



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ**  
**ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ**

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

**VODÍKOVÁ KŘEHKOST SPOJOVACÍCH ŠROUBŮ**  
HYDROGEN EMBRITTLEMENT OF CONJUNCTIONS BOLTS

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**  
BACHELOR'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**  
AUTHOR

**Bc. VÁCLAV ŠINDELKA**

**VEDOUCÍ PRÁCE**  
SUPERVISOR

**prof. Ing. RUDOLF FORET, CSc.**

## **Abstrakt**

Tématem této bakalářské práce je rozbor několika zlomených šroubů, u kterých je podezření na degradaci materiálu následkem působení vodíkové křehkosti. Interpretace porušení a příčiny lomu byla provedena na základě mechanických zkoušek, chemické, metalografické a faktografické analýzy.

## **Abstract**

Thema of this bachelors thesis is analyse of few broken screws. By this screws is suspicion of material degradation as a result of hydrogen embrittlement. Interpretation of breach and fracture was maked by mechanical examination, chemical, matalography and fractographical analyses.

## **Klíčová slova**

Vodík, vodíková křehkost, degradace materiálu, zbržděný lom, spojovací šrouby

## **Keywords**

Hydrogen, hydrogen embrittlement, degradation of material, braking fracture, conjunction bolts

## **Bibliografická citace**

Šindelka V. *Vodíková křehkost spojovacích šroubů*. Brno, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 42 s. Vedoucí bakalářské práce prof. Ing. Rudolf Foret, CSc..

## **Prohlášení o původnosti**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité zdroje a literaturu jsem úplně a správně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně a může být použita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FSI VUT v Brně.

V Brně, 2.5.2011

Václav Šindelka

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu bakalářské práce prof Ing. Rudolfu Foretovi, CSc. za cenné rady a připomínky při zpracovávání bakalářského projektu. Dále také děkuji pracovníkům Moravských kováren, a.s., Lukáši Růžičkovi, MBI a Richardu Schleissovi za pomoc při realizaci chemické analýzy.



Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2010/2011

## **ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE**

student(ka): Bc. Václav Šindelka

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Materiálové inženýrství (3911R011)**

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:

### **Vodíková křehkost spojovacích šroubů**

v anglickém jazyce:

### **Hydrogen embrittlement of conjunction bolts**

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Seznámit se s posledními poznatky z problematiky vodíkové křehkosti ocelí (literární rozbor s důrazem na zahraniční literaturu). Pokusit se aplikovat tyto poznatky na spojovací šrouby, jejichž praskání bylo pravděpodobně zapříčiněno vodíkovou křehkostí.

Cíle bakalářské práce:

Zpracovat literární rozbor z problematiky vodíkové křehkosti zejména vysokopevných ocelí.

Na podkladě získaných poznatků a konzultací s vedoucím diplomové práce určit příčiny praskání poskytnutých spojovacích šroubů.

Seznam odborné literatury:

- [1] Sojka J. Odolnost ocelí vůči vodíkové křehkosti. VŠB-TU Ostrava, 2007, 110 s.
- [2] Hyspecká L., Mazanec K. Vodíková křehkost konstrukčních ocelí o vyšších parametrech. Studie ČSAV, č. 5, Academia Praha, 1978, 154 s.
- [3] Hyspecká L., Mazanec K. Současný stav poznatků o vlivu vodíku na mechanické vlastnosti ocelí. In: Predikce mechanických vlastností kovových materiálů na základě strukturních charakteristik, ČSVTS Brno, 1985, s.

Vedoucí bakalářské práce: prof. Ing. Rudolf Foret, CSc.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2010/2011.

V Brně, dne 3.5.2011

L.S.

---

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.  
Ředitel ústavu

---

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.  
Děkan fakulty



## Obsah

<b>Obsah</b>	Str. 1
<b>Úvod</b>	2
<b>1. Teoretický přehled problematiky</b>	3
1.1 Vodíková křehkost a klasifikace pojmů	3
1.2 Teorie vzniku vodíkové křehkosti	3
1.2.1 Teorie vnitřních pnutí	3
1.2.2 Teorie povrchově aktivních účinků vodíku	4
1.2.3 Dekohezní teorie	5
1.2.4 Teorie kritické koncentrace vodíku	5
1.2.5 Teorie interakce vodík - plastická deformace	6
1.3 Vodíkové pasti	10
1.4 Vliv metalurgických faktorů na vodíkovou křehkost	11
1.4.1 Vliv chemického složení	11
1.4.2 Vliv mechanických vlastností	13
1.4.3 Vliv mikrostruktury	13
1.5 Pronikání vodíku do oceli	14
1.6 Vylučování vodíku při galvanických procesech	16
1.7 Lomy způsobené vodíkovou křehkostí	17
<b>2. Cíle práce</b>	20
<b>3. Experimentální materiál</b>	21
<b>4. Použité experimentální metody</b>	22
4.1 Výsledky chemické analýzy	22
4.2 Výsledky metalografické analýzy	23
4.3 Výsledky zkoušky tvrdosti	26
4.4 Rozbor fraktografické analýzy	27
<b>5. Diskuze</b>	36
<b>6. Závěr</b>	38
<b>Použité zkratky a symboly</b>	39
<b>Použité zkušební přístroje</b>	40
<b>Literatura</b>	41
<b>Normy</b>	42

## Úvod

Cílem této práce je rozbor několika šroubů, ve kterých došlo po jisté době k náhlému lomu, a to bez zjevné příčiny. Tyto šrouby byly s předpětím zamontovány v sestavě a nebyly již nijak dále namáhány. Vzhledem k charakteru vzniklého defektu je důvodné podezření na lom následkem tzv. vodíkové křehkosti, nebo také vodíkového zkřehnutí.

Této problematice byla již po dlouho dobu věnována velká pozornost. Studium tohoto jevu vedlo ke zjištění, že kritické obsahy vodíku jsou příčinou mnoha nebezpečných katastrofických lomů, které často vznikly i v poměrně málo agresivních prostředích, jako je vlhké ovzduší, atmosféry s obsahem vodíku, elektrolyty apod. Při použití materiálu v takovém prostředí je potřeba zajistit potřebnou bezpečnost a spolehlivost zařízení. Proto musí i samotné materiály být zvoleny a vyrobeny tak, aby po dobu své provozní životnosti vodíkovému prostředí odolávaly.

Podezření na to, že právě vodík, nejmenší ze všech prvků, je příčinou vážného případu materiálové degradace, bylo vysloveno již v předminulém století. Později se prokázalo, že vodík je zodpovědný za degradační procesy i v jiných kovových materiálech než je ocel. Přestože jsou procesy materiálové degradace vodíkem studovány již více než sto let, problém tohoto jevu dodnes vyřešen nebyl. Doposud nebylo podáno jednoznačné vysvětlení, jaký je vlastně mechanismus tohoto procesu, a nedá se tedy ani říci, že by byla vyvinuta taková technologická opatření, která by tento problém beze zbytku odstranila.

V této práci je dále nastíněn přehled vývoje názoru na vznik vodíkové křehkosti v materiálu a podána interpretace lomů v poskytnutém zkušebním materiálu. Autor práce čerpal zejména ze sekundární literatury, jelikož původní zahraniční literatura autorů jednotlivých teorií o vodíkové křehkosti je u nás poměrně těžko dostupná. Z domácích autorů se této problematice dlouhou dobu věnoval Karel Mazanec a Ludmila Hyspecká, nejnověji pak její žák Jaroslav Sojka. Všichni působili a působí zejména na VŠB-TU v Ostravě a ve svých pracích podávali aktuální přehled výzkumu a vývoje názorů na proces vodíkové křehkosti.

## 1. Teoretický přehled problematiky

### 1.1 Vodíková křehkost a klasifikace pojmů

Vodíková křehkost, nebo také vodíkové zkřehnutí, je termín používaný pro degradaci materiálu následkem nepříznivých účinků vodíku. Ačkoliv se prokázalo, že v mikroskopickém měřítku toto označení není úplně přesné, v makroskopickém pohledu dobře vystihuje změnu vlastností materiálu za přítomnosti vodíku.

Při popisu vodíkové křehkosti se používá několik pojmů snažících se vystihnout tuto problematiku. Každý z těchto pojmů je ovšem do značné míry “terminus technicus“, protože skutečnost je mnohem složitější. Vodíkovou křehkost v zásadě rozlišujeme na vratnou a nevratnou. Vratnou vodíkovou křehkostí se míní degradace materiálu, která se projevuje jen po dobu přítomnosti vodíku. Pokud zdroj vodíku přestane působit, dojde po jisté době a za určitých okolností k obnově původních vlastností materiálu. Oproti tomu nevratná vodíková křehkost označuje takový stav, který trvá, i když zdroj vodíku přestane působit, a k obnově vlastností materiálu již nedojde.

### 1.2 Teorie vzniku vodíkové křehkosti

Za posledních 60 let výzkumu vodíkové křehkosti byla popsána celá řada teorií o vzniku vodíkové křehkosti. Většina teorií vznikla tak, že popisovala určitý případ výskytu tohoto jevu, proto dovedou uspokojivě vysvětlit určitý případ mechanismu tohoto typu degradace oceli, v jiných případech ale mohou selhávat. Obecně lze říci, že neexistuje univerzální teorie, která by vysvětlila všechny příčiny vodíkové křehkosti. Doposud se nicméně předpokládá, že popsané mechanismy se mohou uplatňovat současně. Nejznámější teorie o vzniku vodíkové křehkosti jsou teorie vnitřních pnutí (nebo také teorie aerostatického napětí), teorie povrchově aktivních účinků vodíku, dekohezní teorie, teorie kritické koncentrace vodíku a teorie interakce vodík – plastická deformace.

#### 1.2.1 Teorie vnitřních pnutí

Tato teorie je nejstarším popisem pravděpodobného vzniku vodíkové křehkosti. Navrhnul ji Zapff v roce 1940 [1]. Předpokládal, že vodík ve formě protonů rozpuštěných v kovové matici se shromažďuje v určitých místech, kde jsou vhodné podmínky k rekombinaci na vodík molekulární. Vznik těchto molekul pak vyvolá vysoká lokální pnutí. Za tato vhodná místa byla považována rozhraní nekovových vměstků a kovové matrice, nebo také hranice zrn a vycezeniny. Lokální pnutí vyvolaná vznikem molekulárního vodíku mohou být tak vysoká, že překročí mez kluzu, nebo i mez pevnosti materiálu a způsobí vznik trhlin v kovové matici. Kromě toho ovlivňují tato pnutí i deformační kapacitu kovové matrice tím, že se vyvolá aerostatickým účinkem molekulárního vodíku v matici trojosý stav tlakových napětí a ve

spojení s vnějším napětím může snadno vést k iniciaci trhliny. Tato teorie počítá tedy s difúzí vodíku do určitých potenciálních míst, bývá proto také někdy nazývána difuzní teorií.

V roce 1951 Bastien a Azou předložili nový výklad tohoto jevu [2]. Podle nich se vodíkové protony soustřeďují v okolí dislokací, kde je jejich vazba způsobena interakční energií s polem napětí dislokace. Takováto vazba je podle nich svými charakteristikami obdobná tzv. Cottrellově atmosféře. Pohyblivost vodíkových protonů je poměrně vysoká, zejména je li matrice plasticky deformována a protony se pohybují dislokacemi. V okamžiku, kdy dojde k interakci dislokace s hranicí zrna nebo vměstku, jsou zde vodíkové protony uchyceny a přemění se na tzv. molekulární plyn. Touto úvahou je možné vysvětlit určitou inkubační dobu, která je nutná k vyvolání potřebné úrovně lokálního tlaku působením molekulárního vodíku. Autoři teorie vykládají omezení deformační kapacity vzájemnou interakcí dislokací a vodíkových protonů. Tímto vzájemným účinkem se pravděpodobně omezuje i samotná pohyblivost dislokací.

Kazinczy založil svůj příspěvek k problematice na podmínkách šíření Griffithovy trhliny [2]. Aerostatické napětí vyvolávané v mikrodefektech základní mřížky rozpuštěným vodíkem zvýší energetický potenciál soustavy a práce vykonaná šířením trhliny vede pak ke snížení potenciálu. Důsledkem je poté snížení hodnoty práce nutné k rozvoji mikrodefektů, což se projeví zkřehnutím matrice. Tímto autor vysvětluje snížení kohezní pevnosti vyvolané vodíkem.

Podle Tetelmana [2] je problematika v komplexním působení aerostatického napětí vyvolaného molekulárním vodíkem v mikrodefektech základní matrice a působením vnějšího napětí, nebo vnitřních pnutí v matrici. Tato napětí pak vedou k rozvoji makrodefektů. Úroveň vodíkového zkřehnutí tedy závisí na úrovni napětí a na lokálním nashromáždění vodíku. Při uvažování difuzních procesů pak závisí také na vlivu teploty, popřípadě vlivu deformace. Vliv vodíku v takovém případě může být při velkých rychlostech deformace a nízkých teplotách poměrně malý.

Autoři Morize a Minguina [2] se však domnívají, že vysoká rychlost deformace a nízká teplota za určitých podmínek nemají vliv na potlačení zkřehnutí kovové matrice. V jejich výzkumu se pravděpodobně projevil účinek tzv. nevratné vodíkové křehkosti. V takovém případě již není vodíková křehkost vázána na difuzi protonů vodíku.

Johnson a Sih [2] předpokládali, že skutečný mechanismus problematiky se nedá jednoznačně popsat pouze teorií aerostatického napětí nebo její modifikací. Tato teorie je nicméně dodnes považována za platnou ve všech případech, kdy se může očekávat vznik trhlin způsobených vysokým vnitřním pnutím následkem rekombinace vodíku. Uplatňuje se například při vysvětlení trhlin vločkovitého tvaru ve výkovicích a trhlin ve vycezeninách. Je využívána jako základní teorie pro popis indukovaného praskání v prostředí sulfanu. Nelze ji však použít tam, kde vznik molekulárního vodíku není pravděpodobný.

### 1.2.2 Teorie povrchově aktivních účinků vodíku

Teorie byla publikována Petchem v roce 1956 [1]. Podle ní je vodíková křehkost způsobena povrchově aktivním účinkem vodíku. Vodík je adsorbován do povrchu vznikající lomové plochy. Tato adsorpce má za následek snížení povrchové energie kovové soustavy a tedy i snížení lomového napětí podle Griffithova kritéria. Podmínky rozvoje trhliny vedou k závěru,

že v případě účinku vodíku na místo defektu je působící lomové napětí nižší, než když zde není vodík přítomen.

Tato teorie má ale některé nedostatky, proto se vůči ní objevily zásadní námitky. Za prvé je to fakt, že u většiny materiálů je i za přítomnosti vodíku pozorována před vznikem lomu jistá plastická deformace. Při výpočtu lomového napětí je tedy třeba uvažovat efektivní povrchovou energii  $\gamma_{ef}$ , která je součtem vlastní povrchové energie  $\gamma_s$  a plastické práce  $\gamma_p$ . Hodnota plastické práce  $\gamma_p$  ale může být řádově vyšší, než vlastní povrchová energie  $\gamma_s$ . Protože adsorpce vodíku na povrchu lomové plochy by neměla významněji ovlivnit hodnotu  $\gamma_p$ , je diskutabilní, zda se tento mechanismus může v praxi uplatnit.

Druhým nedostatkem je skutečnost, že některé plyny jako například kyslík, vodní pára apod., jejichž adsorpce na povrchu je také spojena s poklesem povrchové Gibbsovy energie, by tedy měly mít podobný vliv na vyšší křehkost materiálu. Je ale prokázáno, že tyto plyny křehkost nezpůsobují.

V případě určitého podílu kyslíku obsaženém ve vodíku jako základním plynu byl podle Hancocka a Johnsona [2] dokonce pozorován pokles náchylnosti oceli k vodíkové křehkosti. Pravděpodobnou příčinou vodíkové křehkosti i za přítomnosti kyslíku je schopnost vodíku koncentrovat se v počátečních stádiích procesu dříve než kyslík. Teorie již tedy dnes díky uvedeným námitkám není často uváděna.

### 1.2.3 Dekohezní teorie

Dekohezní teorie byla jako první předložena Troianim a dále rozvíjena dalšími autory [3]. Její podstata spočívá v tom, že přítomnost rozpuštěného vodíku vede k poklesu kohezní pevnosti, což vychází z elektronové struktury tranzitních kovů. Ty mají elektrony nezaplňenou sféru 3d, přestože elektrony částečně zaplňují sféru 4s. Vodík se v kovech rozpouští ve formě protonů. Uvolněné elektrony mohou přejít do sféry 3d kovů a zvýšit zde elektronovou koncentraci. Jestliže se zvyšuje koncentrace elektronů ve sféře 3d, snižuje se potom tedy kohezní pevnost. Dále se bere v úvahu skutečnost, že vodík vzhledem ke svému vysokému parciálnímu molárnímu objemu přednostně koncentruje před čelem již existujících mikrotrhlin v materiálu, protože v těchto místech se projevuje tahová složka celkové napjatosti. Zde tedy může následkem poklesu kohezní pevnosti dojít k rozvoji mikrotrhlin, přičemž se tento proces může opakovat. Vodík bude difundovat před čelo nové trhliny, takže v důsledku snížení kohezní pevnosti v této oblasti dojde opět k jejímu prodloužení.

