

بررسی پدیده تردی هیدروژنی در اثر آبکاری الکتریکی فولاد استحکام بالا AISI 4340

مهدی علیزاده^۱، علی محمد بازرگان^۲، سید خطیب الاسلام صدرنژاد^۳

چکیده

در مطالعه حاضر به بررسی پدیده تردی هیدروژنی در فرآیند آبکاری الکتریکی پرداخته شد. بدین منظور نمونه هایی از جنس فولاد AISI 4340 (AMS 6415) تهیه گردیده و مطابق استانداردهای AMS 2400 (آبکاری سیانوری کادمیم) و AMS 2401 (آبکاری فلئوئبراتی کادمیم) و سایر استانداردهای نظامی موجود، آبکاری الکتریکی کادمیم انجام و سپس در دماها و زمانهای مختلف پخت شدند. نمونه ها مطابق ASTM F519 تحت آزمایش تردی هیدروژنی قرار گرفتند. با توجه به نتایج بدست آمده محلولهای فلئوئبراتی تردی هیدروژنی کمتری ایجاد کرده ولی پخت پس از آبکاری در این محلولها، الزامی است. بهترین دمای پخت برای قطعات فولادی، $196 \pm 9/5^{\circ}C$ ($385 \pm 15^{\circ}F$) و به مدت زمان حداقل ۴ ساعت بلافاصله پس از انجام آبکاری، برای محلولهای فلئوئبراتی است که با افزایش سختی و استحکام قطعات این زمان افزایش می یابد.

کلمات کلیدی: تردی هیدروژنی، آبکاری الکتریکی، پخت

۱- کارشناس متالورژی، شرکت صنایع هواپیماسازی ایران (هسا) (alizadeh076@yahoo.com , ۰۹۱۳۳۰۵۰۸۸۲) - ۲ دانشجوی کارشناسی ارشد نانومواد، پژوهشگاه مواد و انرژی (ambazargan@merc.ac.ir) - ۳ دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی و علم مواد

مقدمه

فولاد AISI 4340 از جمله آلیاژهای پر مصرف در صنایع هوایی می باشد (مانند پیچ های ملخ بالگرد و قطعات موجود در ارايه فرود هواپیما) و به منظور افزایش مقاومت خوردگی و سایشی نیازمند انجام فرآیندهای پوشش دهی است که در این میان آبکاری الکتریکی یکی از پرکاربردترین فرآیندها است. اساس آبکاری الکتریکی به این صورت است که در اثر عبور جریان مستقیم از یک الکترولیت، فلز محلول در آن روی کاتد رسوب کرده و متعاقباً مقداری از فلز آند وارد محلول می شود، بدین ترتیب ترکیب الکترولیت ثابت می ماند. باتوجه به این که محلولهای آبکاری الکتریکی عمدتاً محلولهای آبی و حاوی یون H^+ می باشد، احیای هیدروژن در کاتد و نفوذ آن به داخل قطعه و در نتیجه ایجاد تردی هیدروژنی امری اجتناب ناپذیر در فرآیندهای آبکاری الکتریکی است [۱]. تردی هیدروژنی سبب کاهش چقرمگی و انعطاف پذیری فلز در اثر وجود هیدروژن اتمی می شود و بر دو نوع است، تردی هیدروژنی داخلی و محیطی [۲].

در میان روش های آبکاری الکتریکی، پوشش کادمیم نقش قابل توجهی در صنایع هوایی و نظامی دارد. بطور کلی الکترولیت های مورد استفاده در آبکاری الکتریکی کادمیم به دو دسته ۱- با تردی هیدروژنی کمتر (LHE) مانند حمام فلوئوراتی ۲- با تردی هیدروژنی بیشتر مانند حمام سیانوری، تقسیم می شوند. که در بین آنها حمام سیانوری به دلیل کاهش تصاعد گاز هیدروژن در کاتد و در نتیجه افزایش نفوذ اتم های هیدروژن به داخل قطعه، بیشتر از محلول های دیگر مستعد ایجاد تردی هیدروژنی در قطعات می باشد و حمام فلوئوراتی، کمترین تردی هیدروژنی را در قطعات ایجاد می کند به همین دلیل برای پوشش دهی فولادهای با استحکام بالا از این حمام استفاده می شود لیکن بروز پدیده تردی هیدروژنی در آبکاری قطعات با استفاده از این محلولها کاملاً حذف نگردیده و لذا با استفاده از روشهایی از جمله پخت، باید اثرات مخرب آن را کاهش داد [۱].

