

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

VLIV VODÍKU NA VLASTNOSTI MATERIÁLŮ A VRSTEV

INFLUENCE OF HYDROGEN TO PROPERTIES OF MATERIALS AND LAYERS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE AUTHOR Kristýna Ballayová

VEDOUCÍ PRÁCE SUPERVISOR

Ing. Roman Štěpánek, Ph.D.

BRNO 2022



Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Studentka:	Kristýna Ballayová
Studijní program:	Strojírenství
Studijní obor:	Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce:	Ing. Roman Štěpánek, Ph.D.
Akademický rok:	2021/22

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Vliv vodíku na vlastnosti materiálů a vrstev

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Rešeršní práce popisující základní problematiku vodíkové křehkosti se zaměřením na změnu vlastností materiálů a heterogenních vrstev

Cíle bakalářské práce:

Sepsání rešeršní práce zabývající se:

- základní problematikou vodíkové křehkosti,
- vodíkovou křehkostí především ve slitinách Fe, Ni, Al,
- vlivem vodíku na vlastnosti heterogenních vrstev.

Seznam doporučené literatury:

GANGLOFF, R. P. and B. P. SOMERDAY. Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies, Vol. 1, Woodhead Publishing Ltd., 2012, ISBN 978-1-84569-677-1.

GANGLOFF, R. P. and B. P. SOMERDAY. Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies, Vol. 2, Woodhead Publishing Ltd., 2012, ISBN 978-0-85709-536-7.

DWIVEDI, S. K. and M. VISHWAKARMA. Hydrogen embrittlement in different materials: A review, International Journal of Hydrogen Energy, 2018, Vol. 43, s. 21603-21616.

PRADHAN, A., VISHWAKARMA, M. and S. K. DWIVEDI. A review: The impact of hydrogen embrittlement on the fatigue strength of high strength steel, Materials Today: Proceedings, 2020, Vol. 26, s. 3015-3019.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2021/22

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc. ředitel ústavu doc. Ing. Jiří Hlinka, Ph.D. děkan fakulty

Abstrakt

Hlavním tématem této bakalářské práce jsou vlivy vodíku na vlastnosti materiálů a vrstev. Problematika vodíku a jeho vlivu na používané materiály je s postupujícím časem stále aktuálnější téma. Pro pochopení přímých účinků vodíku je důležité sledovat povahu jeho transportu v materiálu a odezvu případných ochranných prostředků. Práce popisuje nejčastěji uznávané mechanismy degradačního chování vodíku se zaměřením na kovové materiály, zejména slitiny železa, niklu, hliníku, titanu a dalších. Působení vodíku je ve většině případů nežádoucí efekt, proto je důležité věnovat pozornost eliminaci těchto účinků.

Klíčová slova

vodík, vodíková křehkost, degradace vlastností, ochranné vrstvy

Abstract

The main topic of this bachelor thesis is the effects of hydrogen on the properties of materials and layers. The issue of hydrogen and its effect on the materials used is an increasingly relevant topic as time goes on. In order to understand the direct effects of hydrogen, it is important to monitor the nature of its transport in the material and the response of any protective measures. The paper describes the most commonly recognized mechanisms of hydrogen degradation behavior with focus on metallic materials, especially alloys of iron, nickel aluminium, titanium and the others. The action of hydrogen is undesirable effect in most cases, so i tis important to pay attention to eliminating these effects.

Keywords

hydrogen, hydrogen embrittlement, degradation of properties, protective layers

BALLAYOVÁ, K. *Vliv vodíku na vlastnosti materiálů a vrstev*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2022. 53 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Roman Štěpánek Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma Vliv vodíku na vlastnosti materiálů a vrstev vypracovala samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, které jsou součástí této práce.

V Brně dne:

Podpis:

Poděkování

Ráda bych poděkovala svému vedoucímu Ing. Romanovi Štěpánkovi Ph.D. za cenné rady, připomínky, trpělivost a vstřícnost při zpracování této bakalářské práce. Dále bych ráda poděkovala rodičům a partnerovi za podporu během studia.

Obsah

1	Úv	vod	1
2	Cí	íle práce	2
3	Vo	odík	3
4	Di	istribuce vodíku	3
	4.1	Prostup	3
	4.2	Difuze	5
	4.2	2.1 Pasti	6
5	Úð	činky vodíku	7
	5.1	Vodíková koroze	7
	5.2	Vodíková křehkost	8
6	М	lechanismy vodíkové křehkosti	8
	6.1	Teorie tlaku vodíku	8
	6.2	Teorie fázové transformace	9
	6.3	Mechanismus dekoheze	10
	6.4	Mechanismus zesílené lokalizované plasticity	11
	6.5	Synergie mechanismů	12
7	Cł	hování materiálů ve vodíku	13
	7.1	Superslitiny	13
	7.	1.1 Superslitiny niklu	13
	7.	1.2 Superslitiny železa	16
	7.2	Titan a jeho slitiny	
	7.2	2.1 Pozitivní účinky ve slitinách titanu	
	7.3	Slitiny na bázi hliníku	21
	7.4	Slitiny s vysokou entropií	25
	7.5	Austenitické oceli	27
8	Di	ůležité faktory	
	8.1	Tlak	
	8.2	Teplota	
	8.3	Tepelné zpracování	
	8.4	Povrchové úpravy	
9	Pr	revence	

9	.1 Oše	etření povrchu	. 34
	9.1.1	Kadmium a nikl	. 34
	9.1.2	Zinek a nikl	. 35
	9.1.3	Grafen	. 36
9	.2 Inh	ibitory	. 37
10	Spalová	iní vodíku	. 38
11	Závěr		. 44
12	Použitá	literatura	. 45
13	Seznam	n použitých zkratek a symbolů	. 51

1 Úvod

Funkce mnoha energetických systémů dnešní doby je podmíněna výrobou, přepravou, skladováním a používáním vodíku. Tento trend do budoucna pravděpodobně poroste, vzhledem ke snaze společnosti eliminovat vlivy škodlivé pro životní prostředí. Často skloňován je například vodíkový pohon. Existují způsoby, jak vodík vyrábět i skladovat; důvěru v tuto inovaci však shazuje fakt, že vodík podporuje různé způsoby degradace nebo je dokonce sám faktorem, který zhoršuje mechanické vlastnosti materiálu.

Problematika vlivu vodíku ale nesouvisí jen s novodobým vývojem a inovacemi. Hrozbou pro materiál je i vodík ve formě používaných sloučenin, jako jsou například uhlovodíky, sirovodík, kyseliny nebo dokonce voda a její pára. Materiály, jejichž provozní prostředí obsahují látky bohaté na vodík, musí být odolné vůči jeho negativním vlivům.

Tento problém je ale široce zastoupen i v aplikacích materiálů, které nejsou primárně určeny pro prostředí s vodíkem. Působení vodíku jsou vystaveny již při výrobě a zejména při povrchových úpravách.

V minulosti došlo ke katastrofickým poruchám materiálu vlivem vodíku; k nejznámějším případům patří poruchy lodí třídy Liberty za druhé světové války. Ve snaze urychlit výrobu byly pozměněny některé parametry a mechanismy, spojování bylo realizováno svařováním na místo nýtování. Trupy lodí ale za provozu praskaly "na půl", přičemž se jednalo o křehký lom. Zde hrál, mimo jiné, zásadní roli právě vodík. [1]

Vzhledem k závažnosti problému existuje mnoho studií a téma degradace materiálu přítomností vodíku je stále aktivně diskutováno. První zmínka o negativním působení vodíkového prostředí na oceli pochází z roku 1875, kde W. H. Johnson mluví o viditelných změnách v železe vlivem působení vodíku v kyselinách. Od té doby bylo navrženo množství vysvětlení; některé byly vyvráceny, jiné dál zkoumány.

Tato práce shrnuje současný stav poznání v oblasti vlivu vodíku na materiály a vrstvy.

2 Cíle práce

Sepsání rešeršní práce zabývající se:

- základní problematikou vodíkové křehkosti
- vodíkovou křehkostí především ve slitinách Fe, Ni, Al
- vlivem vodíku na vlastnosti heterogenních vrstev

3 Vodík

Vodík zaujímá první místo v periodické tabulce prvků, má nejlehčí atom i molekulu s molovou hmotností 1 g/mol. To je dáno jeho stavbou, jedná se o jediný proton s jediným elektronem, jeho elektronová konfigurace je tedy 1s¹. Přirozený výskyt izotopů je velmi omezen. Jedná se o deuterium ²H, které má v jádře s protonem navíc jeden neutron a tritium ³H, které má o dva neutrony víc než protium – tak je označován nejběžnější izotop s jedním protonem. [2]

Elektronegativita vodíku je 2,1. Při reakcích s prvky o vyšší elektronegativitě vodík odevzdává jediný elektron, zůstává tak kationem s kyselými vlastnostmi. Vyskytuje se jako plyn, elementární vodík se přirozeně nachází jen ve vysokých atmosférických vrstvách, jinak je vázán ve vodě a v organických sloučeninách. [2]

4 Distribuce vodíku

4.1 Prostup

Vodík se do materiálu může dostat při výrobě (odlévání), úpravě součásti (galvanické pokovování), spojování dílů (svařování) nebo při provozu (vysokotlaké nádoby na vodík, potrubí...). Do ocelí molekulární vodík prostupuje pouze při velmi nízkých teplotách. Ve většině případů se vodík do materiálu dostane v atomárním stavu po disociaci na povrchu.

Disociován může být vodík v podobě plynu, zkapalněného vodíku nebo používané látky bohaté na vodík. Mechanismus disociace je graficky vysvětlen na obr. 1. Jedná se o Lennard-Jonesův diagram, který porovnává potenciální energii atomárního vodíku s molekulárním v souvislosti se vzdáleností od povrchu. Nekonečně daleko od povrchu materiálu je potenciální energie molekuly nulová, zatímco u dvojice atomárního vodíku je 4,47 eV, což je hodnota disociační energie. Hodnoty se mění se snižující se vzdáleností od povrchu vlivem odpudivých sil. Minimum potenciální energie atomů je blíž k povrchu a je dokonce výrazně nižší, než potenciální energie molekuly z čehož vyplývá, že atomární vodík difunduje do materiálu snadněji. Průsečík křivek se nachází mezi rovnovážnými polohami obou stavů, tento bod je považován za bod disociace – E_c . [3]



Obr. 1: Lennard-Jonesův diagram – disociace molekuly vodíku povrchu kovu [3]

First layer – první vrstva materiálu Distance – vzdálenost Metal – kov Gas – plyn 2H – dva atomy vodíku H_2 – molekulární vodík E_p – aktivační energie adsorpce molekuly E_c – aktivační energie adsorpce disociovaných atomů Q_p – teplo adsorpce molekuly Q_c – teplo adsorpce atomu

Míra tohoto procesu závisí na katalytické povaze povrchu, defektech, textuře a existenci povrchové vrstvy vzniklé oxidací, tzv. oxidový film – ten působí jako překážka pro adsorpci vodíku a napomáhá tak snižovat koncentraci vodíku v materiálu a tím snížit i riziko vodíkové degradace. Princip lze popsat rovnicí (1) pro koncentraci vodíku v podpovrchové intersticiální mřížce:

$$C_0 = \frac{\theta_{ad}}{1 - \theta_{ad}} \cdot \frac{k_{abs}}{k_{des}} \cdot \frac{k_o}{k_m}$$

(1)

 θ_{ad} – velikost povrchu s dostupnými vodíkovými atomy pro adsorpci $k_o; k_m$ – rychlostní konstanty pro přenos vodíku (oxid-kov; kov-oxid) $k_{abs}; k_{des}$ – konstanty související s rychlostí absorpce a desorpce na zoxidovaném povrchu. [3]

Do materiálu je pak absorbován atomární vodík. Na základě potenciální energie interakce atomu vodíku s materiálem rozlišujeme slabou fyzikální adsorpci a silnou

chemisorpci. Chemisorpce je "adsorpční proces, při kterém je adsorbát vázán k povrchu adsorbentu silami shodnými s těmi odpovědnými za tvorbu chemických vazeb. "[4] [5]

Popsaný proces disociace a následná difuze probíhá jen za zvýšených tlaků nebo teplot. Při normálních teplotách je prostředí s vodíkem daleko méně závažnou hrozbou z pohledu degradace materiálu vodíkem.

4.2 Difuze

Vodík, jako nejmenší prvek ze všech dosud objevených prvků, má velmi vysokou difuzivitu, takže difunduje velmi snadno i zdánlivě kompaktními materiály. Rychlost difuze roste se zvyšující se teplotou. Podmínky vyhovující difuzi mají za následek zvýšenou koncentraci vodíku v materiálu (nebo jeho konkrétní vrstvě) a tím se zvyšuje riziko selhání materiálu vlivem vodíkové křehkosti (z angl. *hydrogen embrittlement* – dále HE)

Pro popis difuze vodíku v kovech je nutné si uvědomit jeho charakter: většinou se rozpuštěný vodík v tuhých roztocích kovů vyskytuje jako samostatný proton s delokalizovaným elektronem – elektrický náboj je rozmístěn ve Fermiho hladině¹ tak, že stíní kladný náboj jádra a atom se tak chová jako elektroneutrální. [5]

Koncentrace v podpovrchové mřížce, C0, zásadně ovlivňuje rychlost difuze vodíku v kovu na principu náhodného přeskakování atomu z jedné intersticiální polohy do sousední. V závislosti na mřížce se mění upřednostňovaný typ intersticiální dutiny. O tom, zda je prostor pro přeskok a zachycení vodíku energeticky výhodný, rozhoduje poloměr intersticiálních dutin i jejich vzájemná vzdálenost. Čím větší má mřížka tuto vzdálenost, tím vyšší je aktivační energie pro přeskok atomu. Tabulka číslo 1 uvádí přehledné srovnání nejčastějších kovových mřížek s primárně obsazovanými intersticiálními dutinami. [5]

¹ hladina elektronového obalu, při níž je pravděpodobnost stavu 50 % [6]

Tab. 1 - obsazování krystalových mřížek vodíkem



Pro difuzi vodíku do materiálu je tedy energeticky nejvýhodnější stav s co největším výskytem ideálních intersticiálních poloh, které od sebe budou minimálně vzdáleny. [5]

4.2.1 Pasti

Difuzi zpomalují tzv. vodíkové pasti. Jsou to zpravidla vnitřní defekty materiálu – mikrodutiny, hranice zrn, dislokace, exitující trhliny, rozhraní – nejčastěji rozhraní matrice-karbidy. Vodík se v těchto pastech zachycuje, vytváří tak koncentrátory napětí, vysoký aerostatický tlak a snižuje tak houževnatost a tvárnost základního materiálu. [10] Příklady nejčastějších vodíkových pastí jsou uvedeny na obr.2.



