

# Oštećenja metalnih konstrukcija uzrokovana difuzijom vodika u metal

---

Čolig, Paula

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:152012>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-26**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Paula Čolig  
ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Paula Čolig

Predala je izrađen završni rad dana: 6. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Sanja Martinez, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Iva Movre Šapić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 11. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ  
KEMIJA I INŽENJERSTVO MATERIJALA

Paula Čolig

OŠTEĆENJA METALNIH KONSTRUKCIJA UZROKOVANA  
DIFUZIJOM VODIKA U METAL

ZAVRŠNI RAD

Mentorica: Znanstveno-nastavno radno mjesto: prof. dr. sc. Sanja Martinez, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Članovi ispitnog povjerenstva:

Zagreb, rujan 2024.

## **SAŽETAK**

### **OŠTEĆENJA METALNIH KONSTRUKCIJA UZROKOVANA DIFUZIJOM VODIKA U METAL**

Oštećenja metalnih konstrukcija, dijelova strojeva izrađenih od metalnih legura te metala mogu uzrokovati velike probleme poput zastoja u radu, velikih materijalnih gubitaka, narušavanja zdravlja čovjeka te zagađenja okoliša. U ovom radu biti će dan odgovor kako nastaju specifična oštećenja koja su izazvana difuzijom vodika u metal.

U teorijskom dijelu rada dano je obrazloženje značaja istraživanja ulaska vodika u metale, a pojašnjenja tog procesa dano je slikovnim prikazima i kemijskim jednadžbama. Osim navedenog, u radu je objašnjeno koje su posljedice djelovanja vodika na metale, koji su činioci koji utječu na tu pojavu i njezine posljedice te koja je poveznica s upotrebom vodika u budućnosti.

Rad se sastoji od tri glavna dijela fokusirana na difuziju vodika u metal, vodikovu krtost metala te nastanak pukotina i pojavu pucanja.

Cilj izrade ovog rada je proučiti u današnjici vrlo aktualnu temu ponašanja vodika vezano uz njegovo djelovanje na metale te razmotriti pronalaženje rješenja za uklanjanje nedostataka vezanih za ulazak vodika u metal, odnosno za oštećenje metalnih konstrukcija.

Ključne riječi: difuzija vodika, vodikova krtost, pucanje, metal, vodik

## **ABSTRACT**

### **DAMAGE TO METAL STRUCTURES CAUSED BY THE DIFFUSION OF HYDROGEN INTO THE METAL**

Damage to metal structures, parts of machines made of metal alloys and metals in general can cause major problems such as work stoppages, large revenue losses, damage to human health and environmental pollution. In this paper, the answer will be given as to how specific type of damage occurs caused by the diffusion of hydrogen in the metal.

In the theoretical part of the work, an explanation of the importance of research related to the entry of hydrogen into metals is given, and the explanation of this process is given with pictorial representations and chemical equations. In addition to the above, the paper explains the consequences of the action of hydrogen on metals, the factors that influence this phenomenon and its consequences, and what is the link with the use of hydrogen in the future.

The work consists of three main parts focused on the diffusion of the hydrogen into the metal, the hydrogen embrittlement of the metal, and the formation of cracks and cracking.

The aim of this work is to study the very current topic of hydrogen behavior related to its effect on metals, and to consider finding a solution to eliminate defects related to the penetration of hydrogen into metal and damage of metal structures.

Keywords: hydrogen diffusion, hydrogen embrittlement, cracking, metal, hydrogen

## SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO.....	3
2.1 Difuzija vodika kroz metal .....	3
2.1.1 Izvori vodika i ulazak vodika u metale .....	3
2.1.2 Mehanizam difuzije .....	6
2.1.3 Faktori koji utječu na difuziju vodika.....	7
2.1.4 Tehnike mjerenja difuzije vodika .....	9
3. PREGLEDNI DIO.....	13
3.1 Vodikova krtost .....	13
3.1.1 Vrste vodikove krtosti.....	13
3.1.3 Prevenција vodikove krtosti.....	18
3.2 Pukotine i pucanje metala.....	19
3.2.1 Pukotine izazvane vodikom .....	20
3.2.2 Pukotine izazvane vodikovim naprežanjem.....	21
3.2.3 Pucanje uslijed korozije pod naprežanjem.....	21
3.2.4 Pucanje uslijed sulfidnog naprežanja.....	22
4. ZAKLJUČAK .....	23
5. LITERATURA.....	25

# 1. UVOD

Vodik je najjednostavniji i najzastupljeniji element u svemiru. Primjenjuje se u kemijskoj industriji, uključujući rafiniranje nafte te proizvodnji amonijaka i etanola. Može se koristiti za skladištenje, transport i isporuku energije. Posljednjih godina njegova upotreba u novim energetskim tehnologijama drastično je porasla. Gustoća energije molekule vodika je 120 MJ/kg. Iz vodika se može proizvesti električna energija, pa se kao gorivo može koristiti i za izgaranje i za elektrifikaciju bez emisije stakleničkih plinova. Osim toga, služi kao gorivo za dekarbonizaciju kod procesa s visokim emisijama CO<sub>2</sub> koje je teško smanjiti, kao što je proizvodnja čelika. Vodik se proizvodi iz raznih izvora kao što su prirodni plin, ugljen, biomasa, otpadna plastika, elektroliza vode i nuklearna energija. Smatra se da će vodik u skoroj budućnosti zamijeniti fosilna goriva. [1]

Osim spomenutih pozitivnih karakteristika, potrebno je naglasiti da uporaba vodika posjeduje i nedostatke je vodik zapaljiv u zraku u koncentraciji iznad donje granice eksplozivnosti te stoga zahtjeva pažljivo rukovanje. Također, vodik može degradirati metalne materijale kroz pojavu vodikove krtosti koja je posljedica difuzije vodika u metal.

U ovome radu objašnjena je difuzija vodika u metal, vodikova krtost metala i njene posljedice na metalima kao što su nastanak pukotina i pucanje metala pa vodik predstavlja opasnost za metalne predmete i konstrukcije.

Difuzija vodika je proces koji je uzrok i prethodi krtosti vodika. Vodik ulazi u metal kao atom ili ion. Porastom temperature molekule vodika se disociraju u atome i omogućuju apsorpciju metal. [2]

Atomi vodika na površini metala nastaju procesom korozije, galvanizacije i katodne zaštite. Osim korozijske reakcije i elektrokemijskog razvijanje vodika, najčešći izvor vodika u metalima je visokotlačni vodikov plin ili okruženje bogato vodikovim sulfidom. Djelovanjem navedenih izvora vodika, metal dolazi u stanje krtosti. [3]

Vodikova krtost je pojava koja se javlja u metalnim materijalima i može prouzrokovati velike štete. Osim toga, krtost može dovesti do katastrofalnih oštećenja posuda koje sadrže vodik, kao što su cjevovodi i spremnici za skladištenje. Ona može utjecati na mehanička svojstva materijala kao što su tvrdoća, žilavost i čvrstoća. [4]



U ovaj pojavu djelovanja vodika na metal uključeni su različiti procesi kao što su adsorpcija vodika, difuzija vodika i interakcije vodika s intrinzičnim mjestima hvatanja (dislokacije, šupljine, granice zrna, sučelja oksid/matrica). [5]

Kao posljedica vodikove krtosti nastaju pukotine u metalu i pucanje (lom) metala. Pukotine mogu biti izazvane samo vodikom i kombinacijom djelovanja vodika i naprezanja. Neke pukotine nastaju u radu zbog interakcije između komponente i radnog okruženja dok se druge formiraju zbog vodika već prisutnog u metalu. U sadašnjoj ekonomiji zasnovanoj na fosilnim gorivima bez rasprostranjene uporabe vodika uočena su oštećenja izazvana vodikom na u čeličnim cjevovodima i posudama koja su pozivaju na poseban oprez kod prelaska na vodikovi ekonomiju. [6]

U ovom radu su prikazana su saznanja najnovijih istraživanja i izložen kratak osvrt na problematiku djelovanja vodika na metalne konstrukcije u sadašnjosti i budućnosti.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1 Difuzija vodika kroz metal

Difuzija atoma vodika kroz metal određena je brzinom kojom se atomi kreću u međuprostoru rešetke (intersticijska mjesta rešetke) i mjerom do koje postaju prolazno zarobljeni na mjestima mikrostrukturnih zamki.