در فرآیندهایی از قبیل آبکاری الکتریکی، شستشو، ریخته گری، واکنش های خوردگی، حفاظت کاتدی و واکنش های پیل سوختی، هیدرون می تواند به راحتی جذب فلز در تماس با هیدروژن شود. اگر چه نفوذ هیدروژن در دمای اتاق نسبتاً سریع است ولی خروج آن از فلزات به دلیل به دام افتادن هیدروژن در عیوب ساختاری (جدول ۱) زمان خیلی بیشتری نسبت به نفوذ آن نیاز دارد [۳].

جدول ۱: انرژی های پیوند دام های مختلف و دماهای لازم برای خروج هیدروژن از آنها [۷]

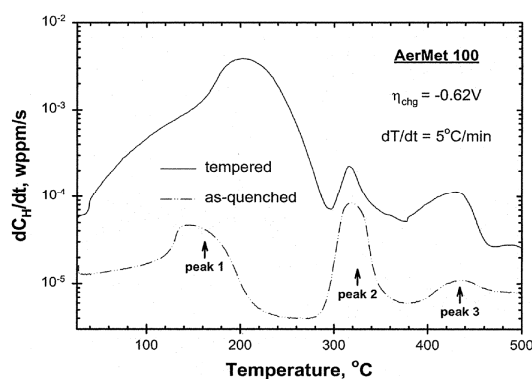
Traps	Binding energy (kJ / mol)	Degassing temperature (°C)	Material
Matrix	6.9	Room temperature	Fe
Grain boundaries	17.15	112	Fe
Dislocations	20 – 26	215	Fe
		200	Fe
		272	AISI 4340 (carbon steel 0.39%C)
Microvoids	35 – 48	338	AISI 4340
		305	Fe
		480	Carbon steel (0.47%C)
MnS inclusions	72	495	AISI 4340
Carbides interfaces	96.6	723	Fe

تردی هیدروژنی به سه عامل مهم بستگی دارد: ۱- منشاء هیدروژن ۲- فرآیند انتقال شامل حرکت هیدروژن از منبع آن به مناطقی که با فلز واکنش می دهد و باعث تردی می گردد ۳- مکانیزم تردی [۴]. هر چه استحکام فولاد زیاد شود مقدار مجاز هیدروژن قابل نفوذ کاهش می یابد و از طرفی در فولادهای استحکام بالا (استحکام کششی بالاتر از ۱۶۰ KSI) به خاطر رشد آسان ریز ترک ها و حفرات، تردی هیدروژنی داخلی با مکانیزم تشکیل حباب های پر فشار می تواند بی نهایت شدید باشد که در نتیجه می توان گفت به طور کلی هر چه استحکام فولاد بیشتر باشد حساسیت آن به تردی هیدروژنی بیشتر است [۴و۵].

علی رغم مطالعات بسیار انجام شده هنوز تردی هیدروژنی بطور کامل شناخته نشده است. مدل هایی که تا کنون برای تردی هیدروژنی ارائه شده اند عبارتند از: ۱- مدل جذب سطحی، ۲- مدل عدم همچسبی و ۳- مدل پلاستیسیته (Help) [۶].

تعدادی از محققان به بررسی نفوذ هیدروژن و به دام افتادن آن در فولادهای استحکام بالا پرداختند. این محققان انواع مختلف دام ها از جمله نابجایی ها، رسوبات، کاربید های فلزی نامحلول و فصل مشترک های لایه های مارتنزیت (جدول ۱) را مورد بررسی قرار دادند و با توجه به انرژی های پیوند آنها با هیدروژن، دام ها را به دو دسته برگشت پذیر و برگشت ناپذیر تقسیم کردند. این گروه نمونه ها را تحت