Oriani [3] později dokazoval, že teorie založená na snížení kohezní pevnosti základní matrice úzce souvisí s teorií adsorpce vodíku. Ta podle něj popisuje pouze nezbytnou podmínku pro projev vodíkové křehkosti, zatímco dekohezní teorie ji pak doplňuje o další faktory k vyvolání křehkosti kovové matrice.

Dekohezní teorie je stále často používána. V současné době se však bádání zaměřuje spíše na popis mechanismů, které berou v úvahu interakci vodíku s plastickou deformací.

### 1.2.4 Teorie kritické koncentrace vodíku

Do značné míry je tato teorie, představená Pressouyrem v roce 1982, syntéza předcházejících teorií [1]. Autor v ní nerozlišuje, zda je vodík v molekulární, nebo atomární



podobě, nebo zda je rozhodující jeho povrchově aktivní účinek. Uvedená teorie je založena na následujících skutečnostech:

Vodíková křehkost je problém lokální (alespoň zpočátku), který je spojen s přítomností defektů a jiných kritických míst v materiálu. Pro různé oblasti matrice materiálu lze definovat lokální koncentrace vodíku  $c_H$  a také tzv. kritickou koncentraci vodíku  $c_K$ . Ty jsou pak v různých místech materiálu rozdílné. Ke vzniku trhlin působením vodíku tedy dojde tam, kde bude překročena hodnota kritické koncentrace vodíku  $c_K$ .

Tuto teorii Pressouyre popsal na příkladu vzniku mikrotrhliny za působení vodíku v blízkosti vměstku sulfanu manganu. Předpokládal zde dva druhy lokálních pnutí v materiálu, a to vnitřní pnutí  $\sigma_R$  a pnutí od vnějšího zatížení  $\sigma_A$ . Předpokládal, že bez působení vodíku součet obou těchto pnutí nepřekročí kohezní pevnost materiálu a nedojde ke vzniku trhliny. Situaci popsal touto rovnicí:

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

Za přítomnosti vodíku se může situace změnit. Vodík může vyvolat pokles kohezní pevnosti  $\sigma_C$ . Může se také ovšem projevit tlak molekulárního vodíku  $P_{H_2}$ . Vodík může také ovlivnit hodnoty vnitřního pnutí, respektive pnutí od vnějšího zatížení. Je tedy třeba uvažovat s novými hodnotami  $\sigma_{RH}$  a  $\sigma_{AH}$ , odlišné od původních  $\sigma_{R0}$  a  $\sigma_{A0}$ . Pressouyre problém popsal takto:

$$\sigma_{TH} = \sigma_{RH} + \sigma_{AH} + P_{H_2} > \sigma_{HC} \quad (2)$$

Na základě uvedené dvou rovnic autor ukázal, že při působení vodíku může dojít v blízkosti sulfidu manganu ke vzniku trhliny. Na konkrétních hodnotách členů rovnice pak závisí to, zda ke vzniku trhliny skutečně dojde. Pressouyre hodnotí tedy každou ocel z hlediska lokálních a kritických koncentrací vodíku a z tohoto hlediska pak hodnotí i opatření ke zvýšení odolnosti ocelí vůči vodíkové křehkosti. Všechna tato opatření by se měla zaměřit na snížení hodnoty  $c_H$ , aby ani lokálně nebyly v matici oblasti s vysokým obsahem vodíku, a také ke zvýšení hodnoty  $c_K$ , aby materiál snesl zvýšený obsah vodíku bez vzniku defektů.

Na práci Pressouyry je důležité tedy i to, že zdůrazňuje velké množství různých faktorů v materiálu i prostředí, které mohou hodnoty  $c_H$  a  $c_K$  ovlivnit.

### 1.2.5 Teorie interakce vodík – plastická deformace

Tato teorie vodíkové křehkosti je jednou z nejstarších. Počítá s existencí interakcí mezi vodíkem a dislokacemi a zároveň také i s pohybem vodíku s nimi. Byly popsány dva základní mechanismy procesu:

Přítomnost vodíku vede ke zvýšení kritické koncentrace napětí a snižuje mobilitu dislokací. Tím dochází ke snížení plasticity ocelí.

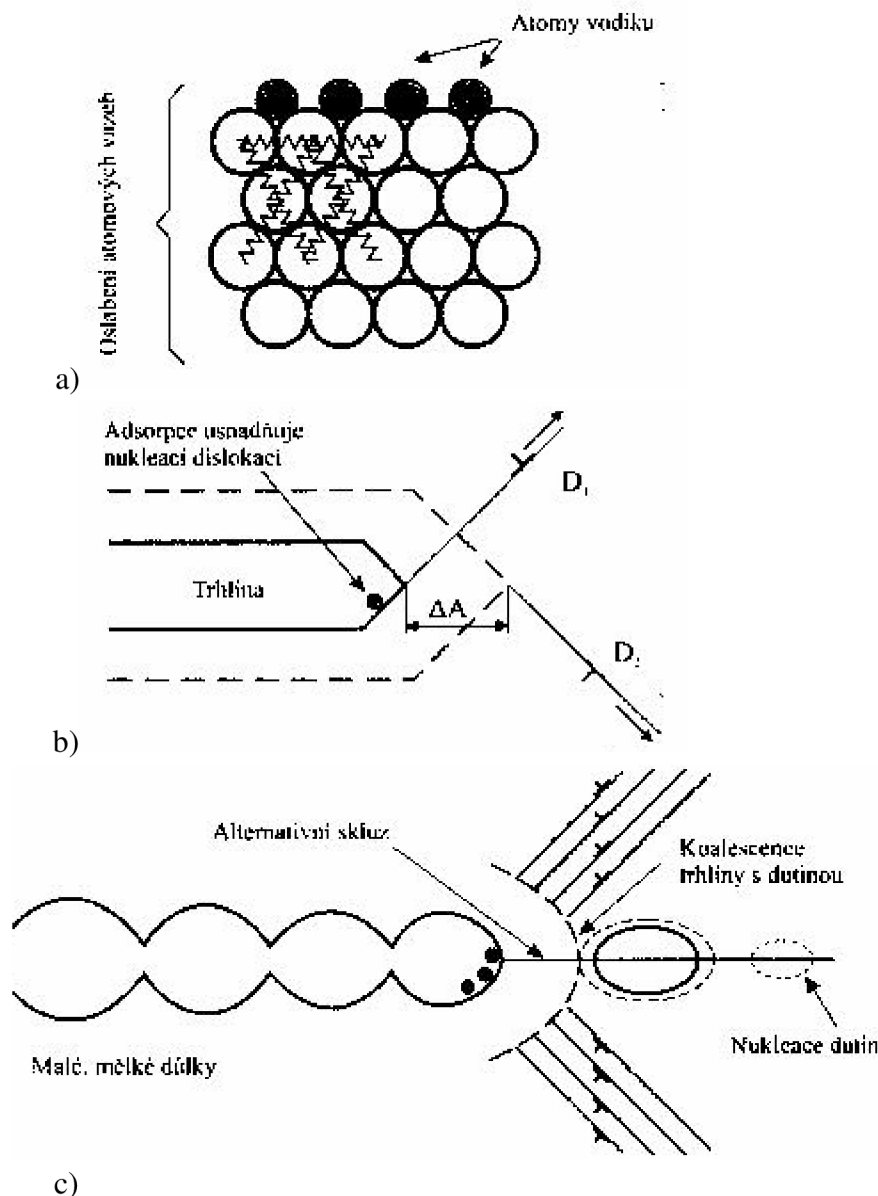
Druhý mechanismus spočívá ve snižování kritického skluzového napětí a zvyšování mobility dislokací. Zvyšuje tím tedy lokálně plasticitu oceli. Do počátku 70. let převažoval první názor, že tedy vodík snižuje mobilitu dislokací. Od té doby však stále více převládá druhá varianta teorie.

Teorie jako taková byla navržena už v roce 1951 a autoři této myšlenky jsou Bastien a Azou [2]. Předpokládala, že vodík rozpuštěný v oceli v podobě protonů je shromážděn kolem dislokací, kde zejména jsou prostory k jeho rozpuštění a kde vodík vytváří atmosféry podobné tzv. Cottrelovým atmosférám intersticiálně rozpuštěného uhlíku. Vodík pak může být při plastické deformaci transportován společně s dislokacemi a může se podílet na vzniku trhlin v prostorech nakupení dislokací. Tato myšlenka ovšem vyžaduje, aby rychlost difuze protonů vodíku byla srovnatelná s rychlostí pohybu dislokací. Toto bylo také potvrzeno experimentálním pozorováním, kdy bylo zjištěno, že u většiny ocelí lze vodíkovou křehkost za nízkých teplot, nebo za vysokých rychlostí deformace omezit, či dokonce potlačit.

Galland byl jedním z prvních autorů, kteří předpokládali, že vodík může zvyšovat plasticitu ocelí [1]. Experimentoval s uhlíkovými oceli s výraznou mezí kluzu při elektrolytickém vodíkování a statickém zatížení. Oceli pak vykazovaly výrazný rozdíl mezi horní a dolní mezí kluzu. Při statickém zatěžování vzorků při napětí vyšším než dolní mez kluzu, ale nižším než horní mez kluzu zůstával nevodíkováný materiál v oblasti elastické deformace. Pokud byly takto zatěžované vzorky podrobeny elektrolytickému vodíkování, došlo k náhlé plastické deformaci. Galland to vysvětlil tím, že vodík pronikající do oceli snížil kritické skluzové napětí, a způsobil tak plastickou deformaci.

Naopak první dodnes všeobecně uznávanou teorií o tom, že vodík zvyšuje mobilitu dislokací a tím usnadňuje plastickou deformaci, předložil Beachem v roce 1972 [1]. Ten za pomoci krutových zkoušek ukázal, jak vodík rozpuštěný před čelem existujících trhlin v dostatečném množství může usnadnit jakýkoliv deformační proces, který mikrostruktura matrice umožňuje. K deformaci ovšem dochází v mikroskopickém měřítku, proto může být sledována pouze za pomoci transmisní elektronové mikroskopie. Beachem předpokládal, že vznik výrazně křehkých lomů za působení vodíku při nízkých hodnotách napětí není důsledek omezení nebo vyčerpání plasticity materiálu, ale naopak důsledek vysoké, silně lokalizované deformace před čelem existujících trhlin, a to i v případě interkrystalického porušení. Doporučil proto používat spíše termín “praskání za přispění vodíku“ (Hydrogen Assisted Cracking) místo termínu “vodíková křehkost“ (Hydrogen Embrittlement).

Jinou modifikaci této teorie předložil Lynch [4]. Ten využíval i myšlenku povrchově aktivních účinků vodíku. Srovnával růst trhlin hliníkových slitin, niklu, vysocepevných ocelí, hořčíku a titanových slitin v prostředích roztavených kovů, vody, vodíku a v inertních prostředích. Na základě podobnosti mezi praskáním v prostředí vodíku a adsorpčně indukovanou křehkostí v prostředí roztavených kovů usoudil, že i v případě vodíku dochází k praskání v důsledku adsorpce vodíku na čelech trhlin. V úvahu nevzal jen vodík adsorbovaný na čelech trhlin, ale i vodík proniknutý do několika prvních atomových vrstev materiálu. Lynch se nedomníval, že vodík adsorbovaný na čelech trhlin snižuje povrchovou energii, ale že naopak usnadňuje vznik a pohyb dislokací na čele existující trhliny a ulehčuje tak koalescenci trhliny s dutinami, které se tvoří před jejím čelem. Uvedl, že praskání za spolupůsobení vodíku se projevuje i při vysokých rychlostech šíření trhlin, kdy by difuze vodíku před čelem trhliny nebyla možná. Základní etapy takto navrženého mechanismu “adsorpčně indukovaného procesu lokalizovaného skluzu“ (adsorption-induced localised-slip process), jak jej autor nazval, lze popsat takto (obr1):



Obr.1) Proces lokalizovaného skluzu [1]

- a) Atomy vodíku v prvních několika atomových vrstev materiálu snižují vazebné síly mezi jednotlivými atomy a usnadňují tím smykový pohyb atomů na čelech trhlin a nukleaci dislokací.
- b) Nukleace a pohyb dislokací postupně na rovinách  $D_1$  a  $D_2$  se projeví zvětšením délky trhliny  $\Delta A$ .
- c) V blízkosti čela trhliny se tvoří díky skluzovému mechanismu mělké dutiny a při růstu trhliny dochází k její koalescenci s těmito dutinami. Na rozdíl od klasických tvárných lomů je zde menší otupení na čele trhliny a dutiny se tvoří jen těsně před čelem trhliny. Proto jsou na lomové ploše dutky mělké [1].

Jinou variantou teorie založené na interakci vodík - plastická deformace je práce Magnina [1]. Ten na základě studia niklových austenitických ocelí a slitin na bázi niklu navrhnul model

korozního praskání pod napětím, které bere v úvahu i účinek vodíku. Autor předpokládá, že při zatěžování materiálů s trhlinami může lokálně dojít k porušení ochranného pasivního filmu na povrchu v místech, kde se na povrchu vynoří skluzové stupně. U takových obnažených míst může dojít k anodickému rozpuštění, adsorpci, nebo také i k absorpci vodíku. Ten pak spolu s vyšší koncentrací vakancí vzniklých v důsledku anodického rozpouštění považuje autor teorie za nejdůležitější příčinu lokálního zvýšení plasticity materiálu. V blízkosti čela trhliny pak vzniká větší množství dislokací, které se snadno pohybují, a pravděpodobně se zastaví na překážkách, jako jsou nekovové vměstky, hranice zrn, částice karbidů apod. Nakupení dislokací bude pak v důsledku přítomnosti vodíku výraznější, lze tedy očekávat v blízkosti těchto překážek vyšší koncentraci napětí, což podle Magnina může vést až k iniciaci křehkých trhlin. Autor rozlišil v materiálu dvě oblasti - v blízkosti čela trhliny změkčenou oblast se zvýšenou plasticitou a dále od ní pak oblast, kde se zvýšená oblast již neuplatní, kde ale můžou vznikat defekty charakteru mikrotrhlin.

Přímý experimentální důkaz toho, že vodík zvyšuje pohyblivost dislokací a tím tedy i plasticitu oceli, podal Hanninen a další [1]. Tým studoval chování nízkolegované oceli používané v jaderné energetice za pomoci transmisní elektronové mikroskopie. Pokusy byly prováděny na tenkých fóliích namáhaných ohybem. V podmínkách vakua nebyl zaznamenán žádný pohyb dislokací. Pokud byl vzorek namáhán ve vodíkovém prostředí, došlo při jeho určité koncentraci k pohybu dislokací a zároveň i k aktivaci dislokačních zdrojů. Proces bylo také možno zastavit i obnovit v závislosti na koncentraci vodíku. Autor je přesvědčen, že hlavním účinkem vodíku je pokles napětí nutného pro deformaci v blízkosti čela trhliny a pokles napětí potřebného pro její růst.

Všechny práce založené na této teorii mají společnou myšlenku. Vždy se v problematice uvažuje lokální plasticita, vzniklá při snížených hodnotách napětí.

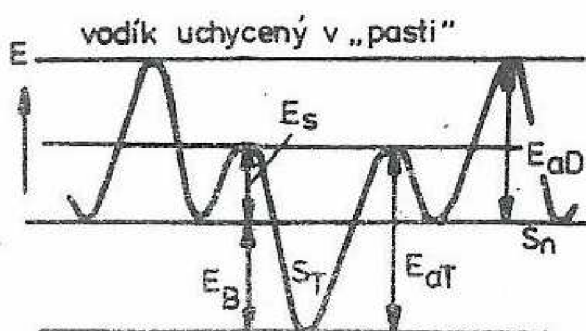
Co se týče druhé názorové skupiny, a sice že vodík spíše snižuje lokální plasticitu ocelí, nelze říci, že by již žádné další dnes nevznikaly. Sofronis a Birnbaum [1] se pokusili o srovnání a vysvětlení, proč tomu tak může být. Podle nich většina prací, které uvažují zvyšování plasticity materiálů následkem působení vodíku, využívá zejména metod transmisní elektronové mikroskopie, nebo fraktografickou analýzu. Oproti tomu při zkouškách mechanických vlastností většinou není zvýšená plasticita následkem působení vodíku zaznamenávána. Podle autorů je v případě mechanických zkoušek nutné vzít v úvahu dva faktory: Vliv vodíku na lokalizaci skluzu a vliv vodíku na pohyblivost dislokací. Poukázali, že lokalizace skluzu vede i bez přítomnosti vodíku ke zvýšení skluzového napětí. Působí-li vodík jen na lokalizaci skluzu a nemá-li vliv na pohyblivost dislokací, povede to ke zpevnění materiálu. Bude-li však vodík působit jak lokalizací skluzu, tak zvýšením pohyblivosti dislokací, může být výsledkem zpevnění i změkčení materiálu, podle toho, který faktor se projeví více.

