

VŠB TECHNICKÁ
UNIVERZITA
OSTRAVA

CENTRUM ENERGETICKÝCH
A ENVIRONMENTÁLNÍCH
TECHNOLOGIÍ

CENTRUM
ENET



Difuze a zachytávání vodíku v oceli

Ing. Ľubomíra Machů, Ph.D.



Aplikace umělé inteligence
a kvantového počítání v energetice

12. listopadu 2025
IT4Innovations



Zvýšení odolnosti energetických sítí v kontextu dekarbonizace, decentralizace a udržitelného socioekonomického rozvoje CZ.02.01.01/00/23_021/0008759 Operační program Jan Amos Komenský

Vodík – priateľ aj nepriateľ

Vodík – palivo budúcnosti

- **Bezuhlíkový, ekologický zdroj energie** (pri spaľovaní v palivových článkoch vzniká iba voda).
- Spálením 1 kg vodíka sa uvoľní 120 MJ energie, čo je $\approx 3\times$ viac než benzín (~ 44 MJ/kg).
- **Vysoká energetická hustota** (účinnosť palivových článkov 50 – 80 % v kombinácii s rekuperáciou).
- **Nulové emisie CO₂.**

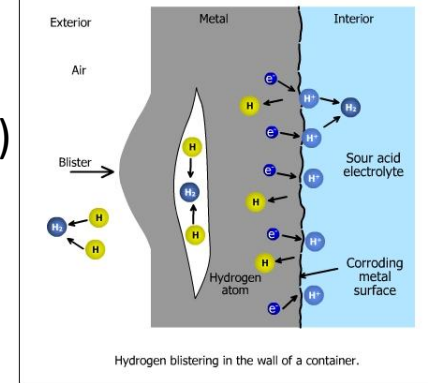
Ale aj problém pre materiály

- Preniká do kovov a **mení ich mikroštruktúru**.
- Znižuje **húževnatosť, medz kluzu a pevnosť materiálu** – jav známy ako **vodíková krehkosť** (u bežných vysokofrekvenčných ocelí môže vodík znížiť predĺženie do lomu až o 70 % a vrubovú húževnatosť (Charpy) aj o viac než 50 %).
- Môže spôsobiť **náhle prasknutie** bez varovania.

Oceľ s prasklinami
spôsobenými vodíkom



Vznik vodíkových
pľuzgierov (blisterov)
v stene nádoby



Prenikanie vodíka do materiálov

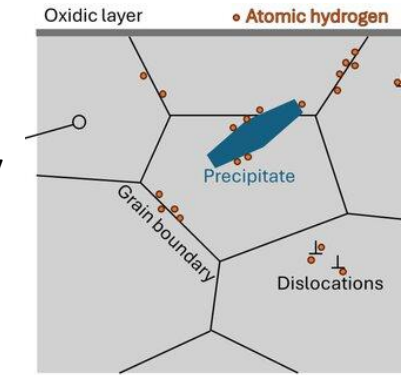
- **Vodík preniká do kovov z plynného alebo kvapalného prostredia vo forme atómového vodíka.** Proces prenikania **závisí od tlaku, teploty, chemického prostredia a typu kovu.**
- Pri výrobe, zváraní alebo prevádzke tlakových zariadení sa môže tiež vodík dostať do ocele (napr. počas zvárania vzniká vodík z vlhkosti, olejov alebo mazív v zvarovom kove a teplom ovplyvnenej oblasti).
- **V plynnom prostredí** sa prenikanie vodíka uskutočňuje **pri vysokých tlakoch a teplotách.**
- **Difúzia vodíka** v oceli prebieha s aktivačnou energiou $\sim 40\text{--}60$ kJ/mol. Pri **teplotách 300–600 °C** a tlakoch nad 10 MPa sa rýchlosť prenikania **výrazne zvyšuje**. Difúzny koeficient vodíka v oceli má hodnoty: $\approx 10^{-8}$ cm²/s pri 25 °C, $\approx 10^{-6}$ cm²/s pri 300 °C. To znamená, že vodík môže prejsť cez 1 mm hrubý oceľový plech za niekoľko hodín pri vysokých teplotách a za niekoľko dní pri izbovej teplote.
- **Prenikanie je výraznejšie u feritických a martenzitických** ocelí, ktoré majú otvorenejšiu kryštálovú mriežku (**BCC**) **než austenitické (FCC)**, kde je difúzia vodíka asi $10^4\times$ pomalšia.
- V kvapalnom prostredí ide najčastejšie o elektrochemické procesy (napr. katódová polarizácia). Typické situácie: Galvanické pokovovanie (Zn, Ni, Cr), Katódová ochrana potrubí, Kyslé prostredia (H₂SO₄, HCl).

Dôsledky:

- **Vodík sa hromadí v mikrotrhlinách**, na rozhraniach zŕn a pri inklúziách, kde **vytvára vysoký tlak** (až 300–700 MPa) – dostatočný na iniciáciu trhliny.
- Dlhodobé pôsobenie vedie k **vodíkovej krehkosti, odlupovaniu povrchu** alebo zlyhaniu tlakových zariadení bez predchádzajúcej plastickej deformácie.