Obr. 2: Nejčastější vodíkové pasti [11]

- a) intersticiální polohy
- b) povrchová vrstva materiálu
- c) vrstvy ovlivněné povrchem (jakost povrchu, úprava, okolní teplota a tlak...)
- d) hranice zrna
- e) dislokace
- f) vakance

Z termodynamického hlediska rozlišujeme vratné a nevratné pasti. Hlavním faktorem při posuzování typu pasti je aktivační energie – na základě které odvozujeme schopnost pasti při pokojové teplotě zachytit a udržet vodík. U vratných pastí může dojít k přeskoku vodíku do vedlejší polohy, nedochází tak k zastavování difuze, ale jen k jejímu zpomalování. Je-li vodík zachycen nedifuzně, mluvíme o nevratné pasti, kde je aktivační energie pro pohyb vodíku příliš vysoká na to, aby atom samovolně difundoval. Často zde dochází k rekombinaci za vzniku molekulárního vodíku. Proces rekombinace je značně rychlejší než tok difuze. Kromě zmiňovaných typů rozlišujeme taky dynamické pasti, též nesaturovatelné. Vyznačují se tím, že jejich kapacita se může zvyšovat. Dynamické pasti mohou i po dočasném naplnění přijímat další atomy. [5] [12]

5 Účinky vodíku

5.1 Vodíková koroze

Nejpoužívanější materiály náchylné na vodíkovou korozi jsou zejména uhlíkové oceli. Rozpuštěný vodík v oceli podléhá za vysokých teplot a tlaků chemickým reakcím s uhlíkem za vzniku plynného methanu.

$$4 H + C \rightarrow CH_4$$

 $(\,2\,)$

(3)

Dochází tak k lokálnímu oduhličování, což má za následek ztrátu mechanických vlastností jako je tvrdost a pevnost. Závažnější je ale skutečnost, že plynný methan, jako velká molekula, není schopen difundovat, takže vytváří ložiska s vyšším tlakem, která způsobují vnitřní pnutí. V povrchových vrstvách materiálu se tato místa s koncentrovaným methanem projevují jako viditelné puchýře. [10]

Existují materiály používané ve strojírenství i elektrotechnice (např. měď a její slitiny), ve kterých za přítomnosti rozpuštěného vodíku probíhají obdobné redukční reakce s oxidy. [10]

5.2 Vodíková křehkost

Degradace materiálu vodíkovou křehkostí se projevuje změnou mechanických vlastností jako jsou například pevnost v tahu, mez kluzu, tvrdost, lomová houževnatost, rázová houževnatost, únavová životnost a rychlost šíření trhliny. [13]

HE je klasifikována do dvou skupin z hlediska možnosti odstranění: vratná a nevratná. Vratné poškození, též reversibilní, je způsobeno atomárním vodíkem koncentrovaným v místech náchylných k lomu. Tyto shluky vodíku v kritických místech vedou k tzv. zbrzděnému lomu. Jedná se o křehký lom, který nastává po určité době působení konstantního tahového napětí na vzorek, přičemž zátěžné napětí je nižší než pevnost v tahu nebo mez kluzu. Takto vázaný vodík se v praxi odstraňuje odvodíkováním; jedná se o uzdravovací žíhání, jehož teploty se pohybují okolo 200 °C. [10] [14]

V kontrastu k tomuto typu stojí nevratné poškození; je důsledkem přítomnosti původně atomárního vodíku. Místa, ve kterých se shlukuje, svými podmínkami umožňují vznik molekul H₂. Tyto molekuly plynného vodíku generují vysoký tlak a působí tak podobně jako methan při vodíkové korozi. [11]

Existuje celá řada mechanismů vodíkové křehkosti, doposud ale neexistuje univerzální popis podstaty působení vodíku v materiálech.

6 Mechanismy vodíkové křehkosti

Důvodem pro množství teorií vlivu vodíku na kovové materiály je skutečnost, že vodík v mřížce působí různými efekty; může přispívat elektrony do vodivostního pásu, způsobit expanzi mřížky nebo může vlastnosti materiálu ovlivňovat v souvislosti s potenciálem

vodík-kov oproti sousednímu potenciálu kov-kov. [11]

6.1 Teorie tlaku vodíku

Tato teorie z roku 1941 představená C. Zapfem popisuje mechanismus trvalého poškození vlivem tlaku plynného vodíku. Podle něj se atomy vodíku přednostně kumulují v místech defektu kovu, kterými mohou být mikrodutiny nebo vměstky. Atomy

rozpuštěného vodíku v okolí takových míst postupem času difundují směrem k nim, až jejich koncentrace umožní vznik molekul. Molekuly plynu působí rostoucím tlakem v čase, až tento tlak překročí kritickou pevnost materiálu – v této chvíli dochází k iniciaci trhlin teoreticky bez vnějšího zatížení. [11] [15]

Zmíněné poškození dostalo název podle svého tvaru, kterým připomíná rybí oko. Obr. 3 ukazuje rybí oka iniciující na sulfidických vměstcích. Jedná se o materiál A516 (který je mimo jiné používán v ropném průmyslu a je tak vystavován vodíku při nestandartních podmínkách) s feriticko-perlitickou strukturou s nízkým podílem horního bainitu.



Obr 3: vzorek materiálu A516 s viditelnými "rybími oky" [16]

Zkušební tyče o jmenovitém průměru 4 mm byly vystaveny elektrolytickému vodíkování v 2,8% roztoku HCl. Na materiálu byla následně provedena tahová zkouška. [16]

6.2 Mechanismus fázové transformace

Hydrogen-induced phase transformation – HIPT

Tato teorie popisuje křehkost způsobenou vodíkem úzké skupiny materiálů jako jsou zirkonium, niob, vanad nebo tantal. Tyto prvky snadno reagují s vodíkem za vzniku velmi křehkých hydridů, které klasifikujeme z hlediska způsobu vzniku na dvě skupiny. Vzroste-li koncentrace vodíku nad koncentraci maximální rozpustnosti vodíku v základním materiálu, začínají precipitovat zmíněné hydridy. [11]

Oproti tomu existují hydridy indukované napětím. Původně nízká koncentrace vodíku roste vlivem napětí před čelem trhliny – do těchto míst je vodík distribuován a dochází tak k lokálnímu zvýšení koncentrace, kde hydridy opět vznikají podle klasického principu precipitace. Mechanismus je popsán a testován ve studii [17] věnované predikci HE, která vychází z předpokladu, že kovy bez obsahu vodíku jsou tvárné. Čelo trhliny v takovém materiálu vytváří dislokace a ty hrot trhliny spíše otupují, než šíří štěpením. Při větším

zatížení vznikají další dislokace, větší otupení a v souvislosti s tím se zvyšují nároky na energii potřebnou pro šíření trhliny. Při dostatečném množství vodíku v okolí špičky trhliny je omezen vznik nových dislokací, nedochází tak k otupení špičky trhliny a tvárný lom přechází v lom štěpný. Mechanismus HIPT je názorně ukázán na obr. 4. [11] [17]



Obr 4: Mechanismus HIPT [11]

Brittle Hydride – křehký hydrid Crack Arrest and Blunting – zpomalení šíření trhliny a otupení Cleavage of Hydride – štěpení hydridu [11]

Zmiňovaná studie porovnává mechanické vlastnosti a odolnost vůči vodíkové křehkosti nových FCC ocelí s vysokou entropií, což jsou oceli se strukturou tuhého roztoku nejméně pěti čistých prvků (angl. High Entropy Alloys = HEA) a austenitických nerezových ocelí. Výsledky tohoto zkoumání jsou paradoxní: HEA slitiny absorbují větší množství vodíku než austenitické nerezové oceli, ale jsou odolnější vůči vodíkovému křehnutí. [17]

6.3 Mechanismus dekoheze

Hydrogen-enhanced decohecion – HEDE

Tato teorie je postavena na principu dekoheze atomů základního materiálu. Podle studie, kterou představil L. B. Pfeil [18] a zmínil tak HEDE jako první, vodík snižuje kohezivní interakce mezi atomy základní matrice, proto je jejich separace (projevena růstem trhliny) méně energeticky náročná. S vyšší koncentrací vodíku v kovu se zvyšuje míra tohoto účinku – redukce meziatomových sil základního materiálu. Síla meziatomové vazby mezi vodíkem a železem je zeslabena v důsledku přechodu elektronu vodíku z pozice 1s do pozice 3d atomu železa. Závislost kohezní energie hranic zrn na koncentraci vodíku byla prokázána teoreticky ve studii věnované mezikrystalickým lomům. [20] Výpočty byly provedeny pro tři různé orientace hranice zrna a pro různé koncentrace vodíku. Výsledky jsou demonstrovány na obr.5.



Obr. 5: Závislost Závislost kohezní energie hranic zrn na koncentraci vodíku. [20]

Experimentálně se ale oslabení meziatomových sil kovu vodíkem zatím neprokázalo. Naopak existují novější experimenty, které ukazují, že plochy hranic zrn obsahují skluzové pásy, pod kterými je u některých materiálů detekována silná plastická deformace, což je v rozporu s principem dekoheze jako takovým. [19] [21]

6.4 Mechanismus vodíkem zesílené lokalizované plasticity

Hydrogen-enhanced localized plasticity – HELP

Mechanismus HELP je založen na zesílené pohyblivosti dislokací, což způsobuje lokálně zvýšenou koncentraci dislokací, která vede k předčasnému praskání materiálu. Poprvé byl tento koncept představen v roce 1972 C. Beachemem, [22] později byl potvrzen a doplněn studií Birnbauma a spol. Je to hlavní mechanismus, kterým jsou vysvětlovány stopy plastické deformace na lomových plochách. [11]

Vodík se podle zmíněných výzkumů silně váže na dislokační jádra s povahou vakancí, zejména se jedná o defekty v materiálu. Jak již bylo zmíněno, v takových místech dochází při vhodných podmínkách k rekombinaci atomů a vzniká tak plynný molekulární vodík. Vhodná kombinace teploty a rychlosti deformace vyvolává velmi specifické chování vodíkových atmosfér na okolní matrici, a to pohyb dislokací v jejich okolí. Lom vyvolaný poškozováním HELP je vzhledově i chováním křehký, ale předchází mu vodíkem vyvolaná plasticita. Akumulovaný vodík snižuje energii na rozhraní mezi matricí a pohybující se dislokací, tím je sníženo napětí pro pohyb dislokací, tedy zvýšena plasticita a růst trhliny probíhá velmi snadno i při nižším zatížení, než je dovolené napětí. [11]

Princip teorie HELP je založen na stínícím efektu. Vodíková atmosféra obklopuje defekt v materiálu (zmiňované dislokační jádro) a mění tak jeho napěťové pole, v některých

směrech ho zvyšuje, v jiných naopak rapidně snižuje. Tím je také v některých směrech redukována interakční energie mezi okolními dislokacemi a překážkami, kterými mohou být atomy rozpuštěných látek, sekundární fáze a jiné. Snížením interakční energie dochází k umožnění pohybu dislokací za menších napětí, odtud plyne vodíkem zvýšená plasticita. [11]

Vodíkem indukovaný stínící účinek závisí nejen na teplotě a materiálu, ale taky na typu dislokace. Hranová dislokace je mnohem náchylnější na typ degradace HELP než šroubová dislokace. Rozdíl mezi těmito typy je demonstrován na Obr.6.





a) hranová dislokace – polorovina s koherentní mřížkou je vložena do matrice krystalu
b) šroubová dislokace – matrice krystalu je rovině narušena až do bodu A, následně je horní část posunuta o jednu meziatomovou vzdálenost. [23]

HELP může podporovat různé režimy lomu – mezikrystalický, transkrystalický nebo kvazištěpný. O průběhu lomu rozhoduje koncentrace vodíku, mikrostruktura a napětí na špičce trhliny. [19]

6.5 Synergie mechanismů

Degradace materiálu vlivem vodíku může být způsobena vícero interakcemi vodíku s dislokacemi, které zdánlivě působí protichůdně – posílení pohyblivosti dislokací (HELP) a dekoheze (HEDE). Tyto závěry byly ověřeny pomocí výpočtových simulací i experimentálně na ocelích různých jakostí. Kvalifikace současného působení takto protichůdných mechanismů zatím neexistuje. [11]

Aktivace konkrétního mechanismu vodíkového křehnutí a míra poškození materiálu závisí na: [13]

- i. mikrostruktuře materiálu hustota defektů, typ nečistot...
- ii. zdroji vodíku
- iii. rychlosti difuze
- iv. interakci mezi vodíkem a vodíkovými pastmi, podmínkách zachycení
- v. obsahu vodíku, jeho distribuci a koncentraci v materiálu
- vi. podmínkách prostředí a mechanického zatížení (v makro, mikro i nano měřítku)

7 Chování materiálů ve vodíku

Obecně platí, že oceli s vyšší pevností než 650 MPa snadno podléhají vodíkové křehkosti, pracují-li ve vodíkovém prostředí. Vodíkovým prostředím může být široká škála pracovního prostředí, jako jsou například aplikace v petrochemickém průmyslu, spalovací turbíny, parní turbíny nebo spalovací články. Velká část těchto aplikací vyžaduje materiály s vynikajícími mechanickými vlastnostmi. Většina takových slitin je ale extrémně citlivá na vodík. Na markantní degradaci mechanických vlastností vysokopevnostních ocelí často stačí méně než 1 ppmw; ppmw (z angl. "*parts per milion weight*") vyjadřuje koncentraci vodíku v materiálu, při které na jednu hmotnostní jednotku vodíku připadá milion hmotnostních jednotek materiálu. [24]

I takto malé množství vodíku dokáže urychlit vývoj poškození. Mezi materiály citlivé na vodíkovou křehkost patří oceli s vysokým obsahem manganu, slitiny hliníku, titan a jeho slitiny nebo hořčík a jeho slitiny. [24]

7.1 Superslitiny

Superslitiny jsou žáruvzdorné slitiny vyvinuté pro aplikace v extrémních podmínkách. Jsou tedy ideálními materiály pro vysokoteplotní aplikace v energetických systémech, avšak původní vynikající vlastnosti materiálu zdaleka nemusí přetrvávat ve vodíkovém prostředí.

