden metalografický výbrus v příčném směru na čtyřech vzorcích (1.1.KS1, 1.3.KS1, 2.1.PHC13 a 2.3.PHC11). Vzorky byly vybroušeny a poté naleptány v 3% roztoku nitalu. V nenaleptaném stavu (Obr. 27) je na snímcích vidět velké množství vměstků (další snímky v Příloze III).



Obr. 27 Metalografický výbrus oceli vzorku 1.1.KS1 (Patrné je silný výskyt vměstků)

V naleptaném (Obr. 28) stavu je vidět feriticko-perlitická struktura odpovídající oceli S235JRC (další snímky v Příloze III).



Obr. 28 Metalografický výbrus oceli vzorku 1.1.KS1 (Zde je patrná feriticko-perlitická struktura)

4. Závěr

Bakalářská práce se věnuje problematice vodíkové křehkosti a záměrnému vyvolání vodíkové křehkosti v materiálu. V první části práce jsou zmíněny důležité teorie zabývající se problematikou vodíku v oceli. Jsou popsány způsoby pronikání vodíku do materiálu a jakými způsoby toho lze dosáhnout v laboratorních podmínkách.

V praktické části práce jsou ověřovány poznatky získané v rešeršní části. V rámci experimentu jsou otestovány dvě metody navodíkování materiálu, které byly vytipovány při rešeršní činnosti. Navodíkování materiálu bylo provedeno pro ocel S235JRC v houževnatém a dále v křehkém stavu. Na základě tohoto experimentu je poté porovnána účinnost jednotlivých metod navodíkování pomocí zkoušky rázem v ohybu metodou Charpy. V případě houževnatého materiálu výsledky ukázaly, že obě metody navodíkování jsou schopny materiál navodíkovat v dostatečné míře. Ve vyhodnocení obstála ponorná metoda navodíkování jako lepší způsob navodíkování, neboť dosahuje stabilnějších výsledků než metoda katodová.

U zkřehlého materiálu probíhalo testování stejným způsobem jako u houževnatého materiálu, ale je použito více medií pro navodíkování. Výsledky ukazují překvapivý fakt, a to že ke snížení houževnatosti nedošlo, ba naopak došlo k výraznému zvýšení její hodnoty, a to u všech testovaných způsobů. Tento paradoxní výsledek vede k hypotéze, že chemické navodíkování již zkřehlého materiálu je problematické. Tato skutečnost by měla být brána v potaz při laboratorních experimentech, které vyžadují umělé zkřehnutí materiálu některou z metod navodíkování.