Vodík v kovovej mriežke ocele

Schematické znázornenie miest zachytávania vodíka v kove (hranice zrn, dislokácie, precipitáty)



- Atómy vodíka sa pohybujú cez kovovú mriežku – proces nazývaný **difúzia**. Ide o tepelný, aktivačne riadený proces, pri ktorom **atómy vodíka migrujú z miesta s vyššou koncentráciou do miesta s nižšou koncentráciou**. Difúzny pohyb prebieha hlavne **medzizrnné (v intersticiálnych polohách)**, keďže vodík je veľmi malý atóm.
- Počas difúzie sa **atómy vodíka môžu zachytávať na defektoch kovovej štruktúry**, ktoré pôsobia ako tzv. **vodíkové pasce** (hydrogen traps). Medzi najčastejšie pasce patria:
 - **dislokácie** – línie porúch v mriežke, viažu vodík s energiou 20–30 kJ/mol,
 - **hranice zrn** – oblasti nesúvislej kryštálovej orientácie,
 - **inklúzie a precipitáty** – častice MnS, TiC, NbC, ktoré zvyšujú hustotu pascí,
 - **mikropóry a trhliny**, kde sa vodík môže akumulovať v molekulárnej forme (H₂).
- **V miestach hromadenia vodíka dochádza k lokálnemu zvýšeniu tlaku** (molekulárny H₂ môže vytvárať tlak až 300–700 MPa v mikropóroch). Tento tlak spôsobuje **mikrotrhliny a lokálne plastické deformácie**. Ak sa trhliny spoja, vzniká makroskopické prasknutie – typické pre vodíkovú krehkosť (Hydrogen Embrittlement).
- Vodík teda oslabuje väzby medzi atómami kovu a znižuje energiu potrebnú na vznik trhliny – čo môže viesť k náhlemu zlyhaniu materiálu bez predchádzajúcej plastickej deformácie.

Dôsledky pôsobenia vodíka

- Vodík zhoršuje mechanické vlastnosti ocele – znižuje húževnatosť, pevnosť a ťažnosť. Spôsobuje mikrotrhliny a náhle prasknutie bez predchádzajúcej deformácie. **Už 1–5 wppm vodíka môže viesť k poškodeniu.**

Typické prejavy:

1. Vodíková krehkosť (Hydrogen Embrittlement, HE)

→ Kov sa správa ako krehký. → Porušenie bez plastickej deformácie. → Vyskytuje sa pri vysokopevnostných oceliach, zvaroch, skrutkách.

2. Vodíková korózia (HIC)

→ Vnútorne trhliny bez poškodenia povrchu. → Vodík reaguje s inklúziami → vznik H_2 → vnútorný tlak.

3. Blistering (pľuzgiere)

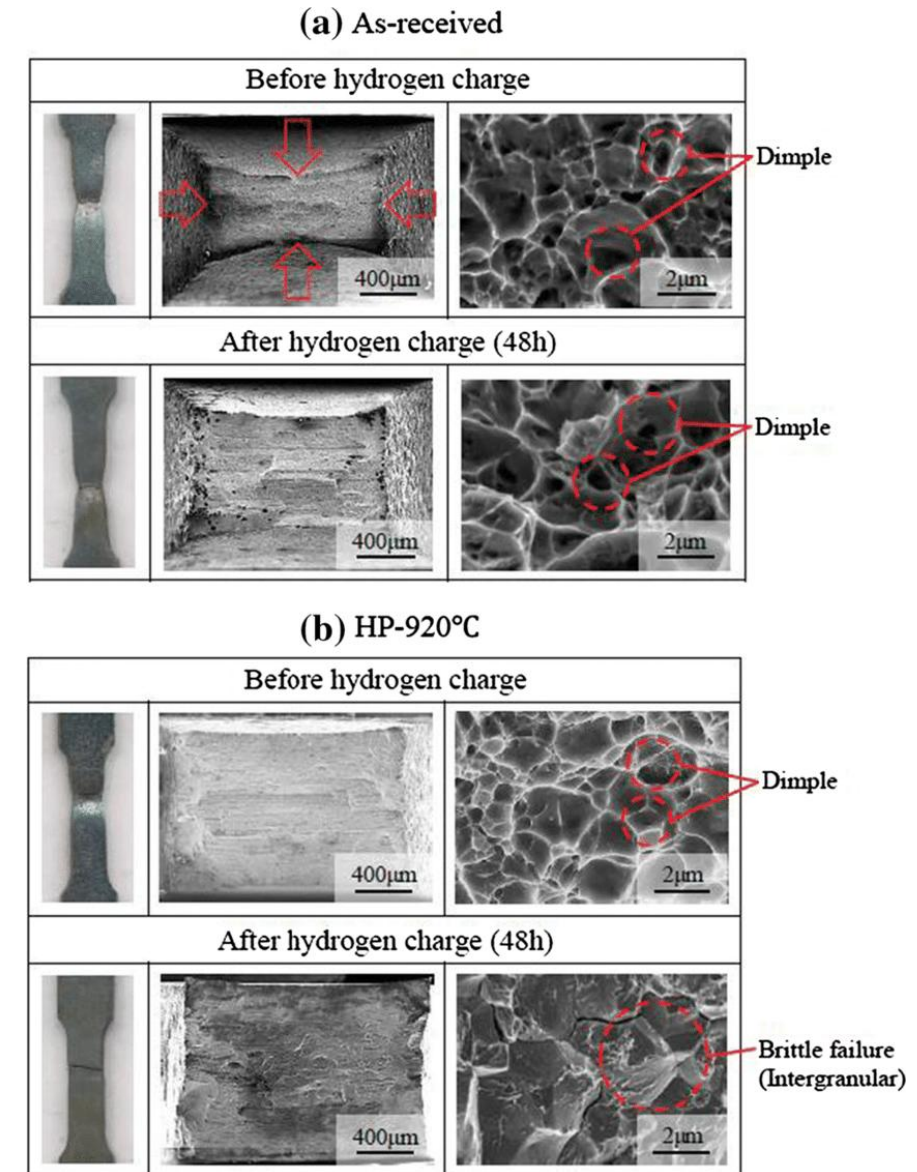
→ Vodík sa hromadí pod povrchom → vznikajú bubliny (blisters). → Typické po galvanizácii alebo leptaní v kyseline.

Dôsledky:

- Náhle, krehké porušenie. **Skrátenie životnosti tlakových zariadení, potrubí, zvarov.** Zníženie húževnatosti až o 60 % a ťažnosti až o 80 %.

