



NETYPICKÉ PŘÍPADY KOROZNÍHO PRASKÁNÍ

ABNORMAL CASE OF STRESS CORROSION CRACKING

Pavel Svanda¹

Abstrakt V práci jsou ukázány dva netypické případy korozního praskání železných slitin. Korozivzdorná austenitická ocel 1.4404 (ASTM 316L) byla vystavena působení spalných plynů po spalování práškového uhlí ve fluidním kotli. Koroze byla iniciována zbytkovým pnutím po tváření za studena. Ocel 1.2343 byla použita na výrobu formy pro tlakové lití hliníku. Zde byla koroze iniciována na povrchu chladicího kanálu. V chladicím okruhu byla používána upravená voda s inhibitory koroze o pH 8 až 9. V obou případech nebyla zjištěna žádná kontaminace povrchu či nehomogenita složení materiálu, která by vysvětlovala možné příčiny koroze. Navíc byl rozvoj korozních trhlin velmi rychlý. Vzhledem k tomu, že v obou případech došlo k iniciaci v místech výrazným napětím v materiálu, lze oprávněně předpokládat poškození právě mechanismem korozního praskání.

Klíčová slova korozní praskání, koroze za mechanického namáhání, austenitická ocel, nástrojová ocel, mikrostruktura, zbytkové napětí, SEM

Summary In this paper are shown two atypical cases of stress corrosion cracking of iron alloys. Austenitic stainless steel 1.4404 (ASTM 316L) was exposed to exhaust gas after the combustion of pulverized coal in a fluidized bed furnace. Corrosion was initiated by residual stresses after cold forming. Steel 1.2343 was used to manufacture of an aluminium casting die. Here, corrosion was initiated on the surface of the cooling channel. In the cooling circuit, treated water was used by corrosion inhibitors addition and pH 8 to 9. In both cases, surface contamination or inhomogeneity of the material composition was not found. These chemical composition inhomogeneities might usually explain the causes of corrosion. In both cases, the growth of the corrosion cracks was very rapid. Due to the fact that in both cases the crack initiation originated in places with a significant stress in the material, it is reasonable to assume damage by the stress corrosion cracking mechanism.

Keywords Stress Corrosion Cracking, Austenitic Steel, Tool Steel, Microstructure, Residual Stress, SEM

1 ÚVOD

Korozní praskání (koroze za mechanického namáhání (angl. SCC – stress corrosion cracking)) je relativně nebezpečný typ korozního poškození materiálů. Tento typ koroze je definován jako proces, kdy dochází k rychlému rozvoji trhlin za současného působení korozního prostředí a trvalého tahového napětí působícího na citlivý materiál (Miller, et al. 2021). Problémem tohoto korozního poškození je možnost relativně rychlého růstu trhlin celým průřezem materiálu. V důsledku toho pak může dojít k selhání výrobku či zařízení (resp. je důležitá tahová složka obecného namáhání). Pro vznik korozního praskání je nutné působení nepříznivého korozního prostředí a tahového napětí. Jednoznačně nebezpečné korozní prostředí pro daný materiál není možné předem definovat. Obecně jsou nebezpečná prostředí obsahující

¹ Univerzita Pardubice, Dopravní fakulta Jana Pernera, Katedra mechaniky, materiálů a částí strojů, Studentská 95, 532 10 Pardubice, Česká republika

Korespondenční autor: Pavel Švanda, E-mail: pavel.svanda@upce.cz

chloridy, dusičnany, amoniak a sloučeniny síry (již od nízkých koncentrací). Z pohledu tahového napětí pak není nutné zatížení konstrukce, ale postačují zbytková napětí v materiálu (např. po tváření či svařování). Vliv zbytkových napětí jasně ukazuje práce Kumar et al. (2021). V práci je ukázáno, že zbytkové napětí může mít původ jak v mechanické deformaci (označení výrobku ražením) tak i v tepelném namáhání (značení laserem).

Byť je fenomén korozního praskání znám od konce 19. století (Miller, et al. 2021), není proces vzniku a rozvoje jednoznačně vysvětlen. Je předpokládáno, že iniciačním mechanismem vzniku korozního praskání je vznik korozního důlku, který pak slouží jako koncentrátor napětí. V patě tohoto důlku pak vzniká trhlinka, která se dále šíří materiálem (Cui a Martínez-Pañeda 2021). O pravděpodobné iniciaci korozního praskání austenitických ocelí vypovídá i tzv. PREN (pitting resistance equivalent number). Tento koeficient udává odolnost oceli proti vzniku bodové koroze. Oceli s $PREN > 40$ jsou obvykle odolné bodové korozi i koroznímu praskání (Jackman a Smith 1999).

