

# VÝVOJ MOŘÍCÍCH INHIBITORŮ SNIŽUJÍCÍCH NEBEZPEČÍ VODÍKOVÉ KŘEHKOSTI

## DEVELOPMENT OF PICKLING INHIBITORS LOWERING DANGER OF HYDROGEN EMBRITTLEMENT

Martina Pazderová<sup>a)</sup>, Petr Szelag<sup>b)</sup> a Alena Faltýnková<sup>c)</sup>

<sup>a)</sup> Výzkumný a zkušební letecký ústav, a.s.

<sup>b)</sup> Pragochema, spol. s r.o.

<sup>c)</sup> Czech Airlines Technics, a.s.

### Abstrakt

Práce se zabývala možností snížení vodíkové křehkosti, ke které dochází během procesu kyselého moření v důsledku navodíkování materiálu. Pro eliminaci procesu navodíkování bylo využito přídavku inhibitorů, které měly za následek snížení vývoje vodíku v průběhu procesu moření. Hodnocení inhibičního účinku přidaných látek probíhalo jednak pomocí elektrochemických zkoušek, měřením hmotnostních úbytků a v neposlední řadě pomocí sledování změn mechanických vlastností.

### Abstract

This study was focused on lowering of hydrogen embrittlement which is caused by pickling process. Different types of adsorption inhibitors were used as additives to pickling bath in order to prevent metal dissolution and related hydrogen evolution. The effect of inhibitors was tested by electrochemical and mechanical tests.

### Úvod

Moření je proces, který je využíván v rámci předúpravy povrchu a dochází při něm k odstranění oxidů a nečistot z povrchu materiálu. Parametry mořicí lázně jako jsou složení, koncentrace, teplota a doba moření jsou voleny na základě míry znečištění povrchu a složení materiálu. Inhibiční účinek vyvíjených látek byl studován jednak u jednotlivých inhibitorů a v dalších krocích bylo využito kombinace inhibitorů s přídavkem dalších látek s neinhibičním účinkem. Použité inhibitory byly na bázi aminů, iminů, tenzidů a komplexantů. V tabulce 1 je pro ilustraci uvedeno několik inhibitorů včetně základní komponenty, ze které inhibitor vychází.

Inhibitory byly testovány v kyselině chlorovodíkové a kyselině sírové, přičemž byl ověřován i vliv koncentrace inhibitoru.

Prvotní experimenty inhibiční účinnosti byly založené na metodě hmotnostních úbytků. Inhibiční účinnost byla stanovena podle následujícího vztahu.

$$\eta[\%] = \left(1 - \frac{G}{G_0}\right) \cdot 100 \quad (1)$$

kde  $G_0$  je hmotnostní úbytek získaný z měření v mořicí kyselině bez inhibitoru a  $G$  je hmotnostní úbytek s přídavkem inhibitoru.

### Experimentální část

Na základě výsledků prvotních experimentů byly vybrány inhibitory s nejvyšší účinností, které byly následně využity pro přípravu vzorků na zkoušení pomocí nepřímých metod – ověření změny mechanických vlastností prostřednictvím pulsátoru cyklického namáhání, zkoušky ASTM F 519.

Pulsátor cyklického namáhání je experimentální zařízení (obr. 1a), které bylo vyvinuto pro účely testování míry navodíkování po procesech povrchových úprav. Jako zkušební vzorky byly použity pojistné kroužky typu DIN 472 (obr. 1b). Z obrázku je zřejmé, že část vzorku byla mechanicky upravena, aby bylo zajištěno, že k prasknutí vzorku dojde přibližně na stejném místě. Principem zkoušky byla aplikace cyklického namáhání sinusového průběhu. Nastavovanými parametry byla frekvence a amplituda. Měřením byla získána informace o dosaženém počtu cyklů, tzn. u vzorků s vyšším počtem dosažených cyklů namáhání byl materiál méně zkrěhnutý vlivem navodíkování. Lze tak pozorovat pozitivní/negativní vliv inhibitorů prostřednictvím trendů v nárůstu/poklesu počtu dosažených cyklů. Na základě tohoto výsledku pak bylo možné porovnat průměrně dosažené počty cyklů v případě nemořených vzorků se vzorky exponovanými v mořicích kyselinách s přidávkou jednotlivých inhibitorů i bez nich. V grafu na obr. 2 jsou uvedeny výsledky, ze kterých jsou zřejmé trendy v případě vzorků mořených v 20% kyselině sírové s přidávkou různých inhibitorů.