Prevencia:

- Používať **austenitické ocele, Ni zliatiny**. **Tepelná dehydrogenácia** po pokovovaní. **Ochranné povlaky** – Ni, Al, TiN, DLC.



Porovnanie lomových plôch vzoriek pred a po vodíkovaní – zmena z tvárneho na krehký lom

Faktory ovplyvňujúce difúziu vodíka

- Difúzia sa riadi Fickovými zákonmi difúzie:

- $J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$

Kde:

J – difúzny tok (mol/m²s)

D – difúzny koeficient (m²/s)

C – koncentrácia difundujúcej látky (mol/m³)

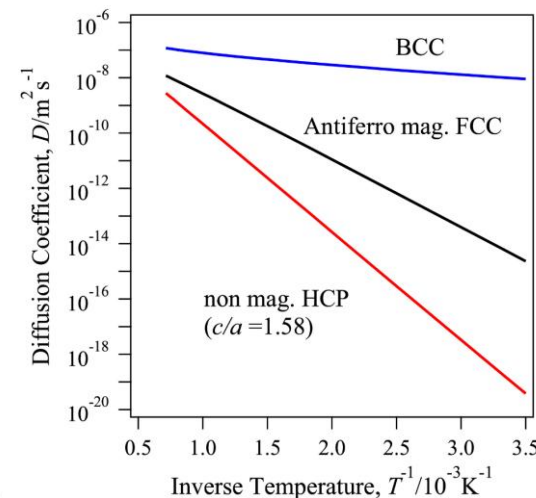
x – smer difúzie (m)

Rýchlosť difúzie závisí od:

- **Teploty** – rastie s teplotou (aktivačná energia $\approx 40\text{--}60$ kJ/mol).
- **Typu štruktúry:**
 - **BCC (ferit, α -Fe)** $\rightarrow$ rýchla difúzia (voľnejšia mriežka).
 - **FCC (austenit, γ -Fe)** $\rightarrow$ pomalšia difúzia (hustejšia mriežka).
- **Legujúcich prvkov (Cr, Ni, Mo, V)** $\rightarrow$ spomaľujú difúziu tým, že viažu vodík alebo menia štruktúru.
- **Defektov štruktúry (dislokácie, hranice zŕn)** $\rightarrow$ môžu pôsobiť ako pasce alebo urýchliť migráciu.

Typické hodnoty dif. koeficientu vodíka (D_H)

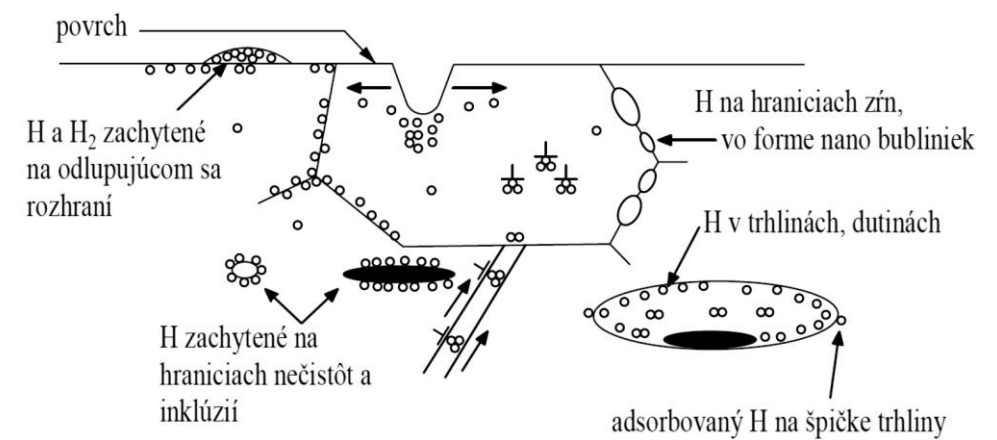
Materiál	Typ mriežky	Teplota (°C)	D_H (cm ² /s)
α -Fe (feritická oceľ)	BCC	25	1×10^{-8}
α -Fe (feritická oceľ)	BCC	300	5×10^{-6}
γ -Fe (austenitická oceľ)	FCC	25	1×10^{-12}
Ni	FCC	25	3×10^{-10}



Príklad dif. koef. – difúzia vodíka v BCC, FCC a HCP v čistom Fe

Vodíkové pasce

- Vodík nie je v oceli rozpustený rovnomerne – jeho koncentrácia sa mení podľa štruktúry a defektov. **Miesta s lokálne zvýšenou koncentráciou vodíka sa nazývajú vodíkové pasce** (Hydrogen Traps). Na týchto miestach sa vodík zachytáva, hromadí a mení správanie materiálu – spomaľuje difúziu, alebo naopak podporuje praskanie.



Reverzibilné vs. ireverzibilné pasce

- Reverzibilné** → vodík sa môže **uvoľniť späť** do mriežky (napr. dislokácie).
- Ireverzibilné** → vodík zostáva **trvalo viazaný** (napr. precipitáty, oxidy).

Klasifikácia vodíkových pascí

- podľa umiestnenia** → vnútorné / vonkajšie,
- podľa pôvodu** → elektronické, chemické, elastické,
- podľa charakteru** → fyzikálne, príťažlivé, zmiešané,
- podľa interakčnej energie** → vratné / nevratné,
- podľa rozmeru** → bodové, čiarové, plošné, objemové.

Typy vodíkových pascí		
Typ pasce	Príklady	Charakteristika
Dislokačné	dislokácie, klzné roviny	viažu vodík s energiou ~20–30 kJ/mol (reverzibilné)
Precipitačné	karbidy, nitridy, inklúzie MnS, TiC	silne viažu vodík, často ireverzibilné
Hranice zŕn	oblasti rôznej orientácie mriežky	spomaľujú difúziu, akumulujú vodík
Mikropóry	dutiny, rozhrania vrstiev	môžu tvoriť H ₂ , zvyšujú vnútorný tlak → trhliny

Experiment alebo simulácia?

