

# Vliv vodíku na mechanické a lomově mechanické vlastnosti potrubní oceli

## Effect Of Hydrogen On The Mechanical And Fracture Mechanical Properties Of Piping Steel

Autor: Ing. Lubomír Gajdoš, CSc., Ing. Martin Šperl, Ph.D. a Ing. Filip Šorm

ÚTAM AV ČR

### Souhrn:

Expozice ve vodíku po dobu 21 měsíců nemá vliv na pevnostní vlastnosti vzorků z oceli 13 126.

Snížení vrubové houževnatosti o 15 % při teplotě  $-20^{\circ}\text{C}$  v důsledku vodíkové expozice 21 měsíců není z hlediska bezpečnosti plynovodů z této oceli příliš významné.

Lomová houževnatost, určená parametrem  $J_{0,2}$ , je důležitá veličina, která ve fázi růstu trhliny vede ke zmenšení kritických rozměrů trhliny. Vodíková expozice 21 měsíců vedla k poklesu parametru  $J_{0,2}$  o 24 % ve vlhkém vodíku a o 31 % v suchém vodíku.

### Summary:

Exposition in hydrogen for 21 months does not affect the strength properties of ČSN 413126 steel specimens.

A 15 % reduction in notch toughness at a temperature of  $-20^{\circ}\text{C}$ , due to a hydrogen exposition for 21 months, is not very significant from the viewpoint of the safety of gas pipelines made of this steel.

The fracture toughness, determined by the  $J_{0,2}$  parameter, is an important quantity that leads to a reduction in the critical dimensions of the crack during the growth phase. Hydrogen exposition for 21 months led to a decrease in the  $J_{0,2}$  parameter by 24 % in wet hydrogen and by 31 % in dry hydrogen.

### Klíčová slova

ocel 13 126, vliv vodíku, mez pevnosti, mez kluzu, vrubová houževnatost, R křivka, lomová houževnatost, mikromorfologie lomu

### Key Words

ČSN 413126 steel, effect of hydrogen, strength, yield stress, notch toughness, R curve, fracture toughness, micro-morphology of fracture

## 1 Úvod

V současné době jsou velmi aktuální otázky, týkající se postupného přechodu plynovodních soustav od zemního plynu ke směsím zemního plynu s vodíkem, eventuálně až k čistému vodíku. V této souvislosti se jeví žádoucí věnovat zvýšenou pozornost zajištění integrity plynového potrubí, a to s ohledem na možný nepříznivý vliv vodíku na lomovou houževnatost plynovodních trubek.

Předmětem tohoto článku je zkoumání a následné hodnocení změn mechanických a lomově mechanických vlastností potrubní oceli 13 126, vyvolaných působením vodíku stlačeného na tlak  $p = 3,0$  MPa na zatížené vzorky po dobu sedmi, čtrnácti a jedenadvaceti měsíců. Experimentální vyšetřování probíhalo na CT vzorcích s předem nacyklovanou trhlinou, dále na Charpy vzorcích s V-vrubem a na plochých tahových tyčích. U tahových tyčí byla výjimka v tom, že experimentální vyšetřování se po 14měsíční expozici ve vodíku neuskutečnilo, takže nejsou k dispozici podklady týkající se změn pevnostních vlastností a tažnosti po této expozici.

Zkušební vzorky byly umístěny do speciálních zatěžovacích rámečků, které pak byly vloženy do vodíkových autoklávů.

Před vložením vzorků do autoklávů vlastní konstrukce byly tyto umístěny do speciálních zatěžovacích rámečků, v nichž byly zatíženy tak, aby se dosáhlo napěťových hodnot ve vztahu k zatížení vybraného potrubí s podélnou neprůchozí trhlinou. Konkrétně se jednalo o potrubí s vnějším průměrem  $D = 527$  mm a tloušťkou stěny  $t = 8,3$  mm, namáhaném vnitřním přetlakem plynu  $p = 6,0$  MPa. U potrubí jsme uvažovali „referenční“ podélnou vnější neprůchozí trhlinu s polodélkou  $c = 3t$  a hloubkou  $a = 0,25t$ . Vzorky byly exponovány při tlaku 3 MPa, což je 20 % celkového tlaku mixu u podzemních zásobníků (15 MPa).

CT vzorky o průměrné tloušťce  $B = 4,93$  mm byly předepnuty silou  $P_{CT} = 2283$  N, která vyvolá stejnou velikost faktoru intenzity napětí  $K_I$ , jaká odpovídá referenční trhlině v potrubí natlakovaném na 6 MPa, to je  $K_I = 21,3$  MPa $\sqrt{m}$ . Charpy vzorky byly předepnuty ohybovým momentem  $M$  realizovaným třibodovým schématem tak, že napětí v kořeni vrubu  $\sigma_b$  odpovídalo jmenovitému napětí  $\sigma_n$  působícímu v rovině referenční trhliny. Pro průměrnou tloušťku Charpy vzorků,  $B = 5,2$  mm, byla síla v třibodovém ohybovém schématu  $P_{Ch} = 1016$  N. Předepínací síla  $P_T$  tahových vzorků byla nastavena tak, aby se v průřezu podél měrné délky vzorku dosáhlo napětí  $\sigma = 0,6 R_e$ , kde symbol  $R_e$  znamená mez kluzu v obvodovém směru. Napětí  $0,6 R_e$  vyplynulo z naší dřívější práce [1], a to z podmínky, aby během dlouhodobého tahového zatížení vzorků nedošlo ke creepu za normálních teplot. Pro  $R_e = 259$  MPa a průřez vzorků  $10 \times 5,2 = 52$  mm $^2$  byla předepínací síla  $P_T = 8080$  N.

Poté, co byly vzorky uspořádány v autoklávech, byly autoklávy vydusíkovány, aby se odstranily zbytky vzduchu ve vnitřním prostoru. Pro odstranění zbytků dusíku byl prostor následně vyvodíkován a poté byl autokláv vyplněn vodíkem tak, aby jeho tlak činil 3 MPa. Vlhkost vodíkového prostředí byla zajištěna přirozeným odparem vody umístěné v miskách na dně autoklávu. Vzorky byly pak ponechány v autoklávech po dobu 7, 14 a 21 měsíců. U expozice 21 měsíců byly vzorky vystaveny i působení suchého vodíku.

## 2 Popis experimentů

### 2.1 Zkoušky tahem

Zkoušky probíhaly na elektrohydraulickém stroji INSTRON, model 1343, dle normy ČSN EN ISO 6892-1 s řízením od posuvu příčnicku. Tahové vzorky byly vyrobeny postupným rovnáním trubních pásů, oddělených z obloukového trubkového segmentu, a jejich následným frézováním pro získání požadovaných rozměrů. Rozměry průřezu v měrné délce vzorků a výsledky

Tabulka 1. Průřezové rozměry a výsledky tahových zkoušek

expozice ve vodíku	vzorek	šířka w(mm)	tloušťka t(mm)	$A_5$ (%)	$R_e$ (MPa)	$R_m$ (MPa)	$R_{Is}$ (MPa)
referenční	T1	19,85	5,98	32,2	260	429	344
	T2	19,94	5,84	29,5	259	427	
7 měsíců	T3	9,93	5,27	27,7	288	439	365
	T4	9,90	5,29	28,4	286	446	
21 měsíců	T5*	9,91	5,28	28,8	273	432	352
	T6	10,20	5,29	31,3	273	428	350

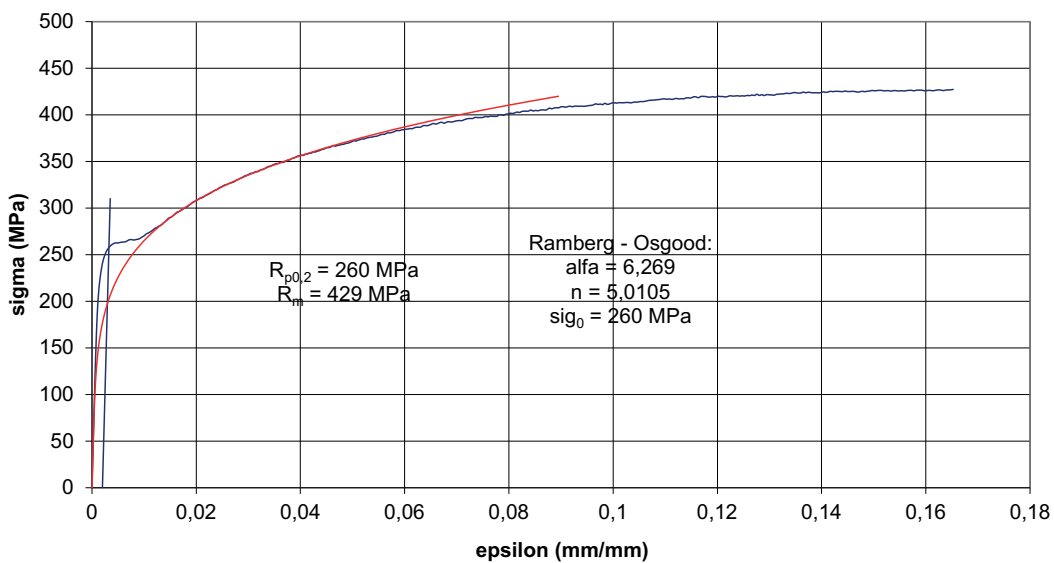
\* suchý H<sub>2</sub>

tahových zkoušek referenčních vzorků a vzorků vystavených stlačenému vodíku po dobu 7 a 21 měsíců jsou uvedeny v tabulce 1. Symbol  $R_{fs}$  v posledním sloupci označuje takzvanou mez flow stress, branou jako průměrnou hodnotu meze kluzu a meze pevnosti v tahu. Symbol  $A_5$  znamená tažnost a symboly  $R_e$  a  $R_m$  představují mez kluzu a mez pevnosti v tahu. U meze kluzu jde o hodnoty  $R_{p0,2}$ . Odpovídající tahové diagramy některých tahových vzorků jsou znázorněny na obr. 1–4. Pro zajímavost, vzorek T5 byl vystaven působení suchého vodíku po dobu 21 měsíců za účelem zjištění, zda existují

rozdíly v deformačním diagramu ve srovnání se vzorky vystavenými působení vlhkého vodíku.

