Stanovení vlivu vodíku na povrchově upravený materiál

Ing. Hana Hrdinová[a], doc. Ing. Viktor Kreibich, CSc.[b]

[a] FS ČVUT v Praze, Ústav strojírenské technologie, hana.hrdinova@fs.cvut.cz

[b] FS ČVUT v Praze, Ústav strojírenské technologie

U řady operací technologií povrchových úprav, kdy upravovaný materiál přichází do kontaktu s elektrolyty, respektive vodnými roztoky kyselin nebo alkálií, je velkým potenciálním nebezpečím jeho navodíkování. Je proto nezbytné, při návrhu technologického postupu upravit pracovní podmínky a parametry tak, aby byl omezen vznik vodíku, případně prokazatelně zajistit odvodíkování materiálu a vhodným způsobem toto ověřit.

Vodík v ocelích

Vyšší obsah vodíku v ocelích způsobuje obecně jejich křehkost, respektive zhoršení mechanických vlastností (především tažnosti a vrubové houževnatosti).

Vodík se může v oceli nacházet ve stavu molekulárním (H_2), atomárním (H), jako iont (H^+, H^-) i chemicky vázaný.

Vzhledem k jeho malým rozměrům může velmi intenzivně vnikat do povrchových vrstev ocele, a to i především při nízkých teplotách (-50 °C až 100 °C). Vliv vodíku se projevuje již při obsahu nad 2 až 3 ml ve 100 gramech ocele. Vodíková křehkost může být stav vratný nebo nevratný. Zkřehnutí či křehkost oceli je tím větší, čím má ocel větší pevnost (obvykle nad 1200 MPa). Účinek vodíku se projevuje při malých rychlostech deformace. Jestliže je rychlost deformace velká, ocel se stává znovu plastickou.

Vodík v atomární formě je v kovové mřížce intersticiálně rozpuštěný a stabilně se ukládá ve volných mezimřížkových dutinách. Rozpustnost vodíku v oceli závisí od jejího chemického složení, struktury, teploty a parciálního tlaku vodíku. V povrchu ocelí jsou vždy velká množství pórů, v ocelích pak množství poruch, které představují energeticky výhodná místa, na které se vodík absorbuje. Vznikající vodík při technologiích zpracování, respektive při povrchových úpravách ocelí se většinou rychle mění na molekulární a do ocele proniká jen menší množství atomárního vodíku. Později se i tento vodík mění na molekulární a ten je již vzhledem ke změně rozměru v kovové mřížce nepohyblivý. Postupně vznikají tak značné tlaky, které se často přiblíží k mezi pevnosti ocele, a nastává její zkřehnutí. Při vysokém obsahu vodíku, není-li tento včas odstraněn, nastane nevratná křehkost. Ta je nebezpečná, neboť ocel se tak poškodí i při nižším namáhání než je její mez pevnosti.

Odvodíkování ocele tepelným zpracováním (žíháním), při teplotě 180 °C až 200 °C po dobu 1 až 4 hodin, je nezbytné začít provádět bezprostředně po operaci, při které došlo k navodíkování (nejpozději do 30 minut). Tepelná úprava odvodíkování se provádí postupem dle platné a předepsané normy (např. ISO / DIN 9588 nebo ASTM F1940 – 017a(2014). Při tomto žíhání na odstranění vodíku je důležité, aby teplota v peci stoupala rovnoměrně. Vhodné je z důvodu zajištění rovnoměrného prohřátí provádět žíhání v kapalném prostředí a pozvolna.

U řady technologických galvanických povrchových úprav a zvláště i u některých operací předúprav povrchu (katodické odmašťování, moření bez obsahu inhibitorů, omílání v prostředí s obsahem kyselin) je možno způsobit značné navodíkování zpracovaného materiálu (např. obvyklý obsah vodíku při běžné tloušťce galvanických povlaků je 5 až 15 ml /100 g oceli).

Při galvanickém pokovování se na katodě vylučuje kov i vodík. Pokovením ocele se vodíku vytvoří již při tloušťce 5 až 8 µm difuzní zábrana a vodík dále proniká i uniká omezeně. Obsah vodíku je tak v různých povlacích, ale i vrstvách základního materiálu odlišný, a to v závislosti na předúpravách i systému vícevrstvého pokovení.

Omezení navodíkování ocelí, ale i jiných povlaků ovlivňují obecně technologické parametry procesů jednotlivých operací povrchových úprav. U součástí, kde by navodíkování mohlo způsobit poškození jejich funkce a snížení mechanických hodnot materiálu (pružiny, pevnostní šrouby) je potřeba zvlášť pečlivě volit způsob povrchové úpravy a odzkoušet vlastnosti materiálu po provedení jednotlivých operací předúprav a pokovení různými technologiemi, aby došlo k vytvoření co nejmenšího množství vodíku a jeho působení na upravovaný materiál bylo co nejmenší. Je nezbytné odzkoušet a porovnat jednotlivé technologie, elektrolyty, lázně, inhibitory, ale i opatření při jednotlivých procesech a operacích (způsob míchání, změnu polarity nebo proudové hustoty, snížení koncentrace nebo teploty).

Testování navodíkování oceli

Vzhledem k závažnosti možného navodíkování je nezbytné, aby po procesu, při kterém může dojít k navodíkování i po procesu odvodíkování byla k dispozici rychlá a nenáročná zkouška pro kontrolu stavu materiálu.

Z tohoto důvodu byl vyvinut na Fakultě strojní ČVUT v Praze Pulsátor cyklického napětí (Obrázek 1), na kterém je možno provést únavovou zkoušku vzorků (např. pojistných kroužků DIN 472 – „Ségrovka“), které jsou po procesu navodíkování resp. odvodíkování podrobeny rychlému odzkoušení cyklickým namáháním. Při zkoušení a ověřování této metodiky se potvrdila řada závislostí a zjištění o křehkosti materiálu, na základě zjišťovaného počtu cyklů do destrukce vzorků při cyklickém definovaném namáhání.

V této prezentaci výsledků a hlavně možností této metodiky jsou dále uvedeny příklady, závislosti z ověřování vlivu omílání a moření na navodíkování oceli, resp. na pokles počtů cyklů zkoušených vzorků cyklickým namáháním.

Obrázek 1 Pulsátor cyklického namáhání PCN 1

Obrázek 2 Zkušební vzorky před a po zkoušení na pulsátoru cyklického namáhání PCN1

Měření navodikovani vzorku po procesu omilani

Ověření navodíkování materiálu při povrchové úpravě omíláním bylo provedeno v kruhovém vibračním omílacím zařízení Rösler CER 125. Při omílání se používaly různé omílací prostředky od firmy Pragochema, s.r.o. Zkušební vzorky byly vystaveny omílání po dobu 60 minut.