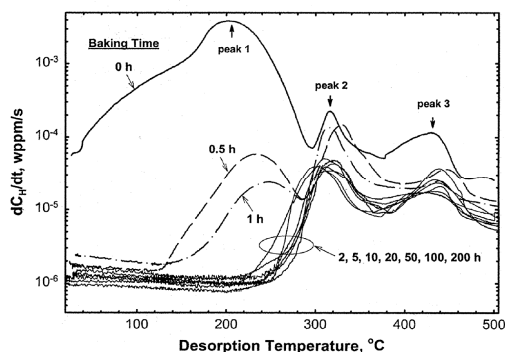
شرایط مختلف رسوب الکتریکی کرده و در دماها و زمان های مختلف پخت کردند سپس با استفاده از طیف سنجی دفع سطحی حرارتی (TDS) به مطالعه نمونه ها پرداخته و نتایج خود را در اشکال پیوست ارائه دادند: ۱- دام های برگشت پذیر و برگشت ناپذیر عامل سرعت پائین حذف هیدروژن و افزایش جذب هیدروژن می باشند. ۲- نرخ خروج هیدروژن در دمای $190-200^{\circ}\text{C}$ بیشترین مقدار بوده و پخت در دمای 190°C به مدت ۲ ساعت بطور موثری هیدروژن قابل نفوذ و بدام افتاده در دام های برگشت پذیر را حذف می کند (شکل ۱).



شکل ۱: منحنی های دما - نرخ خروج هیدروژن برای نمونه های بازگشت شده و نمونه های سریع سرد شده ، بدست آمده از

آزمایش TDS [۷]

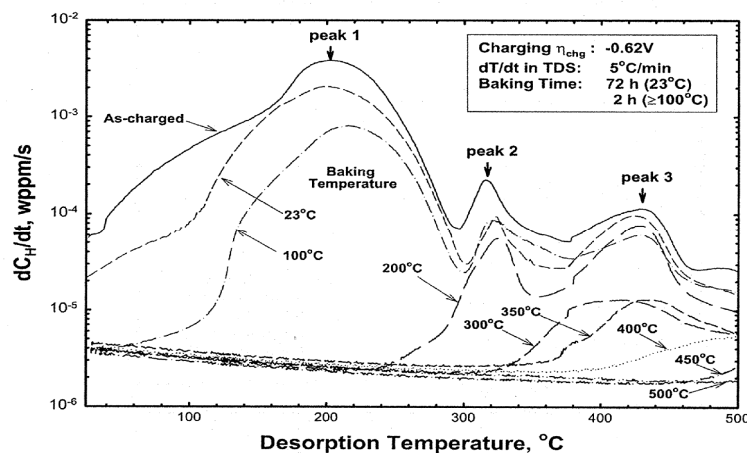
۳- حتی پس از پخت در 190°C به مدت ۲۰۰ ساعت هنوز هم مقدار قابل ملاحظه ای هیدروژن در دام های برگشت ناپذیر وجود دارد (شکل ۲).



شکل ۲: منحنی های دما - نرخ خروج هیدروژن برای نمونه هایی که قبلاً در دمای 190°C و زمانهای مختلف پخت شده اند ،

بدست آمده از TDS [۷]

۴- پخت در $300 - 350^{\circ}\text{C}$ می تواند بطور موثری هیدروژن موجود در دام های برگشت ناپذیر مربوط به پیک ۲ را حذف کند ولی شاهد تغییرات قابل ملاحظه ای در ریز ساختار خواهیم بود (شکل ۳).



شکل ۳: منحنی های دما - نرخ خروج هیدروژن برای نمونه هایی که قبلاً در دماهای مختلف پخت شده اند ، بدست آمده از

[۷] TDS

۵- پخت در 400°C و بالاتر نه تنها باعث استحکام دام های هیدروژن مربوط به پیک ۳ می شود بلکه خواص مکانیکی مطلوب قطعه را نیز کاهش می دهد [۷].

با توجه به کاربرد وسیع فولادهای استحکام بالا در صنایع هوایی، لزوم انجام فرآیندهای پوشش دهی از جمله آبکاری الکتریکی بر روی آنها و اجتناب ناپذیر بودن وقوع پدیده تردی هیدروژنی در حین آبکاری الکتریکی، تحقیق در مورد این پدیده مخرب و راههای جلوگیری از آن لازم به نظر رسید.