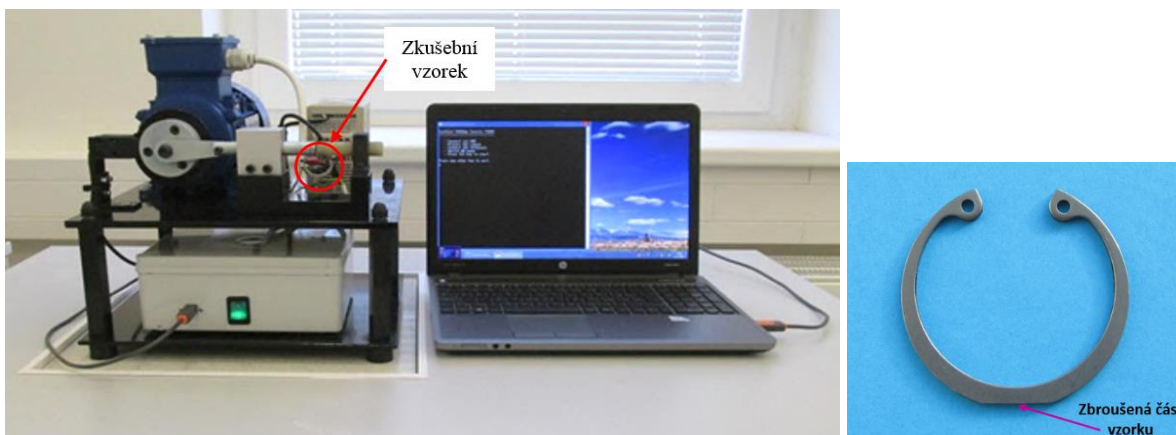
Další použitou metodou bylo testování mechanických vlastností dle ASTM F 519. Zkušební zařízení je uvedeno na obr. 3a a vzorek předepsaného tvaru s definovaným zářezem je vidět na obr. 3b. Uvedená metoda je v praxi běžně využívána k pravidelné kontrole zejména u vysokopevnostních dílů. Pro experimentální účely byly vzorky standardně upnuty pod definovaným napětím a byla měřena doba kdy došlo k prasknutí. Následně byla hodnocena lomová plocha pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM), aby bylo možné zjistit mechanismus poškození. Snímky vybraných lomových ploch jsou uvedeny na obr. 4a a obr. 4b. Na obr. 4a je na lomové ploše vzorku mořeného v kyselině chlorovodíkové možné pozorovat interkrystalické křehké porušení. Oproti tomu na lomové ploše vzorku mořeného za použití mořicího inhibitoru I (obr. 4b) jsou patrné důlky poukazující na tvárné porušení.