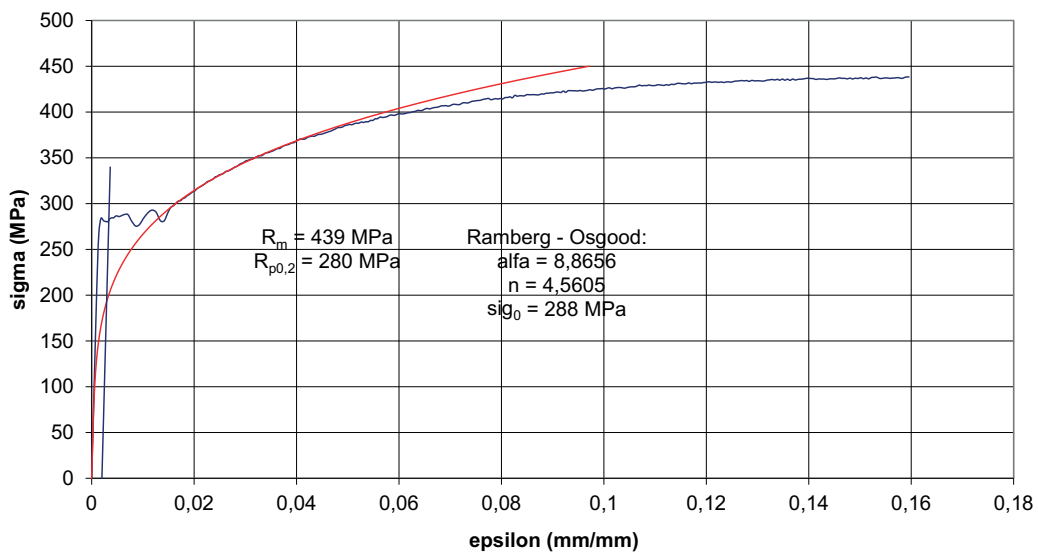
Porovnáním tahových diagramů na obr. 3 (vzorek T6) a obr. 4 (vzorek T5) zjišťujeme, že pokud hodnotíme pevnost a mez kluzu, nejsou mezi nimi prakticky rozdíly. Jistý rozdíl však lze pozorovat v tažnosti (v suchém vodíku byla tažnost nižší asi o 8 %) a také v průběhu Lüdersovy deformace (v suchém vodíku docházelo k nárůstu napětí s rostoucí Lüdersovou deformací). Toto chování však není relevantní.

Tyč T1 (2\_O1)



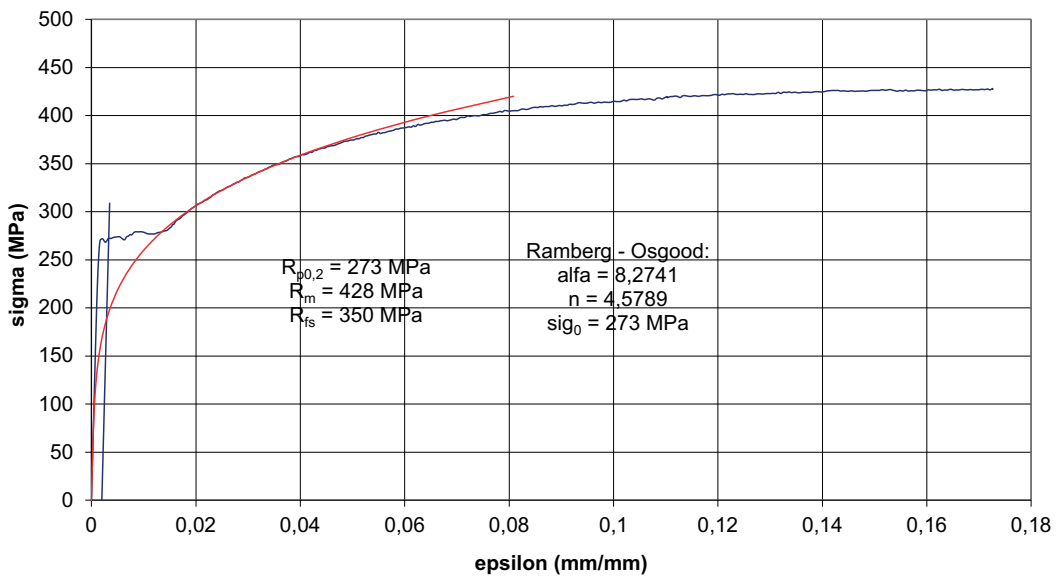
Obr. 1 – Tahový diagram referenčního vzorku T1 (2\_O1)

Tyč T3 (F1)



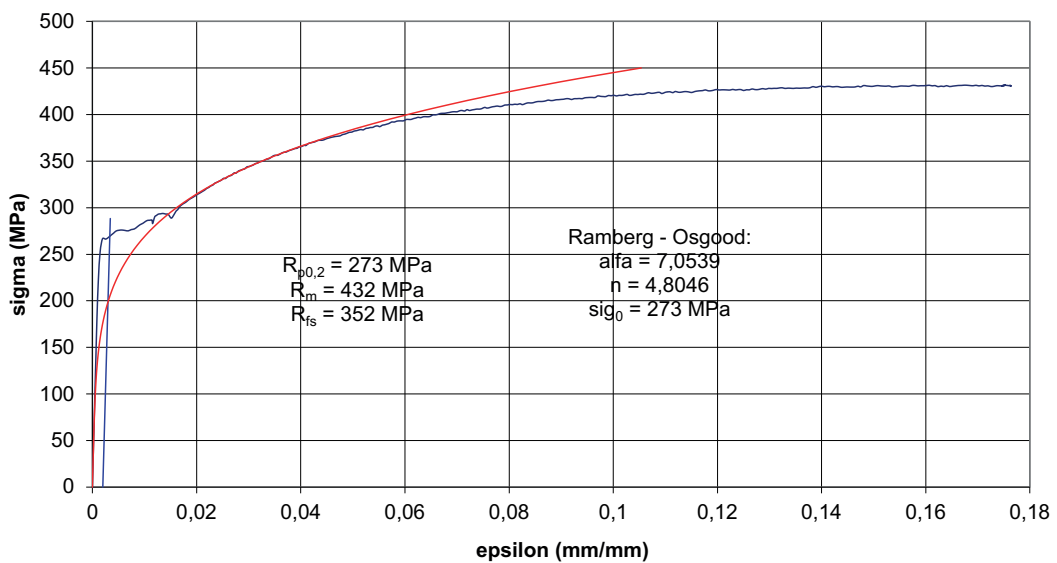
Obr. 2 – Tahový diagram vzorku T3 (po sedmiměsíční expozici ve vodíku)

**Tyč T6 ( F7w)**



Obr. 3 – Tahový diagram vzorku T6 (po 21 měsících expozice ve vlhkém vodíku)

**Tyč T5 (F5d)**



Obr. 4 – Tahový diagram vzorku T5 (po 21 měsících expozice v suchém vodíku)

V každém tahovém diagramu je Ramberg-Osgoodův vztah mezi napětím a deformací znázorněn červenou čarou. Velikosti meze kluzu  $R_{p0,2}$ , meze pevnosti v tahu  $R_m$  a meze flow stress  $R_{fs}$  jsou uvedeny číselně. Dále jsou uvedeny i parametry Ramberg-Osgoodovy závislosti. Jak již bylo zmíněno, všechny tahové vzorky (včetně referenčních) byly vyrobeny z trubkového prstence rovnáním obloukových segmentů. Protože je při tomto procesu překročena mez kluzu rovnaných polotovárů, je Lüdersova oblast na křivkách „napětí – poměrná deformace“ minimalizována. To lze vidět na tahových diagramech referenčních vzorků. Vystavení zatížených tahových vzorků stlačenému

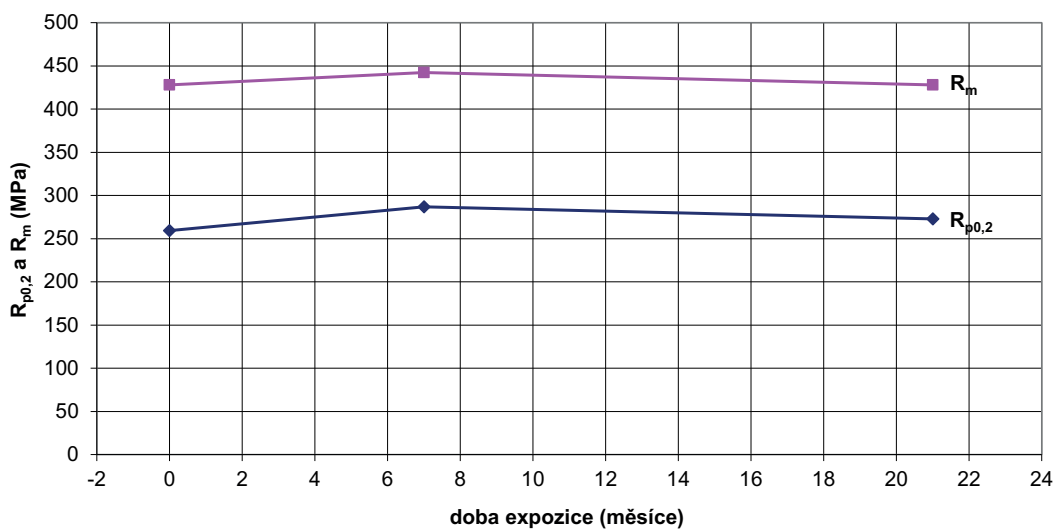
vodíku vede již po sedmi měsících k určité obnově Lüdersovy oblasti (obr. 2), která je pak zachována až do konce expozice po 21 měsících. Pokud jde o vzorek T5 (obr. 4), vliv suchého vodíku na Lüdersovu oblast se projevil tím, že napětí v této oblasti není zcela konstantní při rostoucí poměrné deformaci, ale mírně narůstá, a to až do dosažení elastoplastické části deformačního diagramu.

Znovuobjevení Lüdersovy oblasti po sedmiměsíční expozici ve stlačeném vodíku lze vysvětlit na základě interakce molekul vodíku s dislokacemi. Tato myšlenka vychází z Cottrellovy práce [2], ve které autor navrhl,

že výrazná mez kluzu u určitých kovů je způsobena atmosférou atomů rozpuštěných látek (například C nebo N), které se shromažďují kolem dislokací. Atmosféra ukotvuje dislokace tak, že je zapotřebí vyšší napětí, aby se dislokace uvolnila z její atmosféry. Jakmile se početné dislokace uvolní ze svých atmosfér, mohou se pak snadno pohybovat ve skluzových rovinách při nižším napětí a mohou tudíž při tomto nižším napětí způsobit plastickou deformaci. Vrátime-li se zpátky k naší problematice a uvažujeme-li zatížené ocelové vzorky ve vodíkové atmosféře stlačené na 3 MPa, může situace vypadat takto: molekuly  $H_2$  nemohou difundovat do krystalové mřížky