V práci (Miller, et al. 2021) jsou uvedeny obvyklá korozní prostředí pro vznik korozního praskání pro vysokopevné a austenitické oceli. Pro uhlíkové pevnostní oceli to jsou vodné roztoky, zvláště pokud obsahují H_2S . Pro korozivzdorné austenitické oceli jsou pak uváděny jako nebezpečná prostředí horké koncentrované roztoky chloridů a vodní pára kontaminovaná chloridy. McEvily (1990) pak pro uhlíkové oceli přidává i výrazný vliv pH na zvýšení citlivosti těchto materiálů na korozní praskání. Vlivem vysokého pH na korozní praskání potrubí z uhlíkových ocelí se zabývá Fang et al. (2003). Zde je uvedeno, že případě cyklického zatěžování stačí pro vznik korozního praskání nižší úroveň maximálního napětí než při působení konstantního zatížení.

V našem případě byly studovány neobvyklé případy tohoto fenoménu. Korozivzdorná ocel 1.4404 byla v prostředí spalných plynů o teplotě kolem $100^\circ C$. Povrch tedy nebyl vystaven dlouhodobému působení korozně agresivních roztoků. Ocel 1.2343 byla vystavena působení upravené chladicí vody a kombinovanému mechanickému a tepelnému namáhání. Mechanické namáhání mělo zdroj v tlakovém působení sil v průběhu licího cyklu (uzavírací síla lisu a tlak odlévané hliníkové slitiny) a v teplotním zatížení (rozdíl teplot uvnitř dutiny formy vyplněné roztavenou hliníkovou slitinou a chladicí tlakovou vodou o teplotě cca $110^\circ C$).

2 HODNOCENÝ MATERIÁL

Byly studovány dvě různě slitiny železa používané v méně obvyklých prostředích z hlediska vzniku korozního praskání. Jednalo se o austenitickou ocel 1.4404 (ASTM 316L) a nástrojovou ocel pro práci za tepla 1.2343 (ASTM H11). Chemické složení studovaných ocelí ukazuje Tabulka 1.

Tabulka 1 Chemické složení hodnocených ocelí (složení v hm. %); zdroj (Knovel 2022)

	C	Cr	Mn	Mo	Ni	P	S	Si	V	N
1.4404	max. 0.030	16.5-18.5	max. 2.00	2.00 - 2.50	10.0-13.0	max. 0.045	max. 0.030	max. 1.00	---	max. 0.11
1.2343	0.36 - 0.42	4.80 - 5.50	0.30 - 0.50	1.10 - 1.40	---	max. 0.030	max. 0.030	0.90 - 1.20	0.25 - 0.50	---

Ocel 1.4404 je charakterizována jako austenitická korozivzdorná ocel s vyšší odolností korozi než základní austenitické korozivzdorné oceli. Je vhodná pro trvalé použití do teplot $300^\circ C$. Má výrazně zvýšenou odolnost proti všem typům koroze. Tato jakost má mírný sklon k důlkové korozi způsobené napětím v roztocích chlóru (3Q Metal 2022). Použití této oceli je běžné i v potravinářském a farmaceutickém průmyslu na stroje a zařízení.

Hodnocený vzorek z oceli 1.4404 byl vyroben lisováním za studena. Z plechu o tloušťce 0,8 mm byl za studena vylisován kalíšek o průměru 130 mm s kolmými okraji o výšce 15 mm. Hodnocený díl byl

provozován v prostředí spalných plynů s obsahem polutantů: NO_x 70 mg/ Nm^3 ; SO_2 1700 mg/ Nm^3 ; CO 90 mg/ Nm^3 ; H_2O 7 hm%. Korozní poškození nastalo po cca 60 dnech provozování v uvedeném prostředí.

Pro hodnocení byla z okraje kalíšku a lemu odebrána část materiálu v okolí popraskání dílu. Tento materiál byl za tepla zalisován do bakelitové pryskyřice. Z takto připraveného vzorku byl zhotoven standardní metalografický výbrus. Plocha výbrusu byla kolmo na původní povrch.