Vodik može ući u metale u obliku atoma ili vodikovih iona. Stoga, metali na sobnoj temperaturi ne apsorbiraju plinoviti vodik jer je vodik u molekularnom obliku, odnosno u obliku u kojem su parovi atoma međusobno čvrsto povezani. Porastom temperature, molekule se disociraju u pojedinačne atome tako da omogućuju apsorpciju na temperaturama koje su npr. povezane s postupcima toplinske obrade.

Veće brzine apsorpcije vidljive su u rastaljenom materijalu iz čega slijedi da postupci lijevanja i zavarivanja mogu pružiti posebne mogućnosti za ulazak vodika u metalne materijale.

Kao što je prethodno spomenuto, ioni vodika se također proizvode u elektrokemijskim reakcijama povezanim procesima kao što su korozija, galvanizacija i katodna zaštita. [3]

#### 2.1.1 Izvori vodika i ulazak vodika u metale

Tipični izvori vodika u metalima su:

- visokotlačni vodikov plin
- elektrokemijsko punjenje vodika i
- korozijske reakcije.

U slučaju visokotlačnog vodikovog plina, otapanje vodika se sastoji od tri faze: fizikalna adsorpcija, kemijska adsorpcija i otapanje vodika u metalu.

Do fizikalne adsorpcije dolazi na čvrstoj površini kao posljedica van der Walsovih interakcija između površine i plinovitog vodika s niskom vrijednošću energije apsorpcije koja iznosi 3-5 kJ/mol. Ona je reverzibilna te je lako postići ravnotežu. Na fizikalnu adsorpciju utječu uvjeti okoline kao što su tlak i temperatura.

Sljedeća faza je kemijska apsorpcija. Događa se unutar sloja debljine jednog atoma te je ireverzibilna. Podrazumijeva stvaranje kovalentne veze između vodika i metala. Zbog visokih energija disocijacije molekule plinovitog vodika te visoke energije apsorpcije kemijska apsorpcija je spor proces.

Treća faza je otapanje vodika u kojoj atomi vodika difundiraju prema unutrašnjosti materijala. [7]

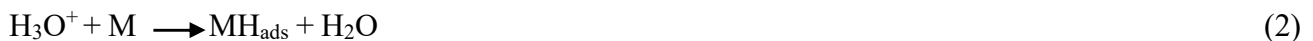
Za visokotlačni vodikov plin, sukladno Sievertsovom zakonu slijedi izraz za koncentraciju otopljenog vodika:

$$C_H = S\sqrt{P_{H_2}} \quad (1)$$

u kojem je S konstanta topljivosti te ovisi o vrsti legure, temperaturi i parcijalnom tlaku vodika.

Za elektrokemijsko razvijanje vodika ili reakcije korozije, reakcije razvijanja vodika prikazane su sljedećim izazima:

Volmerova reakcija u kiselini - nastanak atoma vodika vezanih na metalne površine



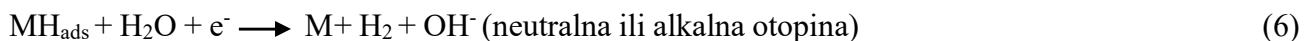
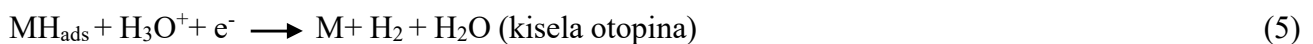
Volmerova reakcija u neutralnoj ili lužnatoj otopini - nastanak atoma vodika vezanih na metalne površine



Tafelova reakcija - adsorbirani vodik može se rekombinirati te stvoriti molekularni vodik.



Zbog velike količine prisutnog vodika na metalnoj površini, povećava se prenapon pa prevladava Heyrovskijeva reakcija. Većina atomarnog vodika stvara plinoviti vodik i napušta metalnu površinu što je prikazano sljedećim kemijskim reakcijama:



Preostali atomarni vodik može se apsorbirati u unutarnju površinu metala:



u kojoj  $M$  označava površinu metala.

$MH_{ads}$  prikazuje vodik koji je adsorbiran na površini metala, a  $MH_{abs}$  vodik otopljen u materijalima.

[8]

Količina vodika nastala u elektrokemijskim reakcijama koje dovode do punjenja metala vodikom određena je gustoćom struje razvijanja vodika, potencijalom razvijanja vodika, vremenom razvijanja vodika, vrstom elektrolita, "katodnim otrovom", temperaturom razvijanja vodika i načinom punjenja vodika. [3]

Nadalje, količina vodika u čeliku povezana je sa elektromigracijskim faktorom:

$$\phi = Z^*e^*\rho / k^*T \quad (8)$$

u kojem  $Z$  predstavlja efektivni naboj,  $e$  elektron punjenja,  $\rho$  ( $\Omega m$ ) otpornost legura,  $T$  ( $K$ ) temperatura,  $k$  Boltzmanova konstanta. Elektromigracijskim faktorom mjeri se količina vodika u čeliku. Elektromigracija je kretanje atoma temeljeno na protoku struje kroz materijal. Ako je gustoća struje dovoljno visoka, toplina raspršena unutar materijala razbijat će atome i pomicati ih. Stoga, elektromigraciju pogoršavaju visoke gustoće struje i električni otpor odnosno zagrijavanje vodiča što dovodi do oštećenja komponenti.

U slučaju idealnog kristala, atomi vodika su smješteni na BCC (engl. Body Centered Cubic) tetraedarskom ili FCC (engl. Face Centered Cubic) oktaedarskim intersticijskim mjestima. Prema Sievertsovom zakonu vrijednost atomskog omjera otopljenog vodika u BCC željezu i metalnih atoma pri sobnoj temperaturi i tlaku od 0,1 MPa je niska te iznosi  $2 \cdot 10^{-8}$ . Unatoč tome, u praksi je sadržaj vodika uvijek veći od navedene vrijednosti. To je posljedica velikog broja vodikovih zamki, na primjer vakancija, dislokacija, granica zrna i površinskih zamki. [7]

S obzirom na naboj plinovitog vodika, viši tlakovi punjenja su uzrokovani elektrokemijskim nabojem, a koncentracija vodika je proporcionalna korijenu tlaka vodika odnosno korijenu gustoće struje punjenja.

Atomi vodika se mogu prenositi difuzijom vodika koja je izazvana vlačnim naprežanjem i dislokacijom vodikove imigracije. Kod difuzije vodika izazvane vlačnim naprežanjem ovisnost lokalne koncentracije vodika i hidrostatskog naprežanja jednaka je sljedećem:

$$C = C_0 \exp(\sigma_h * V_h / R * T) \quad (9)$$

$C_0$  ( $mol/dm^3$ ) predstavlja prosječnu koncentraciju vodika,  $\sigma_h$  ( $Pa$ ) hidrostatsko naprežanje, a  $V_h$  ( $dm^3$ ) parcijalni volumen vodika. Osim do minimalne koncentracije  $c$  potaknute gradijentnom koncentracije, vodik difundira do mjesta najvećeg hidrostatskog naprežanja potaknuto gradijentom naprežanja.

Vodik se tijekom vlačne deformacije koja je ispod odgovarajuće kritične vrijednosti može kretati kroz dislokacije. To je opisano sljedećom jednačinom:

$$V = \varepsilon / \rho_{dis} * b \quad (10)$$

u kojoj vrijedi da je  $\varepsilon$  brzina vlačne deformacije,  $\rho$  ( $kg/m^3$ ) gustoća dislokacija,  $b$  veličina Burgersovih vektora.

Tijekom punjenja metala vodikom, prvo se atomima vodika popunjavaju zamke vodika koje su blizu površini uzorka, a zatim atomi vodika difundiraju prema unutrašnjosti iz čega se zaključuje da su parametri difuzije vodika pod utjecajem vodikovih zamki. [3,7]

### 2.1.2 Mehanizam difuzije

Atomi vodika imaju najmanji atomski radijus te lako difundiraju u metale, npr. čelik i bakar. S ostalim metalima kao što su kadmij, kositar, cink, njihove legure difuzija se teže odvija. Općenito, mogućnost difuzije određena je mikrostrukturom metala ili legure.