Experimenty

- Experimenty pri práci s vodíkom sú **technicky, časovo aj finančne veľmi náročné**.
Vyžadujú špeciálne zariadenia – autoklávy, tlakové systémy, plynové rozvody, vákuové komory, elektrolytické články – a **prísne bezpečnostné opatrenia** vzhľadom na **výbušnosť a vysokú difúziu schopnosť vodíka**.

Problémy experimentálnych metód

- Obtiažna **reprodukcia výsledkov** pri rôznych typoch ocelí.
- Riziko **nehomogenity nasýtenia** (rozdiely medzi povrchom a jadrom).
- Možnosť **poškodenia alebo znehodnotenia vzoriek** pri dlhodobom pôsobení vodíka.
- Obmedzené možnosti sledovania **mikroštruktúrnych procesov** v reálnom čase.
- Vysoká cena meraní.

Modelovanie

- **Numerické a termodynamické modelovanie** predstavuje **rýchly, bezpečný a presne kontrolovateľný spôsob**, ako skúmať správanie vodíka v materiáloch **bez potreby fyzických experimentov**.

Modely umožňujú:

- simulovať **difúziu vodíka** v závislosti od teploty, napätia a štruktúry,
- sledovať **zachytávanie vodíka na pasciach** (dislokácie, precipitáty, hranice zŕn),
- analyzovať **vplyv legujúcich prvkov** (Ni, Cr, Mo, V) na mobilitu a rozpustnosť vodíka,
- predpovedať **kritické podmienky vzniku vodíkovej krehkosti**,
- vizualizovať **rozloženie koncentrácie vodíka** v rôznych mikroštruktúrach,
- určovať **fázové zloženie, množstvo fáz**, chemické potenciály, tepelnú kapacitu,
- sledovať **vplyv teploty, tlaku a zloženia** na stabilitu fáz.

Výhody modelovania

- **Bezpečné** – nepracuje sa priamo s vodíkom. **Rýchle** – výsledky možno získať v priebehu minút až hodín. **Flexibilné** – umožňuje skúšať široké spektrum parametrov (tlak, teplota, zloženie). **Ekonomické** – výrazne nižšie náklady oproti reálnym experimentom. **Prediktívne** – poskytuje informácie o procesoch, ktoré experimentálne nie je možné priamo pozorovať.

Validáciu modelu je potrebné vykonať porovnaním/doplnením s experimentálnymi dátami pre kľúčové vlastnosti určujúce správanie materiálu.



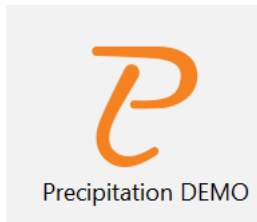
Thermo-Calc

SW Thermo-Calc

- **výpočty termodynamických a materiálových vlastností.**

CALPHAD (*CAL*culat*ion* of *PH*ase *D*iagrams) je výpočtová metóda založená na:

- kombinácii **experimentálnych dát**, kvantovo-mechanických výpočtov a **termodynamických modelov Gibbsovej energie**,
- výpočte **rovnováh, fázových prechodov, difúzie a mikroštruktúrnych zmien** v **mnohoprvkových systémoch** (napr. ocele, Al-, Ti-, Ni-zliatiny).



Moduly:

- **DICTRA** (Diffusion Controlled TRAnsformations) - Slúži na **modelovanie difúzie prvkov v tuhých fázach** a výpočet **časovo závislých procesov** ako je **karbonizácia, nitridácia alebo difúzia vodíka**.
- **Prisma** (Precipitation) - Simuluje **tvorbu, rast a rozpúšťanie precipitátov** počas tepelného spracovania – umožňuje **predpovedať mikroštruktúru a pevnosť** materiálu.
- **Process Metallurgy** - Umožňuje **analýzu vysoko teplotných procesov** (tavenie, rafinácia, odsírenie, oxidácia) v **metalurgických aplikáciách** – pomáha optimalizovať chemické zloženie taveniny.
- **Additive Manufacturing** - Modeluje **rýchle tavenie a tuhnutie počas 3D tlače kovov**, sleduje **mikroštruktúrne prechody a stabilitu fáz** pri extrémnych teplotných gradientoch.



Výpočty a vlastnosti

Oblasť výpočtu	Vlastnosti, ktoré môžeme počítať	Používané databázy
Fázové rovnováhy a zloženie	- Fázové zloženie a množstvá fáz - Rozpustnosť prvkov - Aktivity, chemické potenciály - Fázové a Pourbaix diagramy	TCFE14, TCNI6, TCAL9, TCMG7, TCTI6, SSOL9, SSUB7, PURE5
Termodynamické a tepelné vlastnosti	- Entalpia, entropia, tepelná kapacita - Hustota, tepelná vodivosť, tepelná rozťažnosť - Povrchové napätie, viskozita, elektrická vodivosť	TCFE14, TCNI6, TCAL9, TCMG7, TCTI6, SSOL9, SALT1
Difúzne a kinetické výpočty (modul DICTRA)	- Atomárna, tracer a inter-difúzia - Mikrosegregácia a homogenizácia zliatin - Rast a rozpúšťanie sekundárnych fáz (karbidy, nitridy, intermetalické fázy) - Alotropické premeny (napr. austenit ↔ ferit) - Procesy ako cementovanie, nitridovanie, karbonitridovanie	TCFE14 + MOBFE
Tuhnutie a solidifikačné správanie	- Liquidus, solidus, interval tuhnutia - Frakcia tuhých fáz, koeficienty delenia - Latentné teplo, segregácie, kontrakcie	TCFE14, TCNI6, TCAL9, TCMG7, TCTI6
Mechanické a elastické vlastnosti	- Modul pružnosti (E), šmykový modul (G), objemový modul (B) - Tvrdosť, medza klzu (predikcia na základe fázového zloženia)	TCFE14, TCNI6

SW Thermo-Calc: zadanie a ciele simulácií

Zadanie:

- výpočty pre **ocel' 34CrMo4** bez a s obsahom vodíka (zatiaľ max 3 wppm),
- teploty **-40 až 100 °C**,
- tlak **50 až 1000 bar**.