Za určitých podmínek mohou vykazovat dokonce horší odolnost proti vodíkové křehkosti než vybrané oceli. Tento efekt je znatelný zejména při porovnávání rozsahu teplot, při kterých je materiál náchylný vodíkově křehnout. Pro většinu ocelí nebývá pokojová teplota z hlediska HE rizikem, naopak superslitiny podléhají HE už při normálních až kryogenních teplotách. Experimentálně bylo objeveno jen málo superslitin, které při normálních teplotách v kombinaci s vysokým tlakem odolávají vodíkové křehkosti. Naproti tomu existují superslitiny, které si v prostředí s nízkým tlakem vodíku zachovávají původní lomové vlastnosti.

ale i superslitiny, u kterých není aktivován žádný mechanismus vodíkové křehkosti, jsou-li aplikovány do provozu s vysokým tlakem a kryogenních teplot. Z toho vyplývá, že při úzké specifikaci pracovních podmínek lze volit superslitiny jako spolehlivý a bezpečný materiál. [25]

7.1.1 Superslitiny niklu

Odolnost vůči negativnímu vlivu vodíku je podrobně sledovaná vlastnost superslitin na bázi niklu, protože jsou tyto materiály často používané ve vodíkovém prostředí za extrémních podmínek, ať už jde o vysokou teplotu, dlouhodobé cyklické namáhání nebo vysoké tlaky. Časté uplatnění tyto superslitiny nachází například v turbodmychadlech, parních i plynových turbínách, což jsou případy, kde materiály musí vykazovat kromě skvělých mechanických vlastností taky vysokou odolnost proti vlivům prostředí. [26]

Vlastnosti superslitin na bázi niklu jsou regulovány podílem fází a jejich rozložením. Základní matrici tvoří tzv. tuhý roztok γ , což je vysoce stabilní fáze s FCC mřížkou, díky které jsou niklové superslitiny používané pro aplikace v extrémně vysokých teplotách; jeho mechanické vlastnosti jsou totiž zaručeny až do 90 % teploty tání. Při obsahu 10 % hliníku může precipitovat zpevňující γ fáze Ni₃Al, která dobře rozpouští titan a další prvky. Se základní matricí je koherentní, stupeň koherence je však ovlivněn obsahem některých prvků jako je tantal a uhlík nebo chrom a molybden. Podobnou zpevňující fází je tzv. γ fáze, jejíž precipitace je ovlivněna obsahem niobu nebo tantalu. Jedná se o sloučeninu se stechiometrickým vzorcem Ni₃Nb nebo Ni₃Ta a s tetragonální prostorově centrovanou mřížkou. Při nevhodném tepelném zpracování může dojít k transformaci na δ fázi nekoherentní se základní matricí, jejíž přítomnost ve větším množství má negativní vliv na vlastnosti slitiny i na odolnost vůči vodíkové křehkosti. V závislosti na složení se ve slitinách objevují karbidy, nitridy, boridy a další, jejichž souvislost s vodíkovou křehkostí je nadále zkoumána. [27]

Příkladná mikrostruktura superslitiny na bázi niklu je demonstrována na obr. 7. Jedná se o slitinu Inconel 718 po stárnutí při 950 °C po dobu 120 hodin.



Obr. 7: Mikrostruktura superslitiny Inconel 718 [28]

Velké množství precipitátů γ " fáze transformovalo na δ fázi, která na snímku představuje jehlicovitou strukturu i některé světlé nepravidelné tvary, většinu z nich však představují karbidy. Precipitát větších rozměrů s pravidelnými tvary, na snímku připomínající tmavé zrno, je nitrid.

Za majoritní mechanismus vodíkové křehkosti superslitin na bázi niklu je považován mechanismus dekoheze. Tuto teorii podporuje skutečnost, že vazebná energie mezi vodíkem a δ fází nebo karbonitridy je vyšší, než vazebná energie pro vodík a matrici. Důležitým faktorem je také rozdíl v koncentracích vodíku, které dokážou fáze absorbovat. Na první pohled δ fáze vypadá, že absorbuje mnohem vyšší množství vodíku než základní tuhý roztok. Vysoké koncentrace vodíku jsou detekovatelné i na rozhraní mezi δ fází a tuhým roztokem. Oproti tomu pro karbonitridy je tato koncentrace značně nižší. To vede k silným koncentračním rozdílům a vyšší lokální koncentraci vodíku při nižším celkovém množství rozpuštěného vodíku v materiálu. Podle zkoušky při pomalé rychlosti deformace na konkrétním výše zmíněném materiálu 718, precipitáty hrají významnou roli při praskání vlivem přítomnosti vodíku, každá fáze se při zatížení ale chová jinak. Obr. 8. srovnává možné mechanismy šíření trhliny v materiálu vlivem vodíkem nasycené δ fáze oproti nasycenému karbidu nebo nitridu. [28]



Obr 8: Mechanismy šíření trhliny [28]

Voids – dutiny Crack – trhlina DSBs – z angl. dislocation slip bands – dislokační skluzové pásy Fractured NbC/TiN – zlomený karbid niobu/nitrid titanu

Jak je vidět na schématu, v případě δ fáze vodík segreguje v dutinách na průsečících skluzových pásu s jehlicemi δ fází, což vede ke koncentraci napětí na rozhraní. Oblasti s δ fází vlivem nepřítomnosti γ ^{**} fáze přichází o své původní zpevnění a pohyb dislokací tak nastává při nižším mechanickém napětí a rozhraní se tak stává náchylnější na tvorbu dutin. Nárůstu napětí na rozhraní přispívá také skutečnost, že δ fáze je s přítomností vodíku tvrdší, tím také obtížněji deformovatelná. [28]

Pozornost byla věnována i vlivu karbidů a nitridů na předčasné selhání materiálu v souvislosti s přítomností vodíku. Vzhledem k nízké koncentraci vodíku v karbidech/nitridech a ne příliš výrazné koncentraci vodíku na rozhraní, tyto fáze nejsou z hlediska vodíkové křehkosti primárním problémem. Růst trhliny může být podpořen pouze při vhodné orientaci skluzového pásu s dutinami s kumulovaným vodíkem vzhledem k trhlině uvnitř karbidu/nitridu. [28]

7.1.2 Superslitiny železa

Superslitiny na bázi železa vznikly vývojem z korozivzdorných ocelí s austenitickou strukturou. Jedná se tedy o superslitiny s FCC matricí s precipitáty a vytvrzovacími prvky v roztoku. Stabilizace FCC fáze superslitin železa je zajištěna niklem, kterého v matrici musí být nejméně 25 %; proto jsou tyto materiály často označovány jako superslitiny na bázi niklu a železa. Nejčastěji přítomnými zpevňujícími prvky jsou kromě karbidů a nitridů intermetalické sloučeniny γ ' a γ '', jejichž chemické složení i uspořádání je shodné s těmito fázemi v superslitinách na bázi niklu a jsou popsány výše. [25]

Tyto intermetalické fáze působí jako vodíkové pasti, ale vlivem nízkého potenciálu nejsou faktorem ovlivňujícím transport vodíku. Parametry prostupu vodíku jsou velmi podobné napříč spektrem železných superslitin. Obecně lze tvrdit, že propustnost, difuze a rozpustnost jsou v superslitinách na bázi železa řízeny Arrheinovými vztahy

pro permeabilitu

$$\phi = \phi_0 \cdot e^{\frac{-H_{\phi}}{R \cdot T}}$$

(4)

pro difuzivitu

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{-H_D}{R \cdot T}}$$
⁽⁵⁾

kde ϕ_0 a D_0 jsou pre-exponenciální konstanty, H_{ϕ} a H_D jsou aktivační energie prostupu a difuze vodíku, R je molární plynová konstanta a T je teplota v Kelvinech. [29]

Hlavním faktorem, který má na transport vodíku vliv, je tedy teplota. Kromě krystalové mřížky lze vidět podobnost mezi superslitinami na bázi železa (a niklu) a austenitickými korozivzdornými ocelemi právě v parametrech prostupu. Legovací prvky, velikost zrna a do jisté míry ani struktura nejsou citlivými parametry z hlediska vodíkové křehkosti pro obě zmíněné oblasti materiálů. Tabulka 2 pro srovnání uvádí vlastnosti transportu pro různé materiály. [29]

Název	Kategorie	ϕ_0 [mol·m ⁻¹ ·s·MPa ^{1/2}]	Η _φ [kJ/mol]	$\frac{D_0}{[m^2/s]}$	H _D [kJ/mol]
JBK-75	Fe- superslitina	$4,35 \cdot 10^{-4}$	62,10	3,01 · 10 ⁻⁷	48,50
GH35A	Fe- superslitina	$2,73 \cdot 10^{-5}$	62,88	1,87 · 10 ⁻⁷	47,07
Incoloy903	Fe- superslitina	$1,33 \cdot 10^{-4}$	57,36	2,46 · 10 ⁻⁶	52,68
Inconel718	Ni-Fe- superslitina	$1,13 \cdot 10^{-4}$	55,77	$1,07 \cdot 10^{-6}$	49,79
WASPALOY	Ni- superslitina	$2,99 \cdot 10^{-4}$	60,90	9,25 · 10 ⁻⁷	55,0
	Austenitická nerezová ocel	2,81 · 10 ⁻⁴	62,27	$5,76 \cdot 10^{-7}$	53,62

Tab. 2: Vlastnosti transportu vodíku pro různé materiály [29]

Vzhledem k tomu, že některé odchylky spadají do přesnosti měření, lze tvrdit, že některé porovnávané parametry jsou téměř stejné a byla by nalezena vysoká shoda pro různé materiály. [29]

Distribuci vodíku v materiálu odráží struktura plochy lomu, který byl podpořen přítomností vodíku v materiálu. Obr. 9 porovnává lomové plochy, které byly výstupem z tahové zkoušky supeslitiny na bázi železa A268. V prvním sloupci snímku – a) – je lomová plocha vzorku, který nebyl vystaven vodíku, jehož tahová zkouška probíhala na vzduchu. Lom proběhl v režimu plastickém, jak vyplývá z přítomnosti viditelných důlků na lomové ploše. Morfologie zmíněných důlků ve vnějších vrstvách (A) je protáhlá, zatímco uprostřed vzorku (B) jsou důlky spíše rovnoosé rovnoběžně se směrem zatěžování. Rozdíl může být způsoben rozdílnou rychlostí deformace. Vzorek z druhé části obrázku – b) – byl před zkouškou uměle obohacen vodíkem, tahová zkouška proběhla ve vzduchu. V oblasti bližší povrchu (A) proběhl lom kvazištěpením, což je transkrystalický lom doprovázený plastickým porušením. V prostřední části vzorku (B) byly detekovány stopy po mezikrystalickém lomu s přítomností důlků po hranicích zrn. Na většině ploch zrn byly vidět skluzové čáry nebo hladké fasety. Třetí vzorek – c – stejného materiálu byl vystaven vodíku až průběhu tahové zkoušky.

V části podporvrchových vrstev a v místech iniciace trhlin došlo ke kvazištěpnému lomu, ale většina plochy vzorku vznikla v režimu plastického lomu, jsou tedy viditelné mělké důlky. [30]



a) b) c) Obr. 9: Porovnání lomových ploch superslitiny A268 po tahové zkoušce. a) vzorek bez rozpuštěného vodíku, tahová zkouška v inertním prostředí b) vzorek vystaven plynnému vodíku o tlaku 50 MPa a teplotě 270°C po dobu 300 hod, tahová zkouška v inertním prostředí c) vzorek bez vnitřního vodíku, tahová zkouška v plynném vodíku o tlaku 70 MPa *shallow dimple – mělký důlek* QCs = quasi-cleavages – kvazištěpenífacet with serrated marking – faseta s vroubkovánímsmooth facet – hladká fasetatear ridge [30]

Při tahových zkouškách byly kromě rozdílných lomů taky rozdílné průběhy deformace v závislosti na napětí. Po dosažení maximálního nominálního napětí (více než 1000 MPa) došlo k prodloužení "čistého" vzorku o 4 %, zatímco předem navodíkovaný vzorek se při tomto napětí roztrhl, podobně jako vzorek podroben tahové zkoušce ve vodíkovém prostředí. [30]

7.2 Titan a jeho slitiny

Titan a jeho slitiny se pro jeho specifickou pevnost, tuhost a odolnost proti korozi ukazují být kandidátními materiály pro použití v letectví, průmyslu i v komerčních aplikacích. S přítomností vodíku ve slitinách i v čistém titanu ale dochází ke změně vlastností. Tyto

efekty lze klasifikovat do dvou skupin: účinky vnitřního vodíku a účinky vodíku okolního prostředí, ve kterém materiál pracuje.

Z pohledu krystalografického uspořádání existuje titan ve dvou, resp. třech soustavách: šesterečná těsně uspořádáná α -fáze, kubická prostorově centrovaná β -fáze a kombinace obou fází, tzv. $\alpha+\beta$ fáze. Slitiny titanu jsou podle použití stabilizátorů příslušné fáze kategorizovány stejně. [31] Snímky na obr 10 z rastrovacího elektronového mikroskopu srovnávají lamelární β -fázi (a) s duplexní $\alpha+\beta$ fází (b).