Osim najmanjeg atomskog radijusa atomi vodika imaju nisku masu i veličinu u odnosu na druge intersticijske atome u metalu čega je posljedica velika difuzijska pokretljivost.

Postoje dva mehanizma difuzije vodika: intersticijska difuzija i kvantno mehaničko tuneliranje. [1,9,10]

### **2.1.2.1 Intersticijska difuzija vodika**

Kod difuzije vodika ovim mehanizmom atomi vodika nisu zadržani u vodikovim zamkama.

Postoji dvije vrste međuprostornih mjesta (intersticije) gdje može biti zadržan vodik, a to su oktaedarska i tetraedarska.

Kapacitet apsorpcije ovisi o veličini intersticijskih praznina oktaedarskih i tetraedarskih mjesta. S obzirom na promjer vodikovih atoma i veličini praznina, temeljem aproksimacije zaključeno je da su oktaedarska mjesta naseljena u FCC i HCP (engl. Hexagonal Close-Packed) strukturama, dok su tetraedarska mjesta naseljena u BCC strukturama.

Kada se atomi vodika otapaju u metalima, vodik koji bi popunjavao mjesta istiskujući atome metala uzrokovao bi promjena u kristalnoj entropiji što se prevodi u promjenu entalpije. Kad se atomi vodika nalaze na intersticijskim mjestima, energija sustava se smanjuje te dostiže minimum kad su atomi vodika smješteni između atoma metala. Dakle, difuzija vodika se događa samo kad su atomi vodika toplinski aktivirani i posjeduju energiju koja je veće vrijednosti od energije sustava. [1,9,10]

### **2.1.2.2 Kvantno mehanička tunelska difuzija**

Kvantna mehanika pretpostavlja da se difuzija vodika može dogoditi ako je energija atoma vodika niža od energije sustava. Učinak ovog mehanizma je manje značajan na višim temperaturama, a izraženiji na nižim temperaturama (ispod 120 K). Stoga, da bi došlo do difuzije, atomi vodika ne trebaju biti toplinski aktivirani što znači da modeli difuzije koji su temeljeni na Arrheniusovoj jednadžbi ne primjenjuju u ovom slučaju. Postoji manji broj eksperimenata kojim je došlo do difuzije vodika ovom vrstom difuzije. Ona se intenzivno proučava te još uvijek nije bitna za praktična razmatranja difuzije vodika. [1,9,10]

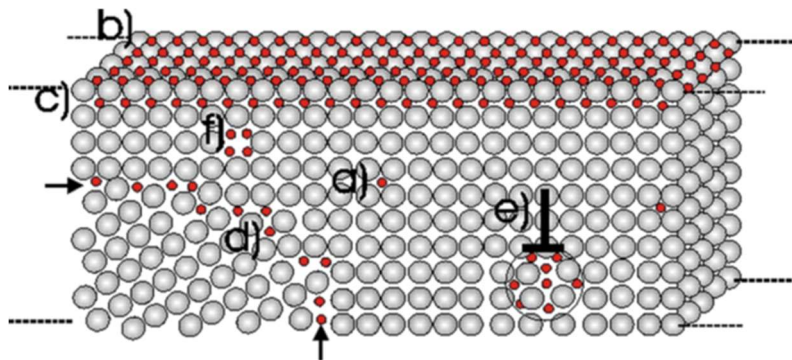
## **2.1.3 Faktori koji utječu na difuziju vodika**

### **2.1.3.1. Mehanizam hvatanja vodika**

Određene mikrostrukturne značajke djeluju kao zamke za vodik, što npr. može smanjiti količinu vodika koja je dostupna da dođe do vrha pukotine na metalu. Zamke za vodik su kristalni defekti u metalima koji se mogu vezati s vodikom. Ovim vezivanjem jačaju interakcije između vodika i metala

koje utječu na propusnost metala za vodik i posljedično njegovu osjetljivost na vodikovu krtost. Postoji širok raspon kristalnih defekta u metalu. Volumni defekti, točkasti defekti koji uključuju prazna mjesta i atome otopljene tvari, linijski defekti kao dislokacije te ravni defekti koji su pretežno granice zrna. Najznačajniji su volumni defekti sastoje se od inkluzija, faza taloženja, šupljina i različitih kristalografskih faza. [11]

S obzirom na energiju vezivanja, zamke za vodik mogu biti reverzibilne i ireverzibilne. Iako određene zamke mogu pokazati reverzibilnost na povišenim temperaturama, one djeluju ireverzibilno na radnim temperaturama. Stoga je temperatura važan čimbenik koji utječe na prodiranje vodika. Neki istraživači tvrde da su zamke s energijom vezanja veće od 55 kJ/mol ireverzibilne zamke. S druge strane, reverzibilne zamke imaju značajniju ulogu u povećanju osjetljivosti na pukotine izazvane vodikom. Atomi vodika zarobljeni u prazninama difundiraju do šupljina u metalu u kojima se može formirati molekularni vodik što prikazuje **slika 1**.



**Slika 1.:** Shematski prikaz zarobljenog vodika u čeliku: a) intersticijska mjesta, b) površina, c) ispod površine, d) mjesta granica zrna, e) dislokacije, f) prazna mjesta [7]

### 2.1.3.2. Čimbenici koji utječu na difuziju vodika

Neki od čimbenika koji utječu na mehanizam hvatanja vodika odnosno difuziju vodika su veličina i granica zrna, dislokacije i mikrostruktura.

Kad vodik difundira kroz metal, granice zrna ubrzavaju proces difuzije. Zato što vodik putuje duž granica zrna, taj se fenomen naziva difuzija kratkog spoja. Kad su zrna veća, vodik ima sklonost difuzije duž granice zrna što dovodi do povećanja difuzivnosti. Smanjenjem veličina zrna, povećava

se gustoća granica zrna i čvorišta granica zrna. Čim su zrna manja, difuzivnost se smanjuje jer čvorišta granica zrna više sudjeluju u hvatanju vodika. [11]

Dislokacije u metalima nastaju zbog vanjskih naprezanja ili nejednolikih brzina hlađenja tijekom procesa hlađenja kod proizvodnje ili visokotemperaturne uporabe metala. Kad dislokacije koje nastaju zbog vanjskih naprezanja služe kao vodikove zamke, brzina difuzije se smanjuje jer vodik migrira duž tih dislokacija. Taj fenomen se naziva povlačenje vodika dislokacijama. Hvatanje vodika dislokacijama moglo bi smanjiti brzinu difuzije, dok bi je migracija vodika s kretanjem dislokacija mogla ubrzati. Navedena dva mehanizma se natječu unutar metala.

Mikrostruktura metala ima ključnu ulogu u određivanju njegovih karakteristika. Podvrgavanje metala toplinskim obradama nastaje različita mikrostruktura. Preciznim testovima određena je propusnost vodika mjerenjem difuzivnost uzoraka te je utvrđen niz mikrostruktura s rastućom propusnosti vodika: igličasti ferit < bainit < degenerirani perlit. [9] Navedena zapažanja poklapaju se sa drugim istraživačima koji su zaključili da se vodik u cijevima događa kroz zrna, granice zrna, cementit. Uzorci s relativno grubom mikrostrukturom pokazuju visoku difuzivnost pod utjecajem izražene veličine zrna. Zatim ispitivana je dinamika prodiranja vodika kroz niz mikrostruktura: jednofazne, dvofazne, višefazne konfiguracije. Studije su pokazale da granice faza martenzit/ferit, martenzit/austenite i ferit/austenite djeluju kao reverzibilne zamke za vodik tako da sprječavaju širenje vodika kroz metal. Povećanje udjela austenitne faze pojačava difuziju vodika. [3,11,9]

#### **2.1.4 Tehnike mjerenja difuzije vodika**

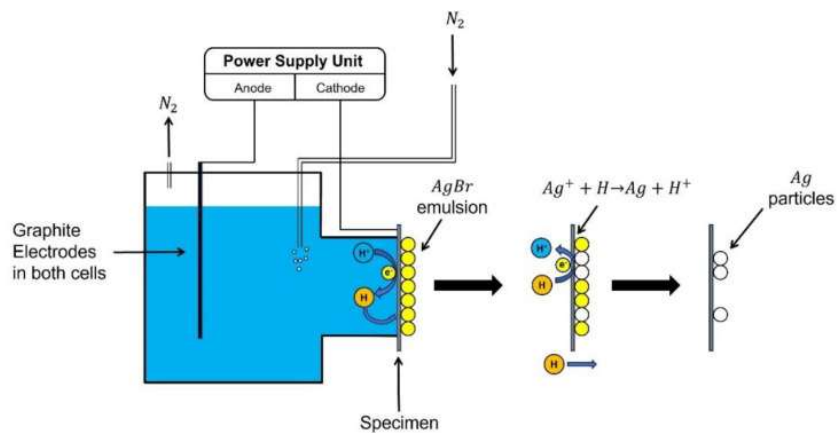
##### **2.1.4.1 Tehnika vodikovog mikroprinta**

Tehnika vodikovog mikroprinta koristi se za vizualizaciju difuzije vodika u metalima, a razvio ju je Ovejero Garcia [11]. Redukcijom srebrnog bromide na površini premazanog uzorka dolazi do stvaranja mikročestica srebra. Nastale srebrne mikročestice mogu se promatrati pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije dajući uvid u ponašanje difuzije vodika.