## Závěr

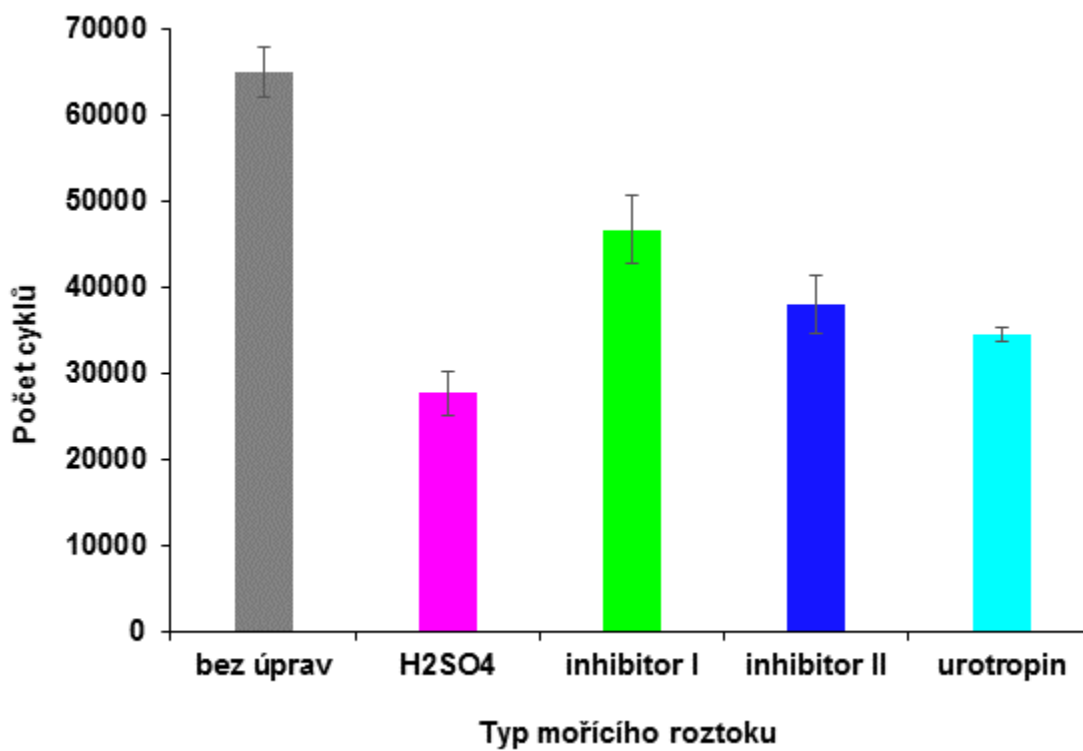
Experimenty potvrdily výbornou účinnost některých z inhibitorů a jejich kombinací, a proto se v budoucnu předpokládá jejich využití pro kyselé moření v neoxidujících kyselinách v komerčních procesech předúprav povrchů. Kromě vysoké inhibiční účinnosti a minimalizace navodíkování pevnostních ocelí byla při vývoji inhibitorů sledována i minimální toxicita složek inhibitorů a snadnost aplikace v reálných provozech.

Tabulka 1: Inhibitory použité pro testování

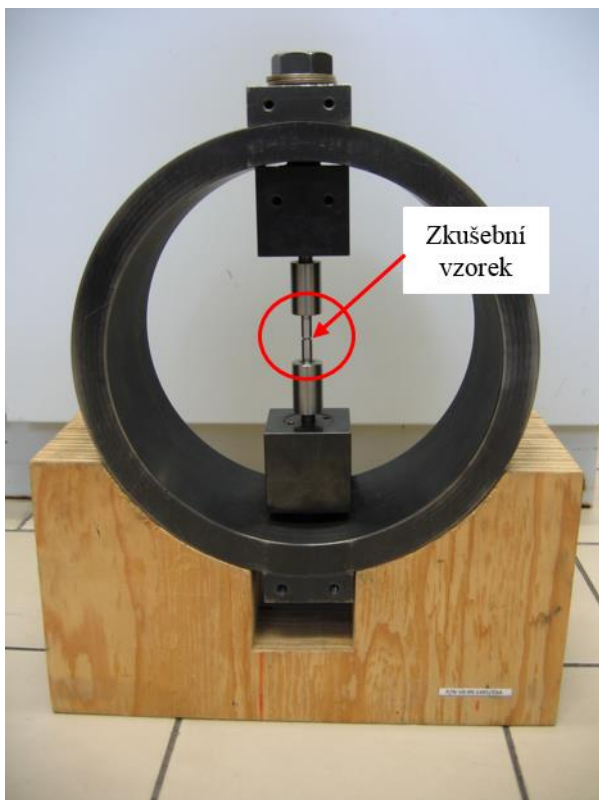
Inhibitor	Složení
I	Směs inhibitorů + komplexantů + tenzidů
II	Dibenzylsulfoxid
III	Derivát imidazolu + neinhubiční látky
IV	Alkoxylovaný mastný amin
V	Polyethylenimin