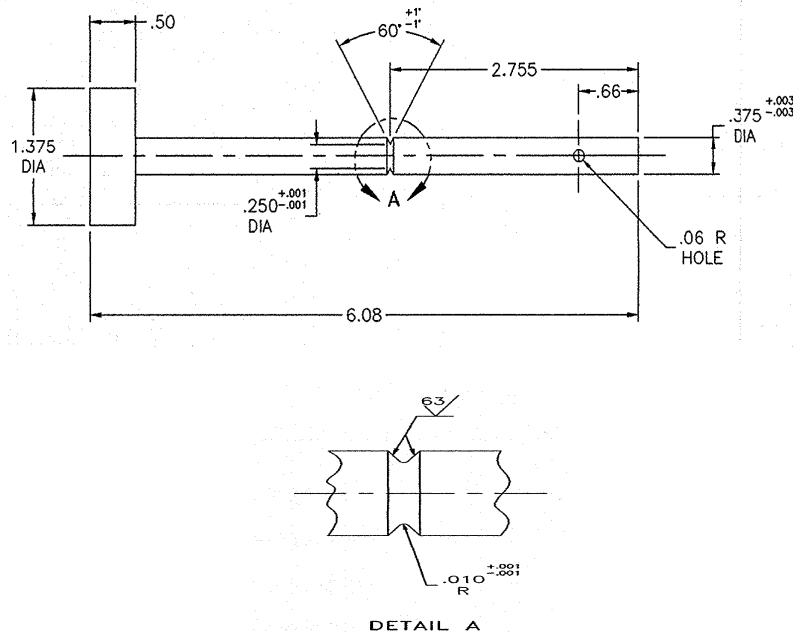
مواد و روش تحقیق

در تحقیق حاضر تعداد ۲۶ نمونه از جنس فولاد AISI 4340 مطابق با AMS 6415 (جدول ۲) تهیه و تا استحکام کششی KSI ۲۸۰-۲۶۰ عملیات حرارتی گردید.

جدول ۲: ترکیب شیمیایی فولاد مورد استفاده

	C	Ni	Cr	Mn	Mo	Si	S	Fe
Steel studied	0.41	1.88	0.87	0.76	0.27	0.33	0.02	Rem.
AMS 6415	0.38-0.43	1.65-2.00	0.70-0.90	0.65-0.85	0.20-0.30	0.15-0.35	0.025 max	Rem.

نمونه ها پس از عملیات حرارتی مطابق شکل ۴ ماشین کاری و سنگ زنی شده [۸] و به مدت ۴ ساعت در 190°C به منظور آزاد شدن تنش های پسماند از مراحل قبل و عدم بروز مشکلات بعدی از قبیل جدایش پوشش از زیر لایه و غیره در اثر آزاد شدن این تنش ها، تنش گیری شدند.



شکل ۴: نمونه مورد استفاده در آزمایش تردی هیدروژنی (ابعاد بر حسب اینچ میباشد)

تعداد ۱۲ نمونه مطابق AMS 2400 در محلول آبکاری سیانوری کادمیم با ترکیب جدول ۳ و تعداد ۱۲ نمونه نیز مطابق AMS 2401 در محلول آبکاری فلوئورباتی کادمیم با ترکیب جدول ۴ به ضخامت تقریبی ۱۰ میکرو متر، آبکاری شدند.

جدول ۳: ترکیب شیمیایی محلول سیانوری آبکاری کادمیم

Constituent	Range (oz/gal)
Cadmium metal	3- 4.5
Total Sodium Cyanide	12 – 18
Caustic Soda	1- 3.5
Carbonates	Less than 8

Brightener	0.48 – 0.75
------------	-------------

جدول ۴: ترکیب شیمیایی محلول فلئوئوراتی آبکاری کادمیم

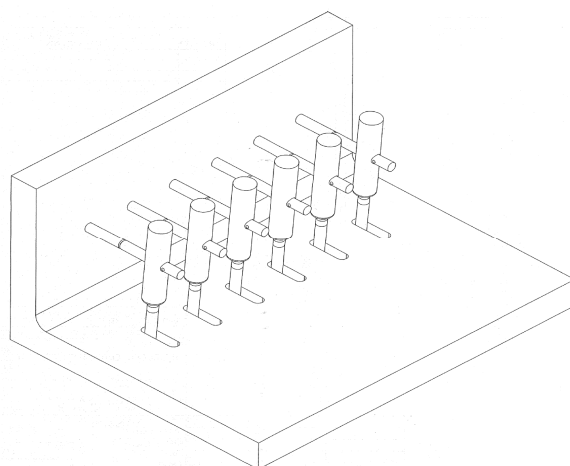
Control Factor	Range (oz/gal)
Cadmium metal	12.5 – 15.5
Cadmium Fluoborate	32 - 40
Ammonium Fluoborate	11 - 13
Cadmium Addition Agent	3.5 – 4
PH	2.8 – 3.4