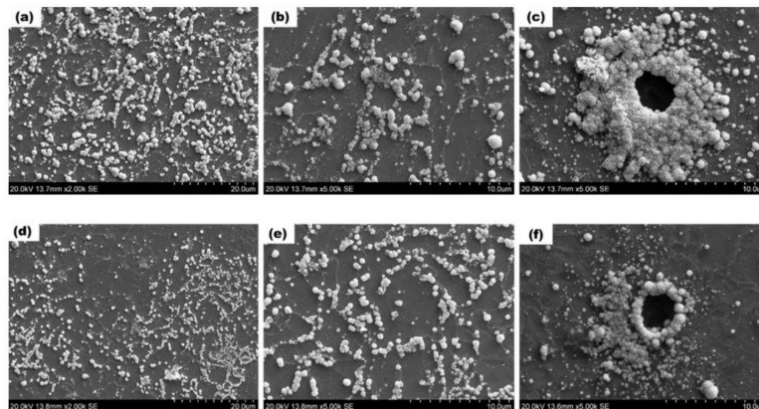
Jedna površina uzorka se izbrusi dok se druga izložena zraku polira do profila 1 mikrometar pomoću dijamantne paste. Nakon toga se na poliranu površinu nanosi sloj emulzije srebrova bromida koji se ostavlja da se osuši. Emulzija sadrži 5 g praha AgBr i 10 ml otopine NaNO<sub>2</sub>. Otopina NaNO<sub>2</sub> se dodaje kao inhibitor kako bi se ublažila korozija. Uzorak se postavlja u uređaj sa stranom bez emulzije AgBr



izloženom elektrolitu za punjenje kao što je vidljivo na **slici 2**. Atomi vodika dolaze na površinu uzorka i prodiru kroz nju. Atomi vodika koji difundiraju kroz uzorak, na suprotnoj uzorka reagiraju s ionima srebra što rezultira redukcijom srebra u vidljive čestice srebra. Nakon punjenja od 80 minuta, uzorak se izvlači i uranja na 1 minutu u otopinu za fotografsko fiksiranje. Navedena otopina sastoji se od 0,6 M natrijeva tiosulfata i 1,4 M natrijeva nitrita. Služi za uklanjanje neizreagiranih kristala srebrova bromida. Nakon ispiranja deioniziranom vodom i dehidracije u sušilici, srebrne čestice postaju vidljive (**slika 3**). One označavaju prodiranje vodika kroz granice zrna. [3,7]



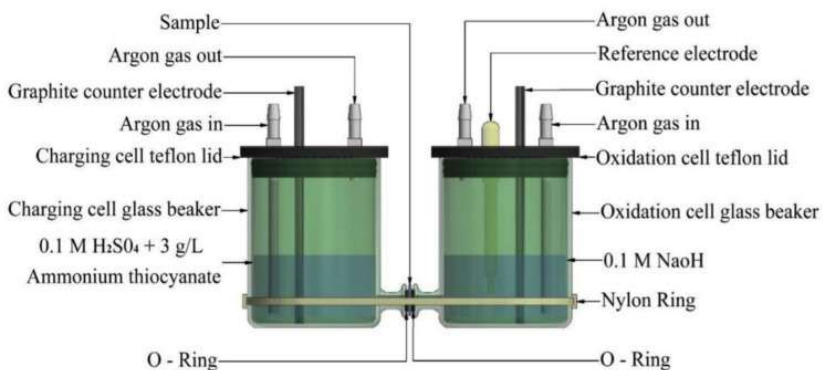
**Slika 2:** Aparatura koja se koristi kod tehnike vodikovog mikroprinta [7]



**Slika 3:** Srebrne mikročestice snimljene pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije [7]

### 2.1.4.2 Elektrokemijsko ispitivanje propusnosti vodika

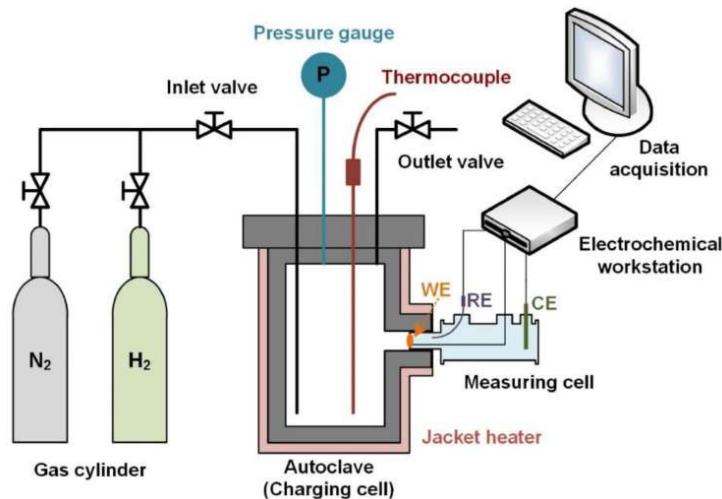
Elektrokemijska propusnost koristi se za kvantificiranje procesa propusnosti vodika. Prvo se ispitni uzorak čisti i polira. Strana uzorka koja se izloži oksidacijskoj ćeliji oblaže se paladijem ili nekim drugim alternativnim materijalom kao na primjer niklom da bi se spriječila oksidacija i postiglo ravnomjerno stanje propusnosti u kraćem vremenu te poboljšala stabilnost mjerenja struje. Elektrolit može biti kiseo ili bazični te se obično koristi 0,1 otopine M  $H_2SO_4$  ili 0,1 M otopine NaOH. Dodaje se rekombinacijski otrov na stranu punjenja da bi se spriječilo da se atomi vodika rekombiniraju u molekularni vodik. Kao rekombinacijski otrov koristi se amonijev tiocijanat jer njegova koncentracija utječe na struju prodiranja. Jedinica za napajanje ima anodu koja je spojena na grafitnu elektrodu i katodu spojenu na uzorak. Koriste se galvanostatske i potenciostatske jedinice napajanja. Nakon sastavljanja, elektrolit se uvodi u oksidacijsku ćeliju i kroz nju se propušta inertni plin. Ćelija za punjenje ostaje u stanju mirovanja sve dok izmjerena struja ne padne ispod  $0,1 \mu A/cm^2$ . Zatim se elektrolit pomiješan s rekombinacijskim otrovom dodaje u ćeliju za punjenje koja je prikazana na **slici 4**, te se napajanje aktivira. Ovisno o pH elektrolita, reducira se voda ili  $H^+$  ioni da bi se proizveo atom vodika. Kada atomi vodika prođu kroz uzorak i dođu do površine oksidacijske strane oni se oksidiraju. [8]



Slika 4.: Aparatura koja se koristi tijekom ispitivanja propusnosti vodika [7]

### 2.1.4.3 Propusnost plinom

Glavna prednost ove metode je sposobnost oponašanja okruženja koje se susreće u realnim sustavima. U ovom pokusu inertni plin dušik koristi se za pročišćavanje ispitne komore prije ispitivanja koje je prikazano na **slici 5**. Zatim slijedi postupak uključanja struje nakon čega se uvodi plin vodik za stvaranje struje prodiranja. Tlak pri kojem se uvodi vodik izravno utječe na količinu atoma vodika formiranih na strani punjenja. Viši tlak dovodi do veće struje. Uvedeni vodikov plin može se miješati s drugim plinovima kako bi dobile različite koncentracije mješavine. Na primjer, Zhang i suradnici [8] proveli su test propusnosti koristeći različite koncentracije vodika i dušika. Proveli su i testove žilavosti, loma i zamora koristeći sličan omjer mješavina. Utvrđeno je da 3 % vodika u mješavini plina smanjuje životni vijek metalnog elementa do pojave zamora na 66,7 % u odnosu na onaj bez prisutnosti vodika. Također, smislili su stimulirajući ugljeni plin kombiniranjem dušika, vodika i ugljikova dioksida. Proveli su test za mjerenje propusnosti vodika te testove sporog naprezanja pomoću stimulirajućeg ugljenog plina. Veća brzina naprezanja dovela je do bržeg nakupljanja vodika u blizini pukotine, povećavajući osjetljivost materijala na vodikovu krtost.