Univerzální teorie vodíkové křehkosti dosud neexistuje. Už jen výčet těchto teorií však ukazuje, o jak složitý problém se jedná. Tyto různé teorie však nelze považovat za protikladné. Je samozřejmě jasné, že jiný mechanismus musíme hledat při vzniku defektů v ocelích při jejich výrobě, a jiný pak například při korozním praskání pod napětím. Některé teorie jsou zase spojením teorií starších. U Lynchovy teorie například lze najít starší teorie

lokalizované plasticity zvýšené vodíkem, teorii povrchově aktivních účinností vodíku a teorii dekohezní. Popis problému podle Bastiena a Azoua se také uplatňuje u více teorií [1].

### 1.3 Vodíkové pasti

Vodík v oceli není rozpuštěn homogenně, ale jeho koncentrace na různých místech matrice naopak různá a rozdíly v lokální koncentraci jsou dost podstatné. Místa s takto zvýšenou vodíkovou koncentrací se nazývají vodíkové pasti [4]. Tyto pasti lze rozlišit jednak z termodynamického, jednak z kinetického hlediska. Termodynamická vodíková past je taková past ve struktuře, kde dochází ke snížení chemického potenciálu vodíku. Naopak kinetickou pastí je myšleno místo, kde pravděpodobnost přeskočení atomu z intersticiální polohy do pasti je vyšší než pravděpodobnost přeskočení v opačném směru. Při intersticiální difuzi vodíku se uplatňuje především elektrická interakce mezi vodíkem a ionty v uzlových bodech mřížky. Při ideálním jednorozměrném pohybu má tedy při průniku z jedné intersticiální polohy do druhé aktivační energie periodický průběh (obr.2).



- $E_B$  - vazebná energie v pasti ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
- $E_{aD}$  - aktivační energie difuze ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
- $E_{aT}$  - aktivační energie pasti ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
- $E_S$  - energie mřížky ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
- $S_T$  - poloha pastí
- $S_n$  - normální poloha

Obr.2) Vazebná energie vodíku v pasti [4]

Z hlediska výše interakční energie mezi vodíkem a pastí se tyto pasti dělí na vratné (reverzibilní) a nevratné (ireverzibilní). V případě nevratné pasti již k samovolnému přeskočení vodíku bez přidání energie nemůže při stejné teplotě dojít. Většina pastí je považována za více, či méně vratné. Za nevratné jsou oproti tomu považovány rozhraní částic a zejména dutiny, ve kterých může dojít k rekombinaci vodíku. Mezi vratnými a nevratnými pastmi je ještě jeden rozdíl. V případě vratných pastí totiž existuje dynamická rovnováha mezi množstvím vodíku v pastech a vodíku v intersticiálních polohách. S rostoucím obsahem vodíku v intersticiálních polohách roste i obsah vodíku v pastech a naopak. Vratné pasti tedy za určitých okolností vodík přijímají a za jiných zase vydávají. Naproti tomu nevratné pasti

vodík pouze přijímají až do obsazení všech volných míst. Tyto pasti si tedy do sebe vtahují značné množství vodíku, jehož koncentrace v intersticiálních polohách zůstane nízká.

Existence vodíkových pastí se makroskopicky projevuje několika způsoby. Jde zejména o zdánlivé zvýšení rozpustnosti vodíku v materiálu, zdánlivé snížení koeficientu difuze vodíku a změna kinetiky jeho pronikání a zejména zvýšení lokální koncentrace vodíku v určitých místech materiálu, což již úzce souvisí s vodíkovou křehkostí materiálu.

## 1.4 Vliv metalurgických faktorů na vodíkovou křehkost

Odolnost ocelí vůči vodíkové křehkosti je podmíněna několika charakteristikami oceli, jako je její chemické složení, mikrostruktura a pevnost. Je jasné, že tyto vlastnosti spolu samozřejmě úzce souvisí.

### 1.4.1 Vliv chemického složení

Z hlediska vodíkové křehkosti lze prvky obsažené v oceli jednoznačně označit jako škodlivé a prospěšné. Mezi prvky škodlivé, tzn. takové, které snižují odolnost oceli, patří jistě síra a fosfor [4]. V obou těchto případech se negativně projeví jejich schopnost segregovat se na hranicích zrn. Zde omezují rekombinační schopnosti vodíku a tím podporují penetraci vodíkových atomů podél hranic zrn a vyvolávají interkrystalické porušení. V případě síry je to pak také její schopnost podílet se na vytváření nekovových vměstků, především sulfidů manganu. Fosfor oproti tomu výrazně zpevňuje tuhý roztok železa  $\alpha$ , navíc dle některých studií brzdí rekombinaci vodíku a tím usnadňuje jeho pronikání do oceli. Podíly těchto dvou prvků musí být tedy z pohledu vodíkové křehkosti drženy na co nejnižší úrovni. Jinými prvky, které bývají v tomto smyslu považovány za škodlivé, jsou kyslík, hliník a jiné, které mají schopnost vytvářet oxidické vměstky.

Další prvky s nepříznivými účinky jsou uhlík a mangan. Oba dva mají schopnost segregovat na hranicích zrn, navíc zvyšují prokalitelnost oceli a tím ovlivňují nejen strukturu, ale i tvrdost a pevnost. Dle některých názorů může zvýšený obsah uhlíku usnadnit pronikání vodíku do oceli. Pokud jde o vhodný obsah těchto dvou prvků v ocelích vystavených zvýšenému nebezpečí vodíkové křehkosti, uvádí se zatím jednoznačný údaj pouze pro mangan. Jeho podíl by neměl překročit asi 1,1 hm. % [1].

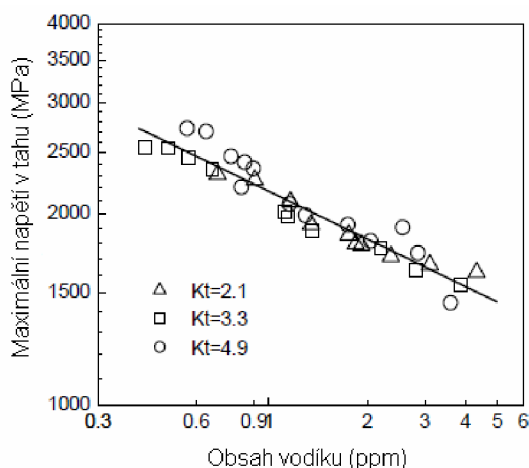
Jiným prvkem, kterému se připisuje negativní vliv na vodíkovou křehkost, je nikl. Norma NACE MR 0175 [13] předepisuje, aby obsah niklu v ocelích, vystavených nebezpečí sulfidického praskání, nepřekročil 1%. Nikl je však také prvek zlepšující křehkolomové vlastnosti materiálu. Protože tato vlastnost je u těch samých ocelí brána jako důležitá, je tato problematika nadále předmětem výzkumu. Biagotti [1] přišel v roce 1995 s názorem, že zhoršená odolnost ocelí proti vodíkové křehkosti není v případě zušlechťených ocelí problém niklu jako takového, ale spíše nevhodně provedeného tepelného zpracování. Vycházel z vlastností výrazné schopnosti jeho segregace a z toho, že výrazně snižuje teplotu  $A_{c1}$ . V případě zušlechťování oceli může být při popouštění oceli lokálně překročena tato teplota, což způsobí přítomnost nepopuštěného martenzitu v matici. A právě přítomnost nepopuštěného martenzitu je příčinou hlavní příčinou vodíkové křehkosti. Biagotti ve své

studii doložil, že vysoký obsah niklu do 2 % při dostatečně nízké popouštěcí teplotě alespoň 40°C pod  $A_{c1}$  neznamenal pokles odolnosti ocelí vůči vodíkové křehkosti. Oproti tomu u ocelí s nízkým obsahem niklu, ale s vysokou popouštěcí teplotou blízké  $A_{c1}$  vodík vyvolal zhoršení vlastností oceli a dokonce i vznik trhlin.

Prvky, které jsou z pohledu vodíkové křehkosti považovány za prospěšné, jsou chrom, molybden a vanad. Jedná se o karbidotvorné prvky. Jejich kladný vliv je spojován se schopností vytvářet jemné karbidy, které ve struktuře působí jako neškodné vodíkové pasti. Protože rozhraní karbidu a matrice zaujímá relativně nemalou plochu, můžou v sobě vázat značné množství vodíku, který se nemůže uplatnit na jiných místech, zejména v nekovových vměstcích. Kladný účinek těchto karbidotvorných prvků se může samozřejmě uplatnit jen při správně provedeném tepelném zpracování. Nejvýznamněji se takto z těchto prvků uplatňuje vanad. Při srovnání chrommolybdenových ocelí s 2,25% Cr a 1% Mo, s přídavkem 0,2 % vanadu a bez něj, je patrná vyšší odolnost vůči vodíkové křehkosti v prvním případě [1].

Měď je považována za prvek, který zvyšuje odolnost oceli pouze v prostředí obsahujícím sulfan. Při obsahu mědi asi 0,25 – 0,35 hm. % se vytváří na povrchu oceli pasivační vrstva sulfidu mědi, která snižuje množství vodíku, který může proniknout do oceli. Tento ochranný film se však rozpouští v prostředích s pH nižším než cca 4,5 a příznivý účinek mědi se zde tedy již neprojevuje.

Stěžejní je ovšem samotný obsah vodíku v oceli. Wang, Akiyama a Tsuzaki [9] ve své stati pozorovali citlivost na vodíkovou křehkost u ocele AISI 4135, která je svým chemickým složením podobná šroubům rozebíraných v této práci. Do vzorku uvedené oceli elektrochemicky přiváděli vodík a sledovali závislost obsahu vodíku a hodnotu maximálního napětí v tahu. Z výsledků jejich práce je patrné, že hodnota maximálního napětí v tahu klesá již při relativně malém obsahu vodíku (obr.3).



Obr.3) Závislost maximálního napětí v tahu na obsahu vodíku [9]  
Kt-faktor koncentrace napětí



### 1.4.2 Vliv mechanických vlastností

Je obecně prokázáno, že odolnost ocelí vůči vodíkové křehkosti klesá s rostoucí úrovní pevnosti materiálu. Nejméně odolnou v tomto smyslu tedy jsou vysokopevné oceli s mezí pevnosti vyšší než 1400 MPa [1]. V těchto ocelích dochází k jinému mikromechanismu porušení. Při srovnání tahových zkoušek je u vzorků s nižším obsahem vodíku pozorován převážně tvárný lom, oproti tomu oceli s vyšším obsahem vodíku vykazují převážně křehký transkrystalický štěpný lom, popř. interkrystalický lom. Oceli s pevností nižší než cca 700 MPa jsou vůči vodíkové křehkosti výrazně odolnější, v některých případech zvýšený obsah vodíku nevede ke změně mechanismu porušení. Pokud i v tomto případě vykazuje materiál tvárný charakter lomu, je dosud nejasné, jakým způsobem vodík porušení způsobuje. Toto však neznamená, že by pro méně pevné oceli bylo riziko vodíkové degradace materiálu malé. To je samozřejmě také silně závislé na okolním prostředí. Například v sulfanovém prostředí představují i oceli s nízkou pevností jednu z rizikových skupin.

### 1.4.3 Vliv mikrostruktury

Z hlediska mikrostruktury oceli jsou za nejméně odolné považovány oceli s martenzitickou nepopuštěnou strukturou. Následují v pořadí oceli bainitické nepopuštěné, feritickoperlitické, bainitické popuštěné a konečně martenzitické popuštěné. Důvodem tohoto pořadí je patrně skutečnost, že nepopuštěné základní struktury mohou obsahovat lokálně vysoký obsah vodíku. V těchto oblastech je navíc díky vysoké pevnosti i vyšší úroveň vnitřních pnutí. Popuštěné základní struktury oproti tomu vykazují vyšší odolnost. Obecně lze tvrdit, že tato odolnost stoupá s vyšší popouštěcí teplotou. Při popouštění dochází k poklesu tvrdosti a hlavně k poklesu vnitřního pnutí v matici. Dochází také k precipitaci karbidů, které se mohou uplatnit jako příznivé pasti pro vodík. Faktem ovšem zůstává, že vodík má ve feritu vysokou schopnost difuze. Proto i při malém obsahu nepopuštěného martenzitu a bainitu je v těchto složkách vázán významný podíl vodíku a může zde vyvolat i vznik trhlin. Při vnějším namáhání pak tyto trhliny mohou růst i do oblastí s vyšší odolností a způsobit tak vznik lomu. Z pohledu odolnosti vůči vodíkové křehkosti je tedy vhodné, aby byla mikrostruktura materiálu co nejhomogennější, bez výskytu segregáčních pásů a výrazné řádkovitosti u feritickoperlitické struktury.

Zásadní vliv na vodíkovou křehkost je připisován nekovovým vměstkům, protože v těchto místech jsou častu iniciovány trhliny způsobené vodíkovou křehkostí [4]. Lze je jednoznačně hodnotit jako vodíkové pasti a zásadním měřítkem pro vliv těchto vměstků je hodnota interakční energie vodík - nekovový vměstek. Tato energie však má v různých studiích rozdílnou hodnotu a pro některé typy vměstků zatím chybí. Z pohledu tvaru bývají za nejnebezpečnější považovány protvářené vměstky. Předpokládá se, že při zatěžování může dojít k přechodu původně rovnoměrně rozděleného vodíku na kratší strany vměstku, kde je pak dosaženo jeho kritické koncentrace. Škodlivost vměstků stoupá také s jejich velikostí, protože u hrubších vměstků je koncentrace vodíku v lokálním objemu vyšší, navíc je zde vyšší i úroveň koncentrace napětí. Překvapivě však obecně neplatí závislost celkového obsahu vměstků a odolnosti vůči vodíkové křehkosti. Bude-li totiž podíl vměstků vyšší, bude koncentrace vodíku v jejich blízkosti nižší a k jeho kritickému nahromadění nedojde. Naopak



pokud bude obsah vměstků malý, ale tyto budou tvořit hrubé částice, může v jejich blízkosti vodík překročit kritickou koncentraci a způsobit vznik defektů. Podstatný je ovšem způsob rozložení těchto vměstků. Jejich lokální nahromadění může i při relativně malém celkovém podílu odolnost oceli vůči vodíkové křehkosti zásadně snížit. Z hlediska druhu vměstků jsou považovány za nejnepříznivější zejména sulfidy manganu, vzhledem ke svému protáhlému tvaru a sklonu tvořit lokální nahromadění. Vyskytují se navíc nejčastěji v místech segregací, které jsou nebezpečné samy o sobě. Při výrobě ocelí je tedy vhodné pro snížení sklonu k vodíkové křehkosti sulfidické vměstky modifikovat nejlépe přísadou silikokalcia, což vede k tomu, že vměstky budou kulatější a pevnější, navíc se nebudou vázat na místa segregace. Naproti tomu, nejméně škodlivé bývají silikátové oxidy.

U nelegovaných a nízkolegovaných ocelí bývají důležité i částice sekundárních fází, zejména cementitu a částice karbidů [1]. Jejich vliv na odolnost vůči vodíkové křehkosti je podobný jako u nekovových vměstků. Vzhledem k velikosti karbidů však u nich není tak zásadní jejich tvar. Důležitým faktorem je však koherence rozhraní částice – matrice. Předpokládá se, že nekoherentní rozhraní jsou citlivější. Tak tomu je i bez přítomnosti vodíku. Při jeho přítomnosti je pak méně koherentní rozhraní více obsazováno atomy vodíku. Karbidické částice jsou větší pastí pro vodík než vměstky, protože jejich interakční energie je zpravidla vyšší. Jsou proto v oceli považovány za žádoucí, jelikož u sebe mohou vázat značné množství vodíku, aniž by byla překročena jeho kritická koncentrace.

Jsou-li hranice zrn oceli znečištěny atomy síry, fosforu, cínu, arsenu a jinými, náchylnost k vodíkové křehkosti oceli znatelně vzroste.

## 1.5 Pronikání vodíku do oceli

Při pronikání vodíku z vnějšího prostředí do oceli můžeme rozlišit dva mechanismy tohoto jevu v závislosti na druhu okolního prostředí.