Obr. 1: a) Pulsátor cyklického namáhání – experimentální zařízení; b) Zkušební vzorek pro zkoušku cyklickým namáháním (pojistný kroužek pro díry, DIN 472)



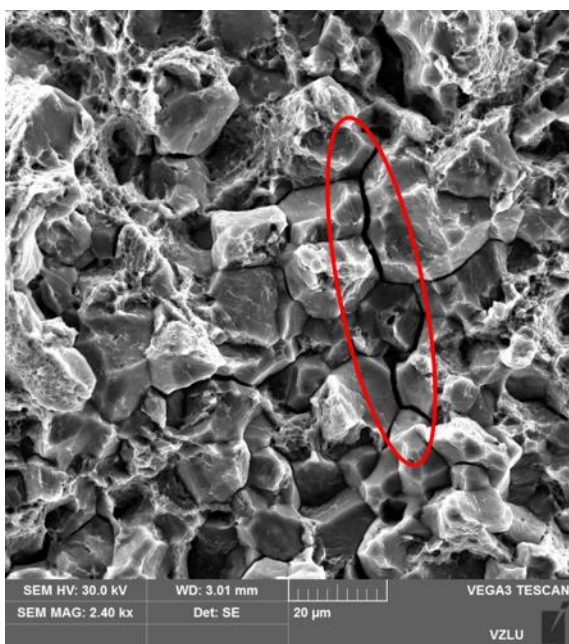
Obr. 2: Počet cyklů v závislosti na použitém mořícím inhibitoru ve 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



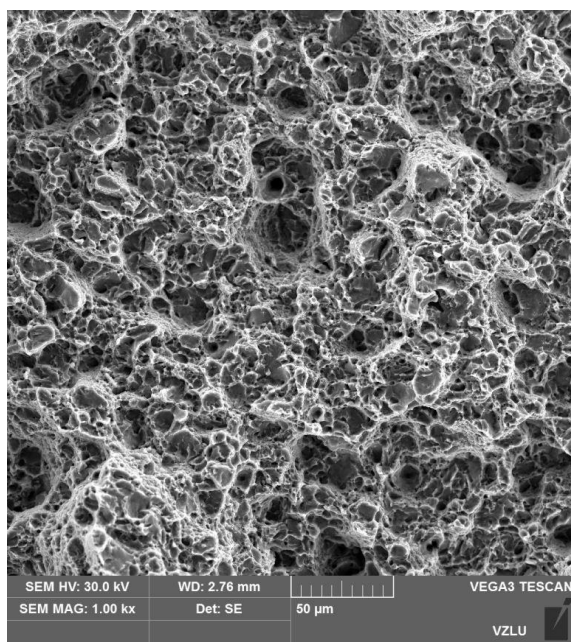
Obr. 3a: Zkušební zařízení k testování vodíkové křehkosti dle ASTM F 519



Obr. 3b: Zkušební vzorky s definovaným zářezem



Obr. 4a: Lomová plocha zkušebního vzorku mořeného v 15% HCl bez přídavku inhibitoru



Obr. 4b: Lomová plocha zkušebního vzorku mořeného v 15% HCl s přídavkem inhibitoru I

Tato práce byla vytvořena v rámci řešení projektu TA03010844 s finanční podporou TA ČR.