

Nebezpečí křehkého poškození ocelí v prostředí směsi zemního plynu a vodíku

Risk of Hydrogen Embrittlement in Natural Gas & Hydrogen Blends

Klára Kuchtáková, Darya Rudomilova, Václav Šefl, Tomáš Prošek

Technopark Kralupy, VŠCHT Praha

E-mail: klara.kuchtakova@vscht.cz

SOUHRN:

Výzkum vodíkového křehnutí ocelových materiálů je nedílnou součástí studie vodíkové připravenosti stávající plynárenské sítě na budoucí přimíchávání vodíku do zemního plynu v rámci přechodu na bezemisní energetiku. Fenomén vodíkového křehnutí je spojen se zhoršením mechanických vlastností ocelí v důsledku interakce materiálu s absorbovaným atomárním vodíkem. V závislosti na mikrostruktuře materiálu a vlastnostech prostředí může dojít k absorpci kritického množství vodíku, který v mezím případě způsobí selhání mechanicky namáhané ocelové komponenty křehkým lomem. Pro zajištění bezpečného provozu plynárenské sítě je proto třeba porozumět vlivu kontaktu směsi tlakového zemního plynu a vodíku na mechanické vlastnosti ocelí různých tříd. Následně je možné stanovit podmínky, za kterých lze vodík do stávajícího systému přidávat, případně určit, které části je třeba modernizovat. Článek má za cíl představit výzkum, který je realizován v Technoparku Kralupy VŠCHT Praha ve spolupráci s Gas Storage CZ, Ústavem teoretické a aplikované mechaniky AV ČR a SVÚM a.s. Tento projekt má za cíl vytvořit na základě experimentálního výzkumu praktický nástroj pro hodnocení rizika vodíkového křehnutí ocelí v plynárenské síti.

KLÍČOVÁ SLOVA:

vodík, zemní plyn, vodíkové křehnutí, oceli

SUMMARY:

Research into hydrogen embrittlement of steel materials is an integral part of studying the existing gas system's hydrogen readiness for future hydrogen blending into natural gas as part of the transition to a net-zero energy sector. Hydrogen embrittlement is associated with a deterioration of steels' mechanical properties due to their interaction with absorbed atomic hydrogen. Depending on the steel's microstructure and the properties of the surrounding environment, a critical amount of hydrogen can be absorbed and eventually cause a failure of mechanically stressed steel components through brittle fracture. Therefore, to ensure the safe compatibility of the gas system with a natural gas & hydrogen blend, the interaction between pressurised natural gas & hydrogen and the mechanical properties of steels of different grades must be understood. It will then be possible to determine the conditions under which hydrogen can be added to the existing system and/or to identify the parts that need to be upgraded. This contribution introduces research carried out at Technopark Kralupy of The University of Chemistry and Technology in Prague (VŠCHT Praha) in cooperation with Gas Storage CZ, the Institute of Theoretical and Applied Mechanics of the Czech Academy of Sciences, and SVÚM, a.s., a research organisation. This project's objective is to develop a practical tool for assessing the risk of hydrogen embrittlement of steels in the gas system based on experimental research.

KEY WORDS:

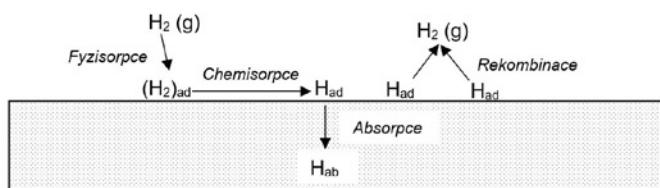
hydrogen, natural gas, hydrogen embrittlement, steels

Úvod

Vodík aktuálně patří mezi nejvíce diskutované alternativní zdroje energie. Do popředí se dostává jako čistý zdroj energie a alternativa fosilních paliv. Se současným tlakem na maximální urychlení vývoje a procesu implementace vodíkových technologií jde požadavek na minimalizaci s tím spojených nákladů. I proto je dnes pro transport a skladování plynného vodíku uvažováno využití stávající plynárenské sítě pro zemní plyn, do které je v plánu vodík postupně přidávat. S přimícháváním plynného vodíku je spjat předpoklad kompatibility stávající plynárenské infrastruktury pro zemní plyn. Vystavení převážně ocelových komponent sítě plynnému vodíku je však spojeno s řadou technických výzev.

Jednou z nich je fenomén vodíkového křehnutí ocelí, kdy dochází v důsledku absorpce atomárního vodíku do struktury oceli k degradaci materiálu i za provozních podmínek, pro které byl systém navržen. Je známo, že přítomnost vodíku může způsobit zejména ztrátu tažnosti kovů, zhoršení lomové houževnatosti a zvýšení rychlosti růstu existujících trhlin. V důsledku toho může být životnost ocelových komponent plynárenské sítě oproti provozu pouze se zemním plynem zkrácena.