Obr. 10: a) β -fáze titanu, b) duplexní α + β fáze titanu [32]

Hlavními projevy vodíku ve slitinách titanu jsou tvorba křehkého hydridu, ostrý přechod z režimu tvárného lomu do štěpného. Při studiu titanových slitin v teplotách blízkých pokojové teplotě byly pozorovny tři druhy hydridů titanu: δ -hydrid s kubickou plošně centrovanou mřížkou, který se při vysoké koncentraci vodíku bezdifuzně transformuje na ϵ -hydrid s tetragonální plošně centrovanou mřížkou s poměrem c/a mřížových parametrů menším než 1; naopak při nízkých koncentracích vodíku vzniká γ -hydrid s poměrem c/a větším než 1. [32]

Slitiny α nejsou z hlediska HE citlivé na tlak vodíku z prostředí, protože tvorba hydridů může probíhat při téměř jakémkoliv parciálním tlaku vodíku. Důležitá je intenzita mechanického napětí působícího na materiál. Při nižším napětí je za předčasný lom zodpovědný mechanismus vznikajících a lámajících se křehkých hydridů před čelem trhliny. Při vyšším napětí se trhlina šíří vyšší rychlostí, než jakou můžou vznikat hydridy a lom tak přechází do režimu zesílené lokalizované plasticity. [32]

 $V \alpha + \beta$ slitinách obvykle dochází k transportu vodíku z β -fáze a následné reakci s α -fází za vzniku zmiňovaných titanových hydridů, které jsou detekovatelné podél α/β hranic. Tato degradace může být závažnější, protože míra přítomnosti hydridů odráží souvislost

s tlakem vodíku, protože transport v β -fázi je přímo závislý na tlaku plynného vodíku z okolí. Obr. 11 demonstruje příklad trhlin šířících se vlivem přítomnosti hydridů na hranicích mezi α a β fázemi. Jedná se o slitinu Ti-6Al-4V po elektrochemickém navodíkování.



Obr. 11: Trliny na hranicích α a β fáze [32]

Kandidátním materiálem pro aplikace ve vodíku byly β -slitiny. Přestože vykazují vysokou rozpustnost vodíku, precipitace titanových hydridů v nich probíhá jen velmi obtížně. Bylo však dokázáno, že tyto slitiny mohou být v prostředí vodíku významně degradovány jinými mechanismy. Jemně rozptýlená jehlicová α -fáze je často používaná jako zpevňovací mechanismus slitin. Vzhledem k tomu, že vodík působí jako silný stabilizátor β -fáze, dochází k degradaci slitin zpevněných titanovou α -fází v důsledku změny mřížky za expozice vodíku.

Přítomnost vodíku v pevném roztoku má za následek rozšíření mřížky. Transformací tuhého roztoku na hydridovou fázi narůstá objem až o 17 %. Je-li objem striktně omezen, vyvolává tato změna vnitřní pnutí. Mimo to, hydridy na povrchu ovlivňují celkový proces transportu vodíku. Absorpce vodíku do materiálu je zprostředkována výměnnou reakcí. Aby mohl atom vodíku, který je vázaný v hydridu, difundovat do vrstev vzdálenějších povrchu, musí být nahrazen adsorbovaným vodíkem z povrchu. Tento způsob transportu je rychlejší než přímá absorpce do tuhého roztoku. [33]

7.2.1 Pozitivní účinky ve slitinách titanu

Vodík je pro titanové slitiny velmi specifickým legujícím prvkem. Obsah vodíku se ve slitinách titanu dá regulovat, respektive zvyšovat a snižovat bez tavení materiálu. Používaným druhem zpracování slitin titanu je termovodíkové zpracování. Jedná se o procesy spojené s expozicí vodíku při specifickém tepelném zpracování. Tím je dosaženo zlepšení zpracovatelnosti slitin nebo jejich struktury a tím konečných vlastnosti slitin. Významným prvkem je vodík při nekonvenčních metodách výroby titanových slitin. Jde o spojování tenkých folií s matricí, která obsahuje zpevňující vlákna. Prospěšnost vodíku při tomto procesu dokazuje porovnání na obr. 11. Vodík značně urychluje konsolidaci částic, což je při tomto způsobu výroby titanových materiálů vítaným efektem, protože nahrazuje výdrž na vysoké teplotě, při které je vysoké riziko nechtěných reakcí. Přítomnost vodíku umožňuje snížení této teploty až o 100°C.



Obr 12: Změna kvality struktury kompozitu vlivem teploty a přítomností vodíku

a,b: Slitinový kompozit Ti-64 vyrobený slinováním při teplotě 820°C c,d: Slitinový kompozit Ti-1100 vyrobený slinováním při teplotě 920°C a,c: Nehydrogenované folie nebyly dostatečně slinuty b,d: Dokonale slinuté hydrogenované folie [34]

[33] [34]

7.3 Slitiny na bázi hliníku

Čistý hliník a jeho slitiny jsou široce používány pro jejich skvělou měrnou pevost. Jsou uplatněny v letectví, výrobě i dopravě, mohou tak být vystavovány prostředí bohatému na vodík. Absorpce vodíku do hliníku a jeho slitin do jisté míry podmíněna přítomností vody nebo vodní páry. Proces absorpce ovlivňuje kromě specifického prostředí taky vznik bariéry na povrchu. Jedná se o termodynamicky stabilní oxid hlinitý, který se vyskytuje v několika formách s rozdílnou krystalovou strukturou. Oxidace hliníku ve vlhkém prostředí se řídí následující rovnicí: [35]

$$2Al + 3H_2O \to Al_2O_3 + 6H^+ + 6e^-$$
(6)

Agresivita vodní páry pro vysokopevnostní slitiny hliníku spočívá v produkci chemisorbovaného vodíku. Umožněné chemické reakce se liší v závislosti na kyselosti prostředí. Aby byl v prostředí kyselé vody oxidován jeden atom hliníku na Al^{III}, musí šestkrát proběhnout následující reakce,

$$H^+ + e^- \to H(c) \tag{7}$$

kde H(c) představuje zmíněný chemisorbovaný vodík.

V prostředí neutrální vody probíhá chemisorpce podle rovnice uvedené níže:

$$H_2O + e^- \rightarrow H(c) + OH^-$$

V prostředí čistého plynného vodíku k absorpci dochází jen velmi obtížně. Tento efekt je zřejmý z obrázku 12, který demonstruje výsledky testu vlivu vody a plynného H₂ na rychlosti růstu trhlin vybraných slitin řady 7xxx. Test byl prováděn za konstantní teploty 23°C.



Obr 13: Test vlivu vody a plynného H2 na rychlosti růstu trhlin vybraných slitin řady 7xxx [36]

Alloys – slitiny Dry – suché prostředí wet – vlhké prostředí RH – relativní vlhkost Crack length (cm) – délka trhliny v centimetrech Exposure time (days) – doba vystavování příslušnému prostředí ve dnech

Popsaný trend je dán skutečností, že na povrchu hliníkových slitin nedochází téměř k žádné disociaci molekulárního vodíku na atomy, zatímco přítomná voda funguje jako zdroj atomárního vodíku důsledkem elektrochemické reakce hliníku s vlhkým vzduchem. Z redukce vody na rozhraní hlinitého oxidu vystupuje chemisorbovaný atomární vodík, který může být následně absorbován. [36]

Čistý vodík ve formě H_2 ale přesto prostup do slitin ovlivňuje. Ionizující molekulární vodík podporuje příjem vodíku tím, že přímo poskytuje atomární vodík a tím obchází energeticky náročný krok disociace molekuly. [36]

Voda ve stavu vodní páry je pro hliníkové slitiny natolik agresivní, že vzduch při testech nemůže být považován za inertní prostředí. Výsledky zkoušky při pomalé rychlosti deformace² v různém prostředí dokazují, že obyčejný vzduch s běžným podílem vlhkosti může být pro fungování slitin hliníku kritickým z hlediska předčasného praskání. Snímky na obr. 13 porovnávají lomové plochy (vpravo) a vzhled povrchu (vlevo) vzorku slitiny 7010 testované na vzduchu s relativní vlhkostí 50% (a) oproti vzorku testovaném v glycerinu (b). [37]



Obr. 13 a) – slitina 7010 po zkoušce při pomalé rychlosti deformace na vzduchu s relativní vlhkostí 50 % [37]



Obr. 13 b) – slitina 7010 po zkoušce při pomalé rychlosti deformace v glycerinu jako ve vodném inerntním prostředí. [37]

Vzorek po zkoušce na vzduchu vykazuje štěpný lom jen s několika málo důlky charakteristickými pro plastickou deformaci, zatímco podíl těchto důlků na lomové ploše vzorku po zkoušce v glycerinu je téměř stoprocentní. Zkouška v tomto prostředí navíc nezpůsobila žádné trhliny na povrchu vzorku, jako tomu bylo u vzorku po testu na vzduchu.

² Zkouška při pomalé rychlosti deformace (SSRT – z angl. *slow strain rate test*) je modifikací standartní tahové zkoušky, přičemž je statické zatížení nahrazeno zatížením, které má za následek pomalé prodlužování zkušebního vzorku. [37]

Jedná se o interkrystalické porušení, které může být důsledkem dekoheze hranic zrn indukované vodíkem. [37]

Přestože je rozpustnost vodíku v hliníku v pevném skupenství poměrně nízká, materiál ho může pojmout velké množství. Vodík je zachycován v častých krystalových defektech jako jsou póry, které vznikají vlivem rozdílné rozpustnosti vodíku v pevném a kapalném hliníku. Podle Edwardse a Eichenauera [38] se až přes 40 % celkového rozpuštěného vodíku může zachycovat na hranicích zrn. Právě hranice zrn jsou spolu s precipitáty energeticky nejvýhodnějšími místy pro iniciaci a růst trhlin i při působení podkritického mechanického zatížení. Příklad takové trhliny spolu s přítomnými fázemi je demonstrován na obr. xx. Jedná se o výstup z tahové zkoušky slitiny vystavené vodíkovému prostředí. [35]



Obr 15: Mezikrystalická trhlina hliníkové slitiny [35]

Crack initiation – inicicace trhliny Intermetallics – intermetalické fáze Dispersoids – disperoidy (pro zjemnění zrna) GBs – hranice zrna (z angl. grain boundary) $\begin{array}{ll} GBPs-precipitáty na hranicích zrn (z angl. grain boundary precipitates)\\ PFZs-oblasti bez precipitátů (z angl. precipitate-free zones)\\ S phase-S fáze (intermetalická fáze Al_2CuMg)\\ Přidané prvky hliníkové slitiny v hmotnostních procentech:\\ Zn-6,22 \% \qquad Mg-2,46 \% \qquad Cu-2,13 \% \qquad Zr-0,155 \% \ [35]\end{array}$

7.4 Slitiny s vysokou entropií

Velmi atraktivními slitinami z hlediska odolnosti vůči vodíkové křehkosti jsou slitiny s vysokou entropií a to zejména slitiny kobaltu, chromu, železa, manganu, niklu a vanadu. Slitiny s vysokou entropií jsou slitiny několika prvků s obsahem každého z nich mezi 5 a 30 %. Mezi unikátní vlastnosti těchto slitin patří vysoká lomová houževnatost i při kryogenních teplotách, vysoká pevnost i při zvýšených teplotách a nadprůměrná odolnost proti negativním vlivům včetně vodíkové koroze a vodíkové křehkosti. Jsou to slitiny se strukturou tuhého roztoku s vysokou konfigurační entropií. Krystalizují se strukturou kubickou – prostorově i plošně centrovanou nebo s mřížkou hexagonální těsně uspořádanou. Pozornosti se dostává také eutektickým HEA, které umožňují využívat pevnosti i tažnosti vlivem existence tvrdých i houževnatých fází. [39]

Z hlediska chování ve vodíku vykazují HEA paradoxní chování: přestože často za stejných pracovních podmínek absorbují větší množství vodíku než materiály s podobným složením, daleko lépe odolávají jeho negativním vlivům. Toto chování je zřetelné i při porovnání typických křivek napětí-deformace. Obr. 15 a) představuje srovnání zmíněné křivky hliníkové slitiny před a po vystavení vodíku. Na obr. 15 b) je pozorovatelný menší rozdíl křivky napětí-deformace pro HEA v inertním prostředí a v prostředí vodíku. [39]





a) křivka napětí-deformace před a po navodíkování hliníkové slitiny [35]

b) křivka napětí-deformace před a po navodíkování slitiny s vysokou entropií [39]

Engineering stress (MPa) – napětí na vzorku v MPa

Engineering strain (%) – deformace vzorku, prodloužení

Hydrogen uncharged – nevystavováno vodíku

H/Hydrogen charged - vystaveno vodíku

Byly navrženy slitiny s vysokou entropií se stabilním austenitem, které nejenže vykazují vysokou odolnost vůči vodíkové křehkosti, ale dokonce po absorpci vodíku mohou zlepšovat své mechanické vlastnosti v oblasti pevnosti. Vzorky stabilní a metastabilní slitiny, jejichž podrobné složení je uvedeno v tabulce 3, byly podrobeny navodíkování a následné tahové zkoušce.