5. Zdroje a citace

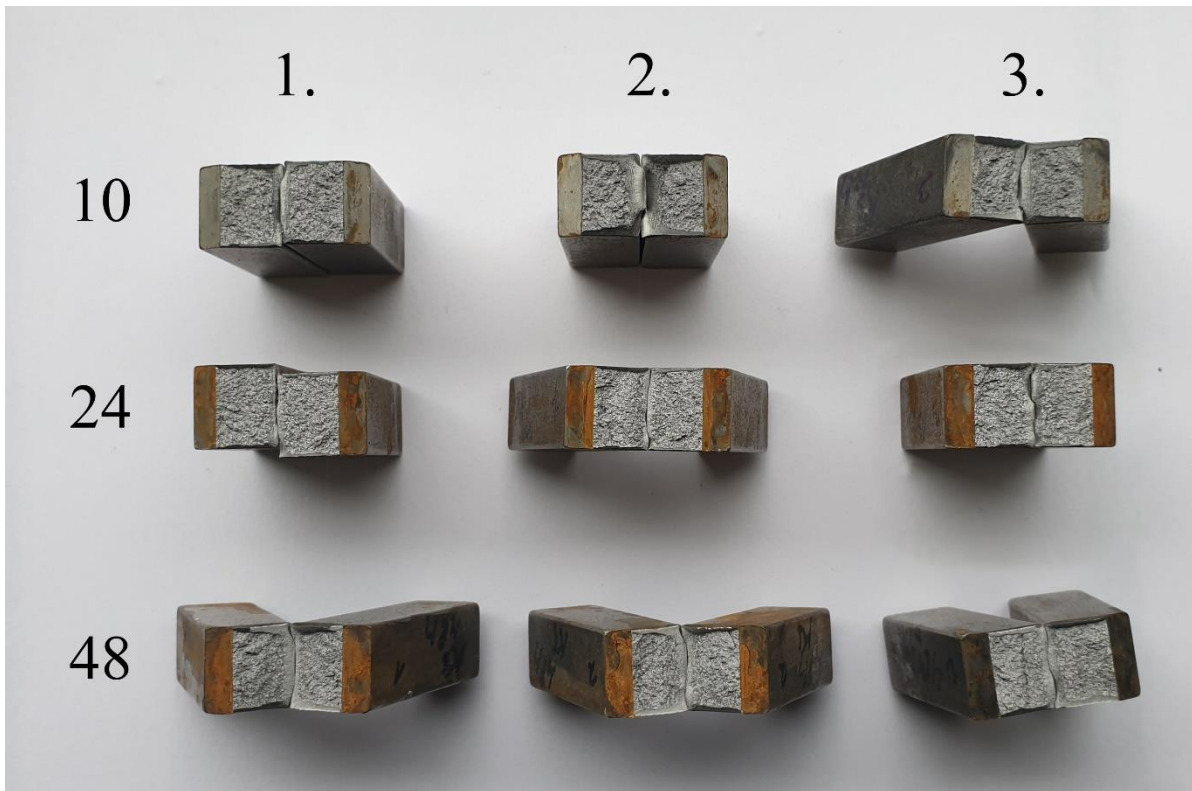
- [1] SOJKA J. Odolnost ocelí vůči vodíkové křehkosti. VŠB-TU Ostrava, 2007, 110 s.
- [2] HYSPECKÁ L., MAZANEC K. Vodíková křehkost konstrukčních ocelí o vyšších parametrech. Studie ČSAV, č. 5, Academia Praha, 1978, 154 s.
- [3] HYSPECKÁ L., MAZANEC K. Současný stav poznatků o vlivu vodíku na mechanické vlastnosti ocelí. In: Predikce mechanických vlastností kovových materiálů na základě strukturních charakteristik, ČSVTS Brno, 1985, 15 s.
- [4] ŠINDELKA, V. *Vodíková křehkost spojovacích šroubů* [online]. Brno 2011 [cit. 2022-19-10]. Dostupné z: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=42434. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. prof. Ing. Rudolf FORET, CSc.
- [5] Povrchové úpravy a křehkost ocelí - Strojárstvo / Strojírenství. Prvý strojářský portál - Strojárstvo/Strojírenství [online]. Dostupné z: <https://www.engineering.sk/clanky2/povrchove-upravy/9871-povrchove-upravy-a-krehkost-oceli>
- [6] Povrchové úpravy a křehkost ocelí - Strojárstvo / Strojírenství. Prvý strojářský portál - Strojárstvo/Strojírenství [online]. Dostupné z: <https://www.engineering.sk/clanky2/povrchove-upravy/9871-povrchove-upravy-a-krehkost-oceli>
- [7] FABORY. VLIV LEGUJÍCÍCH PRVKŮ [online]. 1. USA, © 2024 [cit. 2024-03-11]. Dostupné z: https://www.fabory.com/cs/group/knowledge_center/technical/steel/influence_of_alloying_elements
- [8] Vliv jednotlivých prvků na vlastnosti ocelí, popis prvků | TumliKOVO:Technologie strojního obrábění kovů. Technologie strojního obrábění kovů a broušení nástrojů [online]. Copyright © 2010 TumliKOVO. Všechna práva vyhrazena. [cit. 21.11.2022]. Dostupné z: <http://www.tumlikovo.cz/vliv-jednotlivych-prvku-na-vlastnosti-oceli>
- [9] Vliv legujících prvků. Fabory [online]. [cit. 2022-12-05]. Dostupné z: https://www.fabory.com/cs/knowledge_center/technical/steel/influence_of_alloying_elements?fbclid=IwAR0ZOzZDHo5yM8Z-5Cai5RBTWKLj6s_kltQRSI_1E1bi8kVWcm8DXed-UiQ
- [10] KACHLÍŘ, J. Vliv chemického složení na svařitelnost konstrukčních ocelí. Brno, 2017. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav strojírenské technologie. Vedoucí práce Ing. Mojmír VANĚK.
- [11] ROUŠAR, V. Analýza deformačních jevů pomocí vysokorychlostních záznamů. Plzeň, 2021. Bakalářská práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta strojní, Strojírenské materiály a technologie. Vedoucí práce Ing. Petr Beneš, Ph.D.