Pokud proniká vodík z plynného prostředí, je základní podmínkou disociace molekul vodíku na povrchu materiálu, přičemž ten může proniknout do materiálu pouze v atomárním stavu. Chemické reakce při tomto ději lze schematicky vyjádřit takto [1]:



a



Zde pak znamená  $\text{H}_{\text{ads}}$  atom vodíku adsorbovaný na povrchu oceli a  $\text{FeH}_{\text{abs}}$  pak již vodík, který do ní pronikl. Souhrnně lze reakci popsat takto:



U oceli je tato reakce endotermická a rozpustnost vodíku v oceli tedy stoupá se vzrůstající teplotou. Vodík je v oceli přítomný zejména ve formě protonů v intersticiálních polohách krystalické mřížky. Dochází zde pak k silné elektrické interakci protonů a mraku vodivostních elektronů kovu. Pokud jsou ale v oceli přítomny dutiny o dostatečně velkém objemu, nelze

vyločit ani přítomnost vodíku ve formě atomů a molekul. Pronikání vodíku do oceli je zásadně ovlivněno stavem povrchu oceli a složením plynného prostředí, dále pak přítomností dalších příměsí a nečistot. Tyto příměsi mohou výrazně ovlivnit hustotu míst, kde může potenciálně dojít k adsorpci vodíku, nebo mohou také různým způsobem modifikovat vazebnou energii adsorbovaných atomů vodíku.

Pronikání vodíku v kapalném prostředí je z praktického hlediska podstatně častější mechanismus. Označení kapalné prostředí není ale příliš přesné, protože se tento mechanismus projeví i v plynných prostředích s vyšším stupněm vlhkosti. V tomto procesu se uplatňuje elektrochemická koroze a lze ho popsat následujícím způsobem:



a



V tomto zápisu představuje M kov a X část prostředí, které může být redukováno, může jí být například i vodík. První rovnice popisuje dílčí anodickou reakci, druhá pak reakci katodickou. V některých kyselých vodných prostředích se může uplatnit tzv. vodíková depolarizace, zapsaná takto:



Vodík však někdy není přítomen jako proton  $H^{+}$ , ale jako hydroxoniový iont  $H_3O^{+}$ . Mechanismus je pak mnohem složitější. První jeho etapou je redukce vodíku a jeho adsorpce na povrchu oceli.



Další fáze se již mohou projevit současně. U většiny adsorbovaných atomů vodíku se projeví chemická a elektrochemická rekombinace vodíku. Vzniknou tak molekuly vodíku, které již do materiálu pravděpodobně neproniknou.



Nebo v druhém případě



Pouze malý podíl adsorbovaného vodíku pronikne do materiálu. U oceli děj vypadá takto:



Předcházející tři rovnice spolu souvisí v tom smyslu, že čím více atomů se změní na molekuly, tím méně atomů pak může proniknout do oceli. Podle Croleta může vodík proniknout do materiálu z elektrolytu přímo ve formě protonů [1]. Tato hypotéza však dosud nebyla prokázána.

## 1.6 Vylučování vodíku při galvanických procesech

Dle sdělení zadavatele je povrch zkoumaných šroubů pokryt vrstvou zinkochromátu. Takováto vrstva se vytváří galvanickým pokovením výrobku zinkem a posléze chromem. Zinkový povlak dodává výrobku odolnost zejména v atmosférách znečištěných oxidem siřičitým [10]. Nicméně atmosférická koroze na zinkovém povlaku po čase vytvoří bělavé korozní sploidy známé jako “bílá rez“. Proto se na zinkový povrch nanáší vrstva chromu, která tento proces významně oddálí. Pochromování se pak na výrobku provede galvanicky nebo chemicky.

Galvanické pokovování je založeno na katodické reakci dle výše uvedené rovnice (7) v elektrolytické lázni. V případě zinkování se používá alkalických, nebo kyselých lázní, které obsahují zinečnan sodný  $\text{Na}_2/\text{Zn}(\text{OH})_4$ , v druhém pak síran zinečnatý  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Galvanické chromování je od ostatních způsobů elektrolytického vylučování odlišné, protože vyloučený Cr není dodáván rozpouštěním chromové anody, ale elektrolytem tvořeným kyselinou chromovou.

Každý kovový element ve spojení se svými v elektrolytu rozpuštěnými kationty je charakterizován standartním potenciálem  $E_0$ , který je v konjunkci s poločlánkem jiného druhu vyjádřen potenciálovým rozdílem. Takové spojení je tedy schopno vykonávat elektrickou práci. Podle svých potenciálů jsou kovové elementy rozděleny ve stupnici od ušlechtilých po neušlechtilé.

Z těchto potenciálů nás zajímají tyto čtyři (tab.1):

Tab.1) Vybrané potenciály kovů vhodných pro elektrochemické vylučování

Chemický prvek	Rovnovážné potenciály elektrod $E_0$ (V)
$\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+$	0,00
$\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}$	-0,440
$\text{Cr}/\text{Cr}^{3+}$	-0,74
$\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$	-0,763

Vzhledem k tomu, že vodík je elektropozitivnější než chrom i zinek, nelze při jejich vylučování zabránit také katodické redukci vodíku dle v předcházející kapitole uvedených rovnic (8,9). Při katodickém vylučování kovů dochází tedy ke společnému vylučování vodíku, které se projeví zejména v interakci s elektronogativními kovy, mezi které patří také železo [11].

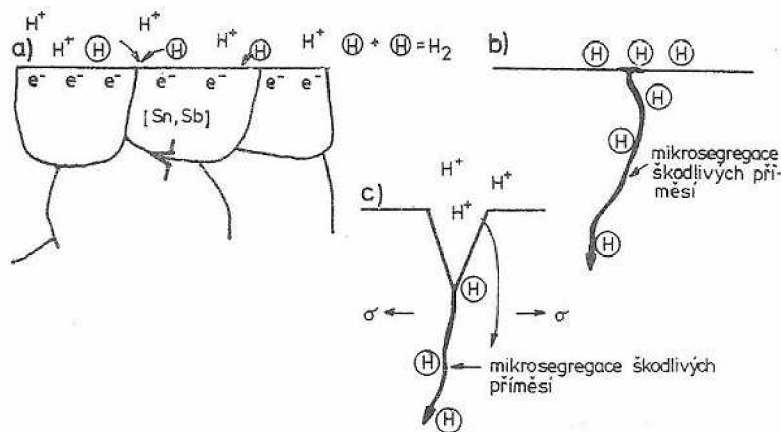
Princip galvanického pokovování je v zásadě stejný jako princip elektrochemické permeace vodíku. Permeací vodíku se myslí postup, který slouží k určování koeficientu difuze vodíku v materiálu. V minulosti se používala permeace v plynném prostředí, ale později se prosadila permeace v kapalném prostředí, přesněji v elektrolytu. Metoda spočívá v tom, že mezi dvěma

různými prostředími je vložen vzorek tvaru tenkého disku. Jeden z jeho povrchů, nazvaný vstupní povrch, je katodicky polarizován a vytváří se na něm vodík redukcí dle rovnice 6. Nejčastějším elektrolytem na vstupním povrchu je slabý roztok kyseliny sírové  $H_2SO_4$ . Protilehlý povrch bývá polarizován anodicky a je v kontaktu s roztokem hydroxidu sodného NaOH. Část redukováných atomů vodíku na vstupním povrchu materiálu je adsorbována do tělesa vzorku. Poté difundují vzorkem k jeho výstupnímu povrchu. Na výstupním povrchu vzorku pak dochází díky anodické polarizaci k oxidaci vodíku a jeho přechodu do roztoku. Vzhledem k rozměrům vzorku se předpokládá, že difuze probíhá jen v jednom směru a lze pro ni uplatnit Fickovy zákony.

Vodík je v oceli rozpuštěn v intersticiálních polohách mřížky. Podobně jako pro intersticiální atomy v oceli tedy obecně platí, že pohyb vodíku je snazší v kubické prostorově středěné mřížce železa  $\alpha$  než v plošně středěné mřížce železa  $\gamma$ . Pohyblivost intersticiálního vodíku je v železe  $\alpha$  relativně dost vysoká a během krátkého času řádově v sekundách může difundovat až na vzdálenost několika milimetrů [1].

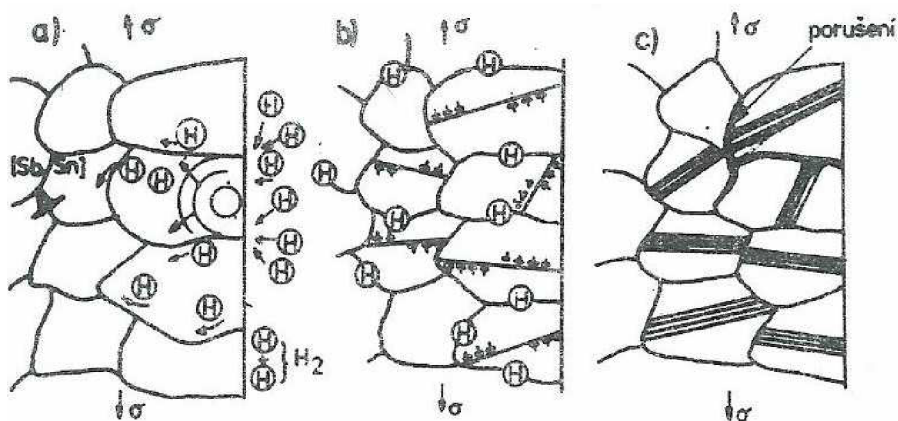
## 1.7 Lomy způsobené vodíkovou křehkostí

V kapitole 1.4.1 již bylo ukázáno, jak vodíkovou křehkost ovlivňuje přítomnost nečistot v matici. Segregace škodlivých příměsí na hranicích zrn působí tak, že brání vzájemné rekombinaci atomů vodíku v molekuly a důsledkem je zvýšená pravděpodobnost absorpce atomárního vodíku v mřížce základní matrice [3]. Na obrázku 4 je vidět, jak probíhá přednostní absorpce atomů katodického vodíku podél hranic zrn se segregovanými prvky.



Obr.4) Absorpce atomů katodického vodíku podél hranic zrn [4]

Vodík samozřejmě vstupuje do ocele i mimo hranice zrn, difuze podél hranic zrn tohoto typu je však podstatně intenzivnější a v rámci jednotlivých zrn je pak vodík vlečen spolu s dislokacemi, jak je znázorněno na obrázku 5. Působící napětí a zvýšená lokální koncentrace vodíku pak vedou ke zkřehnutí a interkrystalickému porušení.



Obr.5) Vlečení vodíku dislokacemi [4]

Na rozdíl od předcházejících případů je možný i vznik porušení transkrystalického. Toto je pozorováno např. u nízkolegovaných CrNi konstrukčních ocelí za vyššího napětí a při vyšší deformaci, a to i bez zvýšeného obsahu škodlivých příměsí. V tomto případě jde o dekohezi podél mezilátkového rozhraní v popuštěné martenzitické oceli. Při tomto typu vodíkového zkřehnutí se zřejmě jedná o interakci vodíku s dislokacemi, protože porušení je iniciováno u čela trhliny, kde je dosahováno poměrně vysoké plastické deformace [8]. Transkrystalické porušení vzniká také při působení plastické deformace. Lom tak vzniká rozvíjením plastické deformace popsané v teoriích interakce vodík - plastická deformace, jak bylo uvedeno výše při popisu teorie.

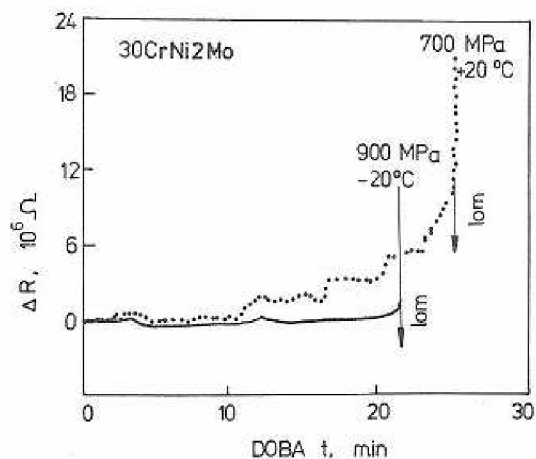
Charakteristickým lomem při působení vodíku v oceli je tzv. zbrzděný lom. Tento lom vzniká na místech, kde působí napětí nižší, než odpovídá mezi pevnosti nebo dokonce mezi kluzu. Někdy je zbrzděný lom označován jako statická únava [7]. Obecně platí, že čím je zatížení materiálu nižší, je doba do lomu delší, přičemž mezní hodnota zatížení, kdy ještě může zbrzděný lom vznikat, je označována jako mezní spodní zatížení, prahová hodnota, nebo také tzv. mez statické únavy. Náchylnost ocelí ke vzniku statické únavy se pak hodnotí jako poměr  $\Delta\sigma/\Delta\log t$  nebo  $\Delta\sigma/\Delta t$ , kde  $\Delta\sigma$  je rozdíl dvou působících zatížení, kterým odpovídá příslušný rozdíl dob do lomu  $\Delta t$  v závislosti zatížení - doba do lomu, nebo se také hodnotí prahovou hodnotou.

Vzhledem k předpokládané mikrostruktuře vzorků, které jsou předmětem této práce, budeme se dále zabývat jen problematikou zbrzděného lomu v popuštěném martenzitu.

Dříve panoval názor, kdy vznik zbrzděných lomů je možný pouze za přítomnosti vodíku. Teprve později bylo prokázáno, že vznik těchto lomů je v čerstvě zakaleném nebo nízkopopuštěném martenzitu možný i za jeho praktické nepřítomnosti [6]. Podle představy Mazance vznikají při martenzitické přeměně snadno pohyblivé dislokace, které se již při malém vnějším zatížení začnou pohybovat a hromadit se u překážek, např. u hranic zrn, kde za vzájemného spolupůsobení s mikrotrhlinami, vzniklými při martenzitické přeměně, se vyvolá jejich šíření a tedy vznik zbrzděných lomů. Tato teorie vysvětlila skutečnost, že stárnutím nebo popuštěním se náchylnost sledovaných typů ocelí ke vzniku zbrzděných lomů snižovala, a také, že nižší teplota zkoušení potlačila vznik zbrzděných lomů. V prvním případě autor předpokládal, že snadno pohyblivé dislokace, které usnadňují šíření trhlin, jsou během stárnutí a popuštění blokovány, ve druhém potom, že poklesem teplot zkoušení klesá i

pohyblivost snadno pohyblivých dislokací. Zůstala ovšem nadále otevřená otázka vlivu uhlíku, který je zvláště výrazný u ocelí s jeho vyšším obsahem.

Kinetiku rozvoje šíření zbrzděného lomu lze v laboratorních podmínkách velmi dobře nepřímo sledovat měřením např. změny elektrického odporu. Tato měření vedou k poznatku, že pro vznik trhliny je potřeba jistá inkubační doba, během níž není zaznamenána žádná změna elektrického odporu. Teprve po vzniku a šíření trhliny lze pozorovat nerovnoměrné změny elektrického odporu patrně tedy i nerovnoměrné šíření trhliny. Příklad takového měření pro ocel 30CrNi2Mo podává obr.6:



Obr.6) Změny elektrického odporu při vyvolání zbrzděného lomu ocele 30CrNi2Mo v martenzitickém stavu [6]

## 2. Cíle práce

Úkolem závěrečné práce je shrnout dosavadní poznatky z problematiky vodíkové křehkosti se zaměřením na působení vodíku ve vysokopevných ocelích, vypracovat literární rozbor a pokusit se tyto poznatky aplikovat při rozboru poskytnutého material, kterým jsou spojovací šrouby, jejichž praskání bylo pravděpodobně způsobeno vodíkovou křehkostí. Cílem je pak u těchto šroubů najít příčinu jejich praskání.

### 3. Experimentální materiál

Jak již bylo nastíněno, předmětem zkoumání je v práci osm vysocepevných spojovacích šroubů M8 x 25, které v minulosti použila firma Letovické strojírný s.r.o. (viz. obr.8) Šrouby jsou dle informací podané firmou zušlechtěné na pevnost 1050 MPa a 1200 MPa. Na povrchu šroubů je vrstva zinkochromátu, jakost oceli nicméně nebyla sdělena. K poruše došlo po zamontování šroubů a jisté prodlevě v řádu až desítek hodin. Utahovací moment byl definován, kontrolován a údajně nebyl překročen (obr.7).



Obr.7) Experimentální materiál

Na vzorku č.1 (obr. 8) je patrné, že barva zčásti pokrývá lomovou plochu. K lomu částečně došlo ještě před nabarvením šroubu a došlo k němu tedy při nejméně dvou etapách.