Vodíkové křehnutí ocelí v kontaktu s plynným vodíkem je komplexní, dodnes ne zcela dokonale popsán proces, který je souhrnou řady environmentálních, materiálových a mechanických parametrů, mezi které patří především tlak a složení plynu, mik-



Obr. 1 Schéma reakcí probíhajících při vstupu vodíku do struktury oceli z plynné fáze

rostruktura materiálu, přítomnost svarů či defektů nebo rychlost a frekvence mechanického zatěžování. Kombinace těchto parametrů ovlivňuje výsledný mechanismus vodíkového křehnutí, pro který byla na základě experimentálního pozorování navržena řada teoretických modelů. Všechny teorie však předpokládají absorpci kritického množství atomárního vodíku zodpovědného za změny ve struktuře materiálu pod mechanickým zatížením. Je tedy zřejmé, že je potřeba dostatečné pochopení vlivu jednotlivých parametrů a jejich kombinace na vstup a interakci vodíku s ocelí, tak aby bylo možné stanovit podmínky pro bezpečný provoz stávající plynárenské infrastruktury s příměsí vodíku.

Vstup vodíku do materiálu

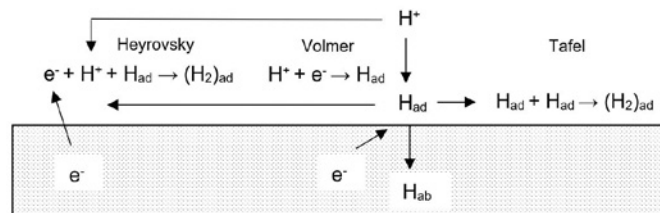
Za normálních podmínek jsou atomy vodíku pevně vázány v málo chemicky aktivních dvouatomových molekulách H_2 , které vzhledem ke své velikosti mohou interagovat pouze s povrchem kovu. Vstup a difúze vodíku materiálem jsou možné pouze pro atomární vodík, který může vznikat disociací molekul plynného vodíku na povrchu kovu nebo katodickou redukcí vodíkových iontů ve vodném roztoku.

Vodík může do materiálu vstoupit při výrobě a zpracování oceli, ale i později po vystavení ocelové komponenty provozními podmínkami. Zatímco vodík absorbovaný během výroby oceli je běžně odstraňován známými postupy, vodík absorbovaný do struktury oceli při provozu může zapříčinit neočekávané selhání komponenty. Množství vodíku, které může být absorbováno při provozu zařízení plynárenské infrastruktury neumíme při současném stavu poznání bezpečně předpovědět.

Z pohledu vodíku, který může do materiálu vstoupit během provozního cyklu, je potřeba uvažovat v případě přimíchávání plynného vodíku do zemního plynu dva zdroje. Vedle vodíku vznikajícího fyzikálně-chemickým mechanismem z plynné fáze může jít také o korozně indukovaný vodík, který do materiálu vstupuje elektrochemickým mechanismem v důsledku katodické korozní reakce, pokud je materiál v kontaktu s roztokem elektrolytu nebo v prostředí s vyšší vlhkostí.

Vstup vodíku z plynné fáze

Pokud je ocel v kontaktu s plynným vodíkem, prvním krokem pro jeho vstup do materiálu je fyzisorpce, kdy se na povrch kovu váže celá molekula plynu pomocí slabých fyzikálních sil. Dalším krokem je disociační chemisorpce, kdy je molekula disociována na atomy vodíku, které jsou adsorbovány silnými chemickými vazbami. Následně může být adsorbovaný atom absorbován do struktury kovu a tam difundovat strukturou ke kritickým místům nebo desorbován z povrchu rekombinační reakcí, viz obr. 1. Množství



Obr. 2 Schéma reakcí probíhajících při elektrochemickém mechanismu vstupu vodíku do struktury oceli

vodíku, které může vstoupit do materiálu s ideální strukturou je dáno Sievertsovým zákonem a je přímo úměrné druhé odmocnině parciálního tlaku plynného vodíku [1].

Mezi parametry, které ovlivňují vstup vodíku z plynné fáze patří především parciální tlak vodíku, teplota a složení plynu. Jejich vliv je teoreticky dobře popsán pro ideální podmínky, tj. materiál s ideální strukturou a čistým povrchem v kontaktu s čistým vodíkem. Mikrostruktura a stav plynárenských ocelí, přítomnost vrstvy korozních produktů na povrchu ocelových komponent a směsný charakter plynu v případě přimíchávání vodíku do zemního plynu však v reálných podmínkách plynárenské sítě popis situace významně komplikují. Studium vlivu těchto proměnných na chování oceli se věnuje řada výzkumných skupin na celém světě, avšak univerzální nástroj, který by dokázal na základě všech relevantních proměnných vyhodnotit riziko vodíkového křehnutí, stále chybí.