**Slika 5.:** Aparatura koja se koristi kod metode propusnosti plinom [7]

## **3. PREGLEDNI DIO**

### **3.1 Vodikova krtost**

Prije 150 godina zabilježen je fenomen koji dokazuje da vodik može izazvati krtost metala i legura. Uranjanje uzoraka željeza i čelika u otopinu koja sadrži vodik rezultiralo je velikim smanjenjem lomne sile odnosno dovelo je do mehaničke degradacije. Mehanička degradacija je obnovljena nakon što je vodik potpuno desorbiran, pokazujući da je degradacija bila rezultat unosa vodika. Mehanička naprezanja uzrokuju dislokacije i mikropukotine što dovodi do puteva za apsorpciju vodika.

Vodikova krtost je proces degradacije koji rezultira smanjenjem mehaničkih svojstava materijala zbog interakcije s atomima vodika iz okruženja komponente. U uzorcima veće čvrstoće vodikova krtost je značajnija u odnosu na materijale manje čvrstoće. Vodikova krtost uzrokuje smanjenu granicu razvlačenja i žilavost te uzrokuje smanjenje kapaciteta nosivosti i dovodi do krtih lomova. Na stupanj krtosti utječe količina apsorbiranog vodika i mikrostruktura materijala. Mikrostrukture koje daju visoku čvrstoću, praćenu visokom tvrdoćom, imaju specifične raspodjele čestica ili inkluzije na granicama zrna mogu imati i povećanu osjetljivost na vodikovu krtost. Specifična kristalna struktura metala je važna jer utječe na brzinu difuzije i mehanizme deformacije. Na temelju toga, smatra se da je feritni čelik osjetljiviji na vodikovu krtost od slitina s različitim kristalnim strukturama kao što su austenitni nehrđajući čelik, legure nikla i legure aluminijske. [8]

#### **3.1.1 Vrste vodikove krtosti**

Postoji unutarnja vodikova krtost i vodikova krtost izazvana djelovanjem okoliša.

Unutarnja vodikova krtost odnosi se na oštećenja izazvana vodikom te je uzrokovana prisutnošću već postojećeg vodika u leguri.

Vodikova krtost izazvana djelovanjem okoliša je odgovor materijala na vodik kada je metal podvrgnut mehaničkom opterećenju uz istovremeno punjenje vodikom. Oštećenja počinju na površini uzorka gdje su utjecaji okoliša najveći. Vodikova krtost javlja se kada je uzorak podvrgnut dovoljno velikom naprezanju te kada je sadržaj vodika iznad kritične količine. Kritično naprezanje i sadržaj vodika ovise o vrsti legure. Metali koji zahtijevaju energiju za apsorpciju vodika (endotermna otopina vodika) npr.

željezo i nikal, imaju nisku topljivost vodika pri sobnoj temperaturi i tlaku te imaju niski kritični sadržaj vodika. [9]

### **3.1.2 Mehanizam vodikove krtosti**

Oštećenja metalnih konstrukcija nastala vodikom dijele se na reverzibilna i ireverzibilna.

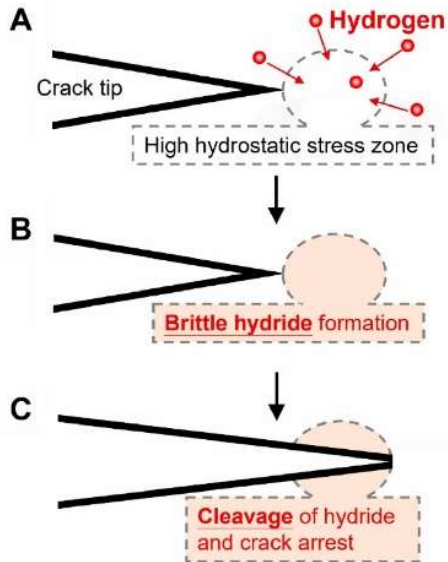
Kod reverzibilne vodikove krtosti atomi vodika migriraju, nakupljaju se na mjestima na kojima bi moglo doći do pucanja što posljedično dovodi do odgođenog loma legura. Fenomen odgođenog loma uzrokovan je difuzijom vodika na dijelovima najviše koncentracije napreznja, dijelovima koncentracije napreznja metalnih defekata (dislokacije, šupljine). Vodik difundira do defekata gdje se atomi vodika se pretvaraju u molekule stvarajući ogroman tlak. Taj tlak, zaostala napreznja unutar materijala i napreznje kojem je materijal izložen stvaraju silu. Kad se premaši granica tečenja materijala dolazi do loma. S obzirom da je vodikova krtost povezana s difuzijom vodikovih atoma, za difuziju je potrebno vrijeme, a brzina difuzije je povezana s gradijentom koncentracije i temperature te vrstom materijala.

Suprotno tome, kod ireverzibilne vodikove krtosti dolazi do međusobnog spajanja atoma vodika kako bi se formirale molekule na mjestima defekta uzrokujući visok tlak plinovitog vodika i pukotine izazvane vodikom. Nakon toga dolazi do uklanjanja vodika. Izlaskom vodika iz metala, reverzibilna oštećenja čelika vodikom bivaju zacijeljena, ali ostaje ireverzibilna vodikova krtost.

Za objašnjenje fenomena vodikove krtosti predložene su sljedeće teorije: formiranje hidrida, mehanizam dekohezije pojačane vodikom, mehanizam lokalizirane plastičnosti pojačane vodikom, emisija dislokacija izazvana adsorpcijom i vakanacije izazvane deformacijama pojačanim vodikom. [11]

#### **3.1.2.1 Formiranje hidrida**

Vodikova krtost može biti rezultati stvaranja krhkog hidrida. Ovaj mehanizam značajan je za sustave legura koji imaju veliku sklonost stvaranja hidrida. Vodik je otopljena tvar u metalnoj rešetci koja brzo difundira i odvajaju se u zonu napreznja na vrhu pukotine.

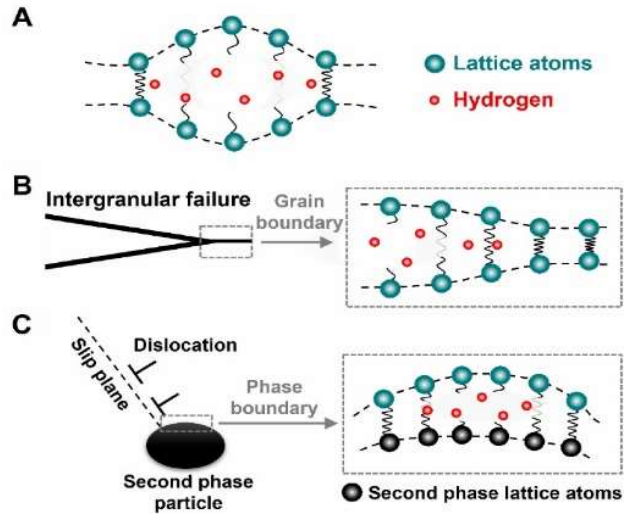


**Slika 6.:** Formiranje hidrida i širenje pukotine [7]

Hidridi nastaju kada sadržaj vodika prijeđe granicu topljivosti. Lom krhkog hidrida događa se duž kristalografskog smjera u kojem se formira hidrid. Pukotina se zaustavlja kad se susretne s duktilnom matricom se opisani proces ponavlja. Prisutnošću već postojećih hidrida unutar mikrostrukture može se olakšati širenje pukotine što je vidljivo na **slici 6**.