Obr.8) Detail lomu na šroubu č.1



## 4. Použité experimentální metody

Na poskytnutém zkušebním materiálu bylo provedeno několik zkoušek:

Chemická analýza

Metalografická analýza

Test tvrdosti

Fraktografický rozbor za pomoci rastrovací elektronové mikroskopie (REM)

První tři zkoušky sloužily pro určení jakosti materiálu a stavu jeho tepelného zpracování. Dále pak fraktografická analýza umožnila posoudit charakter lomu, ke kterému na každém šroubu došlo.

Na všech vzorcích byla nejprve provedena chemická analýza pro určení jakosti zkoušeného materiálu. Analýza byla provedena na přístroji Spectrotest ve vlastnictví firmy Moravské kovárny a.s., a vzhledem k malému rozměru zkoušených vzorků na něm muselo být omezeno jiskřiště.

Vzorky č.6, 7 a 8 byly podrobeny metalografické analýze. Nejprve byly vzorky vyleštěny a byl na nich hodnocen kvalitativní obsah vměstků. Po vyleptání Nitalem pak lze na základě strukturního rozboru určit druh tepelného zpracování.

Zkouška tvrdosti byla provedena na zkušebním stroji LECO LV 700 na ÚMVI. Byla pro ni zvolena metoda dle Vickerse HV10 při době zatížení 15 sekund. Na každém zkoušeném vzorku byly provedeny tři vpichy, z toho dva byly provedeny ve středu tělesa šroubu, třetí pak při jeho okraji.

Vzorky č.1 až 5 byly poté podrobeny fraktografické analýze na rastrovacím elektronovém mikroskopu. Úkolem bylo prozkoumat charakter lomových ploch. Vzorky byly vyčištěny ultrazvukem v lihové lázni a poté nauhličeny. Lomová plocha vzorku č. 1 však byla již silně poškozena korozí a nebylo ji možné objektivně hodnotit.

### 4.1 Výsledky chemické analýzy

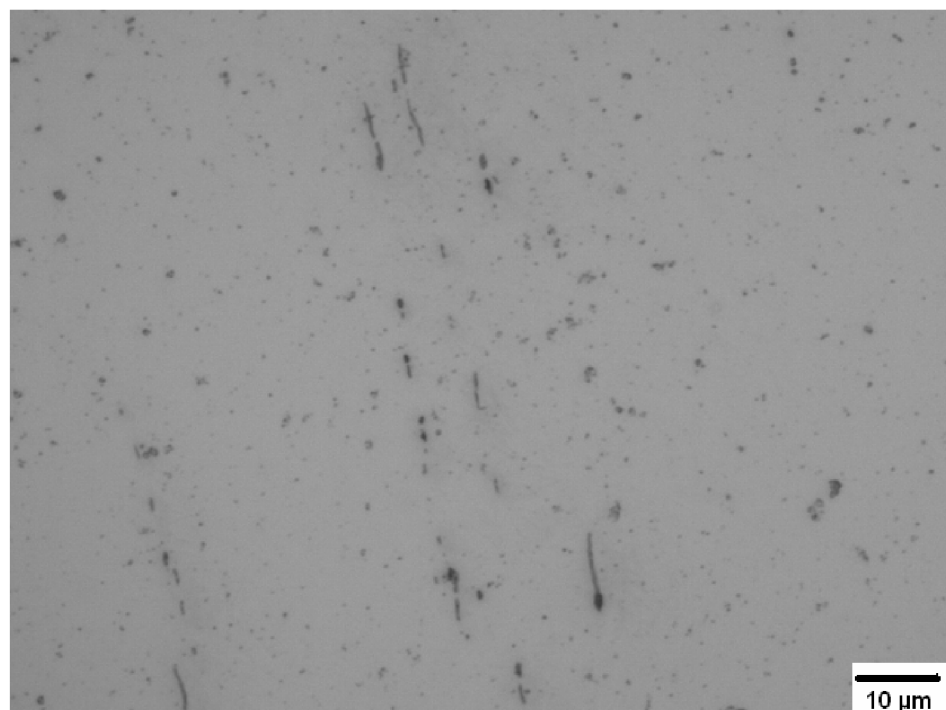
Bylo potvrzeno, že se skutečně jedná o nízkolegovanou ocel (tab.2). Chemické složení odpovídá oceli ČSN 12 042. Poslední zkoušený vzorek však vykazuje výrazně odlišné chemické složení a zřejmě tedy bude šroub jiné tavby. Ve firmě ŽĐAS byl určen obsah vodíku při měření tří vorků na 10,6; 21,9 a 17,0 ppm.

Tab.2) Chemická analýza. Obsah prvků je uveden ve hmotnostních procentech.

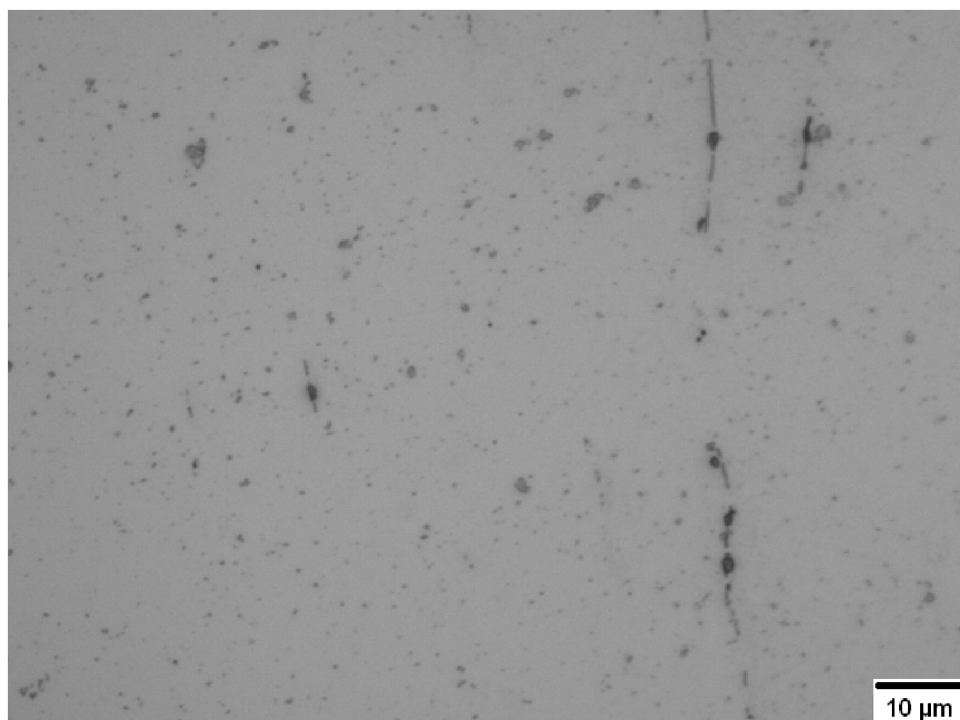
Vzorek č.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Al	Cu	Sn	B
1	0,31	0,11	0,94	0,007	0,003	0,16	0,05	0,03	0,15	0,01	0,005
2	0,30	0,11	0,94	0,007	0,003	0,16	0,05	0,03	0,15	0,01	0,004
3	0,31	0,10	0,84	0,007	0,003	0,15	0,05	0,03	0,14	0,01	0,004
4	0,30	0,11	0,93	0,007	0,003	0,17	0,05	0,03	0,15	0,01	0,004
5	0,30	0,12	0,93	0,007	0,003	0,17	0,05	0,03	0,15	0,01	0,005
6	0,32	0,10	0,94	0,007	0,003	0,17	0,05	0,03	0,13	0,01	0,004
7	0,33	0,11	0,94	0,007	0,002	0,17	0,05	0,03	0,15	0,01	0,004
8	0,22	0,07	0,94	0,008	0,002	0,19	0,01	0,02	0,11	0,01	0,005

#### 4.2 Výsledky metalografické analýzy

Na všech třech zkoušených vzorcích byl v jejich středu pozorován jistý podíl sulfidických vměstků. Sulfidické vměstky jsou směřovány v ose šroubu a prochází také jeho středem (obr.9,10).

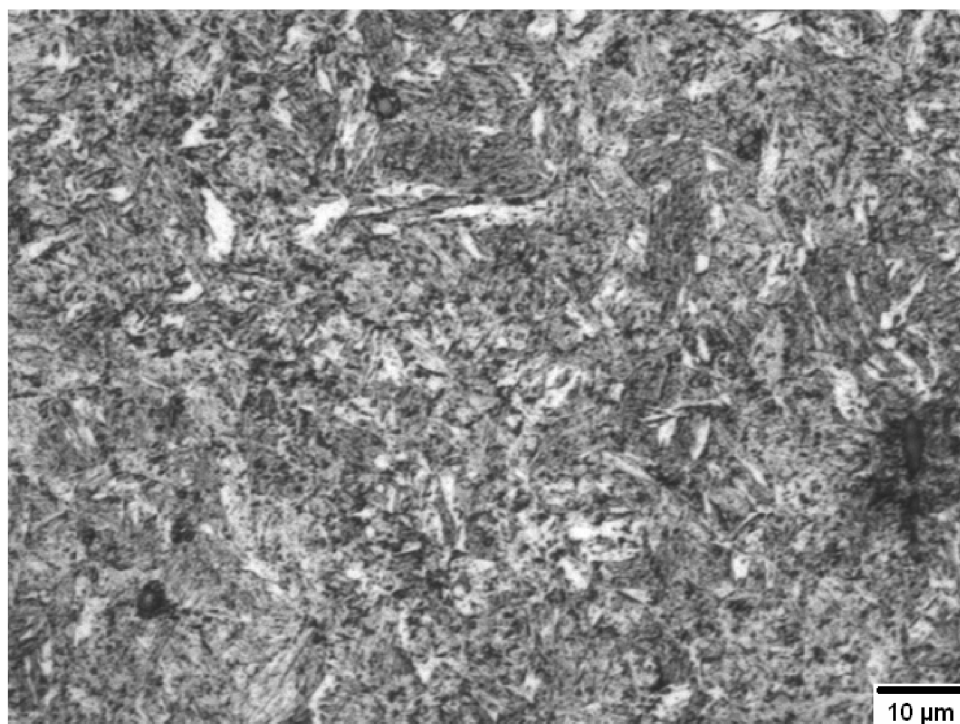


Obr.9) Vzorek č.7

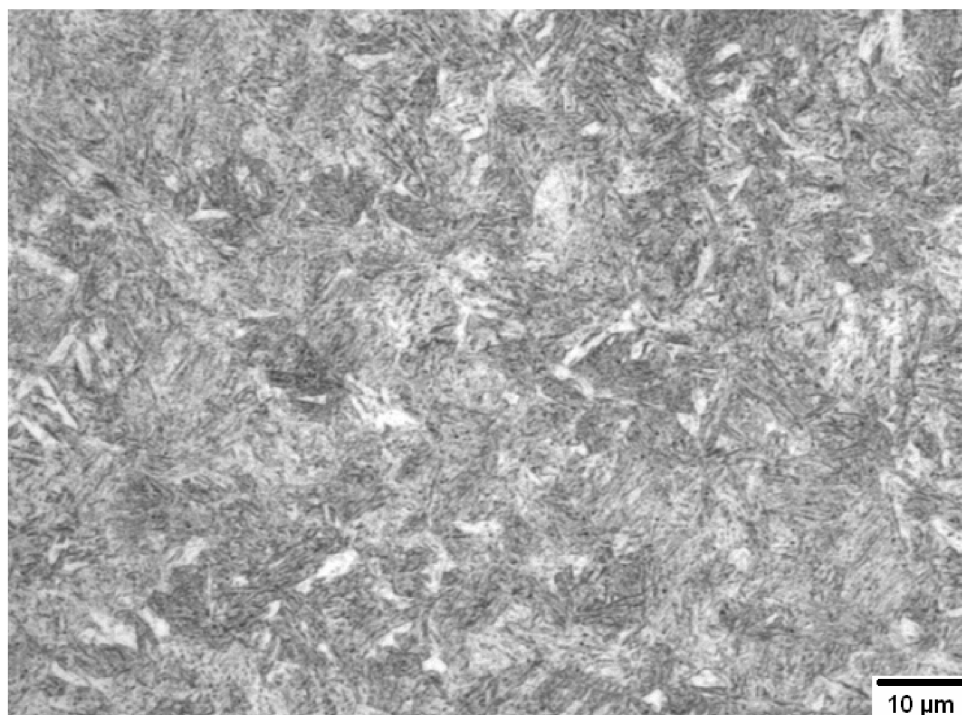


Obr.10) Vzorek č.8

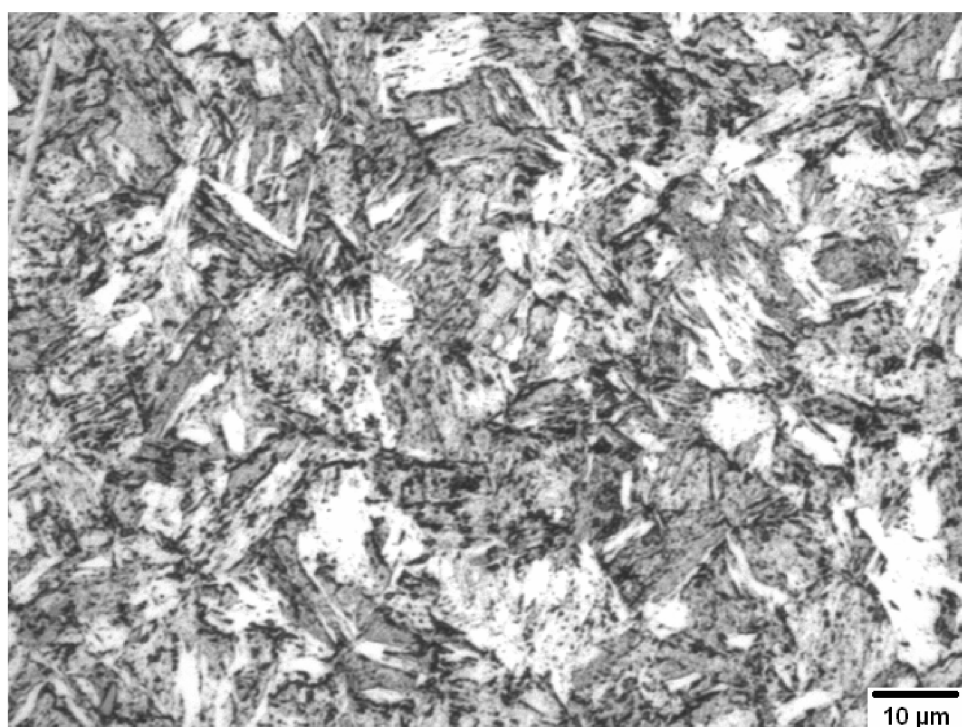
Na žádném zkoumaném vzorku nebyla na jeho povrchu nalezena další iniciovaná trhlina. Vzorky byly poté naleptány 2% Nitalem. Jejich struktura je ve všech případech obdobná, jedná se o popuštěný martenzit (obr.11 až 13). Vzhledem k malému rozměru šroubu samozřejmě není patrný rozdíl mezi strukturou ve středu a na povrchu.



Obr.11) Vzorek č.6



Obr.12) Vzorek č.7



Obr.13) Vzorek č.8

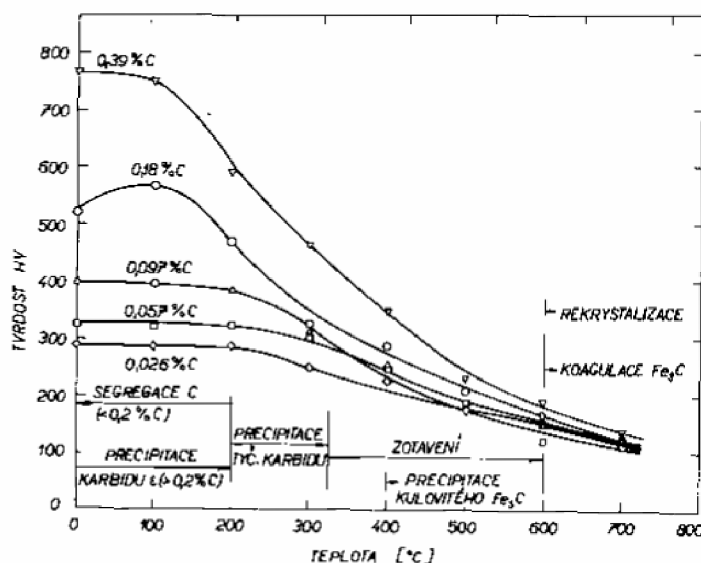
#### 4.3 Výsledky zkoušky tvrdosti

Zkouška tvrdosti prokázala poměrně vysokou tvrdost. Pro srovnání si můžeme aritmetický průměr z provedených tří vpichů převést na hodnotu pevnosti. Lze tak provést na základě normy ČSN EN ISO 18265 Kovové materiály - Převod hodnot tvrdosti [14]. Při tomto přepočtu vychází pevnost o něco více, než by měla být jeho hodnota deklarovaná Letovickými strojírnami (tab.3).