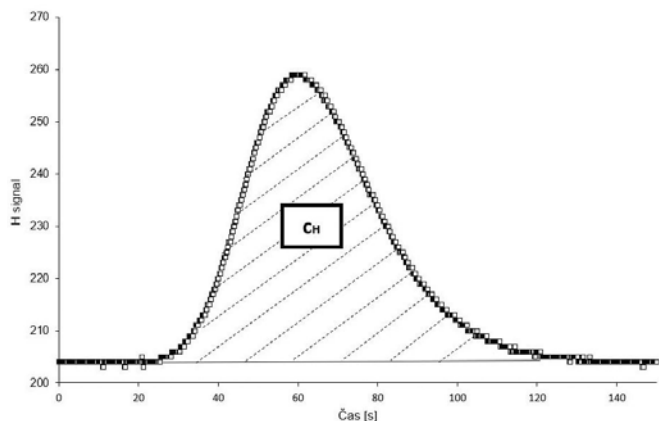
Vstup vodíku z vodné fáze

V případě elektrochemického vstupu vodíku do struktury oceli, tj. pokud je ocel v prostředí s vyšší vlhkostí nebo v kontaktu s vodným roztokem, je prvním krokem redukce vodíkových kationtů (v kyselém prostředí) nebo vody (v neutrálním prostředí), která vede k adsorpci atomů vodíku na povrchu kovu ztrátou elektronu podle Volmerovy reakce. Zatímco část atomů vodíku z povrchu kovu desorbují po rekombinaci atomů vodíku zpět v molekulární podobě podle Heyrovského nebo Tafelovy rovnice, část vodíku je absorbována do struktury oceli, kde může dále difundovat, viz obr. 2. Množství absorbovaného vodíku je pak přímo úměrné druhé odmocnině proudové hustoty katodické reakce [1].

Vstup vodíku do materiálu je ovlivněn složením elektrolytu na povrchu kovu, a to především pH roztoku a přítomností jedů rekombinace, které blokují rekombinační krok a podporují vstup vodíku do struktury. Typicky jsou to sloučeniny obsahující prvky jako As, Sb, S či P. Dalšími důležitými parametry jsou teplota a stav povrchu oceli.

Stanovení koncentrace vodíku v materiálu

Situace v plynárenské infrastruktuře může být z pohledu kontaktu ocel-prostředí typicky trojí: kontakt se suchým plynem, kontakt s vlhkým plynem a kontakt s vodnou fází v plynu. V posledním případě může jít o ložiskovou vodu, kterou si nese plyn do určité části sítě z úložiště nebo chemikálie využívané pro úpravu plynu. V případě přimíchávání plynného vodíku do zemního plynu bude každá tato situace doplněna o přítomnost vodíku ve vysokotlakém plynu. Expozice ocelových vzorků v simulovaném prostředí



Obr. 3 Výstup termální desorpční analýzy – desorpční křivka a množství vodíku (plocha pod křivkou)

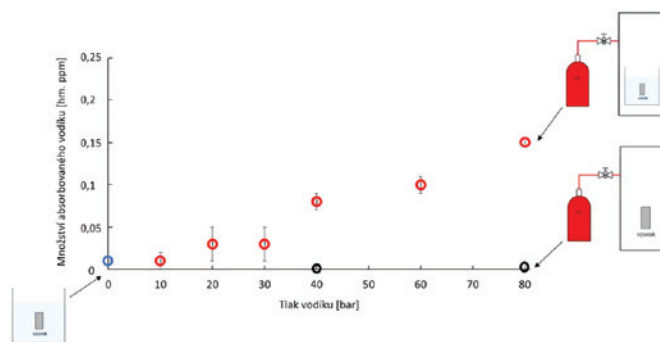
plynárenské sítě a následná analýza pomocí termální desorpční analýzy (TDA) umožňuje určit absolutní množství vodíku přítomného ve struktuře kovu [2]. Tato metoda je založena na ohřevu nebo fúzi vzorku v nosném inertním plynu, kdy je na základě změny tepelné vodivosti nosného plynu s vodíkem desorbovaným ze vzorku vyhodnoceno množství vodíku v kovu přítomné. Typickým výstupem je desorpční křivka na obr. 3, z které lze integrací určit množství absorbovaného vodíku, případně další vodíkové charakteristiky materiálu jako je typ a hustota vodíkových pastí v mikrostruktuře oceli.

V rámci probíhajícího projektu byla termální desorpční analýza využita pro stanovení množství absorbovaného vodíku v referenční oceli po modelových expozicích v suchém plynu, ve vodné fázi modelující ložiskovou vodu a jejich kombinaci. Z výsledků na obr. 4 je zřejmé, že nejvyšší vstup vodíku byl stanoven v kombinovaných podmínkách, kde je ocel v kontaktu s vodným roztokem v prostředí vysokotlakého vodíku a kde při vstupu vodíku do oceli dochází k synergickému efektu těchto dvou zdrojů atomárního vodíku. Se zvyšujícím se tlakem vodíku, tedy v budoucí praxi se zvyšujícím se podílem vodíku ve směsi se zemním plynem [3], pak synergický efekt roste. V navazujících dlouhodobých experimentech bude nahrazena referenční ocel za oceli používané v plynárenství, zejména v podzemních zásobnících plynu, s cílem určit absolutní množství absorbovaného vodíku pro jednotlivé typy oceli, jejichž vlastnosti byly zkušeny v materiálové části výzkumu a jsou prezentovány v dalším textu.