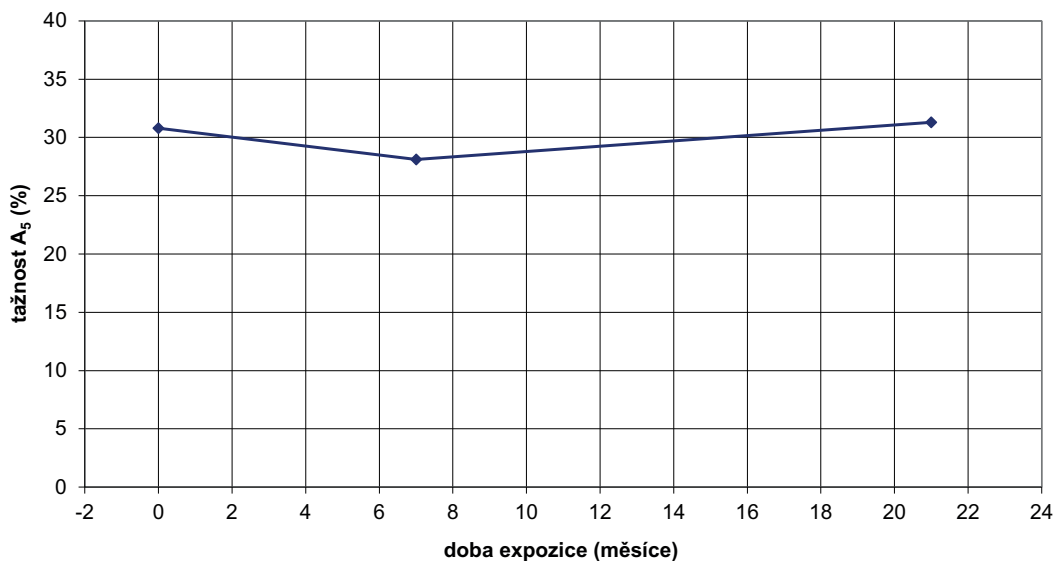
oceli (železa) kvůli svým rozměrům, ale je zde určitá nízká pravděpodobnost, že při kontaktu s povrchem ocelového vzorku může molekula  $H_2$  disociovat na dva atomy a tyto již mohou vstoupit do krystalové mřížky a difundovat v ní. V mřížce se atomy usazují přednostně v prostornějších polohách, jako jsou například dislokační jádra, protože atomy vodíku v těchto polohách snižují vlnou vnitřní energii systému. Některé atomy v dislokačních jádrech mohou rekombinovat a vytvářet molekuly. Lze se domnívat, že podobně jako v Cottrellově teorii tvoří atomy a molekuly vodíku kolem dislokace atmosféru, která brání pohybu dislokace při působícím napětí. To znamená, že je

**Závislost meze kluzu a meze pevnosti vzorku na době jeho expozice ve vlhkém vodíku**



Obr. 5 – Změny hodnot meze kluzu a meze pevnosti během expozice ve vlhkém vodíku

**Změny tažnosti po expozici vzorků ve vlhkém vodíku**



Obr. 6 – Závislost tažnosti tahových vzorků na době expozice ve vlhkém vodíku

pak potřeba vyššího napětí, aby se dislokace buď pohybovaly s atmosférou, nebo aby se z atmosféry uvolnily. Na rozdíl od situace po sedmiměsíční expozici v autoklávu je rozsah Lüdersovy oblasti po 21měsíční expozici menší a napětí v této oblasti není absolutně konstantní, ale mírně roste s Lüdersovou deformací. Zatímco chování Lüdersovy oblasti po sedmi měsících expozice v autoklávu lze vysvětlit „stárnutím“ vzorků, tedy difuzí vodíkových atomů do jádra dislokací, jejich rekombinací na molekuly a následnou tvorbou vodíkových atmosfér, chování Lüdersovy oblasti po 21 měsících expozice je mírně odlišné: po odtržení dislokací z vodíkových atmosfér je pro pokračování dislokačního pohybu v rovině skluzu zapotřebí mírné zvýšení napětí. To znamená, že dislokační pohyb zůstává ztížen poté, když je dislokace uvolněna z vodíkové atmosféry. Při zvyšující se úrovni zatížení během tahové zkoušky přechází deformační chování vzorku postupně k deformačnímu zpevňování, kdy s rostoucím napětím se zvyšuje počet dislokací a tyto brání dalším dislokacím v pohybu.

obr. 5. Změny tažnosti  $A_5$  během expozice vzorků ve vodíku jsou patrné z diagramu na obr. 6.

**Na základě průběhu těchto závislostí lze konstatovat:**

Ve srovnání s referenčními vlastnostmi se vliv vodíku projevil v mírném zvýšení meze kluzu po sedmiměsíční expozici a pak v mírném snížení během další expozice až těsně k referenční hodnotě. Mez pevnosti také vykázala mírné zvýšení po sedmiměsíční expozici; v další fázi expozice však došlo k jejímu mírnému snížení až na referenční úroveň. Vzhledem k přirozenému rozptylu experimentálních hodnot však lze konstatovat, že vliv expozice vzorků ve vodíku se na pevnostních vlastnostech oceli neprojevil. U tažnosti se očekával výraznější pokles hodnot ve srovnání s tažností referenčních vzorků. Skutečnost však byla taková, že došlo jen k mírnému snížení tažnosti po sedmiměsíční expozici (ze 30,8 % na 28,1 %) a k následujícímu růstu během další expozice s výslednou hodnotou 31,3 % po jedenadvaceti měsících. Ani u tažnosti nelze proto tvrdit, že dlouhá expozice vzorků ve vlhkém vodíku vedla k jejímu snížení.

Vliv vodíku se na pevnostních vlastnostech vzorků neprojevil a snížení tažnosti vzorků po dlouhé vodíkové expozici bylo zanedbatelné.

**2.2 Zkoušky vrubové houževnatosti**

Jak se měnily hodnoty meze pevnosti a meze kluzu během expozice vzorků ve vlhkém vodíku ukazuje diagram na

Zkoušky byly uskutečněny s použitím kladiva WPM o kapacitě 300 J dle ČSN ISO 148-1 při teplotách 20 °C, 0 °C a -20 °C. U všech zkoušek byla zaznamenávána hodnota nárazové práce KV (J) a vrubová houževnatost KCV (J/cm<sup>2</sup>) byla počítána dle vztahu (1):

**Tabulka 2 - Výsledky měření vrubové houževnatosti vzorků z prostředí suchého vodíku (expozice 21 měsíců)**

vzorek	B	H	KV	KV*	KCV	KCV prům.	T
suchý	[mm]	[mm]	[J]	[J]	[J/cm <sup>2</sup> ]	[J/cm <sup>2</sup> ]	[°C]
K +	5,24	10,06	45,0	86	106,5	106,2	+20 °C
L +	5,18	10,26	47,0	91	109,8		
M +	5,16	10,16	43,0	83	102,1		
N +	-	-	-	-	-		
K 0	5,20	10,09	33,5	64	79,6	86,9	0 °C
L 0	5,16	10,21	38,0	74	89,7		
M 0	5,36	10,09	38,0	71	87,6		
N 0	5,45	10,10	40,0	73	90,6		
K -	5,19	10,01	21,5	41	51,7	62,1	-20 °C
L -	5,15	10,20	31,5	61	74,6		
M -	5,23	10,08	25,0	48	59,2		
N -	5,12	10,06	26,0	51	63,0		

$$KCV = \frac{100KV}{(H-2)B} \quad (1)$$

kde H (mm) je výška a B (mm) tloušťka vzorku.

Protože u 21měsíční expozice se jednalo kromě vlhkého vodíku i o suchý vodík, zajímá nás, jak se liší výsledky vrubové houževnatosti vzorků exponovaných v těchto dvou vodíkových prostředích. Rozdíly mezi nimi nejlépe ukazují údaje z tabulky 2, kde jsou uvedeny výsledky měření vrubové houževnatosti vzorků z prostředí suchého vodíku, a z tabulky 3, kde jsou uvedeny výsledky z prostředí vlhkého vodíku.

V obou tabulkách jsou uvedeny i hodnoty nárazové práce KV\*, která by odpovídala houževnatosti KCV u vzorku s plnou tloušťkou, tedy 10 mm.

Pro zpřehlednění teplotní závislosti vrubové houževnatosti vzorků z prostředí suchého i vlhkého vodíku je uveden diagram na obr. 7, v němž jsou uvažovány průměrné hodnoty KCV a tyto jsou porovnány s výsledky získanými na referenčních vzorcích.

Z diagramu plyne, že ve vlhkém vodíku je pokles KCV s klesající teplotou z 20°C do 0°C mírnější než u vzorků ze suchého vodíku. Při dalším poklesu teploty je však tento pokles rychlejší a při teplotě -20°C se hodnoty KCV pro vlhký i suchý vodík potkávají na úrovni ~62–63 J/cm<sup>2</sup>. Dále

z diagramu plyne, že při teplotě 0°C je vrubová houževnatost vzorků vystavených expozici vlhkému vodíku větší než vrubová houževnatost vzorků z prostředí suchého vodíku, a to asi o 11 J/cm<sup>2</sup>. Ve srovnání s referenčními hodnotami je vrubová houževnatost vzorků při 20°C prakticky nezměněná, při 0°C se vliv vlhkého vodíku neprojevil a u suchého vodíku došlo k poklesu o 9 %. Při teplotě -20°C došlo ke snížení KCV jak ve vlhkém, tak i suchém vodíku asi o 15 %. Celkově však lze konstatovat, že zjištěné změny vrubové houževnatosti vzorků podrobených expozici 21 měsíců v suchém i vlhkém vodíku nejsou z hlediska bezpečnosti plynovodů z oceli 13 126 příliš významné.

Z hlediska bezpečnosti plynovodů z oceli 13 126 nejsou změny vrubové houževnatosti způsobené vodíkovou expozicí příliš významné.

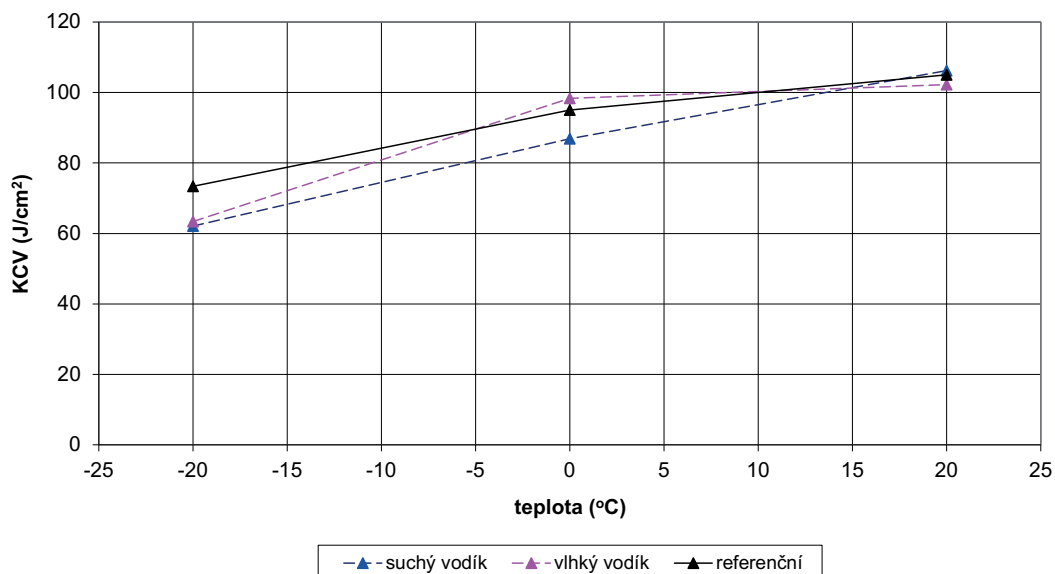
Souhrnné výsledky, týkající se teplotní závislosti vrubové houževnatosti vzorků vystavených působení vlhkého vodíku po dobu 0 měsíců (referenční), 7 měsíců, 14 měsíců a 21 měsíců, jsou uvedeny v diagramu na obr. 8.