Tab.3) Zkoušky tvrdosti

Vzorek	Tvrdost HV10			R <sub>m</sub> [MPa]
	Vpich č.1	Vpich č.2	Vpich č.3	
č.6	413	416	416	1336
č.7	434	431	429	1390
č.8	363	364	369	1173

Z důvodu vysoké pevnosti a tvrdosti se nabízí myšlenka, zda popouštěcí teplot nebyla příliš nízká. Pro ocel 12 042 je spodní hranice popouštění stanovena na 400 °C. Oproti tomu, při daném obsahu uhlíku by měla tvrdost martenzitu po popouštění odpovídat popouštěcí teplotě kolem 350 °C (obr.14) [5]. Popouštěcí teplota tedy byla zřejmě příliš nízká a mohla se zde negativně projevit tzv. popouštěcí křehkost.

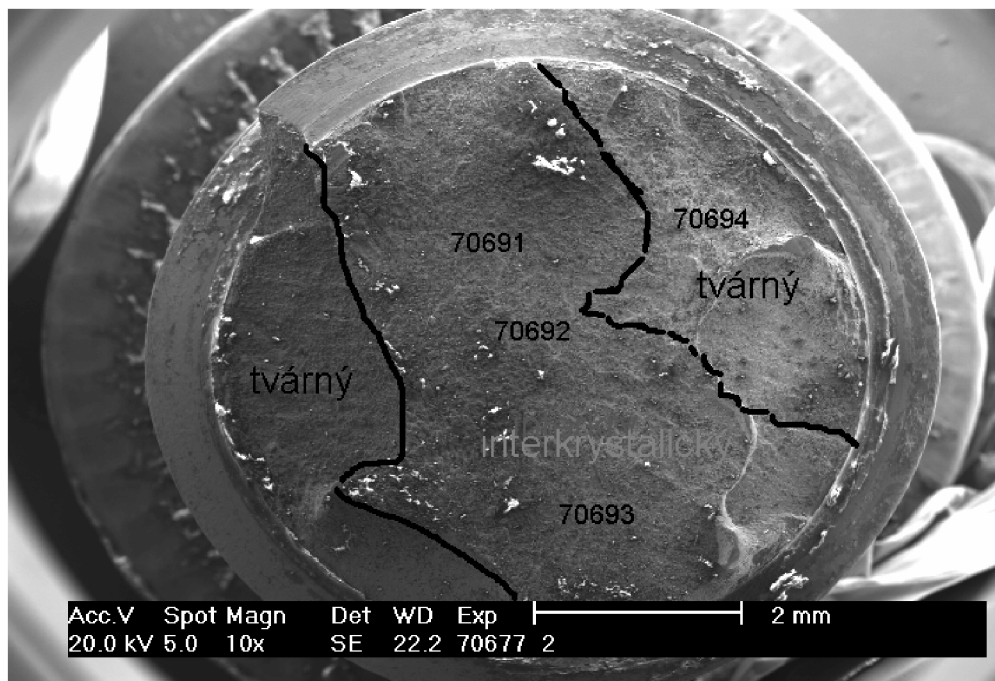


Obr.14) Tvrdost martenzitu slitin Fe-C v závislosti na teplotě popouštění délky 1 hodiny [5]

Obecným důsledkem popouštění je pokles tvrdosti a pevnosti za současného růstu houževnatosti a tvárnosti. Při popouštění oceli s obsahem uhlíku vyšším než 0,2% vznikají při popouštění za teploty do 200 °C z tetragonálního martenzitu precipitáty ε karbidu a nízkouhlíkový kubický martenzit. Pokles tvrdosti, zapříčiněný úbytkem uhlíku v tuhém roztoku je tedy kompenzován precipitačním zpevněním karbidem ε. Při vyšších teplotách se pak zbytkový austenit rozpadá na strukturu bainitického typu za současného zvýšení objemu. Při nízkých teplotách popouštění tedy vzniká tzv. nízkoteplotní popouštěcí křehkost, při které nedochází k dostatečnému vzrůstu houževnatosti.

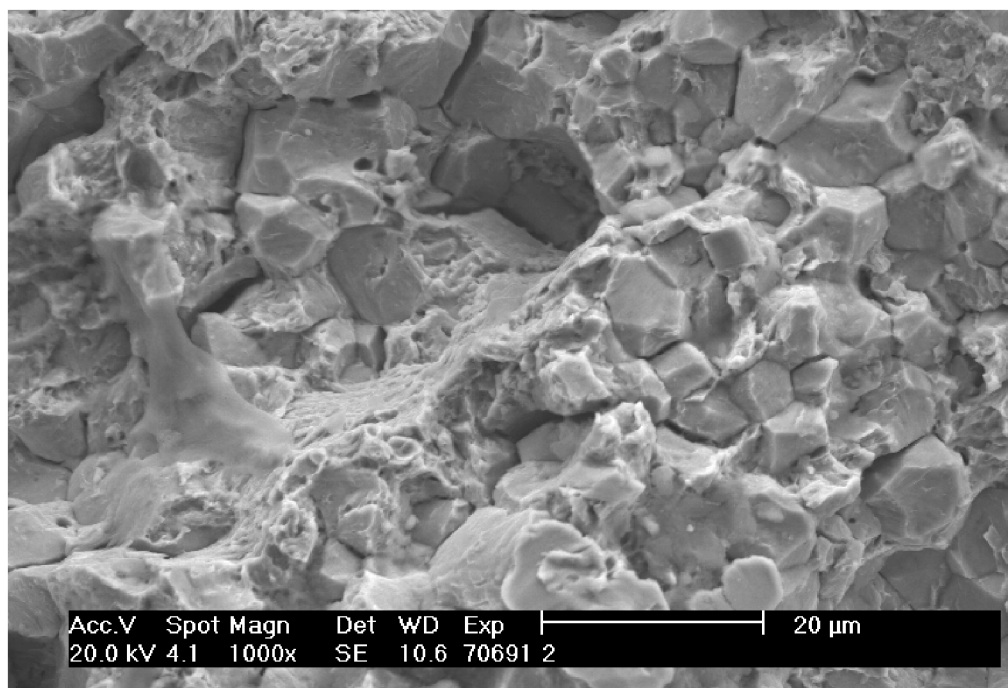
#### 4.4 Rozbor fraktografické analýzy

Na následujících snímcích (obr.15 až 30) jsou popsány lomové plochy a ukázány reprezentativní snímky z elektronového rastrovacího mikroskopu. Ve schématech lomové plochy jsou čísla snímků vyznačena místa jejich focení.

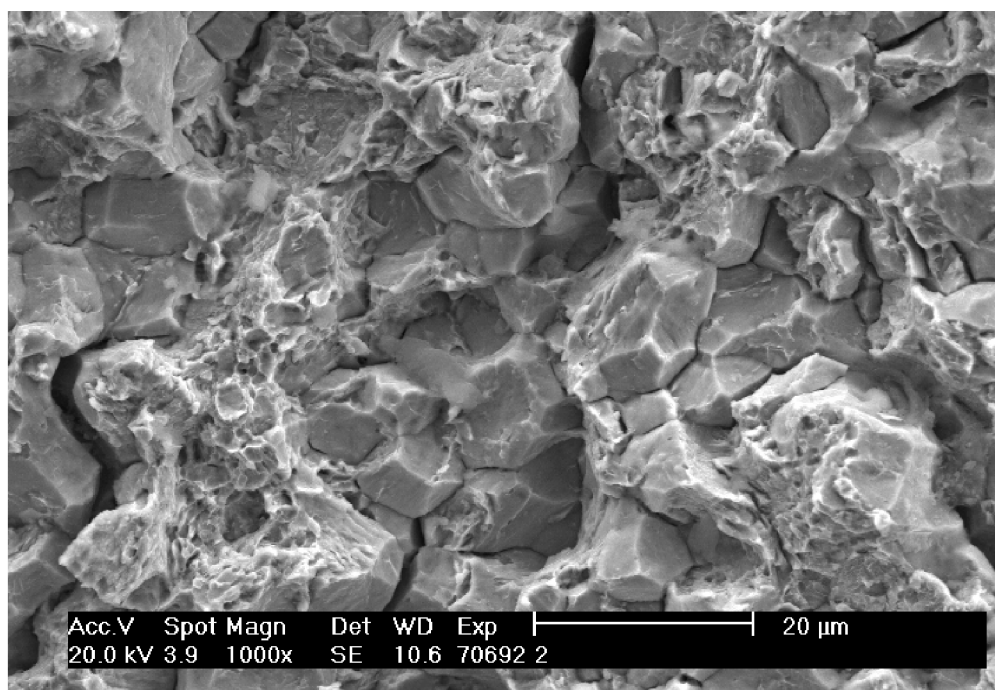


Obr.15) Vzorek č.2-celkový pohled na lomovou plochu

Na vzorku č.2 (obr.15 až 19) byla identifikována plocha převážně interkrystalického lomu ohraničená na protějších okrajích vzorku dvěma plochami jednoznačně tvárného transkrystalického lomu.