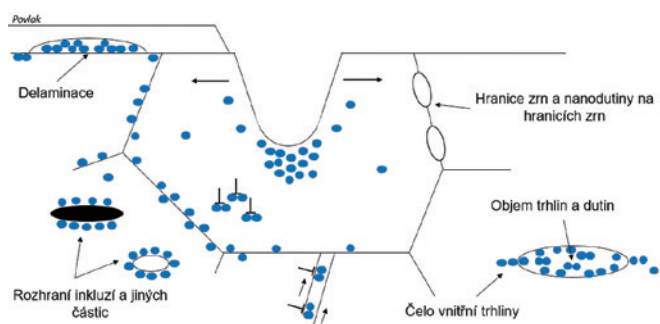
Další důležitou informaci poskytne v navazující části projektu rastrovací Kelvinova sonda, která umožňuje detekovat množství vodíku prostupujícího materiálem in-situ na základě změny korozního potenciálu na výstupní straně vzorku [4]. Výhodou této metody je vysoká citlivost a prostorové rozlišení. Její využití je cenné především pro pochopení vlivu stavu povrchu a kvality svaru.

Interakce vodíku s materiálem

Atomární vodík, který do materiálu vstoupí výše zmíněnými mechanismy, ideálním materiálem difunduje přeskoky mezi intersticiálními polohami v mikrostruktuře kovu. Celkový prostup vodíku materiálem je pak dán součinem difuzivity a rozpustnosti ve struktuře kovu. Obě tyto proměnné jsou pak v technických ko-



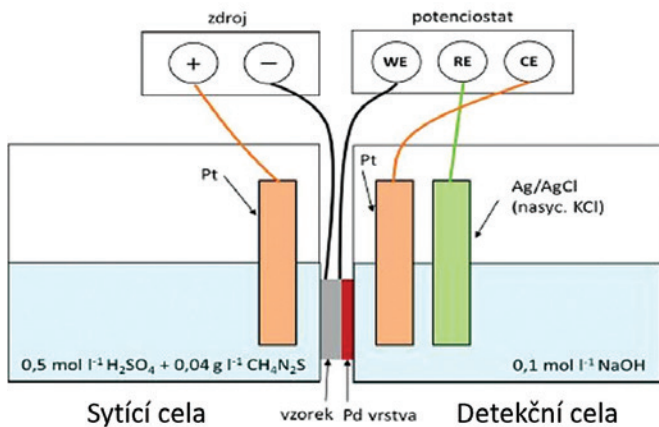
Obr. 4 Množství absorbovaného vodíku do struktury referenční oceli DCO1 dle EN 10130 z prostředí simulující podmínky plynárenské sítě v případě přimíchávání vodíku; modrý bod: korozně indukovaný vodík po expozici v roztoku 0,5 mol/l NaCl; černé body: vodík po expozici ve vysokotlakém plynném vodíku; červené body: vodík po expozici v kombinovaných podmínkách vodného roztoku 0,5 mol/l NaCl a vysokotlakého plynného vodíku



Obr. 5 Zachycení vodíku ve struktuře kovu a typické vodíkové pasti

vech významně ovlivněny hustotou a typem mřížkových defektů, které se chovají jako vodíkové pasti. Vodíkové pasti zvyšují rozpustnost vodíku a snižují jeho difuzivitu, avšak z pohledu náchylnosti k vodíkovému křehnutí mají nejednoznačný efekt. Vodíkové pasti lze rozdělit do dvou skupin podle aktivační energie potřebné k uvolnění vodíku: vratné a nevratné. Nevratné vodíkové pasti vážou vodík silněji a jsou to typicky sekundární precipitáty jako karbidy, nitridy nebo oxidické a sulfidické vměstky. Vratné pasti váží vodík vzhledem k nižší aktivační energii slaběji a mohou jej snadno uvolnit i za běžných teplot. Tento tzv. difuzibilní vodík je odpovědný za vodíkové křehnutí. Díky tomu, že je v materiálu mobilní, může difundovat ke kritickým místům ve struktuře kovu, kde následkem akumulace a jeho interakce s materiálem dochází k vodíkovému křehnutí. Mezi vratné pasti patří například dislokace, hranice zrn či substituční prvky.

Ačkoliv přesný mechanismus vodíkového křehnutí je stále neznámý, bylo na základě experimentálního pozorování navrženo několik teoretických modelů tohoto jevu. Experimentální výsledky běžně naznačují uplatnění více mechanismů zároveň, případně jejich synergie [5], v závislosti na aplikovaných experimentálních podmínkách jako je typ oceli, prostředí a mechanické namáhání. Všechny navržené mechanismy uvažují tři hlavní kroky: absorpci atomárního vodíku do struktury kovu, difúzi řízenou gradientem vnitřního napětí způsobeného deformací kovové mřížky, typicky