Nástrojová ocel 1.2343 má velmi dobrou prokalitelnost, vysokou pevnost za tepla a odolnost proti popuštění. Dále vykazuje velmi dobrou houževnatost a plastické vlastnosti při normálních i zvýšených teplotách. Ocel má velmi dobrou odolnost proti vzniku trhlinek tepelné únavy a malou citlivost na prudké změny teploty. S výhodou se používá na nástroje chlazené vodou (např. matrice, trny, čelisti a razníky) (JKZ Bučovice, a.s. 2022).

Ocel 1.2343 byla použita na výrobu formy pro tlakové lití hliníku. Licí teplota hliníkové slitiny byla 660 až 680°C. Forma byla chlazená vodou o tlaku 8 bar. Teplota chladicí vody byla v rozsahu 80 až 140°C (vstupní / výstupní). Chladicí voda byla upravena filtrací a následnou demineralizací na iontoměničích a poté bylo upraveno pH na hodnotu 8-9. Do takto upravené vody byly přidány inhibitory koroze na bázi organických fosforečnanů. K totálnímu poškození (prasklina přes celou tloušťku stěny formy u chladicího kanálu) došlo po cca 18 000 licích cyklech, což je asi polovina obvyklého počtu licích cyklů obdobných forem.

Hodnocení mikrostruktury bylo provedeno na metalografických výbrusech. Díl z poškozené licí formy byl nejprve ofrézován na rozměr cca 50 x 50 x 18 mm. Hodnocený povrch byl připraven jako standardní metalografický výbrus – hodnocená plocha vybroušena za mokra pomocí brusných papírů s posypem SiC a vyleštěna diamantovou pastou. Pro zviditelnění mikrostruktury byl použit 3% Nital.

Hodnocení materiálů bylo provedeno pomocí inverzního metalografického mikroskopu Neophot 32 s výstupem obrazu pomocí CCD kamery Olympus ColorView III. Dále byl použit rastrovací elektronový mikroskop TESCAN VEGA 3 EasyProbe. Chemická mikroanalýza prvků byla prováděna pomocí EDX analyzátoru (Energiově Disperzní analýza charakteristického RTG záření) Bruker, který je součástí elektronového mikroskopu.

3 VÝSLEDKY A DISKUSE

Díl z korozivzdorné oceli 1.4404 byl dodán ve stavu vyjmutém ze zařízení. Celý povrch byl pokryt povlakem tmavě hnědé barvy (převážně korozní zplodiny) – viz. Obr. 1. Na lemu kalíšku byl povlak výraznější. Lem kalíšku vykazoval trhliny značného rozsahu a místy došlo k rozlámání této části výlisku. Po očištění povrchu jemným kartáčem se štětinami z polymerních vláken povrch nevykazoval žádné výraznější stopy korozního napadení (Obr. 2).