- [12] ČSN EN ISO 148-1. Kovové materiály - Zkouška rázem v ohybu metodou Charpy - Část 1: Zkušební metoda. Český normalizační institut 2010
- [13] MACHALÍNEK, M. Problematika vodíkové křehkosti v materiálu. Praha, 2019. Bakalářská práce. České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, Ústav strojírenské technologie. Vedoucí práce doc. Ing. Viktor KREIBICH, CSc.
- [14] ASTM. Standard Test Method for Mechanical Hydrogen Embrittlement Evaluation of Plating/Coating Processes and Service Environment. 1. USA, 2017.
- [15] GORDIAK, M. Metody vodíkování oceli pro experimentální účely. Brno, 2017. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Ing. Libor VÁLKA, CSc.
- [16] IVT. What is TDS? [online]. 1. USA, 2017 [cit. 2024-03-11]. Dostupné z: http://www.ivt4u.com/v2/en/products/index2.htm?fbclid=IwAR2pQrfpoYs00CNsd_REV788USDDh3VsnWVfI_isIuX2sjGzyoOvQrcJtwo
- [17] Hmotová spektrometrie sekundárních iontů TOF-SIMS - technika a přístrojové vybavení. Vše pro elektronovou a optickou mikroskopii [online]. Dostupné z: <https://www.edlin.cz/phi-hmotova-spektrometrie-sekundarnich-iontu-tof-sims.html>
- [18] Co je tvrdost a jak se měří | Hanyko Praha Hanyko Praha. Zařízení pro zkoušení materiálů Hanyko Praha | Vše pro zkoušení materiálů. [online]. Copyright © [cit. 21.11.2022]. Dostupné z: <https://www.hanyko-praha.cz/produkty/tvrdomery/co-je-tvrдост-a-jak-se-meri/>
- [19] Možné náhrady za kadmium v letectví - Strojárstvo / Strojírenství. Prvý strojársky portál - Strojárstvo / Strojírenství [online]. Dostupné z: <https://www.engineering.sk/stroj-arstvo-extra/3814-mozne-nahrady-za-kadmium-v-letectvi>
- [20] ČSN EN ISO 4885. Železné materiály - Tepelné zpracování. Český normalizační institut, 2017
- [21] KREIBICH V., Povrchové úpravy a vodík v oceli [online]. Dostupné z: https://www.kreibichpovrchy.cz/?page_id=21
- [22] YUMAUCHI Y. a kol., Hydrogen and helium removal retained in stainless steel by neon glow discharge, Journal of Nuclear Materials, Volumes 390–391, 2009, Pages 1048-1050, ISSN 0022-3115, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.01.285>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311509002955>)
- [23] HEJAZI, D a kol.. Effect of gaseous hydrogen charging on the tensile properties of standard and medium Mn X70 pipeline steels. Materials Science and Technology [online]. 2016, 32(7), 675-683 [cit. 2018-04-18]. DOI: 10.1080/02670836.2015.1130331. ISSN 0267-0836. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/02670836.2015.1130331>
- [24] BARRAQUÉ, J. Hydrogen Analysis in steel and metals: Solid Extraction or Fusion. In: HORIBA [online]. Longjumeau, s. 6 [cit. 2018-05-07]. Dostupné z: [https://static.horiba.com/fileadmin/Horiba/Application/Materials/Nonferrous Metals/Hydrogen Analys in Steel and Metals Solid Extraction or Fusion.pdf](https://static.horiba.com/fileadmin/Horiba/Application/Materials/Nonferrous%20Metals/Hydrogen%20Analys%20in%20Steel%20and%20Metals%20Solid%20Extraction%20or%20Fusion.pdf)

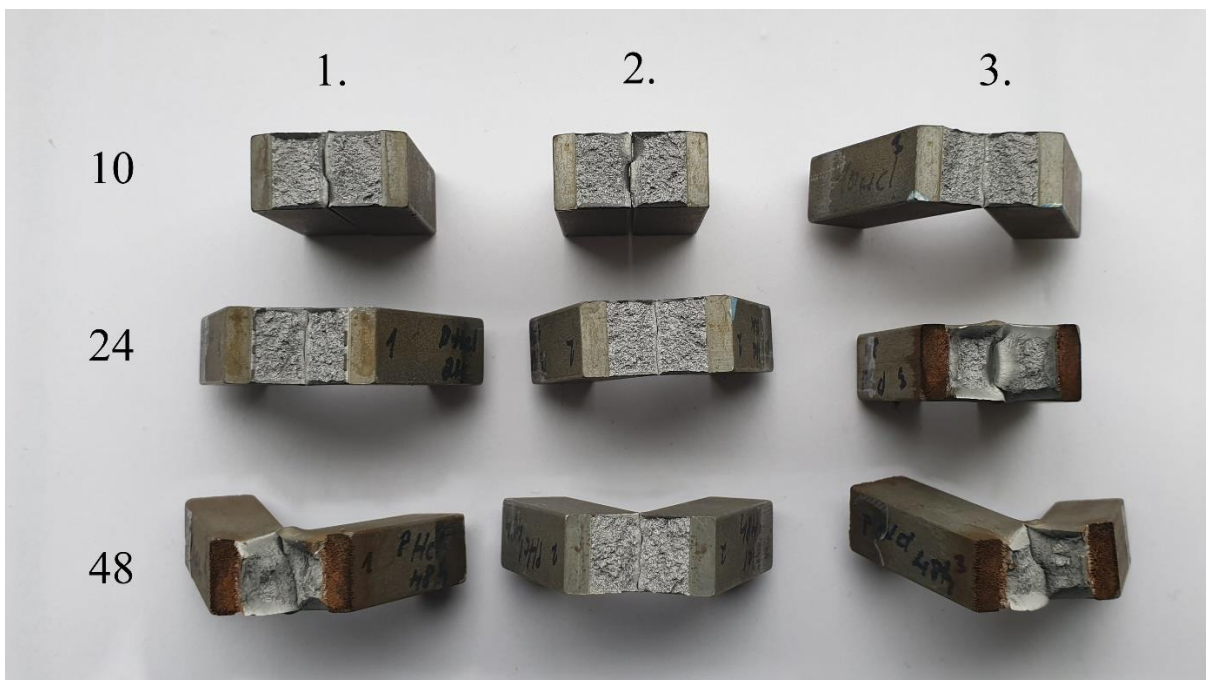
- [25] MALITCKII, Evgenii, Yuriy YAGODZINSKYY a Hannu HÄNNINEN. Hydrogen charging process instrument. In: Fusion Engineering and Design [online]. 1. ScienceDirect, 2015, s. 142-145 [cit. 2024-03-26]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2015.04.069>