Ciel':

- získať **termodynamické vlastnosti** s a bez obsahu vodíka, porovnať ich,
- popísať **difúziu vodíka v oceli** pre rôzne koncentrácie a hrúbky steny fľaše,
- použiť tieto dáta ako **vstupné dáta** do ďalších simulácií v **SW COMSOL Multiphysics**.

Ocel' 34CrMo4

- nízkoalegovaná chróm-molybdénová konštrukčná ocel' určená najmä pre tepelne spracované a vysoko namáhané súčiastky,
- vysoká pevnosť a húževnatosť, dobrá **odolnosť voči vodíkovému praskaniu** preto sa často skúma pri **vodíkových aplikáciách**,
- typické použitie pre tlakové nádoby, valce a potrubia pre **vodíkové systémy**.

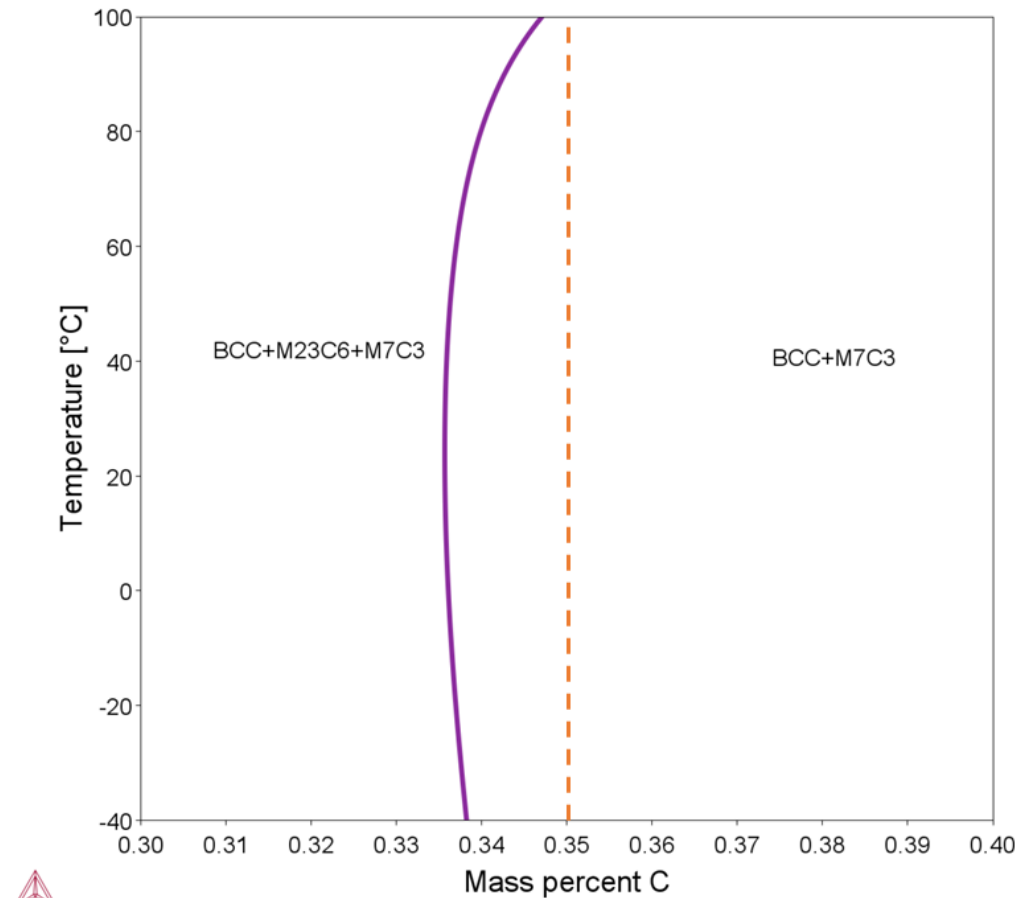
Priemerné zloženie ocele 34CrMo4 (hm. %)

C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	P	S
0,35	0,28	0,78	1,04	0,22	0,15	0,015 (max)	0,005 (max)