V okolí teplot -20°C, 0°C a 20°C se nacházejí čtyři skupiny bodů, které reprezentují jednotlivá měření vrubové houževnatosti (modré trojúhelníky) a jejich průměrnou hodnotu (červený kroužek) v pořadí zleva doprava: referenční vzorky, vzorky exponované ve vodíku 7 měsíců, vzorky

**Tabulka 3. – Výsledky měření vrubové houževnatosti vzorků z prostředí vlhkého vodíku (expozice 21 měsíců)**

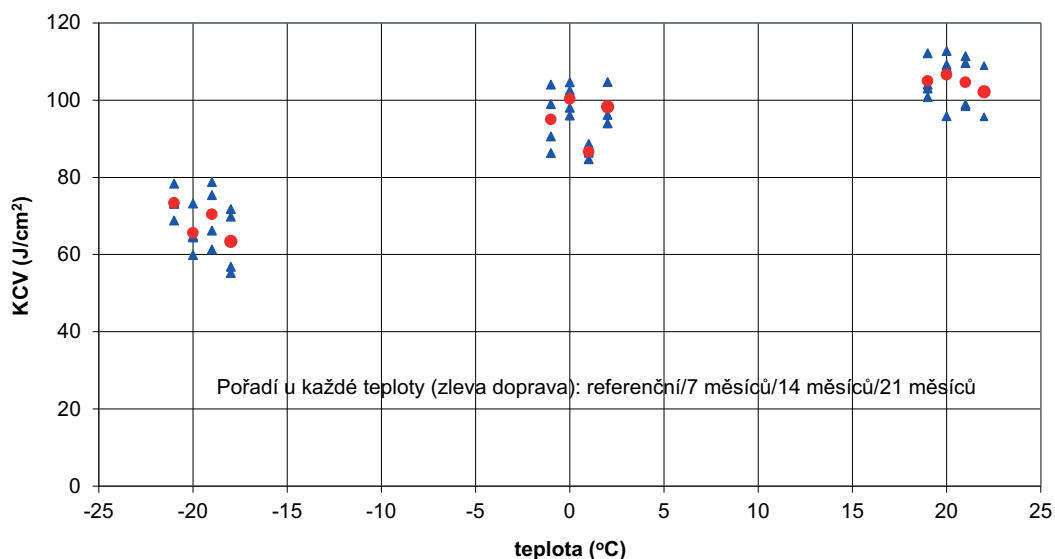
vzorek	B	H	KV	KV*	KCV	KCV prům.	T
vlhký	[mm]	[mm]	[J]	[J]	[J/cm <sup>2</sup> ]	[J/cm <sup>2</sup> ]	[°C]
R +	5,17	10,08	45,5	88	108,9	102,2	+20 °C
S +	5,21	10,02	40,0	77	95,7		
T +	5,16	10,07	42,5	82	102,1		
U +	-	-	-	-	-		
R 0	5,17	10,13	44,0	85	104,7	98,3	0 °C
S 0	5,16	10,16	40,5	78	96,2		
T 0	5,24	10,12	40,0	76	94,0		
U 0							
R -	5,29	10,12	30,0	57	69,8	63,4	-20 °C
S -	5,29	10,15	24,5	46	56,8		
T -	5,20	10,04	30,0	58	71,8		
U -	5,37	10,27	24,5	46	55,2		

Teplotní závislost vrubové houževnatosti po expozici 21 měsíců



Obr. 7 – Průběh teplotní závislosti KCV po expozici vzorků 21 měsíců v suchém a vlhkém vodíku a porovnání s průběhem referenčních vzorků

Vrbová houževnatost (vlhký vodík)



Obr. 8 – Teplotní závislost vrubové houževnatosti vzorků vystavených různým časům expozice ve vodíku

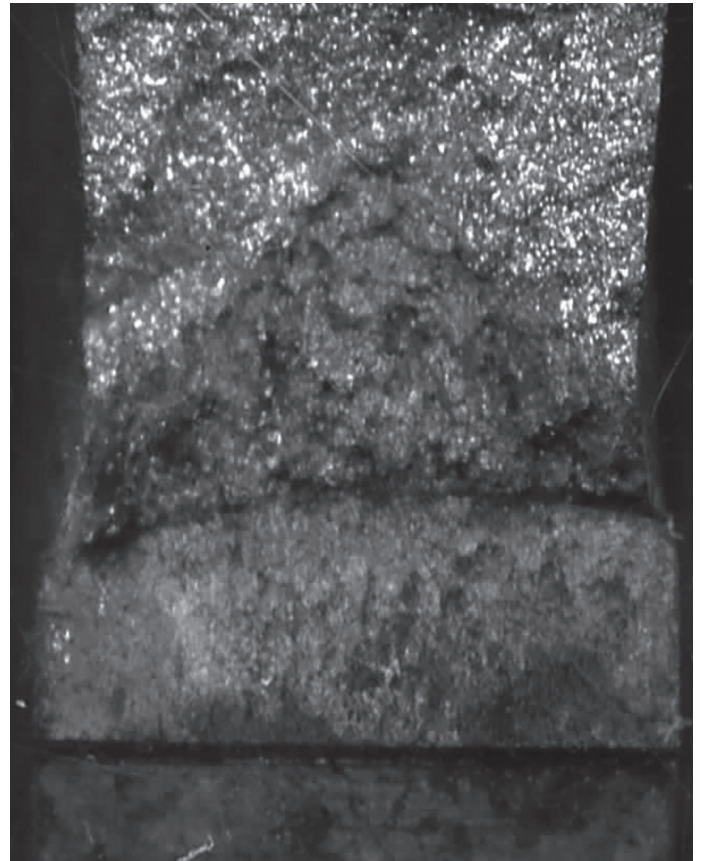
exponované 14 měsíců a vzorky exponované 21 měsíců ve vlhkém vodíku. Z důvodu lepšího rozlišení naměřených hodnot KCV při teplotách -20°C, 0°C a 20°C jsou v diagramu některé skupiny bodů posunuty o jeden nebo o dva stupně od cílových teplot.

### 2.3 Zkoušky lomové houževnatosti

Po vyjmutí z autoklávy byly CT vzorky uvolněny z napínacích rámečků, vloženy do Dewarovy nádoby a přeneseny k zatěžovacímu stroji Testatron Wolpert 100 kN. Jednalo se o vzorky CT50 o tloušťce 5 mm. Po vyjmutí

z Dewarovy nádoby byl každý jednotlivý vzorek umístěn na kovový příčník stroje a ponechán volně několik desítek sekund do dosažení teploty 20°C, určené bezdotykovým teploměrem. Dále bylo postupováno dle normy ASTM E 1820-01. To znamená, že každý vzorek byl monotónně zatěžován na určitou úroveň posuvu působíště síly se současným záznamem „síla F – posuv působíště síly f“. Rychlost posuvu působíště síly byla 2 mm/min. Plochy pod závislostmi F – f byly použity k určení J integrálu odpovídajícímu zatížení příslušného vzorku. Po teplotním zabarvení líců trhliny (200°C/2 hodiny) byly vzorky zchlazeny na teplotu tekutého dusíku a následovně byly křehce

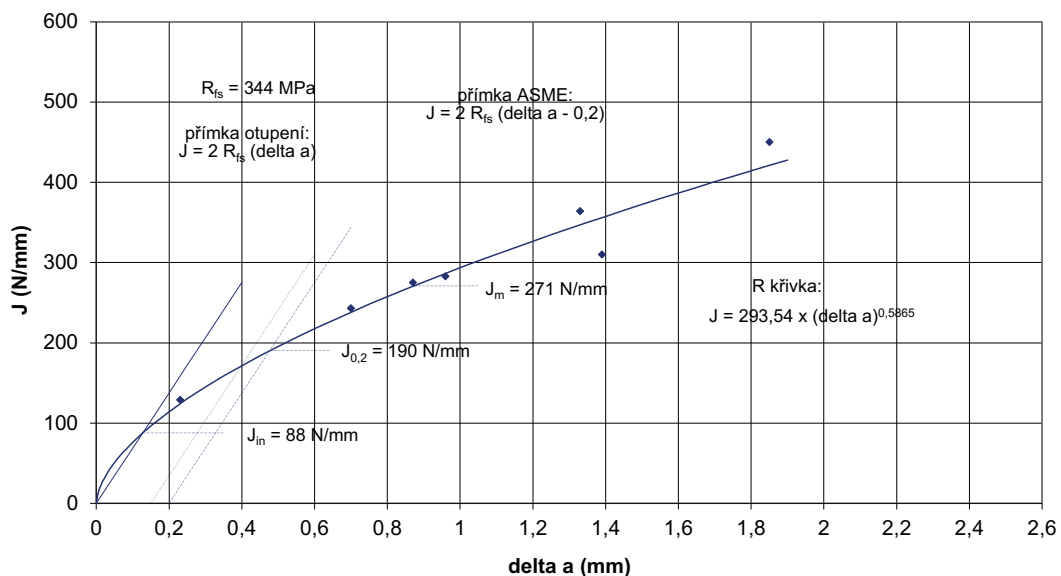
dolomeny. Pro určení příslušných hodnot nárůstu trhliny během monotonního zatížení vzorků byly zhotoveny videomikroskopické snímky lomových ploch. Jako příklad uvádíme na obr. 9 lomovou plochu vzorku 27H, který byl vystaven působení vlhkého vodíku po dobu 21 měsíců. Nárůst trhliny u tohoto vzorku byl  $\Delta a = 1,59$  mm a určená hodnota  $J$  integrálu byla  $J = 385$  N/mm. Z podobných snímků lomových ploch byly vyhodnoceny nárůsty trhlín  $\Delta a$  u všech vzorků dle metodiky ASTM a získané dvojice hodnot  $J - \Delta a$  pak byly použity pro konstrukci R křivek.