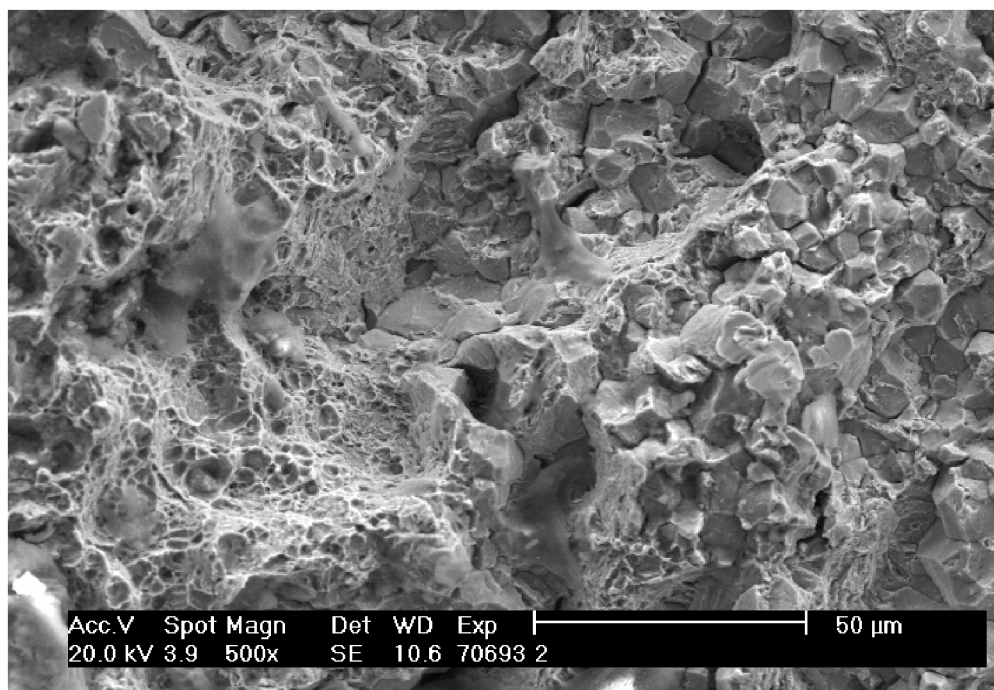


Obr.16) Vzorek č.2. Snímek 70691

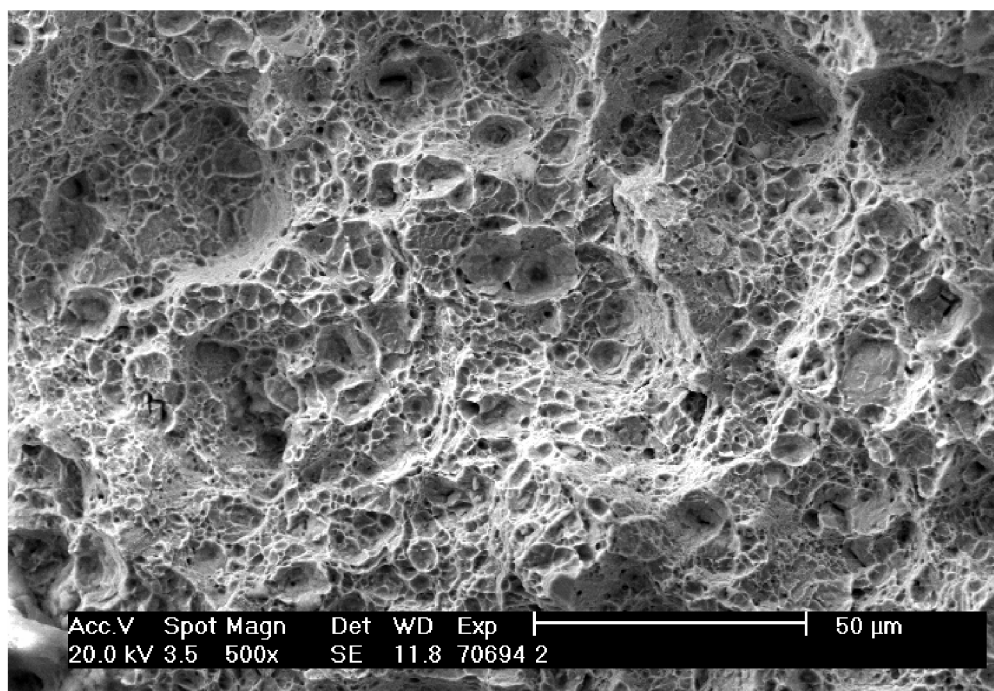


Obr.17) Vzorek č.2. Snímek 70692



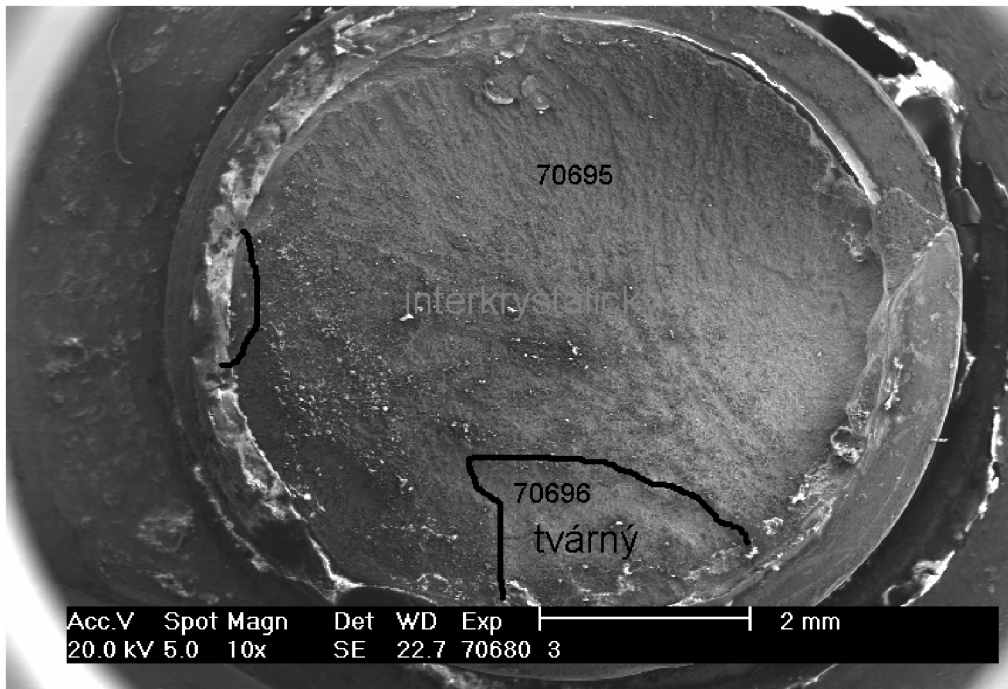


Obr.18) Vzorek č.2. Snímek 70693



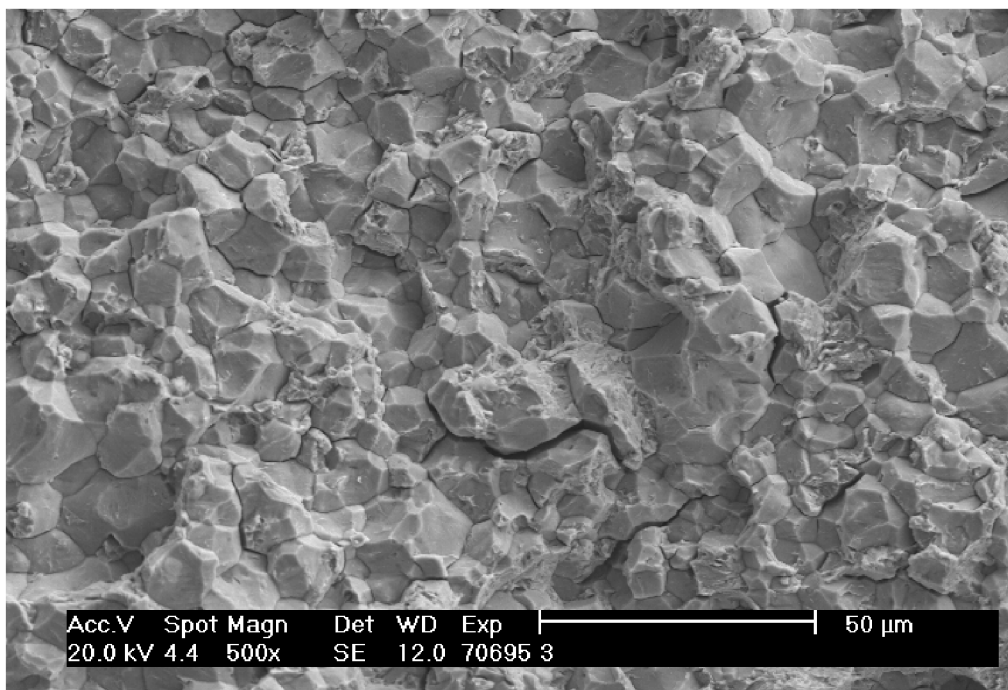
Obr.19) Vzorek č.2. Snímek 70694



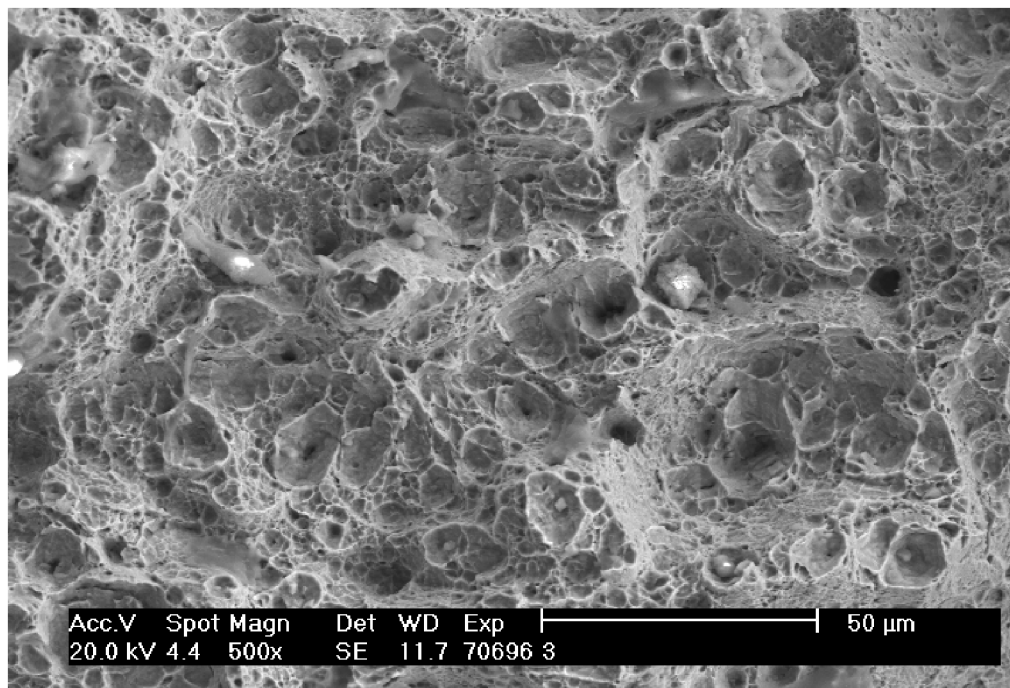


Obr.20) Vzorek č.3-celkový pohled na lomovou plochu

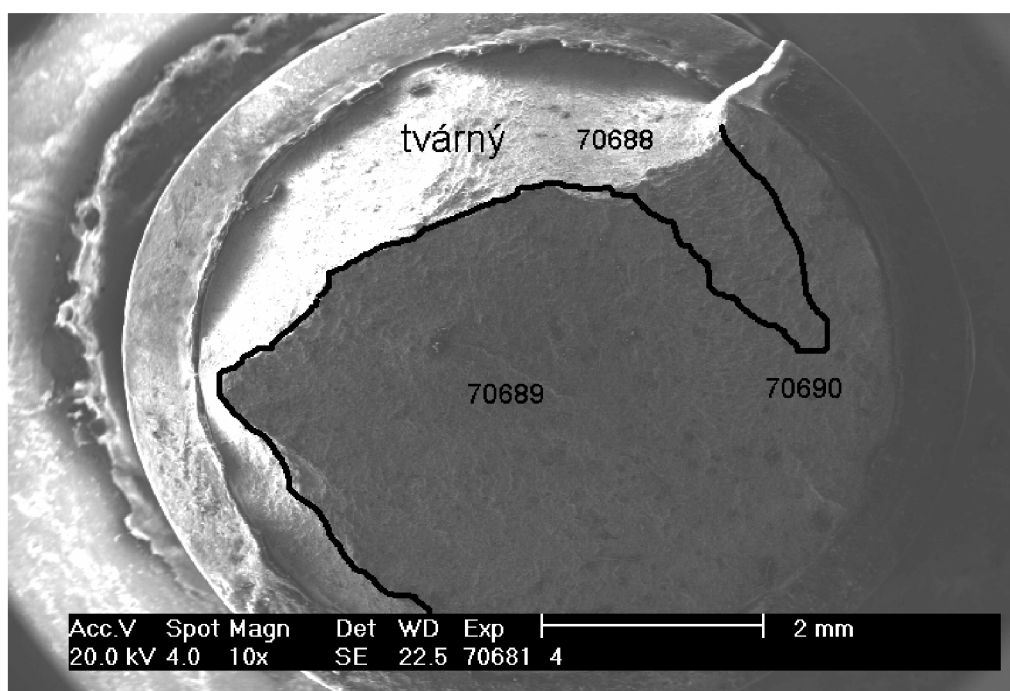
Obdobně, i u vzorku č.3 (obr. 20 až 22) je většina povrchu lomu tvořena interkrystalickým lomem, na dvou místech při okraji pak transkrystalickým lomem.



Obr.21) Vzorek č.3. Snímek 70695

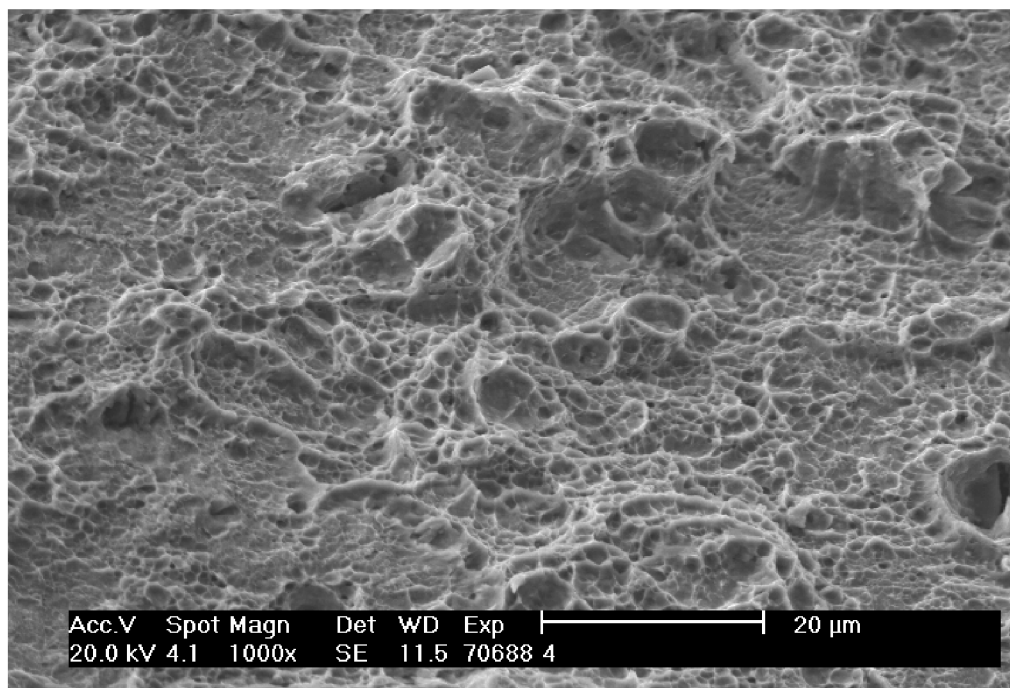


Obr.22) Vzorek č.3. Snímek 70696

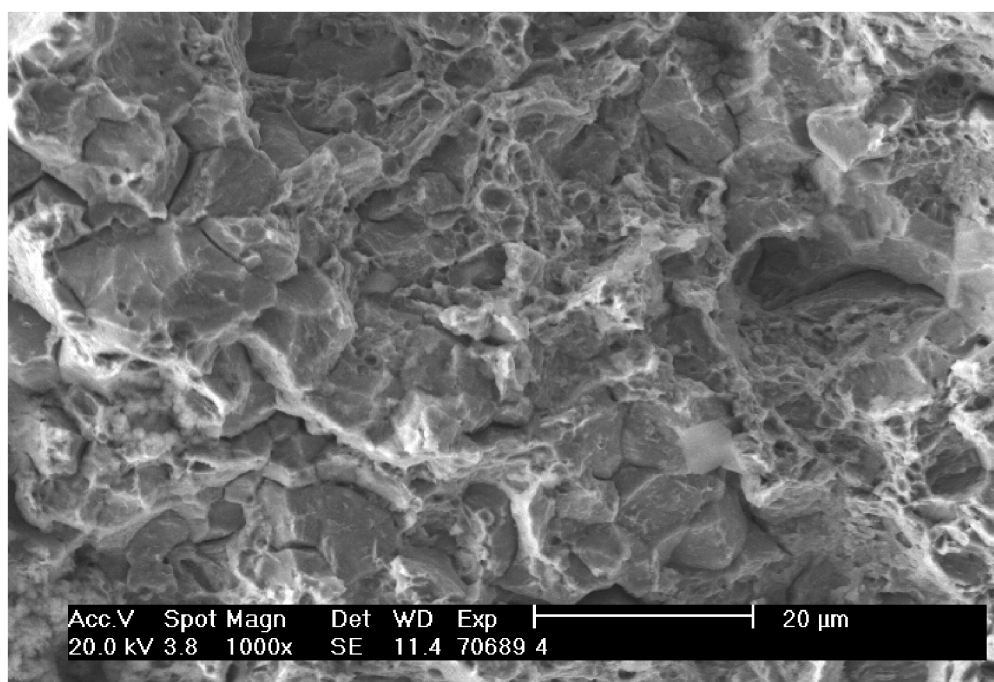


Obr.23) Vzorek č.4-celkový pohled na lomovou plochu

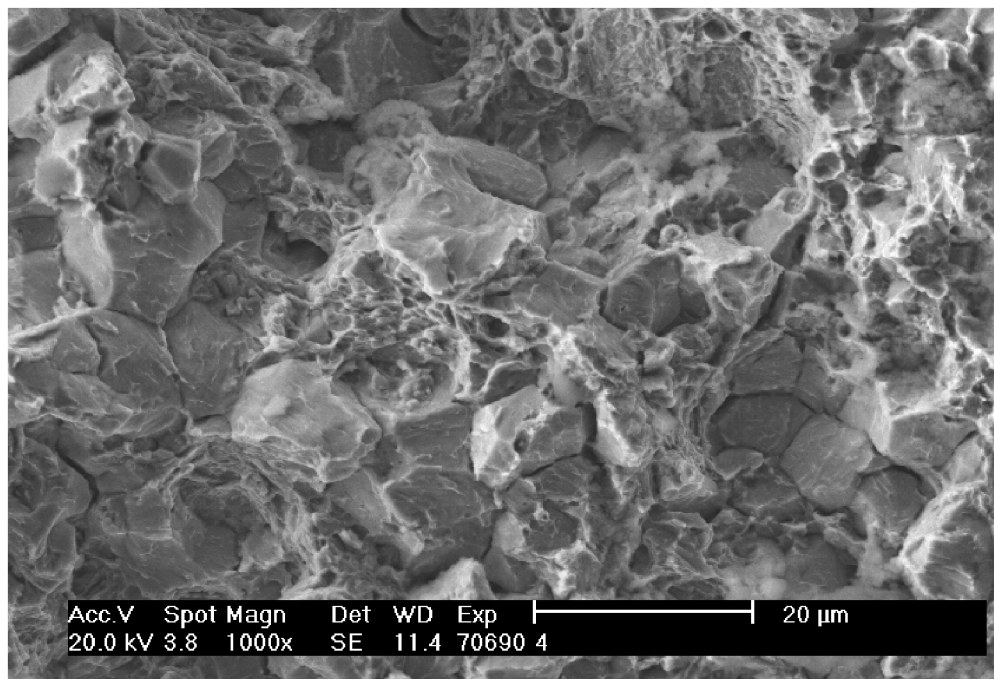
U vzorku č.4 (obr. 23 až 26) je převážně interkrystalická oblast obklopena tvárným lomem.