Prvek	С	Mn	Р	S	Ν	0	Al	Cr	Со	Ni	Fe
Stabilní	0,002	19,77	0,002	0,006	0,0065	0,007	0,018	18,23	20,85	20,21	20,90
HEA											
Metastabilní	0,009	29,80	0,004	0,007	0,0087	0,015	0,028	9,29	10,46	0,01	50,37
HEA											

Tab. 3: Chemické složení HEA slitin v hmotnostních procentech [40]

U obou materiálů došlo vlivem přítomnosti vodíku ke zvýšení meze kluzu a meze průtažnosti. Míra tohoto pozitivního efektu závisí na rychlosti deformace, jak je vidět na křivkách napětí-deformace obou vzorků, které jsou výstupem z tahové zkoušky. [40]



Obr 17: napěťové křivky stabilní a metastabilní HEA před a po expozici vodíku [40]

Stable HEA – stabilní HEA Metastable HEA – metastabilné HEA Nominal stress (MPa) – napětí na vzorku v MPa Nominal strain (-) – deformace vzorku, prodloužení Uncharged – nevystavováno vodíku H-charged – vystaveno vodíku

Stabilní slitinou s vysokou entropií rozumíme slitinu se strukturou stabilního austenitu. Metastabilní slitina má dvoufázovou strukturu obsahující metastabilní austenit a hexagonální ε -martenzit. Ten je ve srovnání s kubickým prostorově centrovaným α' -martenzitem odolnější vůči vodíkové křehkosti, což je důsledkem nižší difuzivity v HCP mřížce než v FCC i BCC mřížce. [40]

7.5 Austenitické oceli

Austenitcké oceli nachází své uplatnění v mnoha odlišných odvětvích. Různé jakosti mají různá použití v průmyslu chemickém, farmaceutickém pro výrobu chirurgických nástrojů nebo hutním pro komponenty spalovacích pecí. Vodíkovému prostředí jsou vystaveny například při aplikacích v leteckém průmyslu jako jsou přídavné spalovače u letadel nebo přehřívače páry. Využívá se zejména odolnosti ocelí proti korozi a jejich výborná zpracovatelnost. Obvykle obsahují alespoň 18 % chromu, minimum uhlíku a nikl, který je hlavním stabilizačním prvkem austenitu za pokojových teplot. Austenitické oceli jsou legovány mnoha dalšími prvky jako je například mangan, dusík, křemík, molybden, hliník nebo titan. [41] [42]

Pevnost austenitických ocelí je ovlivněna precipitáty legujících prvků, nebo přítomností martenzitu v austenitu. Obsah těchto fází je dán tepelným zpracováním, složením a v některých případech i mechanickým zatížením – v takových případech jde o metodu využívanou při výrobě součástí, a to transformačně indukovanou plasticitu (z angl. transformation induced plasticity – TRIP), jejíž mechanismem je transformace austenitu na hexagonální ε -martenzit při deformaci. V důsledku deformace vzniká také kubický prostorově centrovaný α '-martenzit, ten má ale za následek horší mechanické vlastnosti materiálu. [43]

Zajímavým účinkem vodíku v austenitických ocelích je produkce stejných martenzitických fází, které vznikají při plastické deformaci. Tyto tvrdé fáze bývají často zaměňovány za hydridy, které mají být důvodem vodíkové křehkosti. Martenzitické fáze ale neplní stejnou úlohu jako hydridy, přestože se některé jejich vlastnosti podobají. Tento předpoklad je postaven na datech vybraných legujících prvků, jejich vlivu na fázovou transformaci a odezvu materiálu z hlediska vodíkové křehkosti. [43]

Legující prvky, které snižují energii vrstevné chyby (dále SFE – stacking fault energy) v austenitu (nejčastěji používanými jsou Cr, Mn, Si a dokonce samotný H) podporují transformaci. Prvky jako jsou například Ni, Cu, a Al zvyšují SFE a snižují pravděpodobnost výskytu transformace. Existuje přímá korelace mezi plasticitou materiálu a energií vrstevné chyby. Prvky, které zvyšují SFE, zlepšují plasticitu. U ocelí nasycených vodíkem je to ale naopak: čím vyšší je podíl vodíkem indukovaného martenzitu, na který mají vliv legující prvky, tím je ocel odolnější vůči vodíkové křehkosti. Vliv chromu jako legury snižující SFE na přítomnost ε-martenzitu, a tedy na odolnost materiálu předčasně selhat křehkým lomem je viditelná na porovnání napěťových křivek na obr. 17.



Obr. 17: Srovnání napěťových křivek sady různých austenitických ocelí bez a) obsahu vodíku proti křivkám stejných ocelí b) po intenzivním vystavení vodíku po dobu 72 hodin [43]

Skutečně nejčastější příčinou vodíkové křehkosti austenitických ocelí je transport vodíku ve směru napěťového gradientu. Vysoké lokální koncentrace vodíku lze tedy dosáhnout i při nízkém celkovém obsahu. Lokálně nahromaděný vodík přispívá do okolní matrice vodivostními elektrony a snižuje tak v daném okolí smykový modul. Austenitické oceli v prostředí vodíku tedy primárně křehnou mechanismem HELP. [43] [44]

8 Důležité faktory

Pro popis zkřehnutí materiálu za určitých konkrétních podmínek se používají tzv. indexy vodíkové křehkosti. Často se jedná o porovnání sledovaného parametru ve vodíkovém prostředí se stejným parametrem v prostředí inertním nebo ve vzduchu. Všechny indexy nabývají 0–100 %. V odborné literatuře se lze najít rozdíly v definici: vědecký článek [45] z roku 2012 uvádí, že při maximální hodnotě indexu je materiál maximálně citlivý na vlivy vodíku, zatímco kniha [25] z téhož roku, věnující se vlivům plynného vodíku, uvádí opačný výklad. Rozdíl bude vysvětlen v podkapitole *8.1* s využitím konkrétního příkladu.

Zmíněné indexy vodíkové křehkosti není možné kvantitativně porovnávat, protože způsoby jejich určování jsou zcela odlišné. Jejich definice se odvíjí od sledovaných podmínek zatížení nebo sledovaných reakcí materiálu na zatížení. Existuje tak například index vodíkové křehkosti pro tlak, teplotu, plastickou deformaci nebo lomovou houževnatost. Nejdůležitější faktory na vodíkovou křehkost (zejména superslitin) budou konkrétně rozebrány v následujících podkapitolách. [45]

8.1 Tlak

S rostoucím tlakem vodíku se zvyšuje riziko vodíkové křehkosti. Je to dáno vyšší dostupností vodíku na povrchu materiálu, která vede k vyšší pravděpodobnosti, že pro molekulu budou vhodné podmínky pro disociaci a následný prostup a tím bude zvýšena koncentrace vodíku rozpuštěného v matrici. Obr. 18 ukazuje závislost HE indexu na tlaku plynného vodíku pro několik systému superslitin při teplotě 22 °C.



Obr 19: Závislost HE indexu na tlaku plynného vodíku při konstatní teplotě 22 °C [25]

HE index – index vodíkové křehkosti Hydrogen pressure (MPa) – tlak plynného vodíku v MPa

Graf ukazuje zřetelnou mocninnou závislost, která je daná vztahem

$$HE \ index = \alpha(P)^{-n}$$
⁽⁸⁾

Kde α je proporcionální konstanta, P je tlak okolního vodíku za konstantní teploty a n je hodnota udávající závažnost vodíkového křehnutí pro daný materiál. Index vodíkové křehkosti určený tímto způsobem tedy udává schopnost materiálu odolávat vodíkové křehkosti. Čím vyšší je tento index, tím lépe materiál funguje v prostředí plynného vodíku. [25]

Dalším způsobem, jak určit index vodíkové křehkosti pro tlak je porovnání tlaků, při kterých došlo k porušení, při zatěžování v inertním (heliovém) a vodíkovém prostředí. Existují výzkumy, které takto porovnávají rozdíl, podle následující rovnice:

$$HE \ index = \frac{p_{He} - p_{H_2}}{p_{He}} \cdot 100 \ [\%]$$
(9)

Kde p_{He} je tlak, při kterém došlo k poškození v prostředí helia; p_{H_2} je tlak, při kterém došlo k poškození v prostředí vodíku. Je zřejmé, že tento index udává opačnou hodnotu: rostoucí index udává zhoršující se schopnost odolávat vodíkové křehkosti, a tedy vyšší citlivost materiálu na vodík. U obou zmíněných způsobů určení HE indexu musí být splněny předpoklady o konstantních a stejných teplotách a rychlostí růstu tlaku pro obě prostředí. [45]

Část 4 normy ISO 11114-4, která se věnuje zkušebním metodám pro výběr ocelí odolných vůči vodíkové křehkosti, definuje HE index jednoduchým poměrem výše zmíněných tlaků (p_{He} ku p_{H_2}) jako funkcí rychlosti růstu tlaku.

"Upevněný zkušební kus ve tvaru kotouče je vystaven vzrůstajícímu tlaku plynu při konstantní rychlosti do roztržení nebo prasknutí. Následek křehnutí vlivem vodíku je dokazován porovnáním tlaků při porušení vodíkem p_{H_2} s tlaky při porušení heliem p_{He} . Helium je bráno jako referenční plyn." [46]

Při posuzování závažnosti vodíkové křehkosti v závislosti na tlaku plynného vodíku je tedy důležité věnovat pozornost definici indexu. Je nutné rozlišovat, zda při je při maximálním indexu materiál maximálně odolný nebo maximálně citlivý.

8.2 Teplota

Celá řada vysokopevnostních materiálů je často aplikována při vysokoteplotních procesech. Mezi tyto materiály se řadí superslitiny na bázi niklu, železa i kobaltu. Pro různé superslitiny je riziko HE, z pohledu teploty, odlišné, přestože mají podobný nemonotónní trend. Obr. 19 představuje závislost HE indexu na teplotě vybraných superslitin na bázi niklu, obr. 20 prezentuje stejnou závislost pro vybrané superslitiny připravené práškovou metalurgií. Na první pohled je zřejmé, že superslitiny nelze pro vysokoteplotní aplikace používat univerzálně.



Obr 20: HE index niklových superslitin v závisloti na teplotě [25]



Obr 21: HE index v závislosti na teplotě slitin připravených práškovou metalurgií [25]

Jak je vidět a obou grafech, při zvýšených teplotách pracovního prostředí superslitin lze očekávat zhoršení efektu vodíkové křehkosti. Opačný trend vykazují slitiny titanu, ve kterých se trhliny za zvýšených teplot šíří pomaleji. Hydridy, které jsou hlavním degradačním účinkem vodíku v titanových slitinách, za zvýšených teplot v roztoku nemohou nukleovat ani růst a tím je jejich účinek potlačen. [33]

8.3 Tepelné zpracování

Tepelné zpracování má zásadní vliv na odolnost materiálu proti vodíkové křehkosti. Tepelným zpracováním je regulováno zrno z hlediska velikosti, tvaru i orientace, je kontrolován způsob precipitace některých fází nebo průběh některých transformací. Obecně se dá říct, že tvářené materiály jsou odolnější z hlediska negativního vlivu vodíku než lité materiály podobného složení, protože je u nich nižší pravděpodobnost výskytu povrchových vad a pórů. [25]

Z hlediska citlivosti na vodíkovou křehkost je jednou z nejnebezpečnějších struktur nepopuštěná martenzitická fáze a defekty, které martenzitická fáze přináší. Těmi mohou být vakance a mikrodutiny, dislokace, výrazné rozhraní fází a hranice zrn. Právě těmto nedokonalostem je přisuzována nízká difuzivita a vysoká rozpustnost vodíku v materiálu. [47]

Důležitou roli mají při lomech indukovaných vodíkem v kalených a temperovaných feritických ocelích výše zmíněné hranice zrn. Růst trhliny je většinou realizován na hranicích původních austenitických zrn, přičemž s rostoucí popouštěcí teplotou se zhoršuje schopnost oceli absorbovat vodík a tím je se snižuje obsah vodíku v materiálu, jak je vidět na obr. 21. Mírný nárůst obsahu vodíku okolo popouštěcí teploty 650 °C souvisí s tvorbou nových hranic zrn vlivem rekrystalizace.



Obr. 22: Obsah vodíku v materiálu v závislosti na popouštěcí teplotě [47]

Hydrogen content (ppm) – obsah vodíku v ppm Tempering temerature – popouštěcí teplota Total H content; direct TDS analysis after charging – celkový obsah vodíku, analýza bezprostředně po navodíkování Total H content; analysis after charging and release at RT – celkový obsah vodíku, analýza po navodíkování a krátkém ustálení na pokojové teplotě Average H content remaining after release at RT – průměrný obsah vodíku po ustálení na pokojové teplotě

Tyto hranice zrn jsou častými místy segregace nejen vodíku, ale také sekundárních fází či nekovových vměstků, které intenzivně zachycují vodík a fungují tak jako pasti s velkou kapacitou. Zmíněné heterogenity s vodíkem interagují jinak než samotné hranice zrn. Důležitým faktorem rozhodujícím o nebezpečnosti heterogenit je jejich velikost a tvar. Umožní-li tepelné zpracování segregaci, a hlavně růst sekundárních fází (například karbidů) a nekovových fází (například sulfidů nebo oxidů), materiál se stává citlivějším na vodíkovou křehkost. Při působení mechanického napětí může dojít k reorganizaci vodíku zachyceného na částici vlivem navýšení gradientu napětí, což je příčinou navýšení lokální koncentrace vodíku, často až na kritické koncentrace pro spuštění některého z mechanismů vodíkové křehkosti. Snížením teploty nebo kratší výdrži na teplotě, která má za následek růst vměstků a sekundárních fází, je možné docílit menších rozměrů, přívětivějších tvarů a rovnoměrnějšího rozložení těchto fází ve struktuře. Taková struktura působí z hlediska citlivosti na vodík kladně – vodík je v materiálu rozptýlen, neshlukuje se, nejsou podmínky pro jeho rekombinaci ani pro lokální navýšení koncentrace. [48]

8.4 Povrchové úpravy

Povrchové vady materiálu jsou často příčinou iniciace trhliny při namáhání i v inertním prostředí. V prostředí plynného vodíku je tento efekt kritický, protože na iniciaci a růst mikrotrhlin na povrchu materiálu má vodík nezanedbatelný vliv. Povrch může být studován z hlediska úpravy mechanické nebo chemické. Chemické povrchové úpravy budou

v souvislosti s odolností proti vodíkové křehkosti rozebrány v kapitole 9., jejich vliv je studován primárně z hlediska prevence. [25]

Mechanickými úpravami povrchu jsou rozuměny konečné metody obrábění jako je soustružení, broušení, elektroerozivní obrábění, leštění nebo kuličkování. Vliv prvních tří zmíněných metod pro často používanou superslitinu Inconel 718 je porovnán v tab. 4, přičemž soustružení bylo rozděleno do dalších kategorií podle materiálu nástroje a to soustružení s nástrojem ocelovým, karbidovým a keramickým. Bylo prokázáno, že rychlost úběru při soustružení je také významným faktorem z hlediska odolnosti vůči vodíkové křehkosti.