Obr. 9 – Lomová plocha vzorku 27H vystaveného působení vlhkého vodíku po dobu 21 měsíců

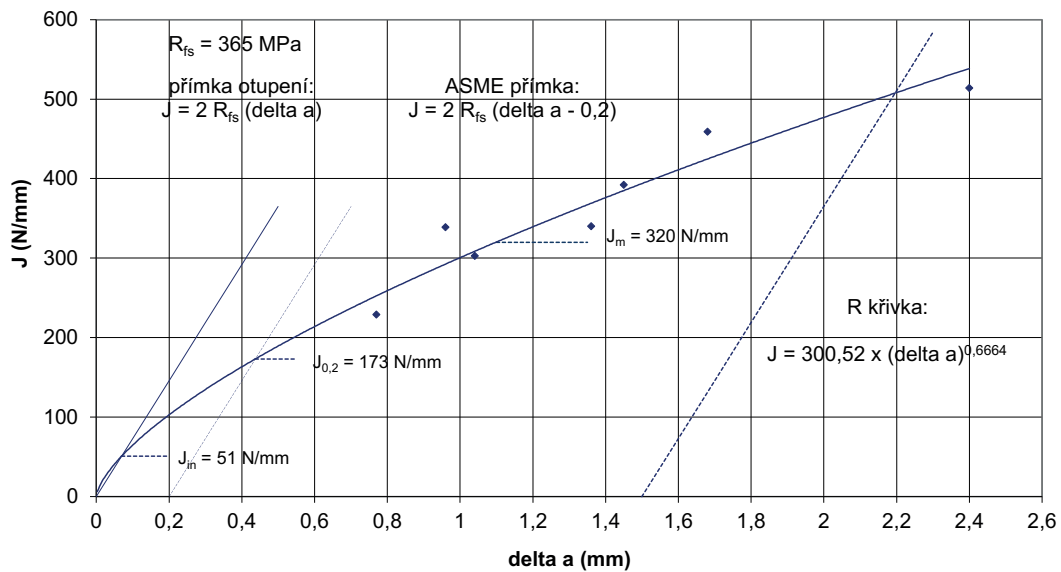
Zhruba v jedné třetině výšky na obr. 9 se nachází čelo startovacího vrubu vzorku. Světlá oblast nad ním odpovídá únavovému růstu trhliny během cyklování vzorku. Nad touto oblastí se nachází plocha nárůstu trhliny, ke které došlo během monotonního zatěžování vzorku. Její tvar je dán tunelovým efektem v důsledku stavu napjatosti, kdy uprostřed tloušťky vzorku je rychlost růstu trhliny větší než v blízkosti stěn. Oblast nad plochou nárůstu trhliny je křehká dolomová plocha, vytvořená při přelomení vzorku po jeho zchlazení na teplotu kapalného dusíku. Získané R křivky jsou prezentovány na obr. 10 (referenční vzorky), na obr. 11 (CT vzorky s délkou expozice ve vodíku 7 měsíců), na obr. 12 (CT vzorky s délkou expozice ve vodíku 14 měsíců), na obr. 13 (CT vzorky s délkou expozice ve vlhkém vodíku 21 měsíců) a na obr. 14 (CT vzorky s délkou expozice v suchém vodíku 21 měsíců).

### R křivka pro referenční vzorky



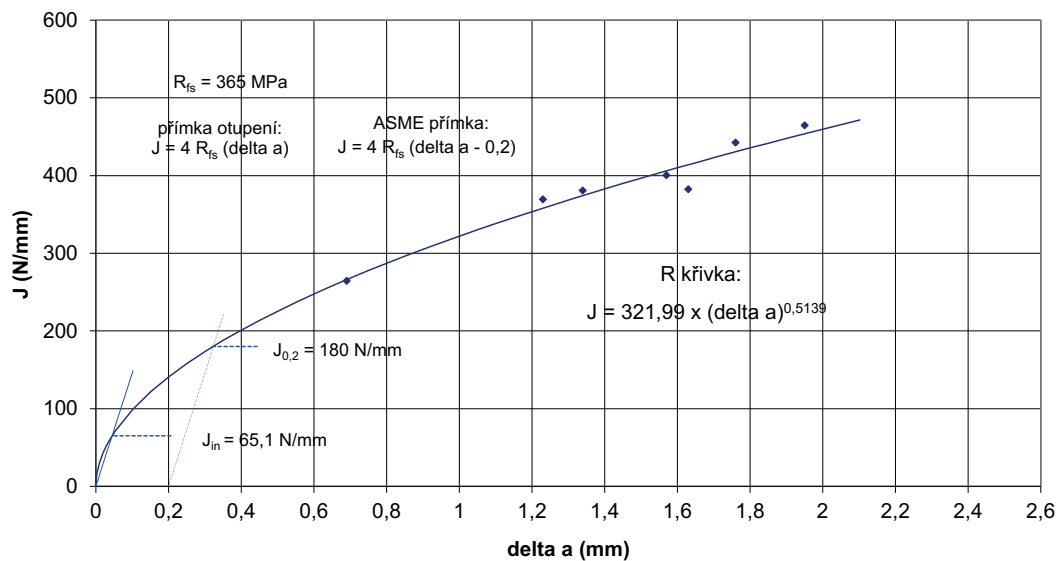
Obr. 10 – R křivka pro referenční vzorky

R křivka pro vzorky exponované ve vodíku 7 měsíců



Obr. 11 – R křivka pro CT vzorky s délkou expozice ve vodíku 7 měsíců

R křivka pro vzorky exponované ve vodíku 14 měsíců



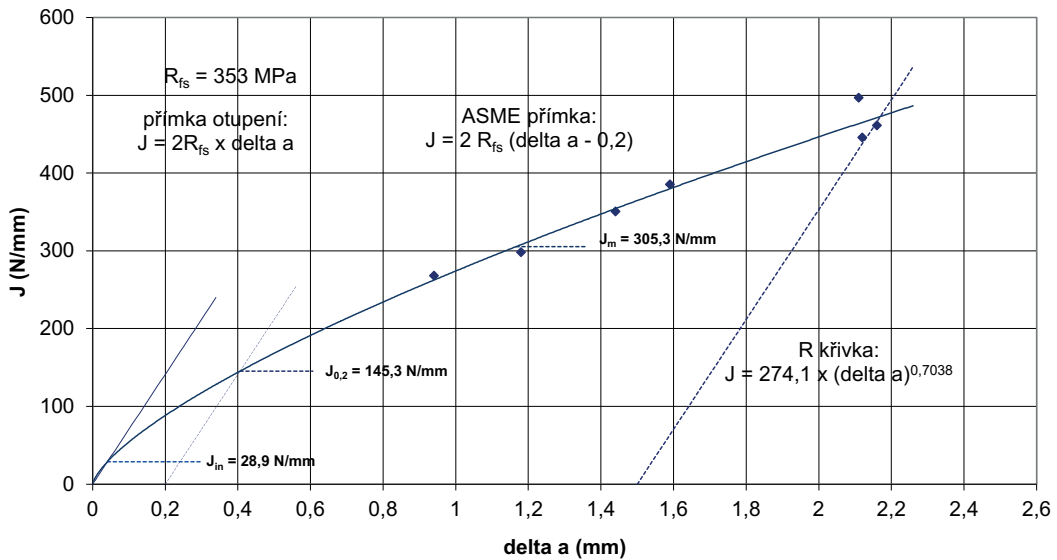
Obr. 12 – R křivka pro CT vzorky s délkou expozice ve vodíku 14 měsíců

Ve všech diagramech R křivky  $J - \Delta a$  jsou uvedeny i dvě základní přímky: přímka otupení čela trhliny, jejíž průsečík s R křivkou určuje iniciační hodnotu  $J$  integrálu pro stabilní podkritický růst trhliny, a takzvaná ASME přímka, jejíž průsečík s R křivkou určuje parametr lomové houževnatosti  $J_{0,2}$ , charakterizovaný tím, že při jejím dosažení je skutečný nárůst trhliny  $\Delta a = 0,2$  mm. V některých diagramech se vyskytuje i takzvaná offset line 1,5, která je rovnoběžná s přímkou otupení ve vzdálenosti  $\Delta a = 1,5$  mm a ohraničuje platné hodnoty nárůstů trhliny zprava. V případě referenční R křivky je v diagramu uvedena i takzvaná offset line 0,15, což je rovnoběžka s přímkou otupení ve

vzdálenosti  $\Delta a = 0,15$  mm a která omezuje platné hodnoty nárůstu trhliny zleva.

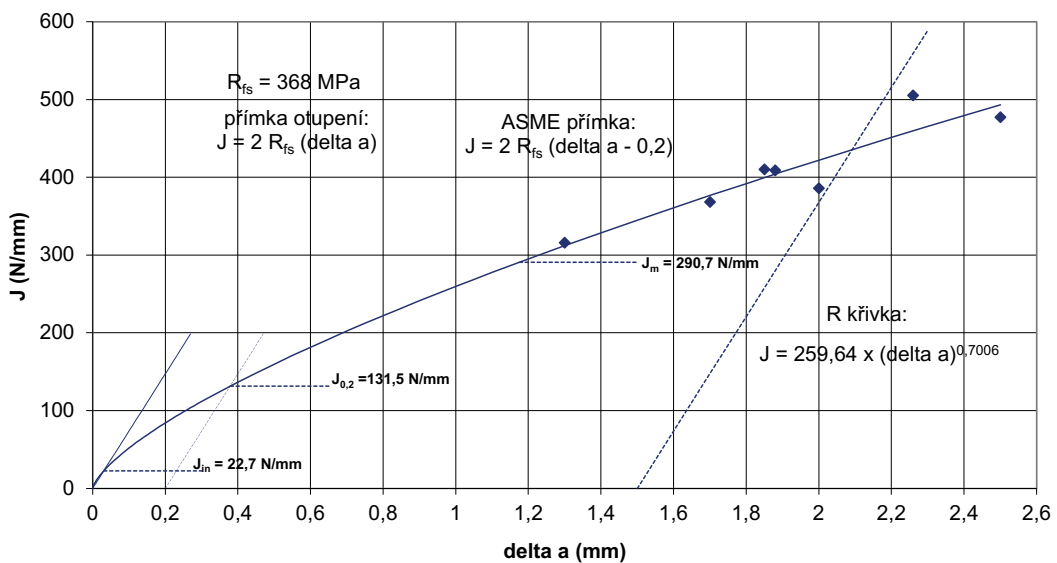
Přímky otupení čela trhliny (a také ASME přímky) byly uvažovány se sklonem  $2 R_{fs}$ . Výjimkou byla R křivka pro vzorky exponované ve vodíku 14 měsíců, kde byl uvažován sklon  $4 R_{fs}$ . Bylo tomu tak proto, že u této skupiny vzorků neznáme mez kluzu  $R_{p0,2}$  ani exponent deformačního zpevnění  $n$ , na nichž je závislý takzvaný násobící faktor  $J$  integrálu  $M$ . Víme, že přímka otupení vyjadřuje zdánlivý nárůst trhliny v důsledku otupení jejího čela při zatížení. Tento zdánlivý nárůst trhliny je menší nebo rovný

R křivka pro vzorky exponované ve vlhkém vodíku 21 měsíců



Obr. 13 – R křivka pro CT vzorky s délkou expozice ve vlhkém vodíku 21 měsíců

R křivka pro vzorky exponované v suchém vodíku 21 měsíců



Obr. 14 – R křivka pro CT vzorky s délkou expozice v suchém vodíku 21 měsíců

poloměru otupeného čela trhliny  $r$ , který je zase rovný polovině otevření v kořeni trhliny  $\delta$  (anglicky crack opening displacement – COD) – viz např. [3] a [4]. Zdánlivý nárůst trhliny je tedy  $\Delta a \leq \delta/2$ . Podle Dugdaleova modelu plastického proužku [5] se všeobecně předpokládá, že  $J = \delta \cdot R_{fs}$ . Je však nutno poznamenat, že komplexnější analýzy poskytují obecně závislost  $J = M \cdot \delta \cdot R_{fs}$ , kde násobící faktor  $M$  je funkcí poměru  $R_{p0,2}/E$  a exponentu deformačního zpevnění  $n$  a zpravidla se pohybuje mezi hodnotou 1 a 3. Pokud uvažujeme  $M = 1$ , má přímka otupení sklon  $2 R_{fs}$ , jak jsme uvažovali u většiny R křivek. Při uvažování střední hodnoty  $M = 2$  je sklon  $4 R_{fs}$ . K této střední hodnotě

násobícího faktoru  $J$  integrálu jsme přistoupili u R křivky pro vzorky exponované ve vodíku po dobu 14 měsíců jako k hodnotě pravděpodobnější.