Příloha I

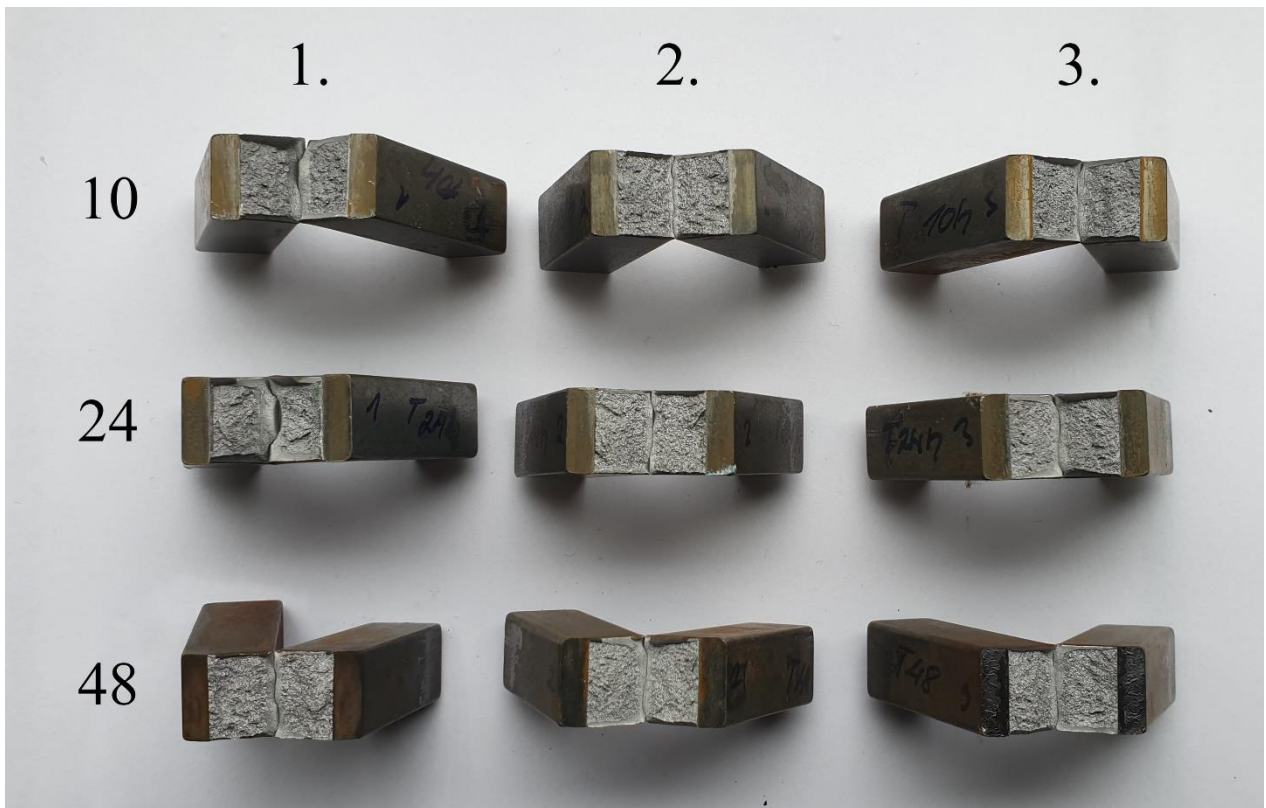
Snímky zkušebních vzorků po přeražení pro experiment č. 2. Navodíkování proběhlo katodovou metodou za použití solného roztoku (NaCl).



Snímky zkušebních vzorků po přeražení pro experiment č. 2. Navodíkování proběhlo ponornou metodou za použití roztoku tvořeného kyselinou chlorovodíkovou (HCl).