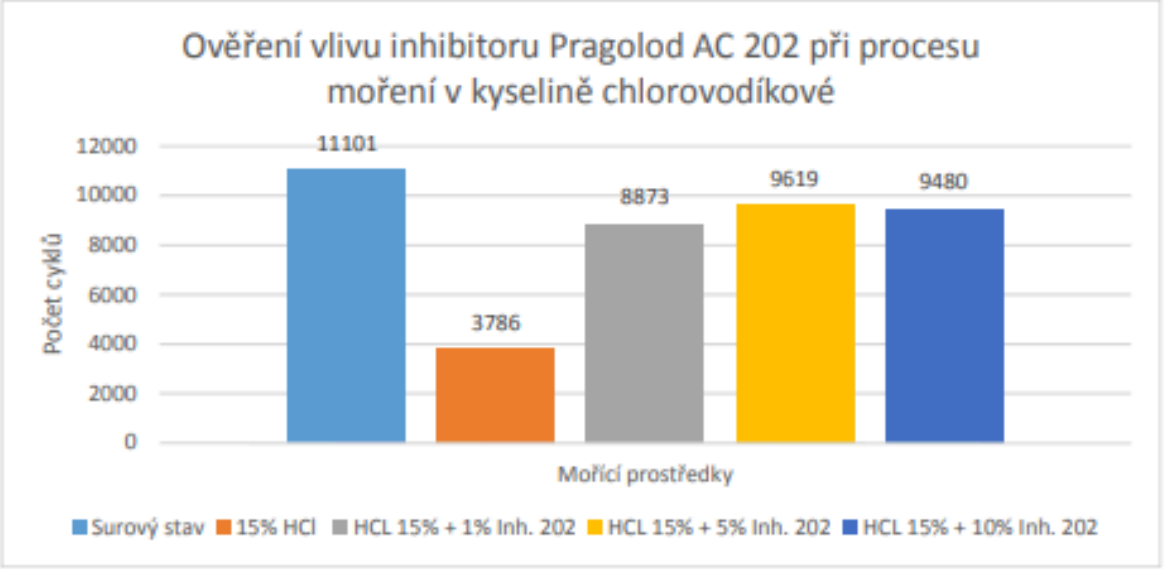
Graf 1 Porovnání počtu cyklů do poškození vzorků při různých omílacích prostředcích

Vyhodnocení zkoušky po omílání

Z výsledků zkoušky je patrné, že omílací prostředek Pragopol 812 způsobuje navodíkování omílaného materiálu. Vzorky s tímto omílacím prostředkem na pulsátoru cyklického napětí vykazovali o cca 1400 cyklů méně. Tento prostředek obsahuje větší množství kyseliny sírové, která způsobuje navodíkování materiálu. Naopak u prostředku Pragopol 809 na bázi kyseliny citronové nedochází k navodíkování.

Měření navodíkování při procesu moření v HCl

V tomto měření byl použit inhibitor Pragolod AC 202 jako ochrana proti navodíkování materiálu. Příprava vzorků na měření probíhala mořením v 15% kyselině chlorovodíkové po dobu 20 minut. Pro lepší porovnání účinnosti inhibitoru byl prostředek Pragolod AC 202 k 15% HCl přidáván v různém množství 1, 5 a 10 %.



Graf 2 Porovnání počtu cyklů do poškození (prasknutí) vzorků po procesu moření

Vyhodnocení po moření

Dle výsledků zkoušky je vliv Inhibitoru 202 na navodíkování materiálu velmi výrazný. Vzorky v základním stavu praskají průměrně při 11 000 cyklech. Po 20 minutách moření v 15% HCl materiál po cyklickém namáhání praskal v okolí hodnoty 3780 cyklů (35% základního stavu). Nasazením inhibitoru 202 v 1% k HCl vzorky praskají při 8800 cyklech, Inhibitor i v takto malém množství výrazně zvýšil počet cyklů. Při použití 5 % Inhibitoru se počet cyklů dále zvyšoval.

V současné době probíhají další zkoušky navodíkování, též u elektrolytického katodického odmašťování a výskytu vodíku v ocelích po galvanickém pokovení ve vybraných elektrolytech.

Závěr

S rozvojem informací a poznání se i v oboru povrchových úprav rozšiřují technologické možnosti a kapacity. Přísné požadavky výpočtářů, konstruktérů i legislativy však zároveň omezují technologické postupy i pracovní podmínky a parametry.

Při realizaci povrchových úprav nelze připustit jejich nedostatečnost či selhání ani negativní vliv na upravovaný materiál.

Proto z důvodu zajištění bezpečnosti a požadované životnosti strojních součástí i celků nelze vycházet pouze z požadavků ekonomických nebo požadavků pouze na finální úpravu povrchu. Je nutné a nezbytné vždy zohlednit volbu základního materiálu, konstrukční řešení, provozní podmínky a technologické provedení povrchových úprav.