S délkou expozice vzorků ve vodíku došlo k poklesu lomových parametrů  $J_{in}$  a  $J_{0,2}$ .

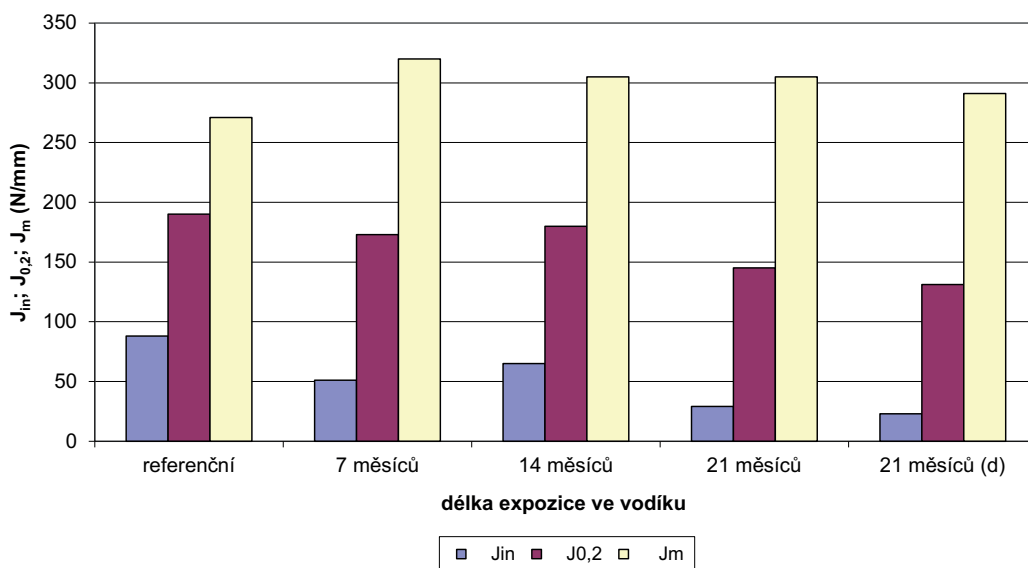
Vyjádříme-li výsledky parametrů  $J$  integrálu z jednotlivých R křivek (obr. 10 až obr. 14) v přehledné formě, dostaneme tabulku 4.

Tabulka 4. – Hodnoty parametrů J integrálu po určitých expozičních dobách ve vodíku

expozece (měsíc)	0 (referenční)	7 (vlhký H <sub>2</sub> )	14 (vlhký H <sub>2</sub> )	21 (vlhký H <sub>2</sub> )	21 (suchý H <sub>2</sub> )
J <sub>in</sub> (N/mm)	88	51	65	29	23
J <sub>0,2</sub> (N/mm)	190	173	180	145	131
J <sub>m</sub> (N/mm)	271	320	305	305	291

Poznámka: Hodnoty parametrů J<sub>in</sub> a J<sub>0,2</sub>, týkající se expoziční doby 14 měsíců, je nutné brát jako orientační.

Parametry J integrálu



Poznámka: závorka u „21 měsíců (d)“ znamená expoziční dobu 21 měsíců v suchém vodíku

Obr. 15 – Hodnoty parametrů J integrálu během expoziční doby CT vzorků ve vodíku

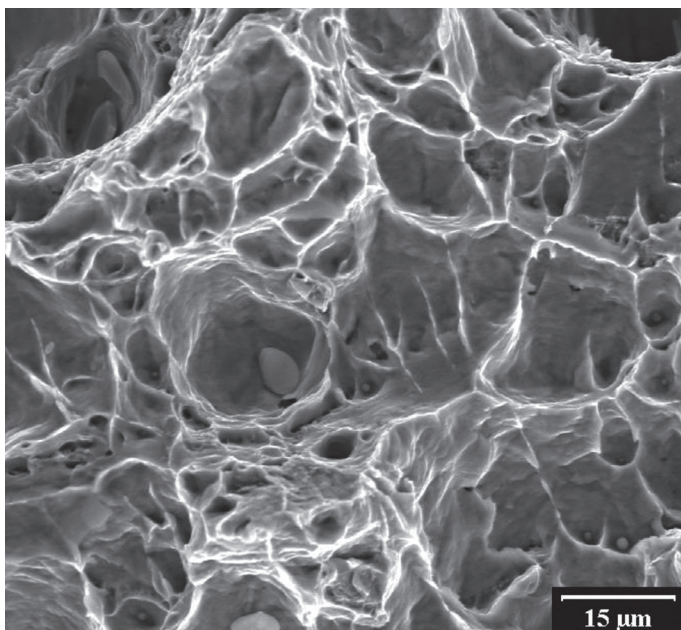
Jak z tabulky plyne, u lomových parametrů J<sub>in</sub> a J<sub>0,2</sub> se délka expoziční doby vzorků ve vodíku projevuje poklesem těchto parametrů (při zanedbání hodnot příslušných délce expoziční doby 14 měsíců), kdežto u parametru J<sub>m</sub> dochází vlivem působení vodíku již během prvních sedmi měsíců k významnému nárůstu, který sice během další expoziční doby mírně klesá, avšak ani po 21měsíční expoziční době neklesne na referenční úroveň. Je tomu tak proto, že hodnota J<sub>m</sub> je přímo spojena s lomem tělesa, pokud je zatěžovací proces řízený silou a nikoliv deformací, respektive posuvem, a vyjadřuje tak práci na jednotku lomové plochy při tomto procesu. Zvýšení parametru J<sub>m</sub> po expoziční době CT vzorků ve vodíku lze vysvětlit difúzí vodíkových atomů do jader dislokací a jejich rekombinací na molekuly. Tyto shluky vodíkových molekul v jádrech dislokací brání pohybu dislokací při vnějším silovém působení, takže pro dosažení určitého posuvu působení síly je nutné vynaložit větší sílu. Toto se projeví změnou průběhu křivky „síla – posuv působení síly“, a to v tom, že křivka je vyšší a odpovídající plocha pod křivkou je větší.

Z tabulky 4 plyne ještě jeden poznatek: poškozující vliv suchého vodíku (po 21měsíční expoziční době) je větší než vliv vlhkého vodíku, neboť výsledné hodnoty všech lomových parametrů u suchého vodíku jsou nižší.

Názornější představu o naměřených hodnotách parametrů J integrálu získáme ze sloupcového diagramu na obr. 15. Pokud si na tomto obrázku odmyslíme sloupce pro parametry J<sub>in</sub> a J<sub>0,2</sub> u expoziční době 14 měsíců, dostaneme jasně klesající posloupnost hodnot těchto parametrů s délkou expoziční doby ve vodíku.

### 3 Fraktografická analýza lomových ploch

Hlavním cílem fraktografické analýzy bylo zjištění příčin poklesu hodnot lomové houževnatosti v důsledku expoziční doby vzorků ve vodíkové atmosféře. Šlo v podstatě o to, zda změny materiálových vlastností vyvolané expoziční dobou ve vodíku vedou ke změnám mechanismu porušování, a tedy k poklesu lomové houževnatosti.



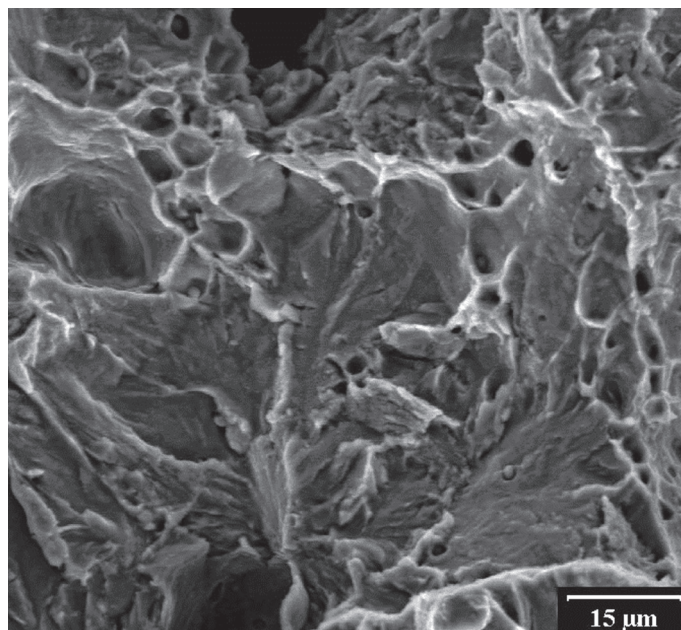
Obr. 16 – Mikromorfologie lomu v oblasti nárůstu trhliny referenčního vzorku

Lomová plocha každého CT vzorku obsahuje tři oblasti: a) oblast šíření únavové trhliny, která odpovídá procesu cyklování únavové trhliny, b) oblast vytvořená při zkoušce lomové houževnatosti, a c) oblast vytvořená při závěrečném dolomení vzorku při teplotě kapalného dusíku. Šíření únavové trhliny probíhalo transkrystalicky, a to mechanismem tvorby striací. U zkoušek lomové houževnatosti referenčních CT vzorků probíhal proces porušování mechanismem transkrystalického tvárného lomu a u zkoušek lomové houževnatosti CT vzorků exponovaných ve vodíku probíhal proces porušování rovněž transkrystalickým tvárným lomem, ale s částečným podílem transkrystalického štěpení. Proces porušování při závěrečném dolomení všech vzorků v kapalném dusíku probíhal mechanismem transkrystalického štěpného lomu s ojedinělým výskytem interkrystalické dekoheze.

Pro ilustraci uvádíme na několika dalších obrázcích snímky typické mikromorfologie lomu v oblasti vytvořené během monotónního zatěžování CT vzorků při zkoušce lomové houževnatosti. Na obr. 16 je zobrazena mikromorfologie lomu v oblasti nárůstu trhliny referenčního vzorku.