Obr. 6 Schéma uspořádání elektrochemické permeační cely

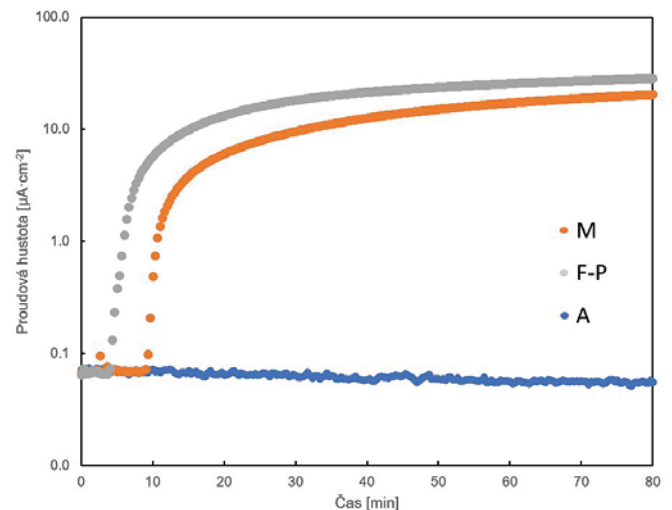
čela existujících trhlin, a koncentraci kritického množství vodíku v těchto místech, která zapříčiní v kombinaci s vnějším napětím materiálu pokles mechanických vlastností a může vést až k selhání komponenty křehkým lomem.

Porovnání mechanických vlastností a lomového chování materiálu vystaveného vodíkovému prostředí s výsledky získanými bez přítomnosti vodíku umožňuje vyhodnotit vliv vodíku na tyto vlastnosti a určit relativní náchylnost materiálu k vodíkovému křehnutí. Pro určení kritické koncentrace vodíku je pak klíčové tyto informace doplnit o množství vodíku absorbovaného během zkoušky, jeho distribuci v materiálu a lokální koncentraci zejména v místě defektu. Propojení mechanických zkoušek s lokálně citlivými technikami je však technicky velmi náročné a taková data prozatím chybí. Pro hodnocení rizika vodíkového křehnutí a kritických parametrů je proto potřeba využít kombinaci různých technik, které zahrnují kvantifikaci množství absorbovaného vodíku, charakterizaci stavu materiálu, difúzních vlastností vodíku v daném materiálu a jeho vlivu na mechanické vlastnosti.

Permeabilita

Rychlost difúze vodíku v materiálu popisuje difúzní koeficient, který je ovlivněn hustotou vodíkových pastí. Lze jí stanovit elektrochemickou permeační metodou zavedenou pány Devanathem a Stachurským [6]. Obr. 6 ukazuje experimentální uspořádání takové zkoušky. Sytící a detekční cela, které jsou naplněny roztokem elektrolytu, jsou odděleny vzorkem, který se chová jako membrána a pracovní elektroda zároveň. Vodík je v sytící cele na povrchu vzorku produkován potenciostatickou nebo galvanostatickou katodickou polarizací vzorku. Vodík, který vstoupí do materiálu a difunduje skrz vzorek je na výstupní straně v detekční cele oxidován anodickou polarizací. Výstupní strana je pokryta vrstvou paladia tak, aby se předešlo tvorbě oxidické vrstvy, která by mohla ovlivnit difúzní koeficient vodíku. Výstupem měření je závislost anodického proudu na čase, tzv. permeační křivka, ze které lze určit difúzní koeficient např. metodou časové prodlevy dle ISO 17081:2014 i hustotu vodíkových pastí dle rovnice [7]:

$$N_T = N_L \times \left(\frac{D_L}{D_{eff}} - 1 \right) \times e^{-\frac{E_b}{RT}} \quad (1)$$



Obr. 7 Permeační křivky pro tři typické zástupce mikrostrukturálních typů ocelí v plynárenské síti: martenzitická ocel (M); feriticko-perlitická ocel (F-P) a austenitická korozivzdorná ocel (A)

kde N_T je počet pastí v jednotkovém objemu, N_L je počet intersticiálních poloh v jednotkovém objemu, D_L je difúzní koeficient v materiálu bez vodíkových pastí a E_b je vazebná energie vodíkových pastí.

V rámci projektu bylo pomocí elektrochemické permeační metody porovnáváno několik tříd plynárenských ocelí, které byly dodány z existující soustavy. Permeační křivky pro tři z nich lze vidět na obr. 6. V tabulce 1 jsou shrnuty získané difúzní parametry.