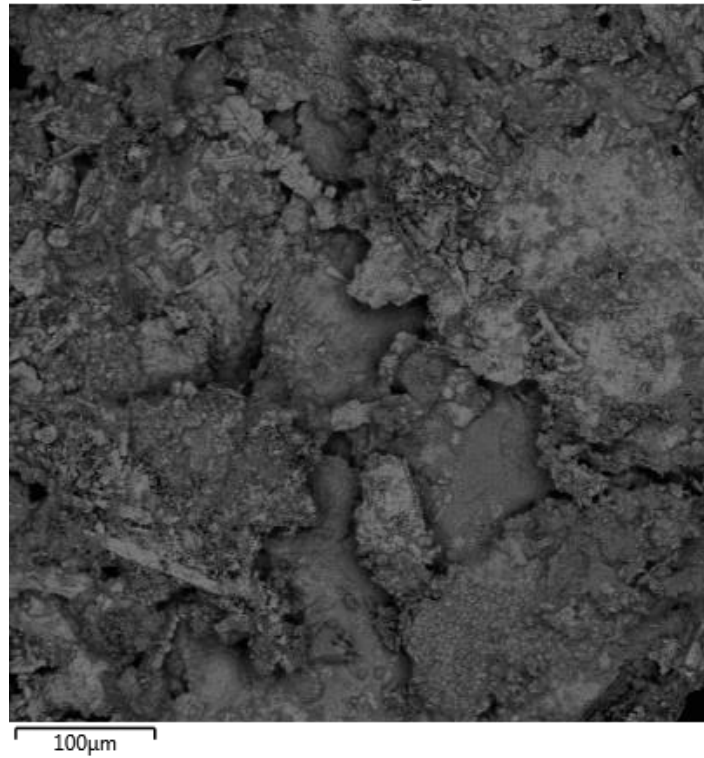
Snímky zkušebních vzorků po přeražení pro experiment č. 2. Navodíkováání proběhlo ponornou metodou za použití roztoku tvořeného thiokyanatanem amonným (NH_4SCN)



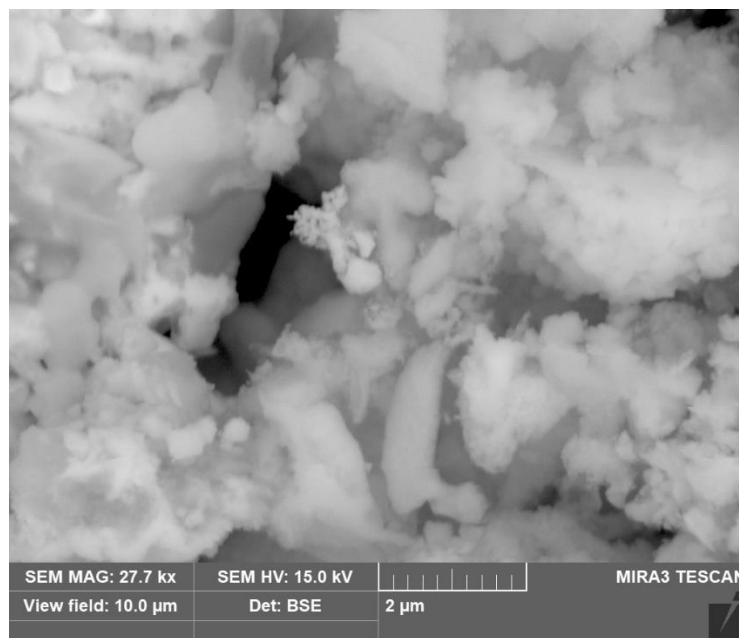
Příloha II

Snímek kalu, který byl podroben EDX chemické analýze v rámci experimentu č. 2.