### 3.1.2.2 Teorija dekohezije pojačane vodikom (HEDE)

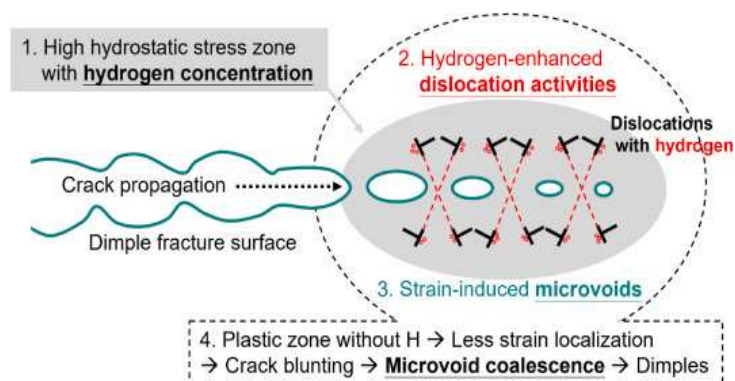
Teorija dekohezije pojačana vodikom pretpostavlja da vodik može smanjiti kohezijsku čvrstoću atomskih veza tj. interakcije između metalnih atoma u metalnoj rešetci što izaziva krhki lom. U ovom mehanizmu vodik uzrokuje lokalne nakupine dislokacija i prijevremeno oštećenje materijala kao što je vidljivo na **slici 7**. Ova teorija koristi se za objašnjenje tragova duktilnog loma na površinama prijeloma u hidrogeniziranim legurama.



**Slika 7.:** Mehanizam teorije dekohezije pojačane vodikom, A- u rešetki, B- na granici zrna, C- na granici faza [7]

### 3.1.2.3 Mehanizam lokalizirane plastičnosti pojačane vodikom

Ovaj mehanizam je kvalitativan opis učinka koji dovodi do krтости. Intersticijski atomi vodika koncentriraju se u zonama visokog vlačnog hidrostatskog napreznja. Vodik se segregira na defekte rešetke te povećava mobilnost dislokacija. Segregacija vodika smanjuje energiju deformacije oko dislokacija. Stvaranje i gibanje dislokacija potiče stvaranje mikrošupljina i njihovu koalescenciju uz širenje pukotina izazvanih vodikom i nastanak udubljenja kao što je objašnjeno na **slici 8.** [9]

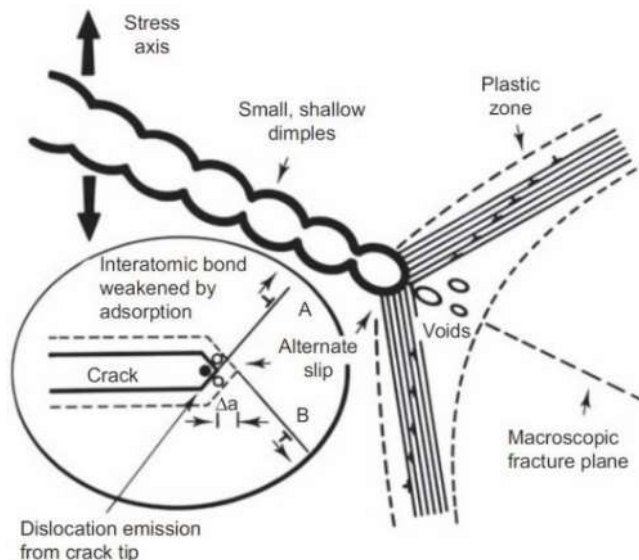


**Slika 8.:** Mehanizam lokalizirane plastičnosti pojačane vodikom [7]

### 3.1.2.4 Emisija dislokacija izazvana adsorpcijom vodika

Ovim mehanizmom opisuje se vodikova krtost koja nastaje adsorpcijom vodika na površini umjesto vodika u masi metala.

Metalna površina smanjuje aktivnost dislokacija i pojačava emisiju dislokacija. Emisija dislokacija s površine zahtjeva prekid međuatomskih veza te stavlja sustav u stanje visoke energije s viškom naboja elektrona na površini. Dislokacijska emisija olakšava naprezanje prema unutra i dovodi do stvaranja mikrošupljina u plastičnoj zoni koje se spajaju zbog širenja pukotina što ima za posljedicu udubljenja na površini prijeloma. Mehanizam prikazan na **slici 9.** objašnjava rast pukotine izazvanim duktilnim vodikom koji je induciran vanjskim izvorom.



**Slika 9.:** Mehanizam emisije dislokacija izazvane adsorpcijom vodika [7]

### 3.1.2.5 Vakanacije izazvane deformacijama pojačanim vodikom

Vakanacije stabilizirane vodikom prenose se dislokacijama aktiviranim vodikom te se tijekom deformacije kombiniraju u nanošupljine. Istraživač Nagumo je kombinirao analize toplinske desorpcije s kontroliranim naprezanjem i žarenjem za uvođenje i uklanjanje praznina u čeličnim uzorcima. [7,11]



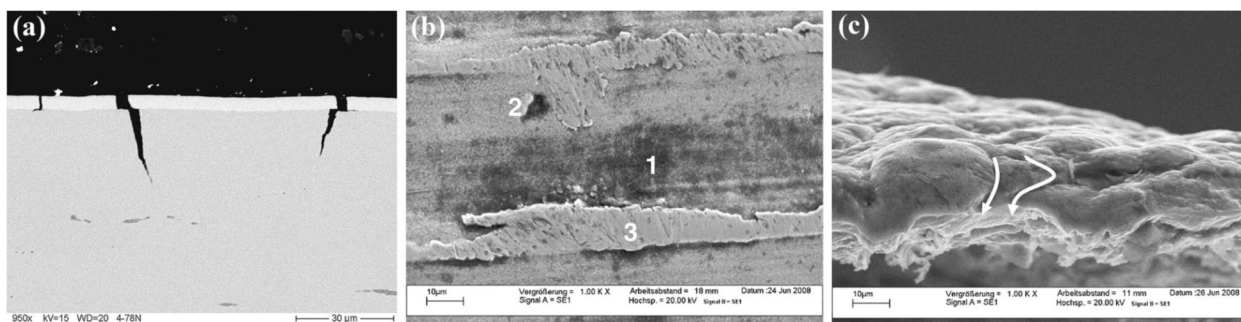
### 3.1.3 Prevensija vodikove krtosti

Prevensija vodikove krtosti može se razmatrati kroz dvije metode. Prva metoda uključuje površinsku obradu odnosno površinsko prevlačenje i modifikaciju površine. Druga metoda je modifikacija mikrostrukture materijala kao što je dodavanje ili eliminiranje odgovarajućih elemenata legure. [3,9]

#### 3.1.3.1 Površinsko prevlačenje

Kada je metalna površina je presvučena filmom, ulazak vodika u metal ili leguru je potisnut. Da bi se poboljšala otpornost čelika na atmosfersku koroziju, obradom površinskog crnjenja (SURFACE BLACKENING) dolazi do stvaranja oksidnog sloja na metalnoj površini. Osim toga, površina obložena filmom nikla, kadmija, aluminijsa i aluminijsko-nikal kompleksom uspješno je smanjila infuziju vodika i osjetljivost legure na vodikovu krtost. [3]

Otkriveno je da Ni-grafen kompleks jače smanjuje koeficijent difuzije u odnosu na film od nikla, kao i filmove TiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Iako film na površini legure može potisnuti vodikovu krtost, otkriveni su i suprotni rezultati. Npr. utvrđeno je da dolazi je do prijevremenog loma površine filma od Zn, Ni, Ti-DLC-a pri malom naprezanju te velikih nedostataka uočeni na filma Cu te negustosferičnih struktura u slučaju Al, kao što je vidljivo na **slici 10**.