Z výsledků je patrné, že se jedná o velmi rozdílné mikrostrukturální typy ocelí. Právě rozdíly v mikrostruktuře významně ovlivňují difúzi vodíku materiálem. O několik řádů nižší difúzní koeficient vodíku u austenitické korozivzdorné oceli (značené A) je způsoben těsným uspořádáním atomů železa v plošně centrované kovové mřížce, která způsobuje větší odpor pohybu atomům vodíku. Uspořádání mřížky austenitických ocelí zapříčiňuje ale také v porovnání s martenzitickými (M) anebo feriticko-perlitickými (F-P) typy ocelí vysokou rozpustnost vodíku vzhledem k velkému množství intersticiálních míst. Vysoká rozpustnost vodíku spojena s pomalou difúzí činí z austenitických korozivzdorných ocelí slibné kandidáty pro vodíkové technologie, avšak jejich zastoupení v existující plynárenské síti je velmi nízké a vyskytuje se především ve vstrojení podzemních zásobníků plynu. Nejčastějším typem ocelí v plynárenských technologiích jsou oceli s feriticko-perlitickou mikrostrukturou, které se liší především v zastoupení a distribuci jednotlivých fází feritu a perlitu. Se zastoupením perlitu narůstá i množství vodíkových pastí ve struktuře kovu, což je spojeno s pomalejší difúzí a větší rozpustností. Velké množství vodíkových pastí hraje roli především u oceli s martenzitickou mikrostrukturou, která je těsně tetragonálně nebo hexagonálně uspořádaná a obsahuje velké množství mřížkových defektů, způsobujících značné pnutí v mřížce. Vedle hustoty pastí je zásadní parametr pro prostup vodíku i typ pastí. Například u martenzitických ocelí hraje roli i to, že velké množství pastí jsou dislokace, které jsou samy v mechanicky namáhaném materiálu pohyblivé, vodík tedy zachycují a následně mohou usnadňovat jeho pohyb [8]. Martenzitické oceli jsou zastoupeny, stejně jako austenitické

korozivzdorné oceli, v plynárenské síti velmi málo. Vyrobeny jsou z nich především armatury a podzemní vstrojení zásobníků plynu.

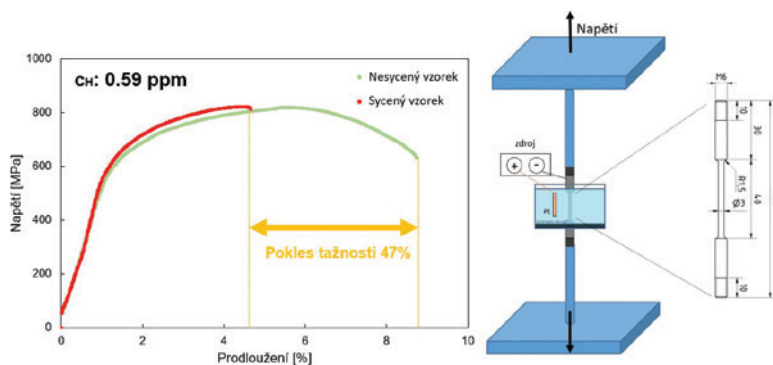
Difúzní koeficient je funkcí hustoty vodíkových pastí v materiálu a z výsledků, získaných v rámci projektu, v tabulce 1 je patrný obecný trend rychlosti difúze napříč jednotlivými mikrostrukturními typy ocelí, kdy je difúze vodíku nejpomalejší v případě austenitických korozivzdorných ocelí, následována martenzitickými ocelmi a feriticko-perlitickými ocelmi, kde je difúze vodíku nejrychlejší.

Ačkoliv je rychlost difúze důležitým materiálovým parametrem, poskytuje pouze informaci o prostupu vodíku materiálem a nelze ji přímo spojit s jeho náchylností k vodíkovému křehnutí. Pro doplnění informace o typu vodíkových pastí v materiálu a množství absorbovaného vodíku je žádoucí tuto metodu využít v kombinaci s výše zmíněnou technikou termální desorpce. Pro kompletní posouzení rizika vodíkového křehnutí je potřeba tyto zkoušky doplnit o zkoušky mechanické.

Stanovení náchylnosti ocelí vůči vodíkovému křehnutí

Zkoušky vlivu vodíku na mechanické vlastnosti jsou klíčovou částí výzkumu vodíkového křehnutí. Mechanické zkoušky za normálních podmínek a při in-situ sycení vodíkem dovolí porovnat změnu mechanických vlastností, jako je pevnost, tažnost či lomové vlastnosti. Bylo prokázáno, že vodík způsobuje zejména významnou ztrátu tažnosti, zatímco mez pevnosti a mez kluzu se obvykle nemění nebo se mění jen nepatrně [9]. Po dosažení kritické koncentrace vodíku v materiálu se mění také lomové chování oceli a u jinak tvárného materiálu dochází pod napětím ke křehkému lomu. Důležitým parametrem je také typ mechanického namáhání. Statické namáhání, namáhání s nízkou frekvencí a pomalá rychlost deformace poskytují atomům vodíku dostatečný čas pro difúzi ke kritickým místům v materiálu. Při namáhání s vysokou frekvencí má vodík méně příležitosti k interakci s kovem. Dochází k řízení difúze vodíku cyklickými změnami napětí materiálu a vodík se nekonzcentruje v místě makroskopických defektů.