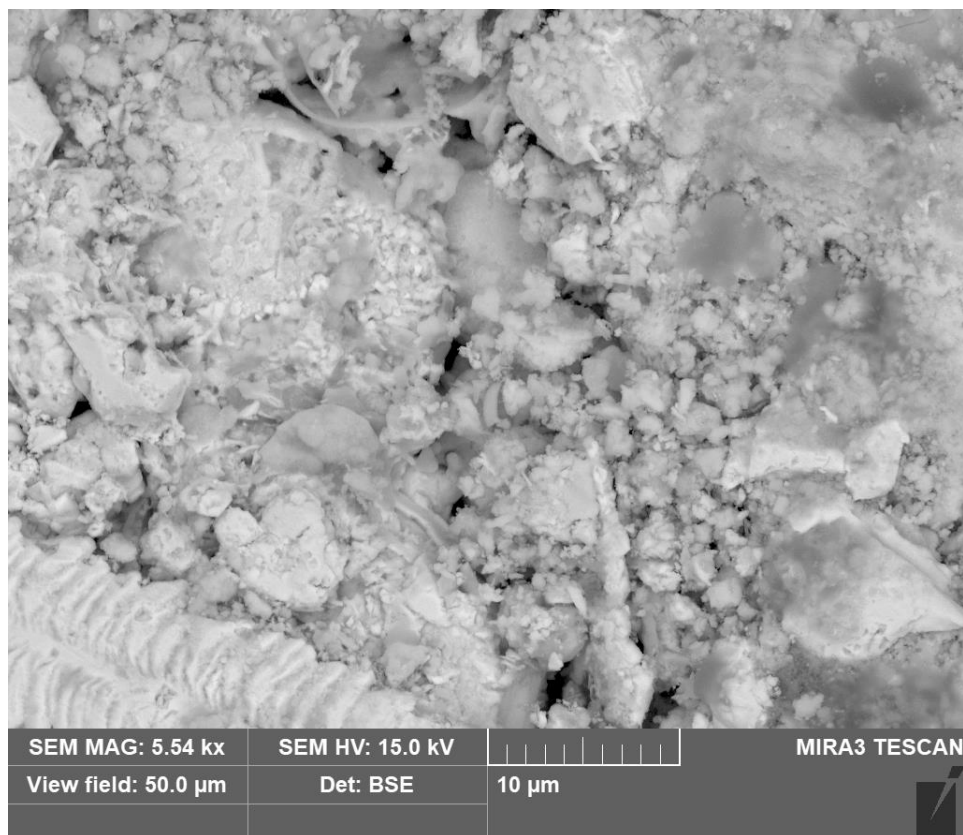
Electron Image 2



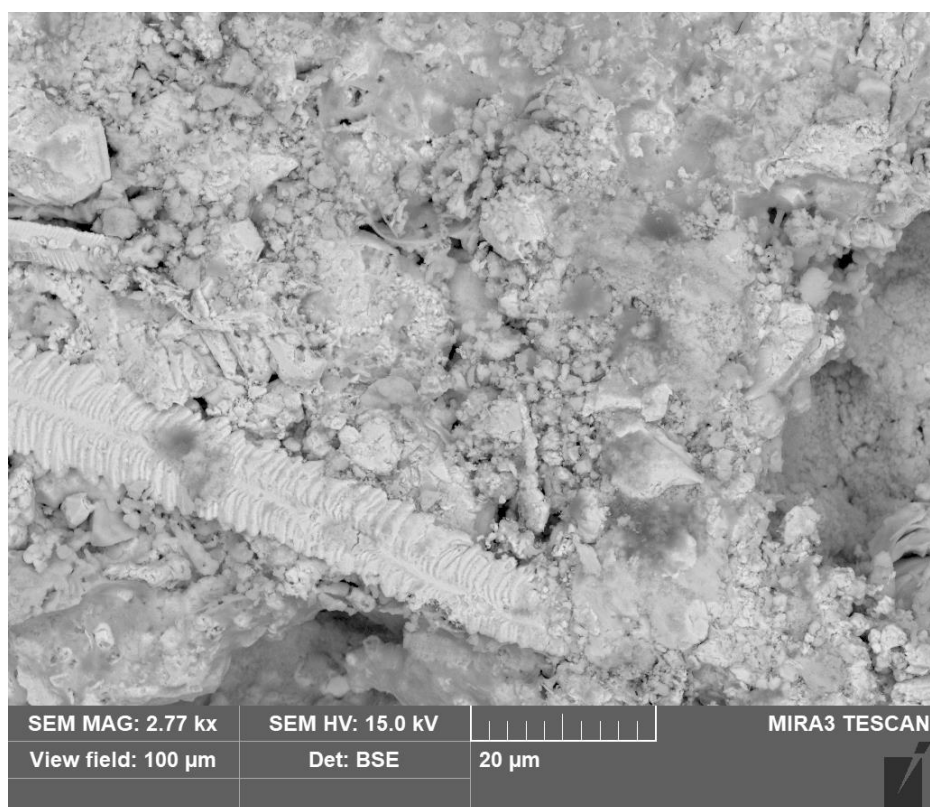
Snímek kalu, který byl podroben EDX chemické analýze v rámci experimentu č. 2.



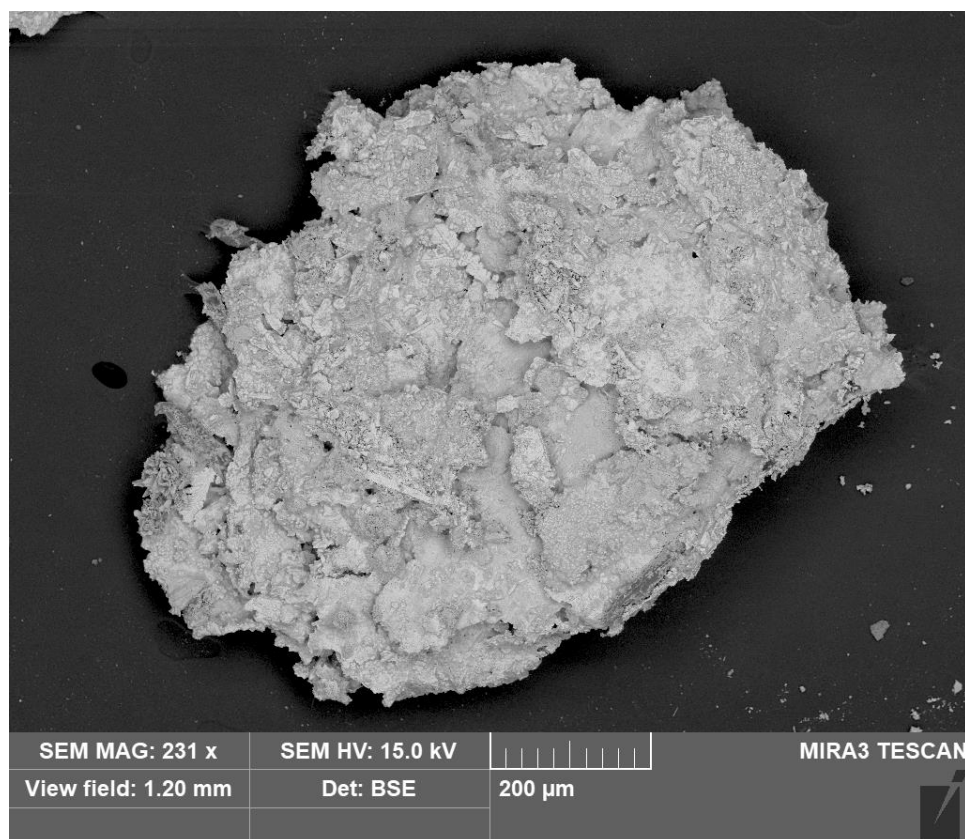
Snímek kalu, který byl podroben EDX chemické analýze v rámci experimentu č. 2.