	Rychlost úběru	Vrubová pevno			
Metoda obrábění	materiálu [mm ³ /min]	Helium	Vodík	Index HE	
Soustružení	17,4	2033	1541	0,76	
(ocel)	1,1	2005	1764	0,88	
Soustružení	16,3	2099	1687	0,80	
(karbid)	17,4	2084	1627	0,78	
Broušení	8,3	2126	1753	0,82	
EDM ³	0,57	2037	1853	0,91	

Tab. 4: HE index v závislosti na podmínkách obrábění [25]

Metody, jejichž výstupem je přirozeně drsnější textura povrchu mají za následek větší náchylnost k vodíkové křehkosti než metody, které dokáží docílit jemnějších povrchů. Tento trend ale není obecně stejný pro všechny materiály. Povrchová úprava titanových slitin má opačný efekt – zdrsnění povrchu zlepšuje odolnost proti vodíkové křehkosti. Experimentální výsledky z testu slitiny Ti-6A1-4V jasně dokazují, že drsnější povrchy tohoto materiálu brání absorpci vodíku a pomáhají tak materiálu odolávat jeho negativním vlivům ve formě snížení tažnosti. Leštěné povrchy oproti tomu umožňují tvorbu hydridů a následnou křehkost. Příčiny tohoto chování jsou schematicky zobrazeny na obr.22. [49]



Obr. 23 - Drsnost povrchu a absorpce vodíku [49]

Flat Surface – leštěný povrch Rough sufrace – drsný povrch Electrolyte – elektrolyt

³ Elektrojiskrové obrábění (z angl. Electric Discharge Machinig)

Neleštěné povrchy mají vyšší elektronegativitu, což má za následek rekombinaci adsorbovaného atomárního vodíku na molekulární vodík, který nemůže být tak snadno absorbován do materiálu. V podpovrchových vrstvách neleštěného vzorku je taky vyšší koncentrace dislokací, které fungují jako trvalé vodíkové pasti. Vysoké množství vodíku zachyceného v těchto pastech brání efektivní difuzi adsorbovaného vodíku dále do materiálu. Tento efekt funguje za předpokladu, že materiál nepracuje v teplotách vyšších, než je teplota, při které zachycené atomy nabývají energie zachycení v defektech. [49]

Volba metody opracování povrchu je z hlediska vodíkové křehkosti komplexní problém. Je potřeba znát odezvu povrchu při působení vodíku ať už v plynném stavu nebo ve sloučeninách. Aby materiál splňoval funkci, ke které byl navržen, musí korespondovat konečná struktura prchu s převládajícím efektem z hlediska absorpce vodíku.

9 Prevence

Zdroj vodíku zodpovědného za degradaci vlastností materiálu může být dvojí: prvním je vnitřní vodík, který prostupuje do materiálu už při procesech přípravy jako je například tavení, odlévání, svařování, moření nebo pokovování. Oproti tomu stojí vodík externí, který se do materiálu dostává až během provozu vlivem vysokého tlaku a koncentrace vodíku, koroze nebo kyselého prostředí. [11]

9.1 Ošetření povrchu

Prostup vodíku do slitiny může být potlačen potažením povrchu vhodným filmem. Často používané je tzv. černění. Jedná se o vytvoření tmavého povlaku ze směsi oxidů na povrchu kovu namáčením materiálu do alkalického roztoku při vysokých teplotách. Černění je využíváno zejména pro ochranu ocelí před atmosférickou korozí, ale bylo prokázáno, že tato metoda ošetření povrchu snižuje účinnost toku a difuzi vodíku. [11] [50]

Existuje řada prvků, které se osvědčily jako prvky používané pro povlakování strojních součástí pro zvýšení odolnosti proti vodíkové křehkosti. Používají se většinou ve slitinách s nízkou pevností. Povrchová vrstva snižuje difuzi vodíku do materiálu a působí tak jako ochranná bariera. Pro správné plnění funkce jsou nepřijatelná jakákoliv pnutí, vruby nebo póry. O použitelnosti prvků rozhoduje také metoda jejich nanášení. Některé metody jsou totiž zodpovědné za zavedení malého množství vodíku do materiálu. Ten se dá odstranit příslušným tepelným zpracováním ale jen za předpokladu, že podmínky tohoto procesu zachovají původní mechanické vlastnosti základního materiálu.

9.1.1 Kadmium a nikl

Kombinace kadmia a niklu se osvědčila jako kombinace prvků pro prevenci HE. Ve styku s vodíkem se oba prvky chovají odlišně a tím je použita "dvojí ochrana" proti vnikání vodíku do materiálu. Je-li nikl nanesen bezprostředně na základní materiál, může působit jako mechanická bariéra. Difuzní koeficient vodíku v niklu je 5·10⁻¹¹ m²/s, proto tak dobře působí jako překážka při difuzi do chráněného materiálu. Je důležité dbát spojitost povlaku a podmínky, které zaručují jeho funkci. Při porušení povlaku dochází k lokálnímu odhalení základního materiálu, které umožňuje přímý styk s vodíkovým prostředí jen na úzce definovaném prostoru. V těchto místech zpravidla dochází k iniciaci trhlin, jak je vidět na obr.23.



Obr 24: Praskání niklového filmu [11]

Pro snížení pravděpodobnosti prostupu vodíku přes barieru se na nikl nanáší kadmium. Adsorbovaný vodík se při styku s kadmiem aktivně rekombinuje za vzniku molekulárního vodíku a tím je sníženo množství vodíku, které by mohlo i přes pasivační vlastnosti niklu difundovat do chráněného základního materiálu. V současnosti ale převládá snaha nahradit kadmium jinými prvky, a to hlavně kvůli jeho toxicitě. [19]

9.1.2 Zinek a nikl

Ošetření povrchu kombinací zinku a niklu nebývá realizována v podobě dvou heterogenních vrstev, ale nanášení probíhá pomocí alkalického roztoku s různým poměrem prvků a následným nanášením primárních prášků. Efekt bariéry tohoto povlaku funguje na obdobném principu jako při čistém niklu – je využíváno velmi nízké propustnosti vodíku. Největším problémem zinkovo-niklových povlaků je častý výskyt defektů, nejčastěji pórů a hranic zrn. Póry narušují sjednocenost vrstvy a ochrana před vodíkem z okolního prostředí ztrácí na efektivitě. Tento problém je řešen tzv. nanostrukturizací povlaku, snahou dosáhnout co nejmenších rozměrů zrn nanášených prášků. Srovnání kvality povlaků s různými velikostmi zrna je vidět na obr 24. [51]



Obr 25: Kvality povlaků s různými velikostmi zrna [51]

První sloupec – příčný řez povlakem a základním materiálem Druhý sloupec – struktura povrchu a) mikrostrukturální povlak b) nanostrukturální povlak

Substrate – základní materiál

9.1.3 Grafen

Grafen je dvojdimenzionální hexagonální síť atomů uhlíku, jak schematicky ukazuje obr. 25. Nejedná se o příliš stabilní sloučeninu, ale právě díky jeho reaktivitě se osvědčil jako ochrana materiálu před permeací vodíku. Původně byl grafen v souvislosti s vodíkem studován jako materiál pro skladování vodíku, protože ho dokáže absorbovat velké množství. [52] [53]



Obr. 26: Struktura grafenu [53]

Atomy uhlíku v grafenu podléhají tzv. hybridizaci, takže mají nestandartní elektronovou konfiguraci sp². Díky tomu je každý atom propojen s třemi dalšími pomocí třech silných σ -vazeb a má k dispozici jeden valenční elektron pro jednu slabou π -vazbu. Vodík dokáže tuto slabou π -vazbu přerušit a navázat se na uhlíkový atom pomocí σ -vazby. Tento proces se výrazně energeticky výhodnější než prostup vodíku skrz grafen, to vytváří energetickou bariéru, která brání prostupu vodíku skrz grafen do základního chráněného materiálu. Energetická bilance obou procesů je zpracována na obr. 26:



Obr 27: Energetická náročnost prostupu vodíku grafenem, tvorby σ-vazby C-H [52]

Takto vázaný vodík na grafenu tvoří shluky, které pokrývají až 75 % povrchu. Změnou vazeb a konfigurací elektronů dochází k deformaci hexagonální struktury, což má za následek vznik poruch a defektů grafenu. Tato metoda tedy nabízí bariérovou ochranu před prostupem vodíku, nicméně z principu ochrany nemůže fungovat se 100% účinností. [52]

Se zvyšujícími se nároky na mechanické vlastnosti součásti klesá účinnost povlaků z hlediska zabraňování vstupu vodíku do materiálu. Může docházet k odlupování, praskání změně vlastností povlaku, čímž ztrácí jeho použití z hlediska prevence vodíkové křehkosti smysl.

9.2 Inhibitory

Použití inhibitorů spočívá v přidání přísad do vodíkového prostředí. Tyto přídavné látky mohou zmírnit dopady jinak agresivního vodíkového prostředí, kterým mohou být kyseliny, uhlovodíky (zejména zemní plyn) a samozřejmě prostředí plynného vodíku – to je z hlediska účinků vodíku jedním z nejaktivnějších, proto má smysl jej modifikovat a tím kontrolovat jeho negativní vlivy na materiál.

Aby mohl být plyn účinně použit jako inhibitor ve vodíkovém prostředí, musí splňovat některé předpoklady. Ideální přídavný plyn musí být snadno mísitelný s vodíkem bez

rizika exploze, produktem hoření nesmí být toxická sloučenina, nesmí ovlivňovat funkci a výstupy procesu pracovního plynu – toto je důležité zejména při uvažování palivových článků, na které jsou kladeny vysoké nároky z hlediska emisí a účinnosti. Nežádoucí je také vznik kyseliny při kontaktu inhibitoru s vodou, zde se opět naráží na problém palivových článků, kde při spalování vodíku vzniká voda. [54]

Přestože existují data, která jasně poukazují na pozitivní vlastnosti některých inhibičních plynů, ideální přídavný plyn pro tyto účely zatím není Obr. 27 představuje podíl rychlosti šíření trhliny v prostředí vodíku s inhibitorem ku rychlosti šíření trhliny v prostředí čistého vodíku v závislosti na přídavném plynu. V tomto případě se jedná o šíření trhliny v nízkolegované oceli 2,25Cr-1Mo. [55]



Obr. 28: Vliv inhibičních plynů na rychlost šíření trhliny [55]

Nadějným kandidátním plynem z výše vybraných plynů je kyslík. Je prokázáno, že s rostoucím parciálním tlakem kyslíku ve směsi se její vlastnosti (z hlediska HE) systematicky blíží k vlastnostem vzduchu nebo inertního plynu. Jeho použití je ale problematické, protože v kombinaci s vodíkem vytváří výbušnou směs, která dokáže explodovat i bez vnějšího zásahu v podobě zážehu nebo zvýšené teploty. Validace kyslíku jako použitelného inhibitoru plynného vodíku je závislá na budoucích výzkumech. [55]

10 Spalování vodíku

Snaha omezit fosilní paliva zdaleka není jen problémem dopravy. Fosilní paliva jsou ještě stále hojně využívána pro výrobu elektrické energie. Vzhledem k množství znečišťujících látek, které se uvolňují při procesu spalování těchto zdrojů, je vývoj směřován k alternativním způsobům výroby energie, nebo spalování "čistých zdrojů". Mezi takové může patřit vodík. Při spalování vodíku dochází k reakci s kyslíkem, přičemž jediným produktem této reakce je voda ve formě vodní páry. Tato technologie už se využívá pro pohon raket, nicméně proces spalování vodíku má určité vlastnosti, které značně komplikují jeho

použití ve spalovacích motorech. Vodík je však v už v současné době využíván pro spalování v turbínách. Existují případy, kdy došlo k poškození turbínových lopatek vlivem vodíku, zde se jedná o projevy vodíkové křehkosti. V případě rozšíření využití vodíku jako paliva bude v budoucnu nutné mít tento problém kvalitně analyzovaný.

Na povrchu lopatky v průběhu procesu probíhají korozní reakce. Částečnou katodickou reakcí dochází ke vzniku vodíkových atomů. Pracovní prostředí lopatky znamená vysokou teplotu, což obecně podporuje difuzi a atomy vodíku tak difundují do materiálu. Mimo to, jak již bylo v této práci zmiňováno, oceli s vysokou pevností jsou náchylné na vodíkovou křehkost, a materiály používané pro výrobu turbínových lopatek se mezi takové oceli určitě řadí. Pro rozvoj technologie používání vodíku v energetice je proto důležité věnovat se vlivům vodíku na materiály používané v těchto i podobných aplikacích – například parní turbíny.

Často používané materiály pro výrobu turbínových lopatek, pro které se předpokládá pracovní prostředí bohaté na vodík, jsou například oceli PH17-4 a PH13-8Mo. Jejich chemické složení v hmotnostních procentech je uvedeno v tabulce 5. [56]

	С	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Nb	Al	N	Mo
PH17-4	0,01	0,82	0,48	16,14	4,07	3,15	0,26	-	-	-
PH13-8Mo	0,03	0,05	0,10	12,50	8,00	-	-	1,12	0,003	2,30

Tab. 5: Chemické složení v hmotnostních procentech oceli PH17-4 a PH13-8Mo [56]

Jedná se o precipitačně tvrzené (precipitation-hardening – PH) martenzitické oceli. Ze srovnání vlastností těchto ocelí po vystavení vodíku vyplývá, že přítomnost vodíku v oceli PH17-4 výrazně neovlivňuje pevnost v tahu a méně degraduje plastické chování, než u oceli PH13-Mo. Lepší odolnost proti vodíkové křehkosti oceli PH17-4 je připisována nekoherentním měděným precipitátům, které efektivně zachycují atomy vodíku a fungují tak jako bezpečné pasti. Srovnání vlastností je výstupem ze zkoušek tahem s nízkou rychlostí deformace. Tahové křivky těchto zkoušek jsou na obr. 28.