Výstupy a interpretácie zo SW Thermo-Calc

Fázový diagram

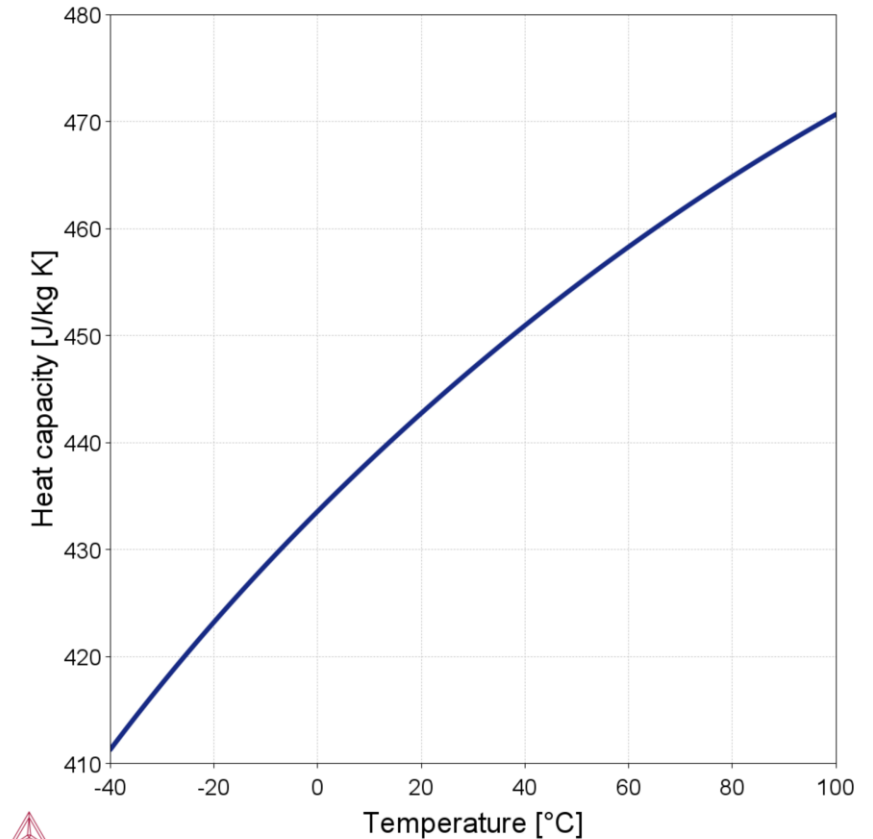
- Výpočet rovnovážneho fázového diagramu s aj bez obsahu vodíka, výsledok bol rovnaký, keďže vodík v tomto teplotnom intervale netvorí so Fe žiadne fázy.
- Pre 0,35 hm. % C sa v teplotnom intervale od -40 do 100 °C nachádza len ferit (BCC mriežka) a karbid M_7C_3 .



Výstupy a interpretácie zo SW Thermo-Calc

Tepelná kapacita

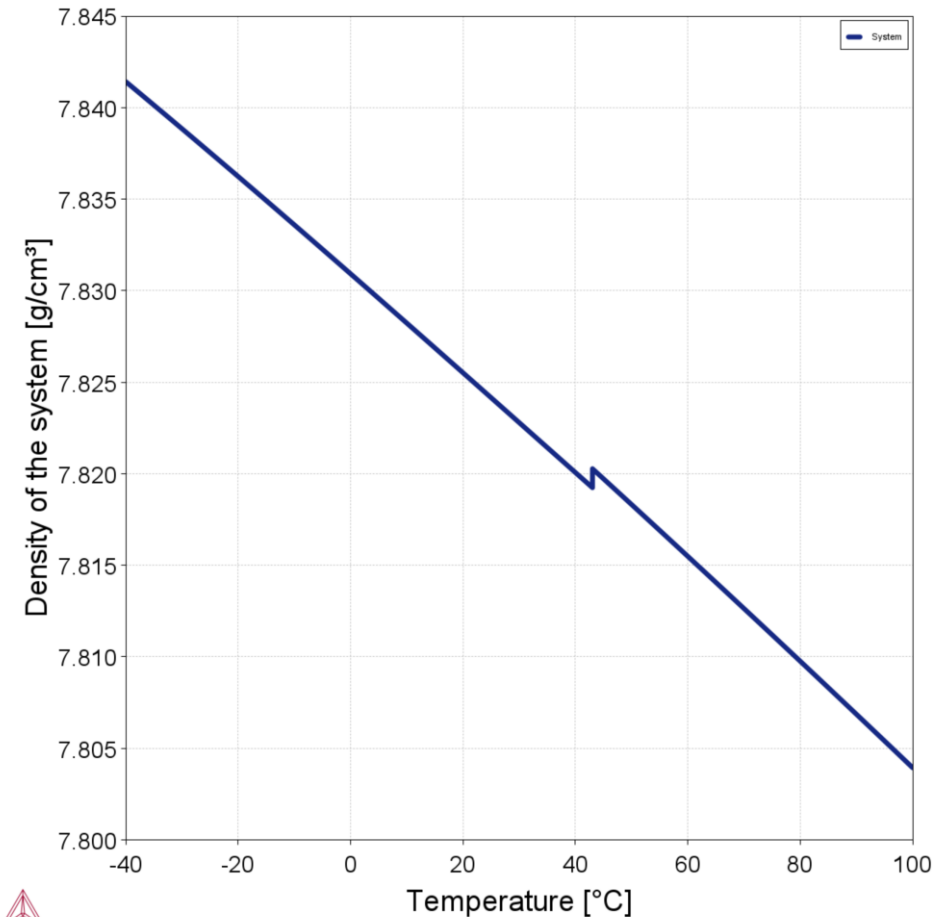
- Výpočet tepelnej kapacity s aj bez vodíka pre rôzne tlaky. Na obr. s obsahom 3 wppm H₂, tlak 1000 bar.
- Rozdiel C_p pre **rôzne tlaky** s obsahom H₂ **pri 25 °C**: pre 50 bar 444.85924 J/K·kg, pre 1000 bar 444.70095 J/K·kg, rozdiel **0,04 %**.
- Rozdiel pre oceľ **s obsahom vodíka** (444.70095 J/K·kg) **a bez** (444.38732 J/K·kg) **pri 25 °C** a 1000 bar je **0,07 %**.
- To potvrdzuje, že intersticiálne rozpustený vodík ani tlak v tomto rozsahu významne neovplyvňujú makroskopické tepelné vlastnosti ocele.