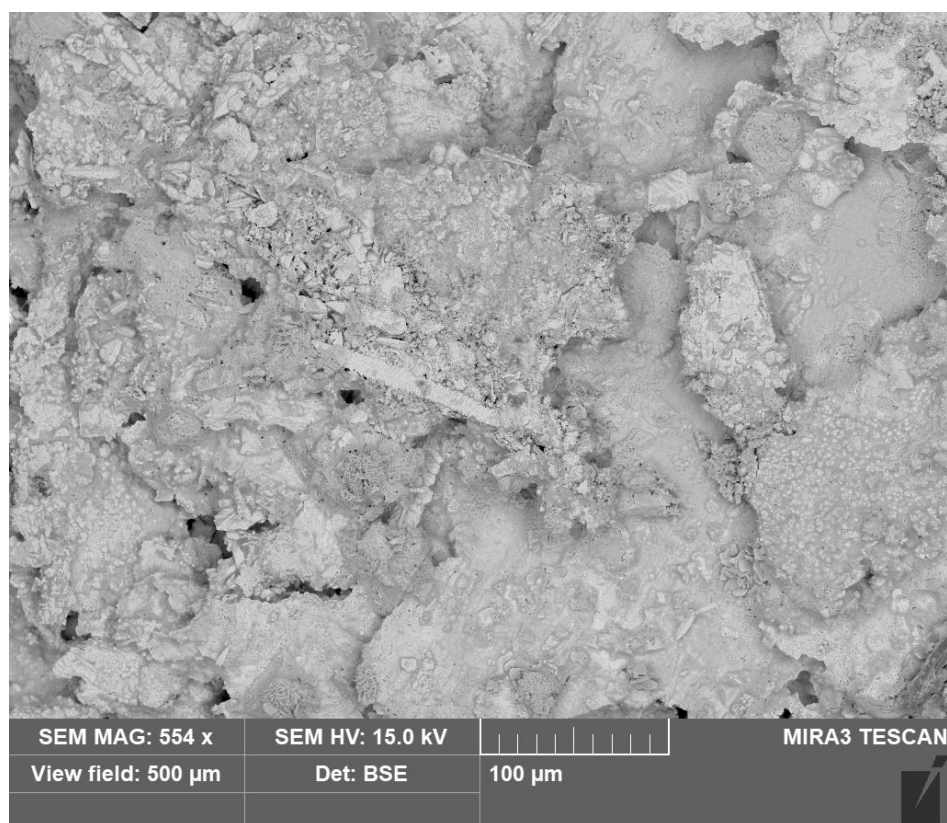
Snímek kalu, který byl podroben EDX chemické analýze v rámci experimentu č. 2.



Snímek kalu, který byl podroben EDX chemické analýze v rámci experimentu č. 2.



Snímek kalu, který byl podroben EDX chemické analýze v rámci experimentu č. 2.



Příloha III

Vzorek 1.3.KS1 ve vybroušeném stavu bez naleptání.