تعداد ۲ نمونه بصورت بدون پوشش به منزله نمونه های فاقد تردی هیدروژنی (مانند پوشش دهی به روش خلا) مورد مطالعه قرار گرفتند. نمونه ها پس از آبکاری، با شرایط ذکر شده در جدول ۵ در کوره های مقاومتی ساخت شرکت آتین با اتمسفر هوای معمولی پخت شدند سپس برای انجام آزمایش تردی هیدروژنی مطابق ASTM F519 (شکل ۵) ارسال شدند.

جدول ۵: عملیات اعمال شده بر روی نمونه ها و نتایج آن

تعداد نمونه	نوع حمام	فاصله زمانی بین آبکاری و پخت	دمای پخت	زمان پخت (ساعت)	آزمایش تردی هیدروژنی			آزمایش ترک یابی
					سالم	شکست	سالم	ترک دار
۲	سیانوری	بلافاصله	$196 \pm 9/5^{\circ}C$	۱۲	*		*	*
۲	سیانوری	بلافاصله	$196 \pm 9/5^{\circ}C$	۲۴	*		*	*
۲	سیانوری	بلافاصله	$196 \pm 9/5^{\circ}C$	۳۰	*		*	*
۲	سیانوری	بلافاصله	$280 \pm 10^{\circ}C$	۲۴	*		*	*

۲	سیانوری	بلافاصله	$140 \pm 10^{\circ}C$	۲۴	*		*
۲	سیانوری	۲۴ ساعت	$196 \pm 9/5^{\circ}C$	۳۰		*	
۲	فلوئبراتی	بلافاصله	$196 \pm 9/5^{\circ}C$	۲	*		*
۲	فلوئبراتی	بلافاصله	$196 \pm 9/5^{\circ}C$	۴	*	*	
۲	فلوئبراتی	بلافاصله	$196 \pm 9/5^{\circ}C$	۶	*	*	
۲	فلوئبراتی	بلافاصله	$280 \pm 10^{\circ}C$	۴	*		*
۲	فلوئبراتی	بلافاصله	$140 \pm 10^{\circ}C$	۴	*		*
۲	فلوئبراتی	۲۴ ساعت	$196 \pm 9/5^{\circ}C$	۶		*	



شکل ۵: تجهیزات مورد استفاده در آزمایش تردی هیدروژنی

به منظور انجام آزمایش تردی هیدروژنی، نمونه ها باید تحت تنش کششی معادل ۷۵٪ استحکام کششی شان برای مدت زمان ۲۰۰ ساعت قرار بگیرند و سپس در صورت عدم شکست نمونه ها در طول این مدت، باید تحت آزمایش ترک یابی مغناطیسی (M.P.I) قرار گرفته و هیچگونه ترکی بر سطح نمونه ها وجود نداشته باشد. لذا برای انجام این آزمایش از تجهیزات شکل ۵ استفاده گردید. تعدادی از نمونه ها در حین انجام آزمایش تردی هیدروژنی دچار شکست شده و تعدادی از آنها زمان ۲۰۰ ساعت آزمایش را کاملاً تحمل نمودند. این نمونه ها برای بررسی ریزترکهای احتمالی سطحی مطابق ASTM E709 تحت آزمایش ترک یابی مغناطیسی (M.P.I) قرار گرفتند.