Celá tato oblast byla porušena transkrystalickým tvárným lomem, jak je patrné z tvárných důlků. Po sedmiměsíční expozici vzorků ve vlhkém vodíku byla oblast nárůstu trhliny během lomové zkoušky porušena také transkrystalickým tvárným lomem, avšak zde již byl prokázán lokálně i výskyt štěpných fazet. Typická mikromorfologie lomu v oblasti nárůstu trhliny během lomové zkoušky po sedmiměsíční expozici ve vlhkém vodíku je uvedena na obr. 17.

U vzorků, exponovaných ve vlhkém vodíku 14 měsíců, byl charakter mikromorfologie lomu v oblasti nárůstu trhliny

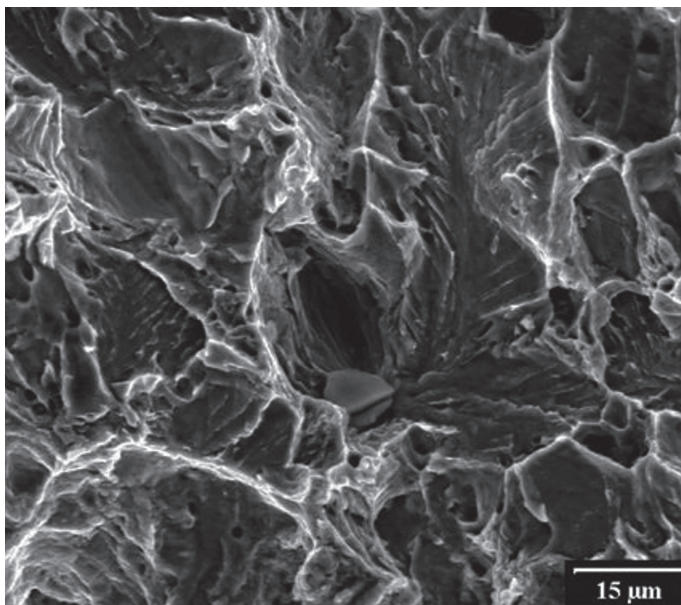


Obr. 17 – Mikromorfologie lomu v oblasti nárůstu trhliny po sedmiměsíční expozici ve vodíku

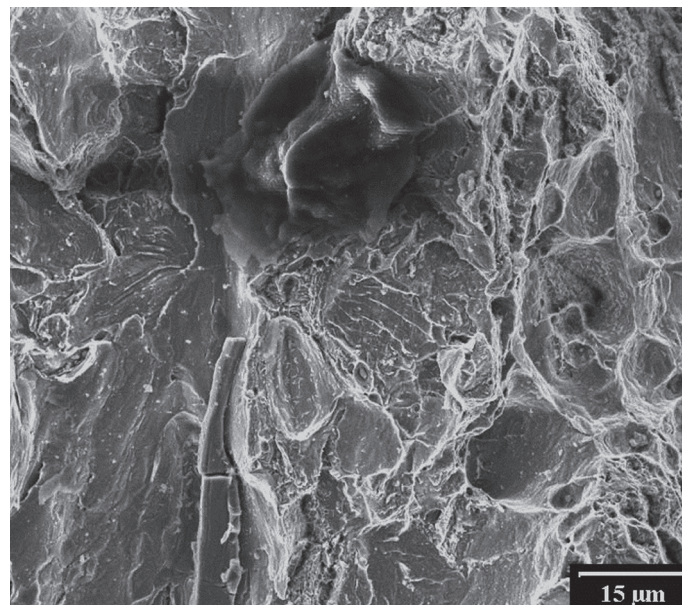
při monotónním zatížení podobný jako u sedmiměsíční expozice, to znamená porušení nastalo transkrystalickým tvárným lomem s lokálním výskytem štěpných fazet na rozhraní „únava – nárůst trhliny“. Ve větší vzdálenosti od tohoto rozhraní již štěpné fazety pozorovány nebyly, vyskytovaly se pouze tvárné důlky. Mikromorfologie lomu v oblasti nárůstu trhliny je na obr. 18.

Při zkouškách lomové houževnatosti CT vzorků exponovaných ve vlhké i suché vodíkové atmosféře po dobu 21 měsíců probíhal proces porušování především transkrystalickým tvárným lomem, ale s částečným podílem transkrystalického štěpení. Štěpný lom netvoří souvislá pásma, ale jednotlivé štěpné fazety se vyskytují zejména podél rozhraní „únava – nárůst trhliny“. U vzorků exponovaných ve vlhkém vodíku se štěpné fazety vyskytovaly pouze do vzdálenosti okolo 0,1 mm od rozhraní „únava – nárůst trhliny“, kdežto u vzorků exponovaných v suchém vodíku se nacházely štěpné fazety nejen těsně u tohoto rozhraní, ale i ve vzdálenějších oblastech – a to až 1,25 mm od rozhraní (obr. 19).

U všech vybraných snímků mikromorfologie lomu v oblasti nárůstu trhliny při monotónním zatížení vzorků (obr. 16 až obr. 19) se jedná o zvětšení 1200 $\times$ , což umožňuje přibližné porovnání velikosti útvarů na lomové ploše. Z fraktografické analýzy CT vzorků plyne, že mnohaměsíční expozice vzorků ve stlačeném vodíku vede ke vzniku štěpných fazet, a to již od sedmiměsíční expozice ve vodíku. Štěpné fazety se vyskytují pouze lokálně, a to podél rozhraní „únava – nárůst trhliny“. Proti předpokladu se u expoziční doby 21 měsíců ukázal nepříznivý vliv suchého vodíku jako výraznější než vliv vlhkého vodíku, a to pokud uvažujeme vzdálenost místa zjištěných štěpných fazet od rozhraní „únava – nárůst trhliny“.



Obr. 18 – Mikromorfologie lomu v oblasti nárůstu trhliny po čtrnáctiměsíční expozici ve vodíku



Obr. 19 – Mikromorfologie lomu v oblasti nárůstu trhliny po 21měsíční expozici v suchém vodíku

## 4 Odhad poklesu lomové houževnatosti

Jak jsme viděli v kapitole 2.3, s rostoucí dobou expozice vzorků ve vodíku klesá jejich lomová houževnatost. Protože u experimentů byla nejdelší aplikovaná doba expozice vzorků ve vodíku 21 měsíců, otevírá se zde několik otázek: a) jak bude probíhat pokles lomové houževnatosti při delší době expozice než 21 měsíců, b) dojde po nějaké době k zastavení poklesu lomové houževnatosti, c) jaká bude hodnota lomové houževnatosti při zastavení jejího poklesu. Pokusíme se k těmto otázkám vyjádřit. Jako lomovou houževnatost budeme uvažovat parametr  $J$  integrálu  $J_{0,2}$ . Pro predikci poklesu tohoto parametru během expozice vzorků ve vodíku budeme vycházet ze tří platných (experimentálních) bodů „doba expozice –  $J_{0,2}$ “, uvedených v tabulce 5.

**Tabulka 5. – Hodnoty  $J$  integrálu  $J_{0,2}$  po různých expozičních dobách ve vlhkém vodíku**

doba expozice (měsíc)	$J_{0,2}$ (N/mm)
0	190
7	173
21	145

Hodnoty v tab. 5 se týkají lomové houževnatosti a) referenčních vzorků, b) vzorků vystavených působení vlhkého vodíku při tlaku  $p = 3,0$  MPa po dobu sedmi měsíců a c) vzorků vystavených působení vlhkého vodíku při tlaku  $p = 3,0$  MPa po dobu 21 měsíců. Podle představy o klesajícím počtu potenciálních vodíkových pastí v krystalové mřížce kovu s délkou expozice vzorků ve vodíku

se pro popis časového poklesu lomové houževnatosti z referenční hodnoty nabízí mocninná funkce typu (2)

$$y = (t + 1)^{-p} \quad (2)$$

kde  $t$  je čas v rocích,  $y$  je poměrná lomová houževnatost, tedy  $J_{0,2}/(J_{0,2})_{ref}$ , a  $p$  je exponent, určený z experimentálních hodnot nelineární metodou nejmenších čtverců jako  $p = 0,257$ .

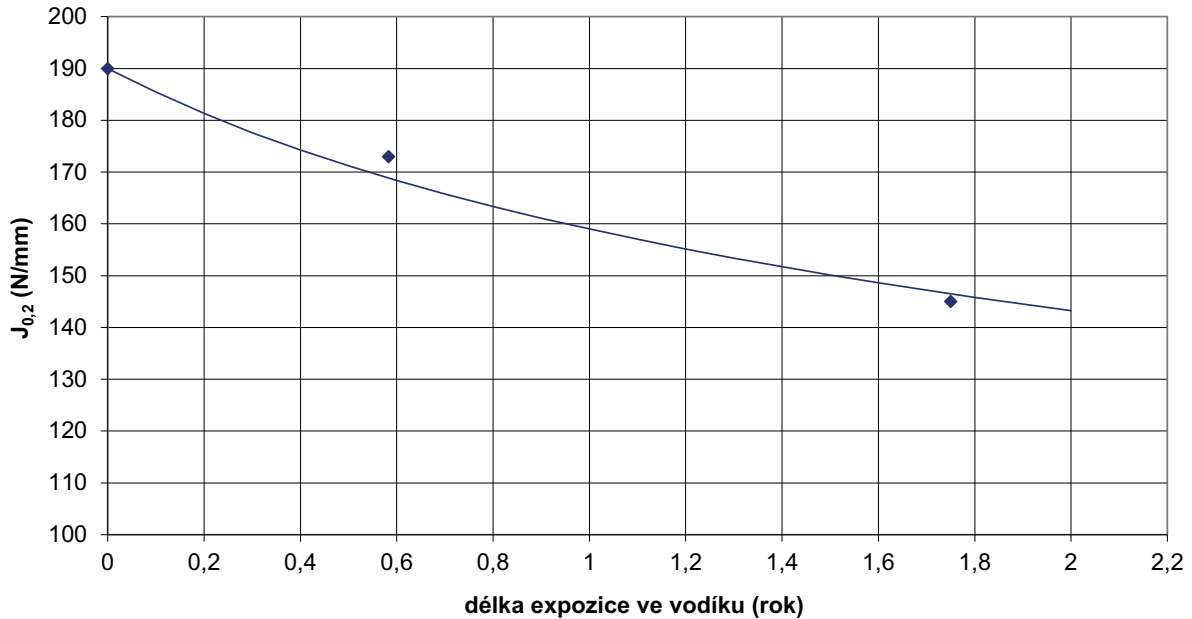
Po uvážení hodnoty  $(J_{0,2})_{ref} = 190$  N/mm a po dosazení poměru  $J_{0,2}/(J_{0,2})_{ref}$  místo  $y$  v rovnici (2) dostaneme rovnici (3)

$$J_{0,2} = 190 \cdot (t + 1)^{-0,257} \quad (3)$$

Tato závislost je zobrazena na obr. 20. Pokud budeme předpokládat, že tato závislost bude platit i pro delší časy expozice než 21 měsíců, můžeme se v oblasti teoretických úvah zabývat tím, jakou minimální hodnotu může získat lomová houževnatost CT vzorků v podmínkách, ve kterých probíhaly experimentální zkoušky.