Nejčastějšími zkouškami pro hodnocení vlivu vodíku na mechanické vlastnosti jsou tahová zkouška při konstantním zatížení a tahová zkouška za pomalé rychlosti deformace. Sycení vodíkem probíhá v prostředí tlakového vodíku nebo elektrochemicky. Výsledkem prvního typu zkoušky je porovnání doby do lomu, výstupem druhého typu tahový diagram syceného a nesyčeného vzorku, ze kterého je patrný vliv vodíku na mechanické vlastnosti (obr. 8). Paralelní experimenty s cílem určit množství vodíku ve vzorku před lomem dovolují tyto dvě důležité informace spojit. Fraktografická analýza slouží k porovnání velikosti a morfologie lomových ploch a změn spojených s vodíkovým křehnutím. Parametry pro hodnocení vlivu vodíku na mechanické vlastnosti jsou pokles tažnosti, pokles času do lomu, změna pevnosti nebo změna velikosti lomové plochy.



Obr. 8 Tahová křivka martenzitické oceli pro nesyčený vzorek (zelená křivka) a vodíkem sycený vzorek (červená křivka) a schéma SSRT zkoušky: podmínky elektrochemického sycení: 0,1 mol/l NaOH + 40 mg/l CH₄N₂S; 10 mA/cm², 48 hodin předsycení a sycení in-situ během zkoušky

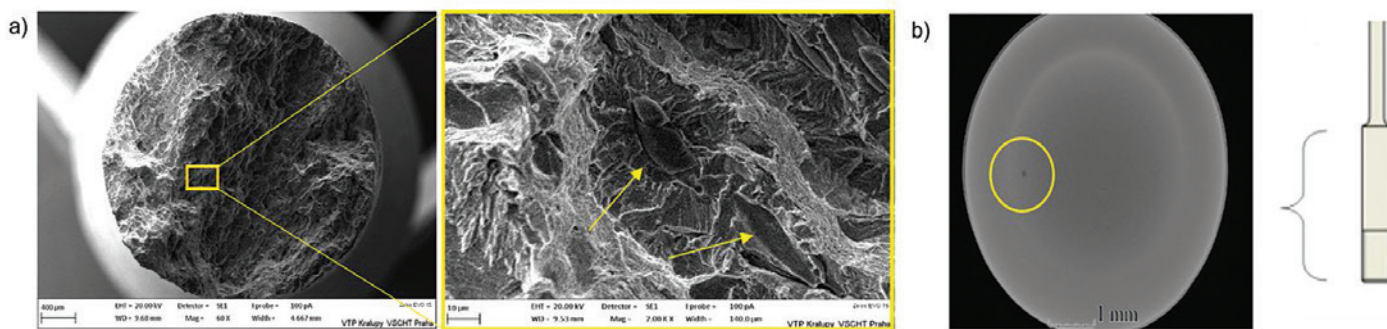
Tahová zkouška za pomalé rychlosti deformace a elektrochemického sycení vodíkem byla využita i během probíhajícího projektu pro porovnání vlivu vodíku na různé třídy ocelí plynárenské infrastruktury. Například pro martenzitickou ocel, která byla vodíkem zcela nasycena, je patrný pokles tažnosti o 47% (obr. 8). Souhrn výsledků pro typické zástupce tří vybraných tříd ocelí nasycených vodíkem je uveden v tabulce 2. Martenzitická ocel je k vodíkovému křehnutí nejnáchylnější, což je spojeno i s vyšším množstvím absorbovaného vodíku v její struktuře v důsledku velkého množství vodíkových pastí ve struktuře kovu. Austenitické korozivzdorné oceli jsou k vodíkovému křehnutí nejméně náchylné i přesto, že absorbují do své struktury největší množství vodíku. Náchylnost feriticko-perlitických ocelí je obecně nižší než u martenzitických ocelí a vyšší než u austenitických korozivzdorných ocelí.

Tabulka 1 Difúzní parametry vodíku pro tři typické zástupce mikrostrukturních typů ocelí v plynárenské síti

Ocel	Difúzní koeficient D _{eff} · 10 ⁻⁶ [cm ² ·s ⁻¹]	Difúzní koeficient NT · 10 ²⁴ [cm ⁻³]
Martenzitická ocel (M)	2,6	3,6
Feriticko-perlitická ocel (F-P)	17,5	0,5
Austenitická korozivzdorná ocel (A)	> 9 · 10 ⁻³	> 1000

Tabulka 2 Souhrn vlivu vodíku na mechanické vlastnosti tří tříd plynárenských ocelí a množství absorbovaného vodíku do jejich struktury během tahové zkoušky při pomalé rychlosti deformace; austenitická korozivzdorná ocel (A), martenzitická ocel (M), feriticko-perlitická ocel (F-P)

VLIV VODÍKU NA:	Vysoký	→	Nízký
Pokles tažnosti	M		F-P
Pokles času do lomu	M		F-P
Relativní pokles lomové pochy	M		F-P
Množství absorbovaného vodíku	A		M



Obr. 9 Mikroskopické snímky defektů v mikrostručtuře feriticko-perlitických ocelí: snímek ze skenovacího elektronového mikroskopu ukazující sulfidické vměstky (žluté šípky) jako místa iniciace křehkého lomu (a) a snímek z rentgenového mikrotomografu ukazující přítomnost dutin v objemu kovu (b)

Ačkoliv jsou feriticko-perlitické oceli obecně považovány za méně náchylné k vodíkovému křehnutí, velký vliv má jejich pevnost, mikrostručtura a přítomnost defektů. Bylo zjišřeno, že přítomnost sulfidických vměstků vede k iniciaci procesu vodíkového křehnutí, jak je zjevné z obr. 9a. Také přítomnost dutin a trhlin, detekovatelných například pomocí rentgenové mikrotomografie (obr. 9b), může významně ovlivnit mechanickou odezvu materiálu.