یافته ها و بحث

مطابق جدول ۵ نمونه هایی که ۲۴ ساعت پس از آبکاری پخت شدند، نتوانستند ۲۰۰ ساعت آزمایش را تحمل کنند و دچار شکست شدند. هنگامی که غلظت هیدروژن نفوذ کرده در زیر فصل مشترک به C_0 می رسد به دلیل ایجاد یک شیب غلظتی، این هیدروژن شروع به نفوذ به داخل قطعه می کند و هر چه زمان بیشتری به آن داده شد عمق نفوذ هیدروژن بیشتر شده و متعاقباً نفوذ هیدروژن به سطح قطعه و حذف آن در مرحله پخت نیز دشوارتر شده و زمان بیشتری نیاز خواهد داشت. از طرفی با نفوذ هیدروژن به درون قطعه، هیدروژن در دام ها متوقف شده و هر چه میزان نفوذ به داخل قطعه بیشتر باشد هیدروژن به دام افتاده بیشتر خواهد بود که خود باعث دشوارتر شدن حذف آن می گردد در نتیجه در نمونه هایی که ۲۴ ساعت بعد پخت می شوند هیدروژن فرصت کافی برای نفوذ و به دام افتادن درون قطعه را داشته و با زمان های متداول پخت در حد ۶ تا ۳۰ ساعت نمی توان هیدروژن مذکور را خارج نمود. نمونه هایی که بلافاصله پس از آبکاری به مدت ۴ و ۶ ساعت برای محلول های فلوئوراتی، ۲۴ و ۳۰ ساعت برای محلول های سیانوری، در دمای $196 \pm 9/5^{\circ}C$ پخت شدند، زمان ۲۰۰ ساعت را تحمل کرده و در آزمایش ترک یابی نیز بدون ترک گزارش شدند. از آنجایی که این دما و زمان مطابق شکل برای حذف هیدروژن تا زیر حد مجاز در این فولاد مناسب بوده است، هیدروژن به میزان موثری حذف شده و هیچ گونه تردی هیدروژنی و ترکی در نمونه ها مشاهده نمی شود. نمونه هایی که بلافاصله پس از آبکاری به مدت ۲ ساعت برای محلول های فلوئوراتی، و ۱۲ ساعت برای محلول های سیانوری، در دمای $196 \pm 9/5^{\circ}C$ پخت شدند، زمان ۲۰۰ ساعت آزمایش تردی هیدروژنی را تحمل نموده ولی در آزمایش ترک یابی، ترک دار گزارش شدند. این زمان ها برای حذف هیدروژن از این قطعات کافی نبوده و هیدروژن باقی مانده در قطعه از حد مجاز بیشتر بوده که منجر به ایجاد ریز ترک های سطحی شده است. نمونه هایی که بلافاصله پس از آبکاری به مدت ۴ ساعت برای محلول های فلوئوراتی، و ۲۴ ساعت برای محلول های سیانوری، در دمای $280 \pm 10^{\circ}C$ پخت شدند، ۲۰۰ ساعت را تحمل نموده ولی در آزمایش ترک یابی حاوی مقادیر زیادی ترک های سطحی گزارش شدند. با توجه به شکل ۳، نرخ خروج هیدروژن در این دما بسیار پایین بوده و با زمان های متداول پخت نمی توان هیدروژن موجود در قطعه را خارج و از بروز پدیده تردی هیدروژنی جلوگیری کرد. نمونه هایی که بلافاصله پس از آبکاری به مدت ۴ ساعت برای

محللول های فلئوئبراتی، و ۲۴ ساعت برای محللول های سیانوری، در دمای $140 \pm 10^\circ \text{C}$ پخت شدند نیز ۲۰۰ ساعت آزمایش تردی هیدروژنی را تحمل نموده ولی در آزمایش ترک یابی، ترک دار گزارش شدند. در این نمونه ها با توجه به شکل ۳ و بیشتر بودن نرخ خروج هیدروژن در دمای 140°C نسبت به ، ترک های کمتری نسبت به نمونه های پخت شده در دمای 280°C با زمان های مشابه گزارش شد. با توجه به اصول پدیده تردی هیدروژنی و تحقیقات به عمل آمده، راههای پیشنهادی جلوگیری از تردی هیدروژنی در صنعت عبارتند از [۱۰ و ۹]:

- استفاده از روش های پوشش دهی تحت خلا مانند روش IVD AL (پوشش دهی یونی تحت خلا آلومینیوم)
- تمیز کردن مکانیکی قطعات قبل از پوشش دهی نظیر سند بلاست، ساچمه زنی، برس زنی و غیره.
- اجتناب از انجام اسید شویی قوی برای مدت طولانی، قبل از آبکاری.
- در صورت الزامی بودن انجام اسیدشویی، قطعات پس از اسیدشویی و قبل از آبکاری در دمای $196 \pm 9/5^\circ \text{C}$ به مدت ۳ ساعت پخت شوند.
- بعد از آبکاری قطعات در دمای $196 \pm 9/5^\circ \text{C}$ به مدت ۴ تا ۲۴ ساعت (بسته به نوع حمام و استحکام فولاد) پخت شوند.
- فاصله بین آبکاری و عملیات پخت نباید از ۴ ساعت و ترجیحاً از ۱ ساعت تجاوز کند.

نتیجه گیری

- ۱- بروز پدیده تردی هیدروژنی در آبکاری الکتریکی قطعات فولادی با استحکام بالاتر از ۱۶۰ KSI اجتناب ناپذیر است که باید پیشگیری و حذف شود.
- ۲- محللول های آبکاری الکتریکی، مقادیر تردی هیدروژنی متفاوتی در قطعات فولادی استحکام بالا ایجاد می کنند و لذا قطعات فولادی حساس تر باید در محللول هایی که تردی هیدروژنی کمتری ایجاد می نمایند آبکاری شوند.
- ۳- از جمله روش های حذف تردی هیدروژنی ایجاد شده در مرحله آبکاری قطعات فولادی، انجام عملیات پخت در دمای $196 \pm 9/5^\circ \text{C}$ و بلافاصله پس از آبکاری می باشد.

۴- زمان مناسب برای عملیات پخت قطعات فولادی، بستگی به سختی و استحکام قطعه داشته و بطور کلی با افزایش سختی قطعه، این زمان افزایش می یابد.

مراجع

۱- مهدی علیزاده، "اصول عملیات سطحی بر روی قطعات هوایی"، مرکز آموزش علوم و فناوری هوایی شرکت هسا،

۱۳۸۴.

2-ASM handbook, vol.13, "corrosion", (1992), pp.3438.

3-K.Sharma,R.Foley, "Hydrogen Absorption and Embrittlement in 4340-Steel".sharked@iit.edu.

4-N.Eliaz,A.Shachar, "Characteristics of hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high-strength steels", Engineering Failure Analysis, (2002), vol.9, pp.167-184.

5-M.Gojic,L.Kosec, "The Susceptibility to Hydrogen Embrittlement of low Alloy Cr and CrMo Steels", ISIJ International, (1997), vol.37, pp.412-418.

6-M.E.Stroe, "Hydrogen Embrittlement of Ferrous Materials", Bruxell university, (2005-2006).

7-D.Li,R.Gangloff,J.Scully, "Hydrogen Diffusion and Trapping in Ultrahigh-Strength Steels".

8-S. P. Trasatt et al., "Susceptibility of a X80 steel to hydrogen embrittlement", Materials and Corrosion, 2005, 56, No. 2.

9-T.S. Sudarshan, M. Jeandin, "Overview of Chromium and Cadmium Alternative Technologies", ASM International, Materials Park, (2002).

10-J. R. Scully, P. J. Moran, Hydrogen Embrittlement: Prevention and Control, Los Angeles, California, USA, 24 – 26 May 1985, ASTM, Philadelphia, Pennsylvania, USA, 1988.

Investigation on hydrogen embrittlement of electroplated high strength AISI 4340 Steel

M.Alizadeh¹, A.M.Bazargan², S.K.Sadrnezhaad³

Abstract

To investigate the hydrogen embrittlement phenomenon of AISI 4340 steel in the electroplating process, samples of AISI 4340 steel were prepared and electroplated according to AMS 2400 (cadmium cyanide bath) and AMS 2401 (cadmium flouborate bath), followed by baking at different temperatures for different times. The hydrogen

¹- Iran aircraft manufacturing company (HESA)

²- Materials and energy research center

³- Sharif university of technology

embrittlement test of the samples was carried out according to ASTM F519. As results revealed, flouborate bath causes less hydrogen embrittlement in the samples, but baking is still necessary. The appropriate baking temperature for steel parts electroplated in flouborate bath, is $196 \pm 9.5^{\circ}\text{C}$ for at least 4hours instantly after electroplating, which increases as hardness and strength of the parts increase.