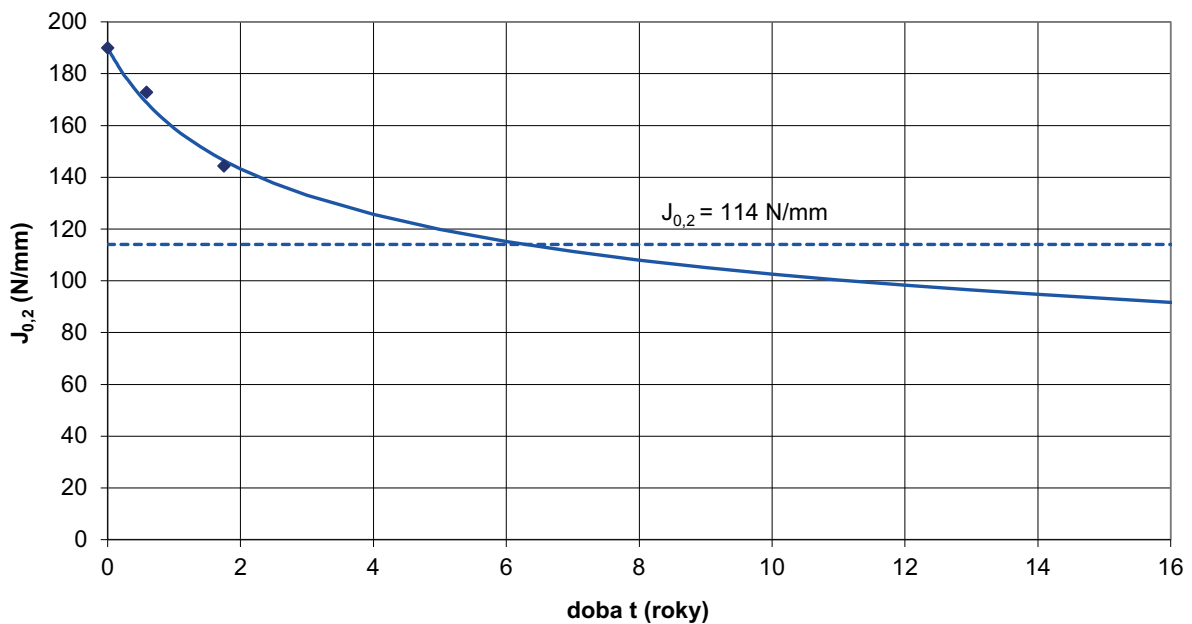
Protože exaktní hodnota není známá (experimentální zkoušky by musely probíhat alespoň deset let, abychom se takovéto hodnotě přiblížili), spokojíme se s výsledkem získaným v naší dřívější práci [6]. V této práci jsme určovali lomovou houževnatost vzorků s korozně-napěťovými trhlinami vytvořenými při aplikaci konstantního tahového zatížení vzorků při jejich současném vystavení působení korozního roztoku s probubláváním sirovodíku. Ty vzorky, které po vyjmutí z kapalného dusíku zůstaly před lomovými zkouškami 14 dní volně na vzduchu, vykázaly hodnoty  $J_{0,2}$  na úrovni 60 % původní hodnoty vzorků s únavovými trhlinami. Na základě tohoto zjištění se lze domnívat, že

Ocel ČSN 13126; pokles  $J_{0,2}$  s délkou expozice ve vodíku



Obr. 20 – Pokles lomové houževnatosti CT vzorků s délkou expozice ve vodíku

Pokles lomové houževnatosti  $J_{0,2}$  s časem



Obr. 21 – Pokles lomové houževnatosti s časovou délkou expozice ve vodíku

při uvažování poklesu parametru  $J_{0,2}$  s délkou expozice ve vodíku neklesne hodnota  $J_{0,2}$  pod 60 % hodnoty referenčních vzorků, tedy pod hodnotu  $0,6 \times 190 \text{ N/mm} = 114 \text{ N/mm}$ . Nyní nás zajímá, za jak dlouho by k tomu mohlo dojít. Budeme postupovat tak, že prodloužíme křivku na obr. 20 na delší doby expozice ve vodíku, například na 16 let. Pak dostaneme diagram na obr. 21.

Z tohoto obrázku plyne, že lomová houževnatost v termínech  $J_{0,2}$  by dosáhla limitní hodnoty  $(J_{0,2})_{\text{lim}} = 0,6 \times (J_{0,2})_{\text{ref}} = 0,6 \times 190 = 114 \text{ N/mm}$  za 6,3 roky. Toto je samozřejmě odhad, založený na průběhu funkce (3). Při volbě jiné funkce by mohl být odhad doby do dosažení limitní hodnoty  $J$  integrálu  $(J_{0,2})_{\text{lim}}$  jiný. Navíc i samotná hodnota limitní hodnoty  $(J_{0,2})_{\text{lim}}$  může být jiná. Z toho vyplývá, že

k získání spolehlivějších výsledků je potřeba uskutečnit experimentální zkoušky s větší časovou délkou expozice ve vodíku, jak jsme již uvedli, ideální by bylo 10 let.

## 5 Závěr

Dlouhodobá expozice (21 měsíců) zatížených tahových vzorků ve vlhkém i suchém vodíku se neprojevila snížením jejich pevnostních vlastností. Lze také konstatovat, že dlouhá expozice ve vlhkém vodíku nevedla ani ke snížení tažnosti vzorků. U vzorků vystavených působení suchého vodíku po dobu 21 měsíců však lze pozorovat mírné snížení tažnosti (asi o 8 %).

U vrubové houževnatosti vedla dlouhodobá expozice (21 měsíců) Charpy vzorků ve vlhkém i suchém vodíku k asi 15 % snížení při teplotě  $-20^{\circ}\text{C}$ . Přesto lze konstatovat, že zjištěné změny vrubové houževnatosti nejsou z hlediska bezpečnosti provozu plynovodů z vyšetřované oceli příliš významné.

K nejvýznamnějším změnám během dlouhodobé expozice ve vlhkém i suchém vodíku došlo u lomové houževnatosti reprezentované parametrem  $J$  integrálu  $J_{0,2}$ . Při zanedbání hodnoty  $J_{0,2}$  příslušné expozici 14 měsíců lze konstatovat, že hodnota parametru  $J_{0,2}$  klesá postupně s délkou expozice CT vzorků ve vodíku. Pokles parametru  $J_{0,2}$  je po 21 měsících  $\sim 24\%$  ve vlhkém vodíku a  $\sim 31\%$  v suchém vodíku. Tato skutečnost nehraje roli, pokud se ve stěně potrubí nenachází ostrý defekt typu trhliny. Pokud by se ale inspekcí potrubí zjistila přítomnost trhliny ve stěně potrubí, stala by se lomová houževnatost rozhodujícím faktorem při posouzení způsobilosti dalšího provozu plynovodu, neboť snížení lomové houževnatosti má za následek zmenšení kritických rozměrů trhliny.

Z fraktografické analýzy CT vzorků plyne, že u referenčních těles probíhalo porušování při zkoušce lomové houževnatosti v celém rozsahu transkrystalickým tvárným lomem. Mnohaměsíční expozice vzorků ve stlačeném vodíku vede ke vzniku štěpných fazet, a to již od sedmi-měsíční expozice. Štěpné fazety se vyskytují pouze

lokálně, a to podél rozhraní „únava – nárůst trhliny“. Proti předpokladu se u expoziční doby 21 měsíců ukázal nepříznivý vliv suchého vodíku jako výraznější než vliv vlhkého vodíku, a to pokud je uvažována vzdálenost místa zjištěných štěpných fazet od rozhraní „únava – nárůst trhliny“. V případě expozice v suché vodíkové atmosféře se štěpné fazety vyskytovaly až do vzdálenosti 1,25 mm, zatímco ve vlhké vodíkové atmosféře pouze několik desetin milimetru.

## Literatura

- [1] L. Gajdoš, M. Šperl, R. Pavelková: *Pressure Behaviour of a Steel Pipeline Experiencing Creep at Normal Temperatures. Journal of Aerospace Engineering*, 31(3), May 2018. DOI: 10.1061/(ASCE)AS.1943-5525.0000846
- [2] A. H. Cottrell: *Dislocations and Plastic Flow in Crystals. Oxford University Press, 1st Edition (January 1, 1953)*
- [3] ASTM E 813-89: „Standard Test Method for  $J_{Ic}$ , a Measure of Fracture Toughness“, ASTM Standard, 1989
- [4] ASTM E 1152-87: „Standard Test Method for Determining J-R Curves“, ASTM Standard, 1987
- [5] D. S. Dugdale: *Yielding in Steel Sheets Containing Slits. Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 8, 1960, pp. 100–104
- [6] L. Gajdoš, M. Šperl, J. Siegl: *Apparent Fracture Toughness of Low-Carbon Steel CSN 411353 as Related to Stress Corrosion Cracks. Materials and Design*, Vol. 32, Issues 8–9, Sept. 2011, pp. 4348–4353

## Poděkování

Práce vznikla s laskavou finanční podporou společnosti GasNet, s.r.o. Autoři práce jí tímto vyjadřují poděkování za poskytnutou podporu. Zároveň děkují i za podporu v rámci programu Strategie AV21 „Udržitelná energetika“.



### Ing. Lubomír Gajdoš, CSc.

Vystudoval ČVUT v Praze, Fakultu jadernou a fyzikálně inženýrskou. Postgraduální studium absolvoval na University College v Londýně. Praktické znalosti z oblasti únavového poškození a mechaniky materiálů získal ve SVÚM Praha a rozšířil je v ÚTAM AV ČR, kde se dlouhodobě věnuje problematice integrity tlakových systémů.



### Ing. Martin Šperl, Ph.D.

Vystudoval Technickou fakultu ČZU v Praze a ČVUT v Praze, Fakultu dopravní - Ústav mechaniky a materiálů. Od roku 1999 pracuje v Ústavu teoretické a aplikované mechaniky Akademie věd ČR, kde získal znalosti z oboru lomové mechaniky, materiálového inženýrství a experimentální praxi. V současné době je vedoucím Odd. aplikované mechaniky a konstrukcí a současně zástupcem ředitele ústavu.



### Ing. Filip Šorm

Vystudoval ČVUT v Praze, fakultu stavební obor konstrukce a dopravní stavby. Od roku 1998 pracoval jako projektant ocelových a spřažených mostů, a to jak v České republice, tak v zahraničí (UK). Roku 2019 nastoupil v ÚTAM AV ČR na pozici pracovníka ve výzkumu. Jeho hlavním zájmem je výzkum v oblasti diagnostiky materiálových charakteristik využívající metody akustické emise.







**LETNÍ  
PLYNÁRENSKÁ ŠKOLA**

**Jeden týden, který vám otevře (ply)NOVÉ obzory vaší budoucnosti**  
**16. – 20. 6. 2025**  
 různá zajímavá plynárenská místa po celé České republice  
 Pro více informací naskenujte QR kód.