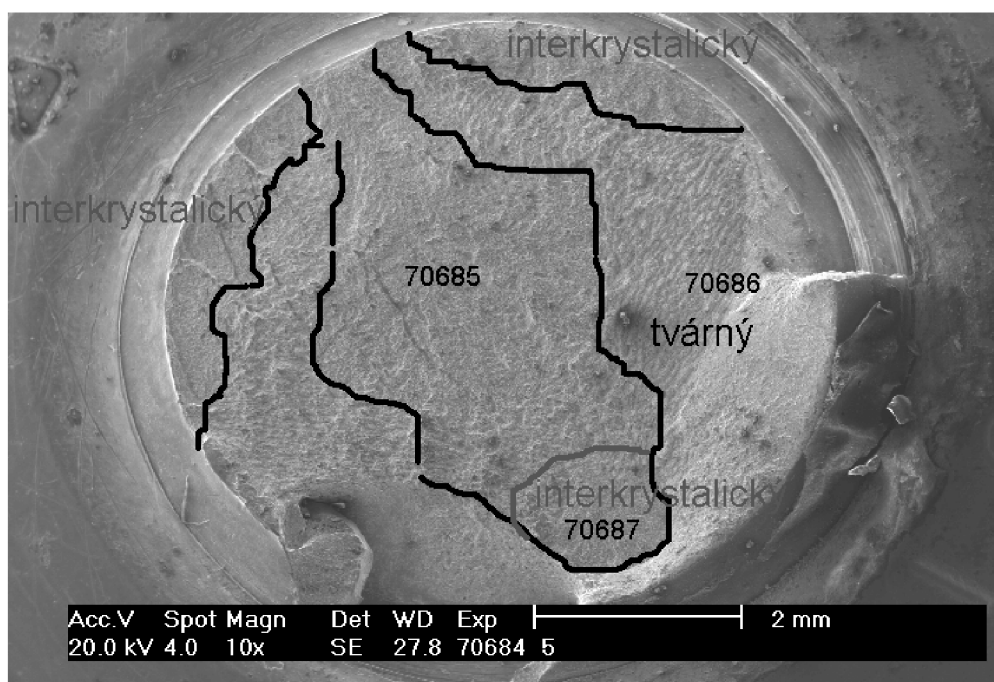
Obr.24) Vzorek č.4. Snímek 70688



Obr.25) Vzorek č.4. Snímek 70689

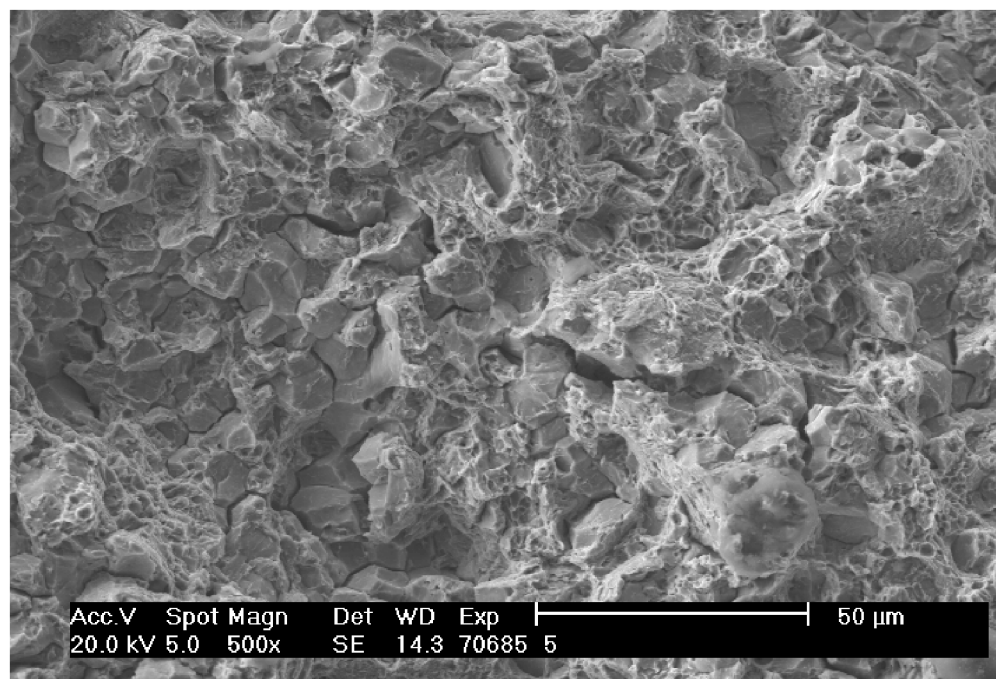


Obr.26) Vzorek č.4. Snímek 70690

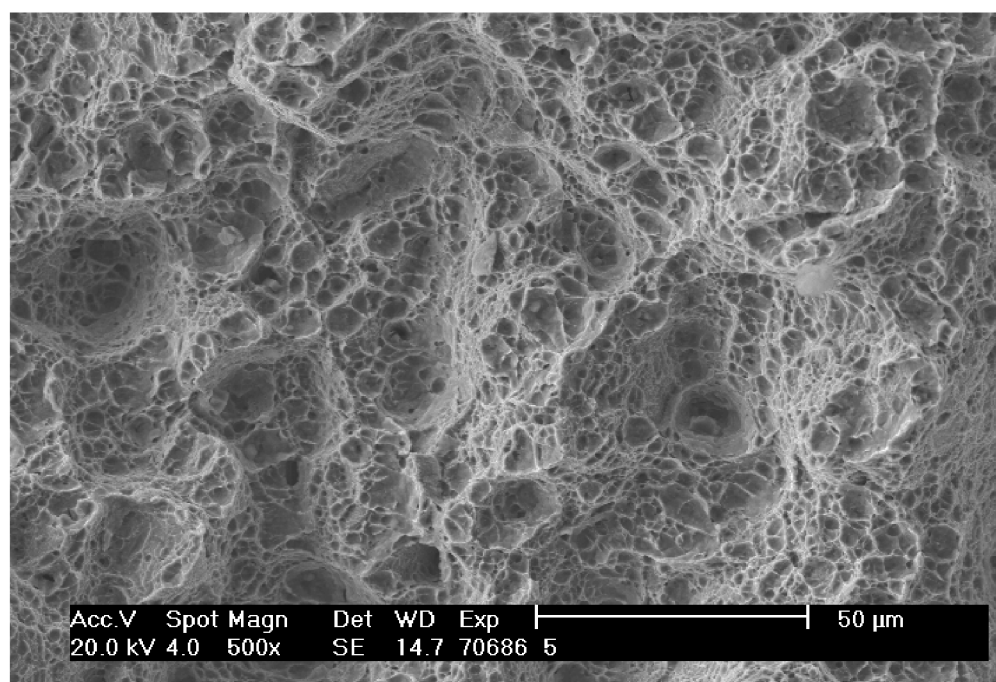


Obr.27) Vzorek č.5-celkový pohled na lomovou plochu

Pouze morfologie lomu u vzorku č.5 je trochu odlišná (obr.27 až 30). Oblast interkrystalického lomu ve středu vzorku je do značné míry smíšená s transkrystalickým tvárným a směrem ven do transkrystalického lomu plynule přechází. Na povrchu jsou pak na dvou místech opět oblasti interkrystalického lomu.

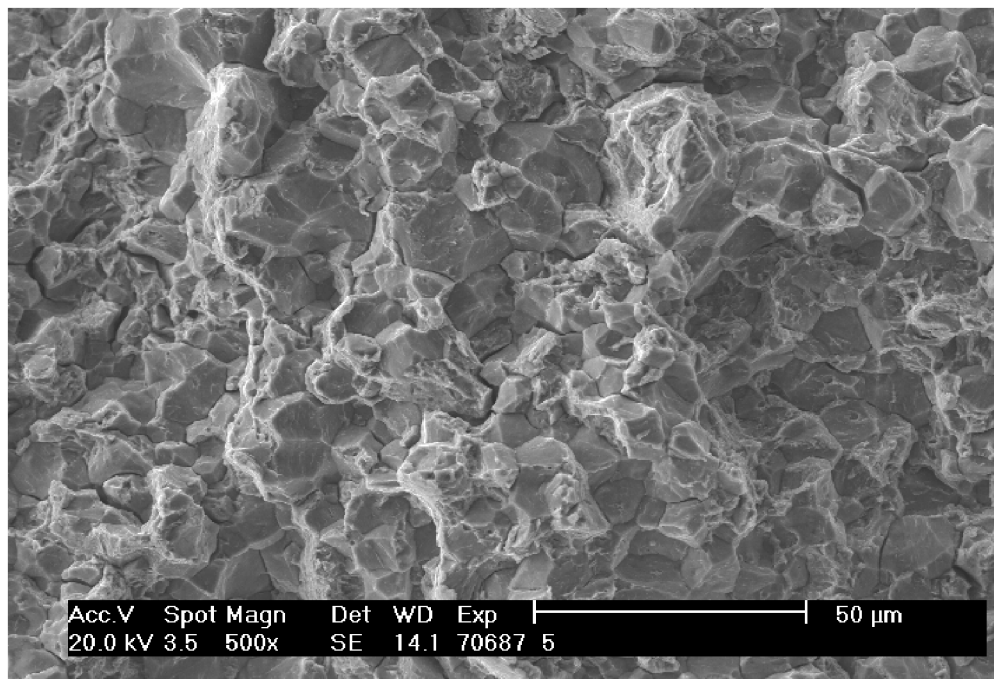


Obr.27) Vzorek č.5. Snímek 70685



Obr.28) Vzorek č.5. Snímek 70686





Obr.29) Vzorek č.5. Snímek 70687

Podíl interkrystalického a transkrystalického lomu na základě odhadu je možné pro porovnání shrnout do následující tabulky:

Tab.4) Poměr štěpného a tvárného porušení

Vzorek č.	Interkrystalický štěpný lom	Transkrystalický tvárný lom	Smíšený lom
2	45 %	35 %	20 %
3	90 %	10 %	0%
4	65 %	25 %	10 %
5	35 %	40 %	25 %

Na tabulce je přehledně vidět, že pouze vzorky č.3 a 4 mají převážně jednoznačný podíl štěpného a tvárného porušení. Lomové plochy vzorků č.2 a 5 jsou oproti tomu ve zvýšené míře tvořeny smíšeným porušením.

## 5. Diskuze

Na základě výsledků uvedených zkušebních metod došlo k následujícímu zjištění. Struktura nízkolegované oceli je tvořena nízkopopuštěným martenzitem. Z hlediska odolnosti vůči vodíkové křehkosti se jedná o značně rizikovou ocel.

U všech vzorků je patrné, že u nich došlo k lomu na dvě etapy. U první etapy došlo k rozvoji trhliny od povrchu na více místech po obvodu kruhového průřezu šroubu. Je to doložitelné různou morfologií lomové plochy jednotlivých šroubů a také zjištěním, že u vzorku č. 1 byla trhlina z části rozvinuta ještě před nánosem krycí barvy na šroub. Nabízí se tak otázka, zda bylo vůbec u zkoumaných výrobků provedeno odvodňování. Lze tedy prokázat, že k celému procesu vzniku lomu docházelo ve větším časovém úseku. To zcela odpovídá procesu vzniku a rozvoje tzv. zbrzděného lomu, který je charakteristický pro vodíkovou křehkost. Jak již bylo v teoretické části práce rozvedeno, zbrzděný lom se skládá ze dvou etap. V první etapě dojde k nukleaci a šíření trhliny až do druhého stadia, kdy se pak degradovaný materiál dolomí. Za jak dlouho k tomu dojde, závisí samozřejmě na velikosti působícího napětí v materiálu. Podle různých navržených teorií vzniku vodíkové křehkosti, může mít první stadium také různé mechanismy. Z hlediska projevu se od sebe liší také charakterem lomové plochy. Zatímco při rozvoji trhliny na mezikrystalických prostorech při působení vodíku a segregovaných škodlivých prvků vzniká postupný interkrystalický lom, v našem případě kupříkladu došlo v první fázi k rozvoji tvárného transkrystalického lomu.

Chemické složení námi zkoumané oceli není z hlediska citlivosti na vodíkovou křehkost, s výjimkou velmi vysokého podílu vodíku, nijak zvlášť nevýhodné. Přesto byly na lomové ploše někdy viditelné precipitované částice a ve středu vzorku byly často zřetelné sulfidy.

Vysoký obsah vodíku byl pravděpodobně zapříčiněn galvanickým pokovením šroubů. Při katodické reakci se na nich vyloučil vodík, který samozřejmě difuzí pronikl do oceli. Při běžných podmínkách difuze vodík vystupuje také znovu na povrch materiálu a vystupuje z něj. K tomu však v našem případě zjevně nedošlo, přestože v tak malém průměru šroubů by měl být tento proces dost rychlý. Je tomu patrně proto, že vrstva zinku a chromu na povrchu oceli zabránila difuzi vodíku z ní. Velmi nepříznivě se projevil také malý rozměr postižených těles. Při tak malém objemu materiálu samozřejmě došlo při jeho pokovení k velmi rychlému nasycení vodíkem.

Degradující vliv vodíku byl v našem případě velmi umocněn negativním projevem popouštěcí křehkosti. Dá se očekávat, že ve zkřehlé oceli se výrazně urychlí proces šíření trhliny. Jak bylo ale uvedeno v kapitole 1.7, v nízkopopuštěném martenzitu může dojít ke zbrzděnému lomu i při nepřítomnosti vodíku.

Na podélném průřezu tří vzorků zkoumaných na světelném mikroskopu nebyly na povrchu zjištěny žádné jiné trhliny. Dá se tedy očekávat, že došlo vlivem zatížení k rozvoji jediné existující trhliny. S ubývajícím průřezem degradovaného materiálu se v postiženém místě samozřejmě zvyšovalo napětí a pravděpodobnost vzniku trhlín na jiném místě se úměrně tomu snižovala. Vzhledem k účelu zkoumaného materiálu, jeho zatížení a charakteru první fáze lomu se dá očekávat, že z uvedených teorií vzniku vodíkové křehkosti se uplatnil,

alespoň z rozhodující části, proces vzniku křehkosti interakcí vodík – plastická zóna na vrcholu trhliny.



## 6. Závěr

Pokud se týče obecných závěrů této práce, zkoumaný případ zdůraznil nebezpečí degradace materiálu vlivem působení vodíkové křehkosti. Lze doporučit důslednou kontrolu chemického složení materiálu deklarovaného výrobcem a v případě zvýšeného obsahu prvků, které vodíkovou křehkost negativně ovlivňují, uvážit zda je daná ocel pro použití za daného zatížení opravdu vhodná. Je také nutné důsledně kontrolovat technologii procesu tepelného zpracování, protože její nedodržení může ve spojitosti s dalšími negativními vlastnostmi materiálu způsobit dříve netušené riziko. Neméně pečlivě je však nutné také volit technologii povrchových úprav materiálu. Ve světle zjištění příčin degradace materiálu rozebíraných v této práci se nabízí využití jiných technologií nánosu ochranných kovových vrstev na materiál, například chemické pokovení, nebo pokovení v roztavených kovech.

## Použité zkratky a symboly

HV	tvrdost dle Vickerse	$\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$
REM	rastrovací elektronová mikroskopie	-
$R_m$	mez pevnosti v tahu	MPa
$\gamma_{\text{ef}}$	efektivní povrchová energie	$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$
$\gamma_s$	vlastní povrchová energie	$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$
$\gamma_p$	plastická práce	$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$
$c_H$	lokální koncentrace vodíku	$\text{at}\cdot\text{cm}^3$
$c_K$	kritická koncentrace vodíku	$\text{at}\cdot\text{cm}^3$
$\sigma_{R0}$	vnitřní pnutí bez přítomnosti vodíku	Pa
$\sigma_{RH}$	vnitřní pnutí za přítomnosti vodíku	Pa
$\sigma_{A0}$	pnutí od vnějšího zatížení bez přítomnosti vodíku	Pa
$\sigma_{AH}$	pnutí od vnějšího zatížení za přítomnosti vodíku	Pa
$\sigma_{C0}$	kohezní pevnost bez přítomnosti vodíku	Pa
$\sigma_{CH}$	kohezní pevnost za přítomnosti vodíku	Pa
$p_{H_2}$	tlak molekulárního vodíku	Pa
D1, D2	skluzové roviny	-
$\Delta A$	přírůstek délky trhliny	mm
$\Delta\sigma$	rozdíl použitých zatížení	Pa
$\Delta t$	rozdíl dob do lomu	hod
$E_B$	vazebná energie pasti	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$E_{aD}$	aktivační energie difuze	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$E_{aT}$	aktivační energie pasti	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$E_S$	energie mřížky	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$S_T$	energetická poloha pasti	-
$S_n$	normální energetická poloha vodíku	-
$H_{\text{ads}}$	atom vodíku adsorbovaný na povrchu oceli	-
$\text{FeH}_{\text{abs}}$	vodík absorbovaný v oceli	-
M	obecná značka pro kovový prvek	-
X	obecný symbol chemického prvku nebo sloučeniny	-
	schopné redukce při korozi	
$E_0$	standartní rovnovážný potenciál elektrod	V
Kt	faktor koncentrace napětí	-

## Použité zkušební přístroje

Spektrometr s jiskrovým buzením	Spectrolab
Leštící stroj	Pedemin 2
Metalografický lis	Struers Labopress-3
Světelný metalografický mikroskop	Olympus GX71
Univerzální tvrdoměr	LECO LV 700L
Rastrovací elektronový mikroskop	Philips XL30

## Literatura

- [1] Sojka J. *Odolnost ocelí vůči vodíkové křehkosti*. VŠB-TU Ostrava, 2007, 110 s.
- [2] Hyspecká L., Mazanec K. *Vodíková křehkost konstrukčních ocelí o vyšších parametrech*. Studie ČSAV, č. 5, Academia Praha, 1978, 154 s.
- [3] Hyspecká L., Mazanec K. *Současný stav poznatků o vlivu vodíku na mechanické vlastnosti ocelí*. In: Predikce mechanických vlastností kovových materiálů na základě strukturních charakteristik, ČSVTS Brno, 1985, 15 s.
- [4] Tvrký M., Hyspecká L., Mazanec K. *Vodíková křehkost a mikrosegregační procesy*. In: Predikce mechanických vlastností kovových materiálů na základě strukturních charakteristik, ČSVTS Brno, 1989, 11 s.
- [5] Ryš P., Cenek M., Mazanec K., Hrbek A. *Nauka o materiálu I. Železo a jeho slitiny*. Academia Praha, 1975, 542 s.
- [6] Mazanec K., Hyspecká L. *Fyzikálně metalurgické vlastnosti martenzitu ocelí*. Academia Praha, 1983, 174 s.
- [7] Hyspecká L. *Studium lomových charakteristik martenzitických ocelí a slitin*. Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské v Ostravě. VŠB-TU Ostrava, 1970, 104 s.
- [8] Mazanec K. *Fyzikální metalurgie speciální. Fyzikální metalurgie zpevňovacích procesů v konstrukčních ocelích*. VŠB Ostrava, 1986, 123 s.
- [9] Wang M., Akiyama E., Tsuzaki K. *Effect of Hydrogen on the Fracture Behaviour of high-strength Cr-Mo Steel*. Trans Tech Publications, Switzerland, 2006, 7 s.  
Dostupné [www.scientific.net/MSF.512.5](http://www.scientific.net/MSF.512.5) ( květen 2011)
- [10] Mohyla M. *Technologie povrchových úprav kovů*. VŠB-TU Ostrava, 1995, 156 s.
- [11] Vítek J. *Vývoj nové generace galvanických povlaků a jejich využití ve strojírenství. Téze habilitační práce*. VŠB-TU Ostrava, 2004, 50 s.
- [12] Fůrchbacher I., Macek K., Steidl J. a kol. *Lexikon technických materiálů*. Verlag Dashöfer Praha, 2003

## **Normy**

[13] ISO15156/NACE MR 0175: Petroleum and natural Gas Industries-Material for Use in H<sub>2</sub>S Containing Environments in Oil and Gas Production. ANSI NACE, Houston USA, 2005.

[14] ČSN EN ISO 18265 Kovové materiály- Převod hodnot tvrdosti. ČNI Praha, 2004.