Výstupy a interpretácie zo SW Thermo-Calc

Hustota

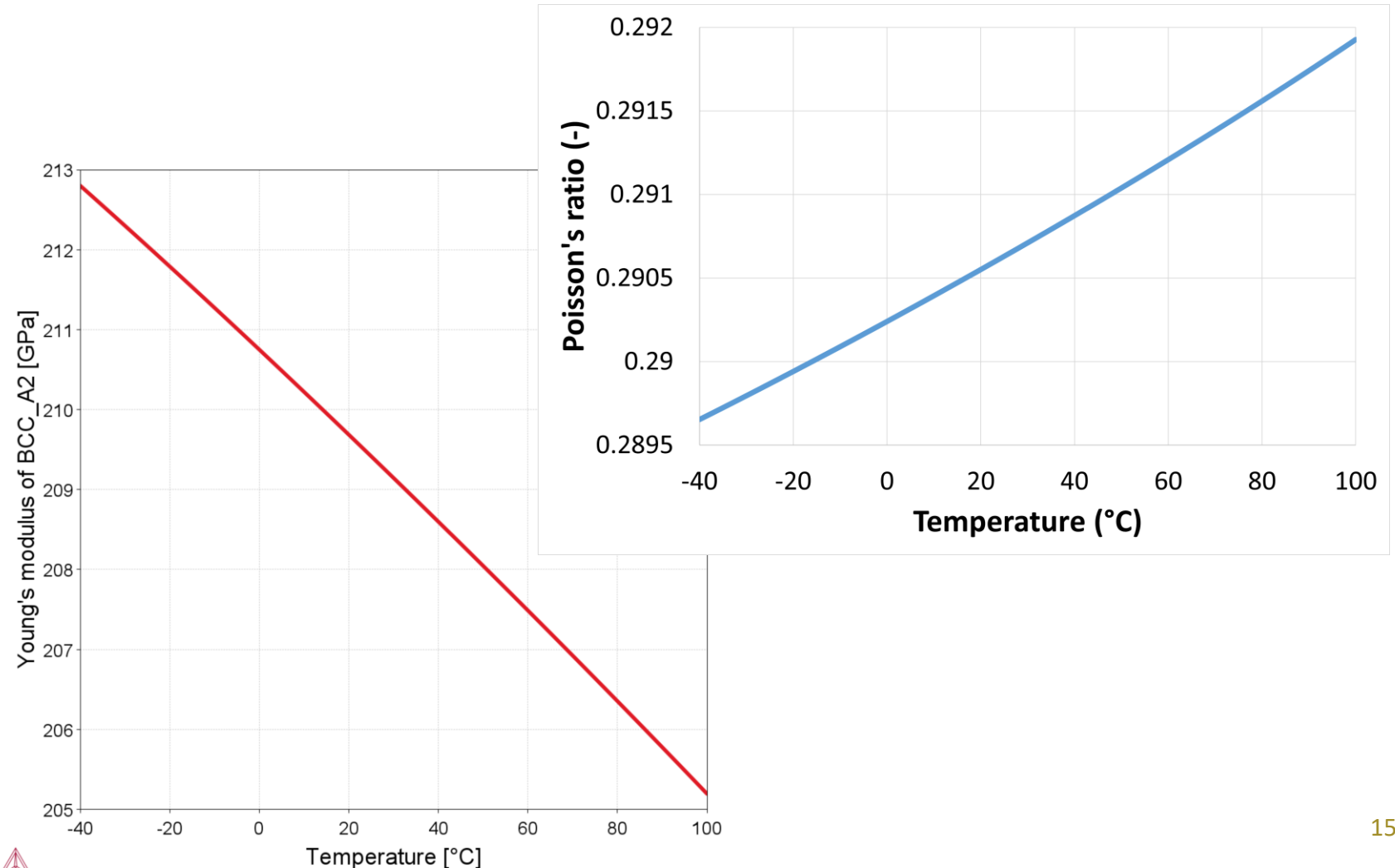
- Výpočet hustoty pre oceľ s aj bez obsahu vodíka a pre rôzne tlaky. Na obr. s obsahom 3 wppm H_2 , tlak 1000 bar.
- **Rozdiel hustoty pre rôzne tlaky takmer nulový** – oceľ je takmer nestlačiteľná (+veľmi malý obsah H_2).
- Rozdiel **hustoty pre oceľ s vodíkom pri 25 °C** (7.82416 g/cm^3) **a bez vodíka** (7.8255 g/cm^3) je cca **0,02%**. To potvrdzuje, že vodík v týchto koncentráciách nemení objemovú stabilitu ocele ani jej makroskopické materiálové vlastnosti.



Výstupy a interpretácie zo SW Thermo-Calc

Vplyv teploty na elastické vlastnosti ocele 34CrMo4

- Výpočet **Youngovho modulu** a **Poissonovho čísla** pre oceľ 34CrMo4 s 3 wppm H₂, tlak 1000 bar.
- Výpočty prevedené pre rôzne tlaky s aj bez obsahu vodíka.
- **V SW Thermo-Calc sa tieto vlastnosti nemenia s obsahom vodíka ani tlaku pokiaľ zostáva rovnaká fáza a vodík je len intersticiálne rozpustený.**
- Tieto veličiny teda v rozsahu teplôt -40 až 100 °C **závisia predovšetkým od teploty.**