Obr 29: Tahové křivky ocelí PH17-4 a PH13-8Mo před a po vystavení vodíku [56]

Stress (MPa) – napětí v MPa Strain (%) – prodloužení v procentech HF – hydrogen free – bez vodíku HC – hydrogen charged – s absorbovaným vodíkem

Podobný mechanismus odolnosti proti negativním vlivům vodíku vykazuje i martenzitická nerezová ocel SUS 410J1 s 12 % chromu, která je rovněž používaná pro turbínové lopatky. V případě této oceli jsou to nitridy, díky kterým materiál lépe odolává vodíkové křehkosti. [57]

Komponenty spalovací komory a turbíny jsou dlouhodobě cyklicky vystavovány extrémním podmínkám. Zejména je to vysoká teplota (v některých případech až přes 1200 °C) a tlak, proto podléhají mnoha degradačním procesům jako je creep, tvorba trhlin vlivem tepelného namáhání nebo vysokoteplotní oxidace. Poruchy turbínových lopatek vedou k vibracím, zhoršené účinnosti nebo mohou zapříčinit zničení celé turbíny. Výroba lopatek je ekonomicky náročná nejen z hlediska technologického, ale i po stránce materiálů, proto je snaha poškozené lopatky raději opravovat než měnit za nové. Vzhledem k specifickému tvaru komponenty i odolnosti materiálu vůči mechanickým vlivům, nelze lopatky opravovat konvenčními způsoby. Potenciálním řešením je metoda coldspray jako nová technologie povlakování, která navíc umožňuje vytvořit silnou kvalitní vrstvu s potřebnou přilnavostí. [57]

Coldspray je metoda nanášení povlaků při použití nejen kovového prášku urychleného plynem o nadzvukové rychlosti. Prášek je nanášen při nižších teplotách, než je jeho teplota tání, nedochází tak k významné rekrystalizaci, odpařování a jsou také eliminovány zbytková pnutí vlivem smršťování povlaku Částice o rozměrech 1 až 50 mikrometrů dopadají na substrát rychlostí 300 až 1200 m/s. Vhodná kombinace teploty, rychlosti a velikosti částic umožňuje postřik při poměrně nízkých teplotách, což minimalizuje

časté problémy povlakování klasickými metodami. Adheze i soudružnosti je dosaženo v pevném stavu a je zamezeno vysokoteplotní oxidaci, coldspray proto vytváří odolnější povlaky s vysokou přilnavostí a minimální pórovitostí. [57]

Jedním z nejdůležitějších parametrů, který rozhoduje o účinnost této metody je rychlost nanášeného prášku. Aby částice na základní materiál přilnula, musí dosáhnout minimálně kritické rychlosti, která se liší v závislosti na používaném materiálu. Vyšší tlak a teplota mají obvykle za následek vyšší rychlost částic, to ale neznamená, že s rostoucí teplotou se zvyšuje účinnost. Z obr. 29 vyplývá, že povlak vytvořený metodou coldspray při teplotě

600 °C dosahuje vyšších kvalit než povlak vytvořený při teplotě 750°C. [58]



d<25 750 °C 2.5 MPa

d<45 750 °C 2.5 MPa

Obr. 30: Srovnání kvality povrchu vytvořeného technologií cold-spray pro různé podmínky nástřiku. [58]

Základním materiálem je superslitina na bázi niklu Inconel 738LC, povlak byl vytvořen metodou coldspray při použití prášku připraveného ze stejného materiálu. Chemické složení je uvedeno v tabulce 6.

		-	-			-			
Со	Cr	Мо	W	Al	Ti	Nb	Та	С	Ni
8.25	15.95	1.7	2.6	3.43	3.42	0.95	1.74	0.11	61.85

Tab. 6: Chemické složení superslitiny Inconel 738LC v hmotnostních procentech [58]

Prášek byl vytvořen ve třech skupinách z hlediska velikosti částic a byl nanášen za různých podmínek, jak je uvedeno v tabulce 7.

Tabulka 7: Podmínky nástřiku jednotlivých skupin prášků v závislosti na velikosti částic [58]

Velikost částic [µm]	Typ ochranného plynu	Teplota [°C]	Tlak [MPa]
d < 25	Не	600/750/800	2,5/3,5
d < 45	He	600/750/800	2,5/3,5
	N_2	650	3,5
25 <d<45< td=""><td>He</td><td>600</td><td>2,5</td></d<45<>	He	600	2,5

CS povlaky vykazují horší mechanické vlastnosti než materiál pro výrobu prášku, což může taky souviset s propustností vodíku a odchylkami chování povlaku ve vodíkovém prostředí ve srovnání s původním materiálem. Tento problém může být vyřešen vhodným tepelným zpracováním, jak ukazuje obr. 30.



Obr. 31: Příčný řez povrchu s povlakem a) metodou coldspray, b) metodou coldspray se standartním tepelným zpracováním: 1121 °C / 2 h + 843 °C / 24 h [58]

Na materiálu byly po nástřiku provedeny testy, které měly simulovat pracovní podmínky lopatek turbíny. Obr. 31 ukazuje příčný řez materiálem a stav zoxidovaného povrchu. Každý vzorek byl vystaven oxidickému prostředí při teplotě 900 °C po dobu 500 hodin.



Obr 32: příčný řez po zátěžovém testu různě ošetřených povrchů:

- a) neošetřený základní materiál
- b) povlak
- c) povlak se standartním tepelným zpracováním
- d) povlak s tepelným zpracováním za zvýšené teploty [58]

Metoda coldspray by tedy mohla účinně sloužit jako technologie pro opravu turbínových lopatek, které pracují za extrémních podmínek, bude-li věnována pozornost chování těchto povlaků ve vodíkovém prostředí. Odchylky mechanických vlastností povlaku od substrátu naznačují, že nelze po opravě poškozené lopatky metodou cold-spray počítat se stejnými transportními vlastnostmi vodíku ani se stejnou odezvou na přítomnost vodíku v mřížce, ačkoliv se jedná o stejný materiál. Přestože je technologie cold-spray kandidátní metodou pro opravu komponent pracujících v extrémních podmínkách, pro použití této technologie pro součásti pracující ve vodíkovém prostředí bude potřeba značná vědecká pozornost.

11 Závěr

Tato práce podává podrobnou rešerši v oblasti vlivu vodíku na materiály používané ve vodíkovém prostředí. Pro správné fungování součástí ve vodíku je důležité sledovat tyto účinky, porozumět jejich mechanismům, umět je předpovědět a v nejlepším případě eliminovat. Vodík je často nazýván "palivem budoucnosti" nebo "nosičem čisté energie"; předpokládá se tedy, že se jeho využití bude rozšiřovat do různých odvětví. Tento vývoj však mimo jiné brzdí jeho degradační účinky. Je to prvek s vysokou difuzivitou a vzhledem ke své atomové stavbě velmi snadno tvoří chemické vazby. Vlivem jeho přítomnosti v materiálu může dojít k degradaci některých vlastností materiálu do takové míry, že se stává nepoužitelným pro aplikaci, ke které byl navržen. Přestože je tento problém známý už téměř půl druhého století, univerzální mechanismus vodíkové křehkosti zatím neexistuje, tato práce popisuje nejčastěji objevující se uznané principy.

Aktivace konkrétního mechanismu záleží na mnoha faktorech, často materiál selže vlivem synergie několika mechanismů vodíkové křehkosti. Mezi určující okolnosti patří zejména teplota, tlak, mikrostruktura a stav povrchu materiálu.

Na konkrétních vědeckých studiích byly demonstrovány odezvy různých druhů materiálu na přítomnost vodíku v jejich matrici. Z pravidla se jedná o materiály využívané pro aplikace ve vodíkovém prostředí nebo jde o materiály, u nichž byla prokázána odolnost vůči degradačním účinkům vodíku. Některé materiály sice nevykazují potřebné mechanické vlastnosti pro vybrané použití, ale excelují v schopnosti odolávat vodíkové křehkosti nebo aktivně vážou vodík. Mohou tak chránit základní materiál, který primárně zajišťuje funkci, ale za přítomnosti vodíku v matrici ztrácí své mechanické vlastnosti. Zda je možné tento rozdíl mechanických vlastností ochranné vrstvy a základního materiálu zanedbat, záleží na principu ochrany a podmínkách pracovního prostředí.

Přestože je problematice vodíku věnována značná vědecká pozornost, zdaleka se nejedná o překonaný problém. Pro vysvětlení podstaty vodíkové křehkosti a pro jednoznačné určení chování široké škály materiálů ve vodíkovém prostředí je potřeba další výzkum.

12 Bibliografie

- GERBERICH, W. Gaseous hydrohen embrittlement of materials in energy technologies: Modeling hydrogen induced damage mechanisms in metals. Ilustrované vydání. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2012, s. 209-210. ISBN 978-0-85709-389-9.
- [2] KULVEITOVÁ, Hana. Chemie II: (chemie prvků). 1. vyd. Ostrava: VŠB Technická univerzita Ostrava, 2007. ISBN 978-80-248-1322-6.
- [3] PISAREV, A, ed. Hydrogen adsorption on the surface of metals. GANGLOFF, Richard P. a Brian P. SOMERDAY. *Gaseous hydrohen embrittlement of materials in energy technologies*. Ilustrované vydání. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2012, s. 3-26. ISBN 978-0-85709-389-9.
- [4] BULÁNEK, Roman. *Povrchové jevy na pevných látkách*. Univerzita Pardubice, 2015. ISBN 978-80-7395-908-1.
- [5] TURNBULL, A. Hydrogen diffusion and trapping in metals. SOMEDAY, Brian P. Gaseous hydrohen embrittlement of materials in energy technologies. Ilustrované vydání. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2012, s. 89-128. ISBN 978-0-85709-389-9.
- [6] DOLEŽAL, Zdeněk. *Polovodičové detektory v jaderné a subjaderné fyzice* [online]. In: . [cit. 2022-03-31]. Dostupné z: https://www-ucjf.troja.mff.cuni.cz/dolezal/teach/semicon/
- [7] CAO, Zhiliang a Henry GU CAO. Cubic Atom and Crystal Structures. *International Journal of Physics* [online]. 2014, 2(6), 277-281 [cit. 2022-05-05]. ISSN 2333-4568. Dostupné z: doi:10.12691/ijp-2-6-11
- [8] Stavba hmoty. Oficiální výukové stránky Ústavu materiálových věd a inženýrství FSI VUT [online]. [cit. 2022-05-05]. Dostupné z: http://ime.fme.vutbr.cz/images/umvi/vyuka/bum/prednasky/02-BUM%20-%20struktura%20hmoty.pdf
- [9] LOSERTOVÁ, Monika. Výukové texty pro Úvod do nauky o materiálu [online]. VŠB, Technická univerzita Ostrava, 2007 [cit. 2022-05-05]. Dostupné z: https://docplayer.cz/21605193-Krystalova-struktura-latek-krystalografie.html
- [10] PTÁČEK, Luděk. Nauka o materiálu II. Brno: CERM, 1999. ISBN 80-7204-130-4.
- [11] LI, Xinfeng, Xianfeng MA, Jin ZHANG, Eiji AKIYAMA, Yanfei WANG a Xiaolong SONG. Review of Hydrogen Embrittlement in Metals: Hydrogen Diffusion, Hydrogen Characterization, Hydrogen Embrittlement Mechanism and Prevention. Acta Metallurgica Sinica (English Letters) [online]. 2020, 33(6), 759-773 [cit. 2022-03-31]. ISSN 1006-7191. Dostupné z: doi:10.1007/s40195-020-01039-7

- [12] IMDAD, Atif, Alfredo ZAFRA, Victor ARNIELLA a Javier BELZUNCE. Hydrogen Diffusivity in Different Microstructures of 42CrMo4 Steel. *Hydrogen* [online]. 2021, 2(4), 414-427 [cit. 2022-03-31]. ISSN 2673-4141. Dostupné z: doi:10.3390/hydrogen2040023
- [13] MILOS B. DJUKIC, Gordana. Engineering Fracture Mechanics: The synergistic action and interplay of hydrogen embrittlement mechanisms in steels and iron: Localized plasticity and decohesion [online]. University of Belgrade, Faculty of Mechanical Engineering, Kraljice Marije 16, Belgrade 11120, Serbia: Elsevier, 2019, [cit. 2022-03-31]. ISSN 106528. Dostupné z: www.elsevier.com/locate/engfracmech
- [14] FALTÝNKOVÁ, A., M. HRUŠKA, J. KUDLÁČEK, M. VALEŠ a P. SZELAG. Possible replacements for cadmium in aviation and problem of hydrogen embrittlement determination. *Koroze a ochrana materialu* [online]. 2016, **60**(3), 86-90 [cit. 2022-03-31]. ISSN 1804-1213. Dostupné z: doi:10.1515/kom-2016-0014
- [15] ZAPFFE, C. A. a C. E. SIMS. Hydrogen Embrittlement, Internal Stress and Defects in Steel. 1941, 47.
- [16] BEŤÁKOVÁ, Petra, Ludmila HYSPECKÁ a Jaroslav SOJKA. Kvantitativní hodnocení vodíkové křehkosti u konstrukčních ocelí. In: *Metal 2002: 11 .mezinárodní konference metalurgie a materiálů.* 1. Ostrava: Tanger, 2002. ISBN 9788085988765.
- [17] ZHOU, Xiao, Ali TEHRANCHI a William A. CURTIN. Mechanism and Prediction of Hydrogen Embrittlement in fcc Stainless Steels and High Entropy Alloys. *Physical Review Letters* [online]. 2021, **127**(17) [cit. 2022-03-31]. ISSN 0031-9007. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.127.175501
- [18] PFEIL, Leonard Bessemer. *The effect of occluded hydrogen on the tensile strength of iron*. The Royal Society publishing, 1926. Dostupné z: doi:10.1098
- [19] DWIVEDI, Sandeep Kumar a Manish VISHWAKARMA. Hydrogen embrittlement in different materials: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2018, 43(46), 21603-21616 [cit. 2022-04-11]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2018.09.201
- [20] WEI, Xin, Chaofang DONG, Zhanghua CHEN, Kui XIAO a Xiaogang LI. The effect of hydrogen on the evolution of intergranular cracking: a cross-scale study using first-principles and cohesive finite element methods. *RSC Advances* [online]. 2016, 6(33), 27282-27292 [cit. 2022-03-31]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C5RA26061B
- [21] MARTIN, M.L., B.P. SOMERDAY, R.O. RITCHIE, P. SOFRONIS a I.M. ROBERTSON. Hydrogen-induced intergranular failure in nickel revisited. *Acta Materialia* [online]. 2012, 60(6-7), 2739-2745 [cit. 2022-03-31]. ISSN 13596454.

Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2012.01.040

- [22] BEACHEM, C. D. A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen "embrittlement"). *Metallurgical and Materials Transactions B* [online]. 1972, 3(2), 441-455 [cit. 2022-03-31]. ISSN 1073-5615. Dostupné z: doi:10.1007/BF02642048
- [23] In: *Poruchy krystalových struktur* [online]. [cit. 2022-03-31]. Dostupné z: https://www.xray.cz/krystalografie/obr/obr9-2.gif
- [24] SUN, Binhan, Wenjun LU, Baptiste GAULT et al. Chemical heterogeneity enhances hydrogen resistance in high-strength steels. *Nature Materials* [online]. 2021, 20(12), 1629-1634 [cit. 2022-05-04]. ISSN 1476-1122. Dostupné z: doi:10.1038/s41563-021-01050-y
- [25] LEE, J. A., ed. Hydrogen embrittlement of nickel, cobalt and iron-based superalloys. GANGLOFF, Richard P. a Brian P. SOMERDAY. *Gaseous hydrohen embrittlement of materials in energy technologies*. Ilustrované vydání. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2012. ISBN 978-0-85709-389-9.
- [26] MISTR, Jan. *Obrábění niklových superslitin*. Praha, 2021. Diplomová práce. České vysoké učení technické v Praze.
- [27] CIESLAR, Jiří. *Interakce vodíku v niklových superslitinách*. Ostrava, 2016. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská Technická univerzita Ostrava. Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství.
- [28] ZHANG, Zhenbo, Katie L. MOORE, Greg MCMAHON, Roberto MORANA a Michael PREUSS. On the role of precipitates in hydrogen trapping and hydrogen embrittlement of a nickel-based superalloy. *Corrosion Science* [online]. 2019, **146**, 58-69 [cit. 2022-05-04]. ISSN 0010938X. Dostupné z: doi:10.1016/j.corsci.2018.10.019
- [29] XU, J., X.K. SUN, W.X. CHEN a Y.Y. LI. Hydrogen permeation and diffusion in ironbase superalloys. *Acta Metallurgica et Materialia* [online]. 1993, **41**(5), 1455-1459 [cit. 2022-04-21]. ISSN 09567151. Dostupné z: doi:10.1016/0956-7151(93)90254-P
- [30] FUKUNAGA, Akihiko. Differences between internal and external hydrogen effects on slow strain rate tensile test of iron-based superalloy A286. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2022, **47**(4), 2723-2734 [cit. 2022-04-21]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2021.10.178
- [31] PREISLER, Dalibor. Metastabilní beta slitiny titanu pro využití v biomedicíně. Praha, 2016. Bakalářská práce. Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta, Katedra fyziky materiálů. Vedoucí práce Stráský, Josef.
- [32] TAL-GUTELMACHER, Ervin a Dan ELIEZER. The hydrogen embrittlement of

titanium-based alloys. *JOM* [online]. 2005, **57**(9), 46-49 [cit. 2022-04-11]. ISSN 1047-4838. Dostupné z: doi:10.1007/s11837-005-0115-0

- [33] ELIEZER, D, ed. Hydrogen effects in titanium alloys. GANGLOFF, R. P. a B. P. SOMERDAY. Gaseous hydrohen embrittlement of materials in energy technologies. Ilustrované vydání. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2012, s. 668-706. ISBN 978-0-85709-389-9.
- [34] SENKOV, O. Thermohydrogen processing of titanium alloys. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 24(6), 565-576 [cit. 2022-04-11]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/S0360-3199(98)00112-8
- [35] ZHAO, Huan, Poulami CHAKRABORTY, Dirk PONGE, Tilmann HICKEL, Binhan SUN, Chun-Hung WU, Baptiste GAULT a Dierk RAABE. Hydrogen trapping and embrittlement in high-strength Al alloys. *Nature* [online]. 2022, 602(7897), 437-441 [cit. 2022-04-12]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/s41586-021-04343-z
- [36] SCULLY, J.R., G.A. YOUNG a S.W. SMITH. Hydrogen embrittlement of aluminum and aluminum-based alloys. *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies* [online]. Elsevier, 2012, s. 707-768 [cit. 2022-04-12]. ISBN 9781845696771. Dostupné z: doi:10.1533/9780857093899.3.707
- [37] BOBBY KANNAN, M., V.S. RAJA a A.K. MUKHOPADHYAY. Determination of true stress corrosion cracking susceptibility index of a high strength Al alloy using glycerin as the non-corrosive atmosphere. *Scripta Materialia* [online]. 2004, **51**(11), 1075-1079 [cit. 2022-05-02]. ISSN 13596462. Dostupné z: doi:10.1016/j.scriptamat.2004.08.002
- [38] EDWARDS, Robert A.H. a Walter EICHENAUER. Reversible hydrogen trapping at grain boundaries in superpure aluminium. *Scripta Metallurgica* [online]. 1980, 14(9), 971-973 [cit. 2022-04-12]. ISSN 00369748. Dostupné z: doi:10.1016/0036-9748(80)90367-1
- [39] LUO, Hong, Zhiming LI, Wenjun LU, Dirk PONGE a Dierk RAABE. Hydrogen embrittlement of an interstitial equimolar high-entropy alloy. *Corrosion Science* [online]. 2018, 136, 403-408 [cit. 2022-04-14]. ISSN 0010938X. Dostupné z: doi:10.1016/j.corsci.2018.03.040
- [40] ICHII, Kenshiro, Motomichi KOYAMA, Cemal Cem TASAN a Kaneaki TSUZAKI. Comparative study of hydrogen embrittlement in stable and metastable high-entropy alloys. *Scripta Materialia* [online]. 2018, **150**, 74-77 [cit. 2022-04-14]. ISSN 13596462. Dostupné z: doi:10.1016/j.scriptamat.2018.03.003
- [41] *Výroba a použití odlitků z vysokolegovaných ocelí*. Brno, 2013. Bakalářská práce. Ústav strojírenské technologie, VUT. Vedoucí práce Ing. Vítězslav Pernica.

- [42] Fasteners, spojovací materiál: Druhy nerezové oceli a příklady jejího použití [online].
 [cit. 2022-04-15]. Dostupné z: https://www.fasteners-cz.cz/druhy-nerezove-ocelipriklady-jejiho-uziti
- [43] TEUS, S.M., V.N. SHYVANYUK a V.G. GAVRILJUK. Hydrogen-induced γ→ε transformation and the role of ε-martensite in hydrogen embrittlement of austenitic steels. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2008, **497**(1-2), 290-294 [cit. 2022-04-15]. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2008.07.003
- [44] GAVRILJUK, Valentin G., Vladyslav N. SHYVANYUK a S. M. TEUS. Hydrogen Brittleness of Austenitic Steels. *Materials Science Forum* [online]. 2010, 638-642, 104-109 [cit. 2022-04-15]. ISSN 1662-9752. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.638-642.104
- [45] BRIOTTET, L., I. MORO a P. LEMOINE. Quantifying the hydrogen embrittlement of pipeline steels for safety considerations. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2012, **37**(22), 17616-17623 [cit. 2022-03-31]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2012.05.143
- [46] Transportable gas cylinders Compatibility of cylinder and valve materials with gas contents Part 4: Test methods for selecting steels resistant to hydrogen embrittlement.
 2. International Organization for Standardization, 2017.
- [47] WEI, F.G. a K. TSUZAKI. Hydrogen trapping phenomena in martensitic steels. *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies* [online]. Elsevier, 2012, s. 493-525 [cit. 2022-05-04]. ISBN 9781845696771. Dostupné z: doi:10.1533/9780857093899.3.493
- [48] PSZCZOLKOVÁ, Jana. Vodíková křehkost ocelí TRIP 800 [online]. Ostrava, 2013 [cit. 2022-05-04]. Dostupné z: http://hdl.handle.net/10084/99133. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
- [49] KIM, Jinwoo, Dylan HALL, Haoxue YAN et al. Roughening improves hydrogen embrittlement resistance of Ti-6Al-4V. Acta Materialia [online]. 2021, 220 [cit. 2022-05-04]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2021.117304
- [50] BRICÍN, David. Vlastnosti černěných povrchů strojních součástí. Plzeň, 2012. Bakalářská práce. Západočeská univerzita v Plzni, fakulta strojní. Vedoucí práce Doc. Dr. Ing. Antonín Kříž.
- [51] MOSHTAGHI, Masoud, Mahdieh SAFYARI a Gregor MORI. Hydrogen absorption rate and hydrogen diffusion in a ferritic steel coated with a micro- or nanostructured ZnNi coating. *Electrochemistry Communications* [online]. 2022, **134** [cit. 2022-05-06]. ISSN 13882481. Dostupné z: doi:10.1016/j.elecom.2021.107169

- [52] NAM, Tae-Heum, Jung-Hun LEE, Seok-Ryul CHOI, Ji-Beom YOO a Jung-Gu KIM. Graphene coating as a protective barrier against hydrogen embrittlement. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2014, **39**(22), 11810-11817 [cit. 2022-05-06]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2014.05.132
- [53] MATOCHOVÁ, Dagmar. *Adsorpce vodíku a halogenů na grafen*. Olomouc, 2015. Bakalářská práce. Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta.
- [54] HOLBROOK, J. H. a spol. Control of hydrogen embrittlement of metals by chemical inhibitors and coatings. *Gaseous hydrohen embrittlement of materials in energy technologies*. Ilustrované vydání. Cambridge: Woodhead Publishing, 2012, s. 129-153. ISBN 978-0-85709-389-9.
- [55] LAUREYS, A., R. DEPRAETERE, M. CAUWELS, T. DEPOVER, S. HERTELÉ a K. VERBEKEN. Use of existing steel pipeline infrastructure for gaseous hydrogen storage and transport: A review of factors affecting hydrogen induced degradation. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* [online]. 2022, **101** [cit. 2022-05-13]. ISSN 18755100. Dostupné z: doi:10.1016/j.jngse.2022.104534
- [56] LI, Xinfeng, Jin ZHANG, Qinqin FU, Eiji AKIYAMA, Xiaolong SONG, Sicong SHEN a Qizhen LI. Hydrogen embrittlement of high strength steam turbine last stage blade steels: Comparison between PH17-4 steel and PH13-8Mo steel. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2019, **742**, 353-363 [cit. 2022-05-13]. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2018.10.086
- [57] PAPYRIN, A. N. Cold spray technology. London: Elsevier, 2007. ISBN 0080451551.
- [58] OGAWA, Kazuhiro a Dowon SEO. Repair of Turbine Blades Using Cold Spray Technique. BENINI, Ernesto, ed. Advances in Gas Turbine Technology [online]. InTech, 2011 [cit. 2022-05-13]. ISBN 978-953-307-611-9. Dostupné z: doi:10.5772/23623
- [59] DALÍKOVÁ, K, J KUNZ a V ČÍHAL. Fractography 2006: Korozní zkoušky vysocelegovaných duplexních ocelí při pomalé rychlosti deformace. Institute of Materials Research SAS Košice, 2006.

13 Seznam použitých zkratek a symbolů

- a proporcionální konstanta
- α-fáze šesterečná těsně uspořádaná fáze
- α'-martenzit martenzit s kubickou prostorově centrovanou mřížkou
- β-fáze kubická prostorově centrovaná fáze
- γ -hydrid hydrid s poměrem mřížkových parametrů c/a větším než 1
- γ tuhý roztok vysoce stabilní fáze s FCC mřížkou niklových superslitin
- γ' fáze zpevňující fáze koherentní se základní matricí
- γ " fáze fáze s tetragonální prostorově centrovanou mřížkou
- δ fáze nekoherentní se základní matricí

 ϵ -hydrid – hydrid s tetragonální plošně centrovanou mřížkou, s poměrem mřížkových parametrů c/a menším než l

- ϕ_0 pre-exponenciální konstanta
- θ_{ad} velikost povrchu s dostupnými vodíkovými atomy pro adsorpci
- ^{2}H deuterium
- ³H tritium
- BCC z angl. body centered cubic krystalová mřížka kubická prostorově centrovaná
- $C_0 koncentrace$
- CS coldspray
- D0-pre-exponenciální konstanta
- Ec aktivační energie adsorpce disociovaných atomů
- EDM z angl. Electric Discharge Machinig elektrojiskrové obrábění
- E_p aktivační energie adsorpce molekuly
- FCC z angl. face centered cubic krystalová mřížka kubická plošně centrovaná
- GBPs z angl. grain boundary precipitates precipitáty na hranicích zrn
- GBs z angl. grain boundary hranice zrna
- H(abs) absorbovaný vodík
- H(ads) adsorbovaný vodík

H(c) – chemisorbovaný vodík

HC - z angl. hydrogen charged - s absorbovaným vodíkem

 H_{ϕ} – aktivační energie prostupu

H_D – aktivační energie difuze

HE – z angl. hydrogen embrittlement – vodíková křehkost

HE index – index vodíkové křehkosti

HEA – z angl. high entropy alloys – slitiny s vysokou entropií

HEDE - z angl. hydrogen-enhanced decohecion - mechanismus dekoheze

HELP – z angl. hydrogen-enhanced localized plasticity – mechanismus vodíkem zesílené lokalizované plasticity

HF – z angl. hydrogen free – bez vodíku

HIPT – z angl. hydrogen-induced phase transformation – mechanismus fázové transformace

k₀ - rychlostní konstanta pro přenos vodíku pro oxid-kov

kabs - konstanta související s rychlostí absorpce na zoxidovaném povrchu

k_{des} - konstanta související s rychlostí desorpce na zoxidovaném povrchu

k_m - rychlostní konstanta pro přenos vodíku pro kov-oxid

n – hodnota udávající závažnost vodíkového křehnutí pro daný materiál

P – tlak okolního vodíku za konstatní teploty

PFZs – z angl. precipitate-free zones – oblasti bez precipitátů

 p_{H_2} – tlak, při kterém došlo k poškození v prostředí vodíku

 p_{He} – tlak, při kterém došlo k poškození v prostředí helia

Q_c-teplo adsorpce atomu

QCs - z angl. quasi-cleavages - kvazištěpení

Q_p – teplo adsorpce molekuly

R – molární plynová konstanta

RH – z angl. relative humidity – relativní vlhkost

S fáze – intermetalikum

SFE – z angl. stacking fault energy – energie vrstvené chyby

SSRT – z angl. slow strain rate test – tahová zkouška při pomalé rychlosti deformace

T – teplota v kelvinech

TRIP – z angl. transformation induced plasticity – transformačně indukovaná kapacita

 ϕ_0 – pre-exponenciální konstanta