**Slika 10.:** a) film nikla koji puca pri rastezanju od 8% (1MPa vodikov plin- 50°C), b) defekti filma bakra 1-mikropore, 2- pukotine, 3-praznine i c) negustosferična struktura filma aluminijsa [22]

### **3.1.3.2 Modifikacija površine**

Najuspješniji pristupi za povećanje otpornosti metala na vodikovu krtost su površinsko nitriranje, proces karbonizacije i proces obrade udarom sitnih čestica (*engl.* peening).

Elementi ugljika i dušika mogu stabilizirati austenitnu fazu odnosno spriječiti prijelaz iz austenita u martenzit nestabilnih nehrđajućih čelika 301 i 304. Također, intersticijski atomi ugljika i dušika smanjuju razmak rešetke koji stvara tlačno naprezanje površina. Zbog visoke stabilnosti austenita, procesa karbonizacije i nitriranja, legure pokazuju visoku otpornost na vodikovu krtost.

Proces obrade udarom sitnih čestica izaziva tlačno naprezanje i povećava gustoću mjesta zadržavanja vodika stvarajući efekt barijere. Tijekom punjenja vodikom, mjesta za hvatanje vodika blizu površine zauzeta su vodikom, a zatim vodik difundira u unutrašnjost legura. Zbog efekta barijere, ulazak vodika u čelicima je ograničen i legure pokazuju nisku osjetljivost na vodikovu krtost. [3,8]

### **3.1.3.3 Modifikacija mikrostrukture materijala**

Kod ovog pristupa važni su elementi od kojih je građena legura.

Vodikova krtost npr. kod čelika može se smanjiti smanjenjem količine ugljika, silicija, fosfora i sumpora ili povećanjem nikla, aluminijskog i molibdena. Aluminij blokira difuziju vodika u usporedbi sa silicijem. Stoga, bainitni čelik s visokim udjelom Al pokazuje nisku osjetljivost na vodikovu krtost. Dodavanje bakra i aluminijskog čeliku Fe-Mn-C smanjuje koncentraciju naprezanja na granici zrna te povećava otpornost na vodikovu krtost. Molibden, vanadij i titan kombiniraju se s ugljikom te stvaraju karbide koji povećavaju otpornost legure na vodikovu krtost. [3,9]

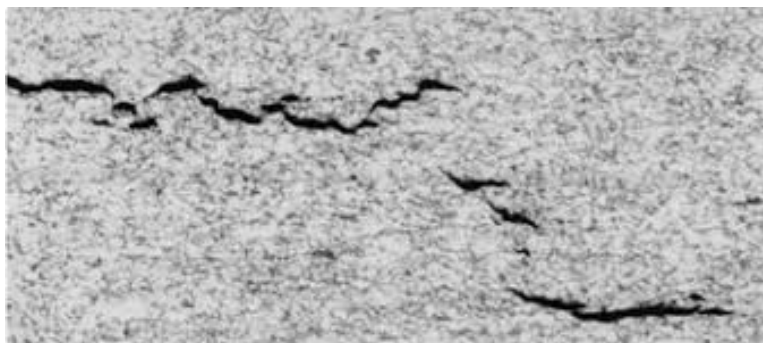
## **3.2 Pukotine i pucanje metala**

Kao što je već rečeno, zbog difuzije vodika nastaje krtost vodika koja uzrokuje pukotine i pucanje metala.

### 3.2.1 Pukotine izazvane vodikom

Pukotine izazvane vodikom (*engl.* Hydrogen Induced Cracking – HIC) javljaju se u čeličnim cjevovodima i posudama koje apsorbiraju vodik tijekom rada. Javljaju se bez vanjskog naprezanja i strogo su unutarnjeg karaktera. Pojavljuju se u čelicima niske čvrstoće s niskim udjelom ugljika. Rezultat su apsorpcije atomskog vodika u čvrstim metalima. Do pojave HIC-a može doći tijekom termičke obrade na povišenoj temperaturi, tijekom galvanizacije, reakcija korozije, katodne zaštite i rada u okruženju koje sadrži vodik pod visokim tlakom. Atomi vodika difundiraju u strukturu metala i uzrokuju pucanje kao što je prikazano na **slici 11**. Do difuzije vodika dolazi i zbog prisutnosti sumporovodika ( $H_2S$ ) u cjevovodima. Reakcijom korozije između sumporovodika i metala dolazi do proizvodnje vodika, a sulfidni ioni sprječavaju rekombinaciju atoma u molekule vodika i pospješuju difuziju atoma vodika u metal.

Sudionici procesa nastanka HIC-a su  $H^+$  ioni iz reakcije disocijacije i elektroni iz anodne reakcije. Na katodnom mjestu vodikovi atomi se stvaraju i apsorbiraju u metalu. Atomi se nakupljaju na mjestima kao što su prostor između inkluzija i metalne matrice. Potom se atomi vodika spajaju i tvore molekule vodika. Molekule vodika stvaraju visoki tlak i uzrokuju pucanje. Opet atomi vodika dolaze na mjesto te se kružni proces nastavlja što uzrokuje širenje pukotine sve do loma metala. Tlak koji vrše atomski i molekularni vodik u većini slučajeva je dovoljno visok da izazove mjehuriće. Stvaranje mjehurića uzrokuje lokalnu deformaciju što rezultira lomom metala. [12]



**Slika 11.:** Pucanje metala izazvano vodikom [13]

### 3.2.2 Pukotine izazvane vodikovim naprežanjem

Pukotine izazvane vodikovim naprežanjem (*engl.* Hydrogen Induces Stress Cracking - HISC) su česte kod dupleks nehrđajućih čelika. Pucanje potpomognuto okolišem odnosi se na pucanje do kojeg dolazi zbog interakcije između metalne komponentne i radnog okruženja. HISC je oblik vodikove krtosti do kojeg dolazi kada korozija izazvana kiselim okolišem poput vlažnog sumporovodika ili fluorovodične kiseline uzrokuje prodiranje atomskog vodika u toplinski očvrstnute čelike visoke čvrstoće i uzrokuje pucanje pod naprežanjem što prikazuje **slika 12**. Prodiranjem vodika dolazi do krhkog loma metala koji su inače duktilni kada nisu u prisutnosti vodika. Koliko brzo vodik prodire u metal ovisi o temperaturi i tlaku atmosfere u kojoj se nalazi komponenta. Navedene pukotine mogu utjecati na nekoliko različitih vrsta metalnih materijala kao što su konstrukcijski čelici visoke čvrstoće, ugljični i niskolegirani čelici, a također i legure titana, nikla i aluminija. S druge strane feritni nehrđajući čelici pod naprežanjem prilično su otporni na pukotine izazvane vodikom zbog relativno niske tvrdoće. [14]



**Slika 12.:** Oštećenja metala nastala vodikovim naprežanjem [15]

### 3.2.3 Pucanje uslijed korozije pod naprežanjem

Pucanje uslijed korozije pod naprežanjem (*engl.* Stress Corrosion Cracking – SCC) rezultat je djelovanja mehaničkog naprežanja i korozivnog okruženja kao što je vidljivo na **slici 13**. Dolazi do interakcije naprežanja, primijenjenog ili zaostalog od oblikovanja ili izrade i specifičnog čimbenika

okoline. S obzirom da je naprezanje vlačno, pukotine se formiraju u ravnine, a šire se intergranularno ili transgranularno. Intergranularno pucanje odvija se duž granice zrna dok transgranularno pucanje prolazi kroz pojedinačna zrna. Pukotine mogu biti razgranate. Područja pod velikim naprežanjem djeluju kao anoda, dok područja koja nisu pod naprežanjem djeluju kao katoda. Mehanizam ove vrste pucanj nije vezan uz vodik. [16]



**Slika 13.:** Oštećenja metala nastala uslijed korozije naprežanjem [17]

### **3.2.4 Pucanje uslijed sulfidnog naprežanja**

Pucanje uslijed sulfidnog naprežanja (*engl.* Sulphide Stress Cracking - SSC) vrsta je vodikovog pucanja koje predstavlja katodni mehanizam krtosti. Oblik je spontanog krhkog sloma koji se javlja u legurama i čelicima visoke čvrstoće kada dođu u dodir s vlažnim sumporovodikom odnosno sulfidnom atmosferom što prikazuje **slika 14**. Najskloniji pucanju zbog sulfidnog naprežanja su oblozi ventila, tvrdi dijelovi za sprječavanje eksplozija i spojevi alata. [18]



**Slika 14.:** Oštećenja metala nastala uslijed sulfidnog naprezanja [19]

#### **4. ZAKLJUČAK**

Difuziji vodika u metalima u današnje vrijeme poklanja se velika pažnja i ona je predmet intenzivnog proučavanja. Ova je tema izuzetno značajna zbog korištenja sustava metal-vodik u brojnim novim tehnološkim primjenama. Međutim, vodik ima nepoželjni učinak na svojstva mnogih metalnih materijala, odnosno izaziva krtost, koroziju i pucanje metala. Atomi vodika imaju visoku difuzijsku pokretljivost u metalu, a visoka pokretljivost je rezultat i vrlo niske energije aktivacije zbog kvantne prirode vodika.