Je však zjevné, že pro vyhodnocení rizika vodíkového křehnutí v reálných provozních podmínkách je potřeba upravit parametry elektrochemického syčení nebo adaptovat tahovou zkoušku pro in-situ expozice ve vysokotlakém vodíku, tak aby bylo možno spojit mechanické charakteristiky s přítomností realistického množství absorbovaného vodíku ve stručtuře oceli. Stejně tak musí být v případě cyklického namáhání komponent v technologii provedeny únavové zkoušky materiálu s cílem stanovit vliv vodíku na únavové vlastnosti ocelí. Z pohledu slabých míst technologie je také žádoucí se ve výzkumu zaměřit na svary, jejich provedení a náchylnost k vodíkovému křehnutí. Dále je nutné doplnit stávající výzkum o zatím jen velmi málo studovanou proměnnou, kterou je stav povrchu.

Závěr

Výzkum probíhající v Technoparku Kralupy Vysoké školy chemicko-technologické v Praze v úzké spolupráci a za finančního přispění Gas Storage CZ se zaměřuje na riziko vodíkového křehnutí ve směsi vodíku se zemním plynem, a to především v technologiích podzemních zásobníků plynu, které poskytují širokou variabilitu prostředí a materiálů.

Na základě stávajících výsledků lze identifikovat místa, kterým je třeba věnovat pozornost při hodnocení rizika vodíkové křehkosti v plynárenské infrastruktuře. Jedná se o:

- místa, kde může docházet k synergii mezi korozně indukovaným vodíkem a plyným vodíkem;
- místa, kde se vyskytují ocelové komponenty s martenzitickou mikrostručtuřou;
- místa, kde se vyskytují ocelové komponenty s defekty v mikrostručtuře jako jsou inkluze, dutiny a trhliny.

V rámci probíhajícího výzkumu podpořeného Technologickou agenturou České republiky v rámci programu Théta je ve spolupráci s Ústavem teoretické a aplikované mechaniky AV ČR a SVÚM a.s. hodnocen také vliv stavu povrchu, cyklického mechanického namáhání, přítomnosti svarů a defektů a jejich kombinací. Výstupem tohoto projektu bude systém hodnocení míry kritičnosti jednotlivých částí plynárenské sítě z pohledu materiálového a provozního.

Literatura

- [1] Perng, T. and J. Wu, A brief review note on mechanisms of hydrogen entry into metals. *Materials Letters*, 2003. 57(22-23): p. 3437-3438.
- [2] Rudomilova, D., T. Prošek, and G. Luckeneder, Techniques for investigation of hydrogen embrittlement of advanced high strength steels. *Corrosion Reviews*, 2018. 36(5): p. 413-434.
- [3] Michler, T., K. Wackermann, and F. Schweizer, Review and Assessment of the Effect of Hydrogen Gas Pressure on the Embrittlement of Steels in Gaseous Hydrogen Environment. *Metals*, 2021. 11(4).
- [4] Rudomilova, D., T. Prošek, and M. Ström, Hydrogen Entry into Steel Under Corrosion Products. *Corrosion*, 2021. 77(4): p. 427-432.
- [5] Djucic, M.B., et al., The synergistic action and interplay of hydrogen embrittlement mechanisms in steels and iron: Localized plasticity and decohesion. *Engineering Fracture Mechanics*, 2019. 216: p. 106528.
- [6] Devanathan, M. and Z. Stachurski, The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 1962. 270(1340): p. 90-102.
- [7] Dong, C.F., et al., Effects of hydrogen-charging on the susceptibility of X100 pipeline steel to hydrogen-induced cracking. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009. 34(24): p. 9879-9884.
- [8] Galindo-Nava, E.I., B.I.Y. Basha, and P.E.J. Rivera-Diaz-del-Castillo, Hydrogen transport in metals: Integration of permeation, thermal desorption and degassing. *Journal of Materials Science & Technology*, 2017. 33(12): p. 1433-1447.
- [9] Lukito, H. and Z. Szklarska-Smialowska, Susceptibility of medium-strength steel to hydrogen-induced cracking. *Corros. Sci.*, 1997. 39: p. 2151-2169.



Ing. Klára Kuchtáková (*1994)

Absolventka VŠCHT Praha, ústavu Kovových materiálů korozního inženýrství, a studentka doktorského studia programu Chemie a technologie materiálů na VŠCHT Praha. Působí ve skupině doc. Ing. Tomáše Proška Ph.D. v Technoparku Kralupy, pro kterou je studium vodíkového křehnutí kovových materiálů jednou z předních specializací.