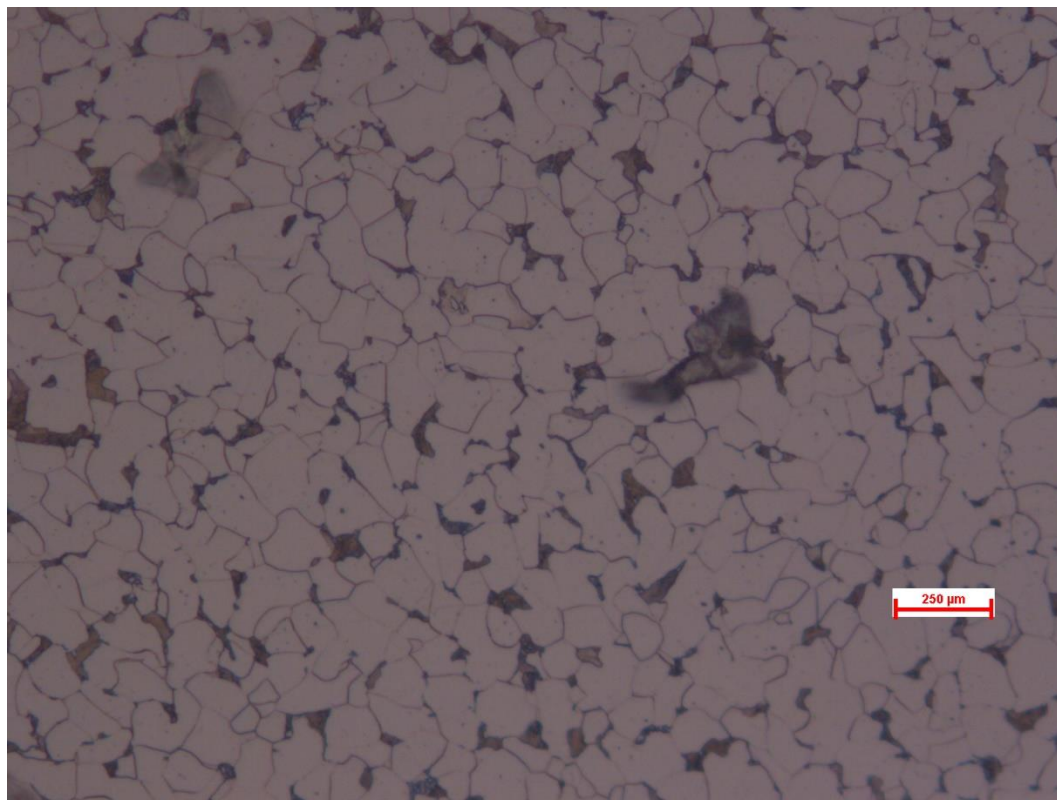
Vzorek 2.1.PHC13 ve vybroušeném stavu bez naleptání.



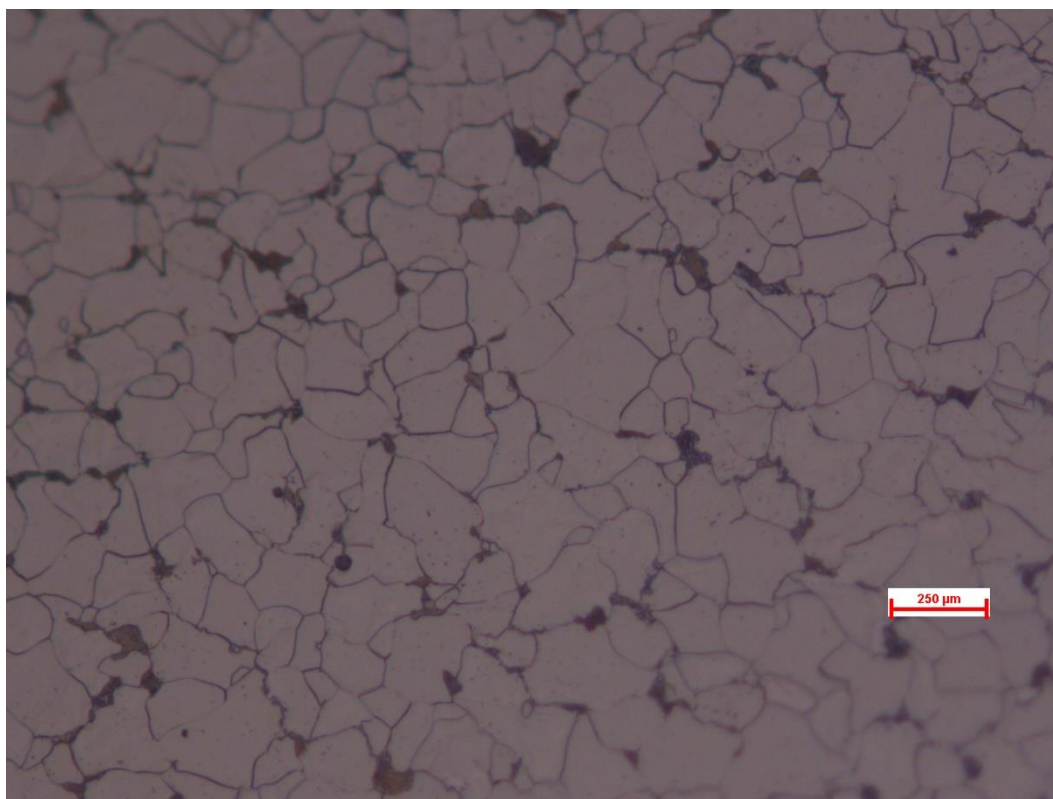
Vzorek 2.3.PHCl1 ve vybroušeném stavu naleptání.



Vzorek 1.3.KS1 v naleptaném stavu.



Vzorek 2.1.PHCl3 v naleptaném stavu.



Vzorek 2.3.PHCl1v naleptaném stavu.