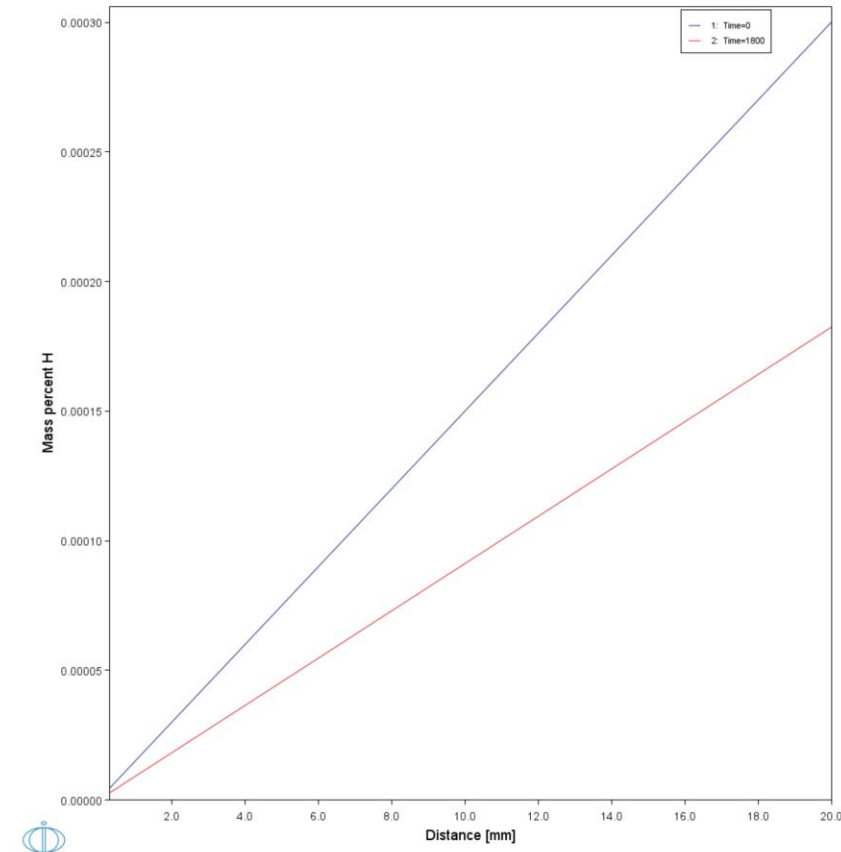
Výstupy a interpretácie zo SW Thermo-Calc Dictra

- Výpočet **časového vývoja koncentrácie vodíka pozdĺž steny fľaše** pri 25 °C a časoch **0 a 1800 min (30h)**.
- Difúzny koeficient vodíka sa zatiaľ nepodarilo spočítať v module Dictra priamo, ale mal by sa pohybovať medzi 1×10^{-8} (čisté Fe), $10 \times 10^{-5} - 10 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ (ocel').
- Výpočet **dif. koeficientu z časového vývoja koncentrácie**:

2. Fickova rovnica:

$$\frac{A(t_2)}{A(t_1)} = \exp \left[-\frac{\pi^2 D}{L^2} (t_2 - t_1) \right], \text{ kde } A(t) \text{ je sklon}$$

$$\text{Z toho: } D = \frac{L^2}{\pi^2 (t_2 - t_1)} \ln \frac{A(t_1)}{A(t_2)} \rightarrow D \approx 1.6 - 2.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$



Význam modelovania v SW Thermo-Calc

- **Komplexne pochopiť správanie materiálu**
→ Výpočty fázového diagramu, tepelnej kapacity, hustoty a elastických vlastností poskytujú obraz o stave ocele pri rôznych teplotách a tlakoch.
- **Overiť vplyv vodíka na makroskopické vlastnosti ocele**
→ Porovnanie výpočtov s a bez vodíka ukazuje, že pri nízkych koncentráciách (ppm) sa hustota, C_p a elastické moduly prakticky nemenia.
→ Potvrďuje to, že vodík je v tomto rozsahu len intersticiálne rozpustený a nemení fázové zloženie ani stabilitu ocele.
- **Získať presné termodynamické vstupy pre ďalšie simulácie**
→ Hodnoty zo SW Thermo-Calc (ρ , C_p , E , ν , fázy) sa používajú ako vstupy do modelov (napr. COMSOL) pre difúziu a napäťovo-deformačné výpočty.
- **Podporiť optimalizáciu materiálov a procesov**
→ Umožňuje navrhnuť vhodné zloženie a tepelné spracovanie ocelí určených pre vodíkové prostredia.
→ Znižuje potrebu experimentov a urýchlňuje vývoj odolnejších konštrukčných materiálov.

Záver

- **Vodík je kľúčový prvok pre budúcu energetiku, ale predstavuje riziko pre kovy.**
→ Už stopové množstvá môžu ovplyvniť správanie ocele, najmä pri dlhodobom zaťažení.
- **Modelovanie v SW Thermo-Calc môže poskytnúť pochopenie niektorých procesov bez potreby experimentu.**
→ Umožňuje kvantifikovať termodynamické a mechanické vlastnosti, ktoré sú základom pre následné difúzne a mechanické simulácie.
- **Výsledky ukazujú, že vodík v ppm rozsahu nemení fázovú stabilitu ani makroskopické vlastnosti študovanej ocele v rozsahu od -40 do 100 °C.**
→ Hustota, tepelná kapacita, Youngov modul a Poissonovo číslo zostávajú prakticky nezmenené.
- **Získané poznatky tvoria základ pre návrh bezpečných a odolných materiálov pre vodíkové aplikácie.**
→ SW Thermo-Calc je nástroj na prepojenie teórie, výpočtu a praxe.
- **Vypočítané termodynamické a elastické dáta budú slúžiť ako vstupy do modelu v SW COMSOL Multiphysics.**
→ Tým sa uzatvára reťazec teória → Thermo-Calc → COMSOL → prax, ktorý umožňuje komplexne predpovedať správanie ocele vo vodíkovom prostredí.



Děkuji za pozornost.

Ing. Ľubomíra Machů, Ph.D.

+420 596 997 407

lubomira.machu@vsb.cz

<https://ceet.vsb.cz/cenet/cs>



Aplikace umělé inteligence
a kvantového počítání v energetice

12. listopadu 2025
IT4Innovations



**Zvýšení odolnosti energetických sítí v kontextu dekarbonizace,
decentralizace a udržitelného socioekonomického rozvoje**

CZ.02.01.01/00/23_021/0008759

Operační program Jan Amos Komenský



**Spolufinancováno
Evropskou unií**



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY