Možné náhrady za kadmium v letectví a problém stanovení navodíkování

Possible replacements for cadmium in aviation and problem of hydrogen embrittlement determination

Faltýnková A.¹, Hruška M.¹, Kudláček J.², Valeš M.³, Szélag P.⁴

¹ Czech Airlines Technics, a.s.

² ČVUT v Praze, Ústav strojírenské technologie

³ Výzkumný a zkušební letecký ústav, a.s.

⁴ Pragochema, s. r. o.

E-mail: faltynkova.alena@csatechnics.com

Práce je zaměřená na vyhodnocení navodíkování materiálu v lázních schválených pro letectví a v lázních slabě kyselých zinkovacích. K vyhodnocení byly použity metody ASTM F519, ASTM F326 a nově patentovaná metoda měření na zařízení PCN1 – Pulzátor cyklického namáhání. Metoda ASTM F519 je časově náročná a výsledky měření jsou obtížně porovnatelné. Metoda ASTM F326 se ukázala jako nevhodná pro testování uvedených lázní z důvodu velkého navodíkování měřících sond a tím jejich znehodnocení. Naopak měření na PCN1 bylo rychlé a bez problémů reprodukovatelné. Z hlediska naměřených výsledků se ukázalo, že používané lázně navodíkovávají více než slabě kyselé zinkovací lázně.

The study is focused on evaluating hydrogen charging of materials in plating baths approved for aviation and in weak acid plating baths. For the evaluation, ASTM F519, ASTM F326 and a newly patented method of measuring device PCN1 – Pulsator cyclic loading were used. ASTM F519 is time consuming and the results are difficult to compare. ASTM F326 proved to be unsuitable for testing above plating baths because of strong hydrogen embrittlement of probes and thus their destruction. Conversely, the PCN1 method was fast and reproducible. Results showed that the baths approved for aviation caused stronger hydrogen embrittlement than weakly acidic zinc baths.

ÚVOD

V leteckém a vojenském průmyslu se stále používá jako důležitá protikorozi ochrana elektrolytické pokovení kadmiiem. Vzhledem k jeho vysoké toxicitě je však snaha o jeho vhodné nahrazení při dodržení srovnatelné a vhodné protikorozi ochrany. V současné době je již schválena v leteckém průmyslu za povlaky kadmia náhrada povlaky na bázi ZnNi. Tato protikorozi ochrana je v letectví předepsána především na podvozky letadel, které jsou značně korozně namáhány. S problematikou elektrolytického pokovení je spojen nežádoucí proces navodíkování základního materiálu a tím možnost vzniku vodíkové křehkosti [1]. Konstrukční materiály používané pro výrobu podvozků letadel jsou vysokopevnostní oceli s mezí pevnosti vyšší než 1520 MPa. Tyto materiály jsou však velmi náchylné na vznik vodíkové křehkosti [2]. Z toho důvodu je nutné hlídat a mít pod kontrolou všechny procesy, při kterých by mohlo dojít k navodíkování tohoto základního materiálu. Navíc podle normy ISO 9588 by měly být všechny elektrolytické pokovené výrobky z oceli s mezí pevnosti vyšší než 1501 MPa tepelně zpracovány (odvodíkovány). Předepsané parametry odvodíkování jsou 190–220°C po dobu minimálně 18 hodin.

Toto odvodíkování by mělo být provedeno do 1 až 3 hodin po elektrolytickém pokovení [3]. V leteckém průmyslu jsou na kontrolu navodíkování a vodíkové křehkosti předepsány dvě normy [4]. Jde o normu ASTM F519: Standardní zkušební metoda pro mechanické zkoušení vodíkové křehkosti z pokovovacích procesů a chemikálií pro údržbu v letectví [5] a ASTM F326: Standardní zkušební metoda pro elektronické měření vodíkové křehkosti z kadmiového pokovení [6].

Cílem tohoto příspěvku je porovnání používaných technologií elektrolytického pokovení v leteckém průmyslu (povlaky kadmia a ZnNi) s dalšími dostupnými technologiemi elektrolytického zinkování. Pro výzkumnou práci byly zvoleny lázně slabě kyselé, protože při pokovování ocelí v těchto lázních, jak je popisováno v odborné literatuře, dochází k nižší míře navodíkování základního materiálu [7,8]. Cílem bylo stanovení vhodného typu galvanické lázně se sníženým vlivem na navodíkování pevnostních ocelí a snížení únavových vlastností při cyklickém namáhání.

Pro porovnání byly zvoleny způsoby zkoušení dle používaných norem a nově použitá patentovaná metoda měření na zařízení PCN1 – Pulzátor cyklického namáhání. Tato metoda a zařízení bylo vyvinuto a patentováno na Fakultě strojní ČVUT v Praze. Princip spočívá

ve střídavém působení tahem a tlakem na testované vzorky (pojistné kroužky), čímž dochází k jejich cyklickému zatěžování [9]. Tento způsob zatěžování nejvíce simuluje cyklické namáhání, kterému je vystaven podvozek letadla při přistávání. Tato metoda se vyznačuje sníženou časovou náročností a tím i sníženou ekonomickou zátěží vzhledem k jiným používaným metodám.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V rámci výzkumu bylo provedeno experimentální testování dle normy ASTM F326, ASTM F519 a testování na PCN1 – pulzátoru cyklického namáhání. Test navodíkování lázní dle ASTM F326 se provádí na základě měření elektrických parametrů na Lawrencově přístroji. Tato metoda měří proměnné týkající se vodíku absorbovaného do oceli při pokovování a propustnost vodíku po pokovení při odvodíkování přímo z provozní lázně. Využívá se přitom sondy, která je vytvořena z kovové vakuové skořepiny jako iontového lapače k vyhodnocení vlastnosti elektrolyticky vyloučeného

kadmia ve vztahu k propustnosti vodíku. Po kalibraci se část sondy pláště pokoví při nejnížší proudové hustotě, se kterou se setkáme při kadmiování. Při následném odvodíkování sondy za kontrolované teploty je hodnota iontového proudu, která je úměrná tlaku vodíku, zaznamenána jako funkce času. Z těchto dat a kalibračních údajů sondy se získá číslo vztahující se k pórovitosti povlaku vzhledem k vodíku. Lawrencův přístroj a testovací sonda je na Obr. 1 a 2.

Obr. 1. Zařízení na testování dle ASTM F326
Fig. 1. Equipment for testing according to ASTM F326

Obr. 2. Sonda pro test dle ASTM F519
Fig. 2. Test probe for ASTM F519

Obr. 3. Zařízení na testování dle ASTM F519
Fig. 3. Equipment for testing according to ASTM F519

Obr. 4. Testovací vzorek pro ASTM F519
Fig. 4. Test sample for ASTM F519

Při testování navodíkování podle ASTM F519 byla pokovena dvě zkušební tělíska při proudové hustotě dle doporučení výrobce dané lázně (viz Tab. 1). Vzorky musí být po elektrolytickém pokovení a odvodíkování vystaveny zatížení 75% vrubové pevnosti v tahu po dobu minimálně 150 hodin. Žádný ze vzorků nesmí v průběhu těchto 150 hodin prasknout. Vzorek a jeho uchycení v tomto testovacím zařízení je na Obr. 3 a 4. Testovaly se rozdíly mezi vzorky odvodíkovánými a neodvodíkovánými. Odvodíkování probíhalo v peci po dobu 24 hodin při teplotě 200 °C.

Obr. 5. PCN1 – Pulzátor cyklického namáhání
Fig. 5. Cyclic Loading Pulsator

Obr. 6. Testovací vzorek pro testování na PCN1
Fig. 6. Test sample for testing with PCN

Tab. 1. Označení galvanických lázní a jejich složení / Denomination of galvanic baths and their composition

Označení lázně	Název lázně	Složení a hodnoty lázně při nasazení (kg 1000 l ⁻¹)	
Lázeň A	Pragopal Zn 3700	chlorid zinečnatý	70,0
		chlorid draselný	180,0
		kyselina boritá	30,0
		Pragopal Zn 3701	40,0
		Pragopal Zn 3702	3,0
Lázeň B	Kyanidové kadmiování	kadmium	53,0
		hydroxid sodný	32,0
		uhličitan sodný	4,3
		kyanid sodný celk.	180,0
Lázeň C	Reflectalloy ZNA	zinek	10,43
		nikl	0,97
		hydroxid sodný	134,3
Lázeň D	Zylite HT	zinek	35
		chlorid draselný	150
		kyselina boritá	30

Testovací zařízení PCN1 umožňuje zkoušení cyklickým namáháním sinusového průběhu na vzorek (pojistný kroužek) pomocí klikového mechanismu poháněného elektromotorem. Elektromotor je řízen frekvenčním měničem, má plynulý rozjezd a brždění a přístroj automaticky zaznamenává počet cyklů. Po prasknutí pojistného kroužku je automaticky zastaven chod motoru. Vzorek a jeho uchycení v testovacím zařízení je na Obr. 5 a 6.

Při zkouškách na PCN1 byly testovány vzorky pokovené při různých proudových hustotách, vzorky odvodíkované a neodvodíkované. U vzorků, které se výrazně vychýlily z naměřených hodnot, bylo provedeno vyhodnocení lomových ploch pomocí metody SEM.

Naměřené hodnoty

Tab. 2. Výsledky zkušebních vzorků dle ASTM F519 bez odvodíkování / The results of test specimens according to ASTM F519 without Post Plate Baking

Lázeň	Výsledek
Lázeň A	Nevyhověl (praskl ca 5-7 dní po zatížení)
	Nevyhověl (praskl ca 5-7 dní po zatížení)
Lázeň B	Vydržel 200 hodin
	Vydržel 200 hodin
Lázeň C	Vydržel 200 hodin
	Nevyhověl (praskl 20 minut po zatížení)
Lázeň D	Vydržel 200 hodin
	Vydržel 200 hodin

Obr. 7. Porovnání naměřených hodnot navodíkových vzorků pokovených v lázni A, B, C a D s nepokoveným vzorkem metodou PCN1

Fig. 7. Comparison of measured values for samples hydrogen plated in the bath A, B, C and D with a sample without plating using the PCN1 method

Obr. 8. Detail – striace vzorku pokoveném kadmíem
Fig. 8. Detail – striation of a sample with cadmium plating

DISKUZE

Testování navodíkování na přístroji dle ASTM F326 bylo provedeno při různých proudových hodnotách 20, 45, 60 $A\ Ft^{-2}$ (Ampér na čtvereční stopu) pro slabě kyselou zinkovací lázeň A. Hodnoty jsou na přístroji již nastavené výrobcem a odpovídají hodnotám 2,2; 4,8; a 6,5 $A\ dm^{-2}$. Na sondě se vyloučil povlak podle navržené metodiky tak, jak se předpokládalo. Navodíkování sondy bylo ale tak značné, že sondu nebylo možné

doporučeným procesem dostatečně odvodíkovat a nebyla tak vhodná pro další měření. Pokovené sondy byly kvůli extrémnímu navodíkování dále nepoužitelné a nemohou se opětovně použít tak, jak se to děje při kadmiování. Z důvodů vysokých pořizovacích nákladů na sondy byl test ukončen.