O difuziji vodika su provedena razna eksperimentalna istraživanja u kojima su ispitane varijable, uzroci i mehanizmi vodikove krtosti, predstavljanje i princip hvatanja vodika. Na difuziju vodika u metale utječu različiti čimbenici. Jedan od njih su vodikove zamke u metalnom materijalu koje mogu biti točkasti defekti, linijski, ravninski i volumni defekti. Zamke mogu biti reverzibilne i ireverzibilne. Vodik može pospješiti grupiranje slobodnih mjesta u metalima što dovodi do stvaranja šupljina u kojima se može razviti molekularni vodik. To rezultira degradacijom metala što dovodi do oštećenja metalnih konstrukcija.

Na difuziju vodika utječe mikrostruktura metala, posebice granice zrna. Cementit se smatra mikrostrukturnim elementom koji omogućuje brzu difuziju vodika, a fazne granice koje djeluju kao reverzibilne zamke vodika su martenzit/ferit, martenzit/austenit i ferit/austenite. Za razumijevanje utjecaja vodikovih zamki na propusnost vodika potrebno je provoditi specifične eksperimente propusnosti za dani materijal i karakterizaciju različitih vrsta vodikovih zamki. Takva istraživanja

nude mogućnost daljnjeg proučavanja mehanizama difuzije vodika i ključna su u osmišljavanju strategija za ublažavanje problema utjecaja vodika na materijale odnosno oštećenja metalnih konstrukcija izazvanih vodikom.

U sredinama koje sadrže vodik, najvećim problemom se smatra krtost inženjerskih legura visoke čvrstoće. Iako je učinjeno puno istraživanja o utjecaju vodika na metale, problem se u industriji dosada se uglavnom rješavao korištenjem legura manje čvrstoće koje su manje osjetljive na vodik.

Vodikova ekonomija zahtjeva široku upotrebu inženjerskih legura u dodiru s vodikom za primjene od elektrolizera do metalnih membrana za odvajanje plina, komponenti za transport i skladištenje vodika pod visokim tlakom, kompresora i spremnika za tekući vodik. Proširenje područja tehnološke primjene vodika zahtijeva daljnja intenzivna istraživanja njegove difuzije u metal.

Jedan vid proučavanja utjecaja vodika na metale u budućnosti je proučavanje utjecaj mehaničkog opterećenja i prikaz odnosa između snage hvatanja vodikovih zamki i naprezanja. Postoji mogućnost razvoja dijagrama vodikovih zamki slični faznim dijagramima uzimajući u obzir utjecaj temperature, tlaka, opterećenja i snage hvatanja vodika.

Može se zaključiti da je tematika vodikove krtosti danas je vrlo aktualna, a prijelaz na vodikovu ekonomiju pred znanstvenike i inženjere stavlja mnoge nove izazove.

## 5. LITERATURA

1. Diaz, J. M. Alerger, I. Cuesta, A review on diffusion modeling in hydrogen related failures of metals, *Eng. Fail. Anal.*, **66** (2016) 577-595.
2. <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/what-is-hydrogen-embrittlement> (pristup 30.srpanj 2022)
3. X. Li, X. Ma, J. Zhang, E. Akiyama, Y. Wang, X. Song, Review of Hydrogen Embrittlement in Metals: Hydrogen Diffusion, Hydrogen Characterization, Hydrogen Embrittlement Mechanism and Prevention, *Acta Metall. Sin.*, **33** (2020) 759-773.
4. M. Wu, J. Wang, B. Xing, H. Zhu, Hydrogen diffusion in Fe4N: Implication for an effective hydrogen diffusion barrier, *Int. J. Hydrogen Energy*, **48** (2023) 29418-29423.
5. C. LaFreur, C. San Marchi, Safety of hydrogen for large-scale deployment in a decarbonized Economy, u: A. Scipioni, A. Manzardo, J. Ren (Eds.), *Hydrogen Economy (Second Edition)*, New York, Academic Press, (2023) 511-533.
6. M. Wu, J. Wang, B. Xing, H. Zhu, Implication for an effective hydrogen diffusion barrier, *Int. J. Hydrogen Energy*, **75** (2023) 29418-29423.
7. Q. Li, H. Ghadiani, V. Jalilvand, T. Alam, Z. Farhat, Md. Aminul Islam, Hydrogen Impact: A Review on Diffusibility, Embrittlement Mechanisms and Characterization, *Materials*, **17** (2024) 965.
8. S. Cheng, C. Huang, P. Y Liu, H. W. Yen, R. Niu, P. Burr, K. L. Moore, E. M. Paneda, A. Antres, J. M. Cairney, Hydrogen Trapping and embrittlement in metals, *Int. J. Hydrogen Energy*, **10** (2024) 1-33.
9. S. Bobyr, Theoretical Methods of Hydrogen Diffusion Calculation in Metals, *JOJ Material Sci.*, **7** (2023) 555725.
10. M. Fazil Kapci, Investigation of Hydrogen Diffusion Profile of Diferent Metallic Materialsfor a Better Understanding of Hydrogen Embrittlement, *GU J. Sci.*, **36** (2023) 1775-1784.
11. Y. S. Cheng, C. Huang, P. Y Liu, H. W. Yen, R. Niu, P. Burr, K. L. Moore, E. M. Paneda, A. Antres, J. M. Cairney, Hydrogen Trapping and embrittlement in metals, *Int. J. Hydrogen Energy*, In Press, Corrected Proof, 2024



12. B. N. Popov, J-W. Lee, M. B. Djukic, Chapter 7: Hydrogen Permeation and Hydrogen induced cracking u: Myer Kutz (Ed.), Handbook of Environmental Degradation of Materials (Third Edition), William Andrew Applied Science Publishers, New York, (2018) 133-162
13. <https://curtin-corrosion-centre.com/experience/case-studies/hydrogen-induced-stress-cracking-of-swaged-super-duplex-stainless-steel-uns-s32760/> , (pristup 30.srpanj, 2024)
14. M.A. Mohtadi-Bonab, J.A. Szpunar, R. Basu, M. Eskandari, The mechanism of failure by hydrogen induced cracking in an acidic environment for API 5L X70 pipeline steel, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2** (2015) 1096-1107.
15. [Hydrogen Induced Stress Cracking - Punchlist Zero](#) (pristup 01. kolovoza, 2024.)
16. H. Shaikh, T. Anita, A. Poonghuzali, R. K. Dayal, B. Raj, Chapter 12: Stress corrosion cracking (SCC) of austenitic stainless and ferritic steel weldments u: V.S. Raja, T. Shoji (Eds.), Stress Corrosion Cracking Theory and Practice, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, Cambridge , Woodhead Publishing (2011) 427-484.
17. [https://curtin-corrosion-centre.com/experience/case-studies/hydrogen-induced-stress-cracking-of-swaged-super-duplex-stainless-steel-uns-s32760](https://curtin-corrosion-centre.com/experience/case-studies/hydrogen-induced-stress-cracking-of-swaged-super-duplex-stainless-steel-uns-s32760/), (pristup 02.kolovoz, 2024.)
18. A. Iversen, B. Leffler, Corossion and Degradation of Engineering Materials u: B. Cottis, M. Graham, R. Lindsay, S. Lyon, T. Richardson, D. Scantlebury, H. Stott (Eds.) Sheirs Corrosion, Amsterdam, Elsevier Science (2016) 3-18.
19. <https://www.pipeline-journal.net/articles/stress-corrosion-cracking-scc-susceptibility-screening-enhancement> (pristup 02. kolovoz, 2024.)