Všechna zkušební tělíska testovaná podle ASTM F519 po odvodíkování nepraskla (viz Tab. 2), ale zkušební tělíska, která nebyla odvodíkována a byla upnutá do zkušebního zařízení do dvou hodin od pokovení (hodnota byla převzata z doporučení výrobců letadel), ukazují, jak dané lázně navodíkovávají. Většina vzorků by také podle požadované normy vyhověla. Rozdíl v chování čerstvě navodíkováného a odvodíkováného vzorku také ukazují, proč je důležité stanovit vodík bezprostředně po navodíkování. Proto bezprostřední testování navodíkování na PCN1 ihned po pokovení vzorku odpovídá lépe reálnému navodíkování. Na Obr. 7 je vidět, že při proudové hustotě 4 $A\ dm^{-2}$ je hodnota získaná na PCN1 pro lázně B, C a D téměř shodná. Nejlepší výsledky vykazala lázeň A, která při proudových hustotách nad 4 $A\ dm^{-2}$ téměř nenavodíkovává, což je pro letectví velmi důležitý parametr.

ZÁVĚR

Z výsledků je vidět, že lázeň C, která je navržena jako záměna za kadmium pro letecký průmysl, nemá tak dobré výsledky z hlediska navodíkování jako slabě kyselá zinkovací lázeň. Jako další důležitý bod je zde vidět, že všechny testované lázně, kromě lázně B, s vyšší proudovou hustotou méně navodíkovávají základní materiál. Doba stanovení vodíkového křehnutí dle normy ASTM F519 je 200 hodin, zatímco dle normy ASTM F326 jsou to cca 4 hodiny. Tento čas je pro opravárenské závody velmi důležitý. Měření na PCN1 je jednoznačně nejvýhodnější. Jedná se o velmi rychlé a reprodukovatelné měření, což je výhodné především pro podniky, které musí řešit problematiku navodíkování operativně.

Poděkování

Tento příspěvek vznikl za podpory projektu TA03010844 – „Vývoj technologií povrchových úprav s nízkou mírou navodíkování“ financovaného Technologickou Agenturou ČR.

LITERATURA

1. Gaydos S.: Update on Cadmium Plating. <http://www.boeing-suppliers.com/environmental/TechNotes/TechNotes2005-08.pdf> (accessed August 2005).

2. Read H. J.: Hydrogen Embrittlement in Metal Finishing. Reinhold Publishing Corporation: New York, 1961. 213 p.
3. ISO 9588:2007. *Metallic and other inorganic coatings – Post-coating treatments of iron or steel to reduce the risk of hydrogen embrittlement*. Geneva: International Organization for Standardization ISO, 2007. 5 p.
4. Faltýnková, A.; Hruška, M.: Metody stanovení navodíkování v letectví. *Tribotechnika* **2014**, 6, 58–59.
5. ASTM F519-13. *Standard Test Method for Mechanical Hydrogen Embrittlement Evaluation of Plating/Coating Processes and Service Environments*. West Conshohocken: ASTM International, 2013.
6. ASTM F326-96(2012). *Standard Test Method for Electronic Measurement for Hydrogen Embrittlement From Cadmium-Electroplating Processes*. West Conshohocken: ASTM International, 2012.
7. Szelag P.; Huspeka P.; Taitlová J.: Navodíkování ocelí ze slabě kyselých zinkovacích elektrolytů, Projektování a provoz povrchových úprav, Praha 2015, ISBN 978-80-260-7347-5, p. 49–53.
8. Kudláček J.; Kreibich V.; Svoboda M.; Vojkovský K.; Szelag P.; Faltýnková A.: Influence of Hydrogen in Galvanization Process: In: Proceedings of International Conference on Innovative Technologies IN-TECH 2015. Dubrovnik: Faculty of Engineering University of Rijeka, 2015, p. 474–448. ISSN 1849-0662.
9. Vojkovský K.; Kudláček J.; Faltýnková A. Cyclic loading pulsator, for research on hydrogen embrittlement in surface treatment technology, Proceedings of International Conference on Innovative Technologies IN-TECH 2013, Budapest: Faculty of Engineering University of Rijeka, ISBN 978-953-6326-88-4, p. 373–376.