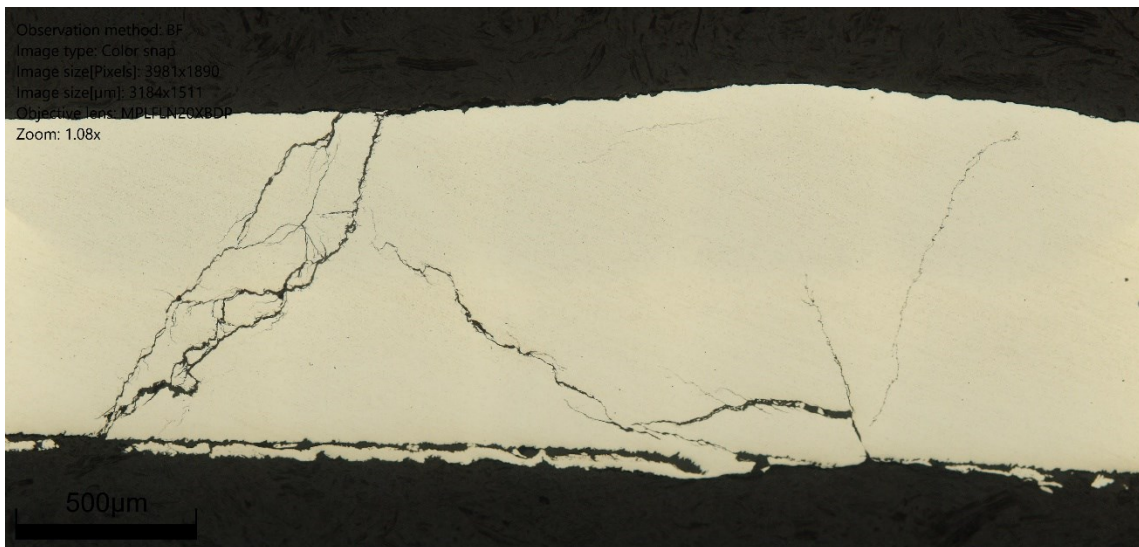


Obr. 1 Povrch kalíšku s korozními zplodinami; zdroj: autor



Obr. 2 Povrch kalíšku po mechanickém odstranění korozních zplodin; zdroj: autor

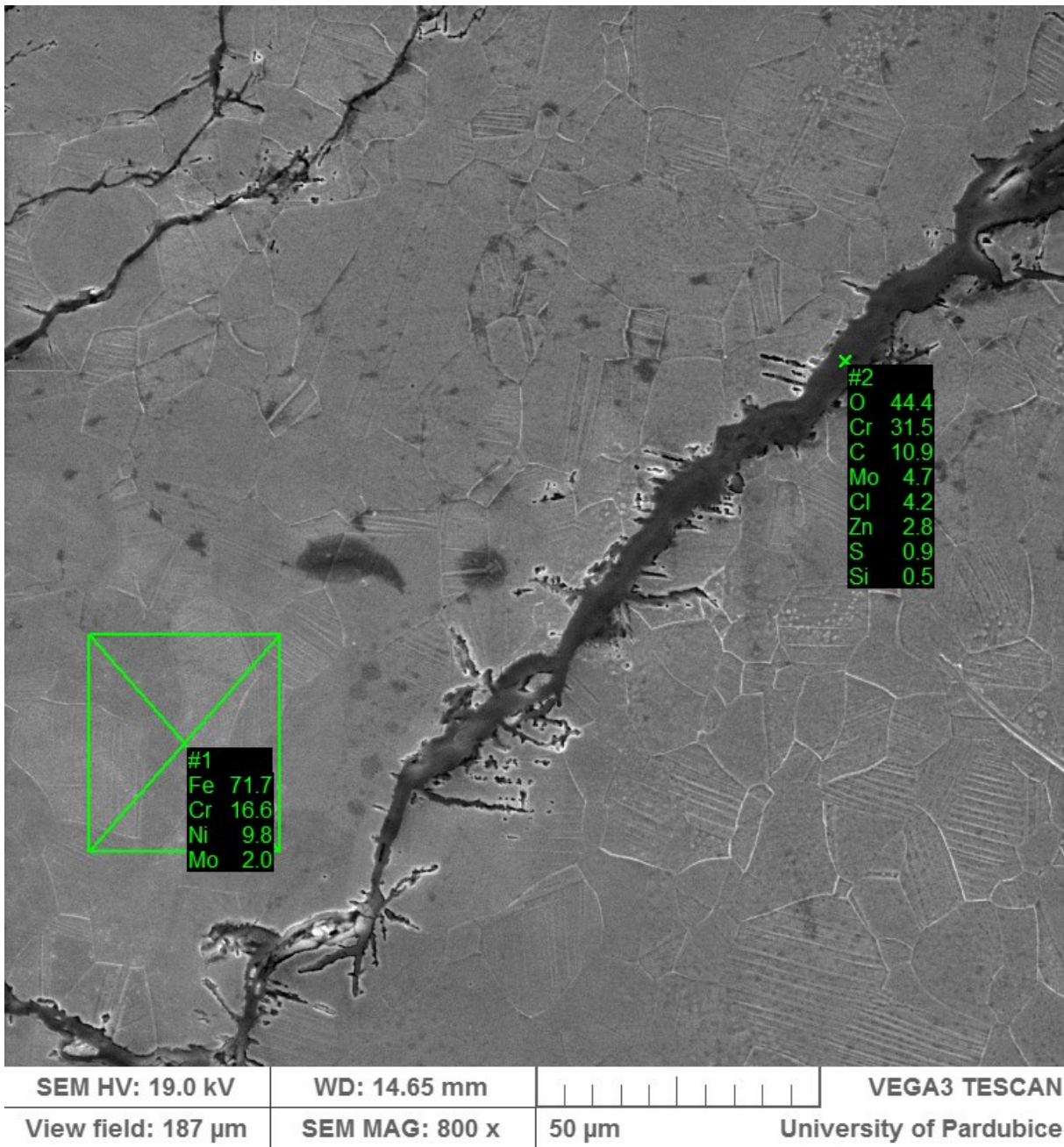
Hodnocení příčného řezu bylo provedeno v neleptaném stavu. Na povrchu výbrusu bylo identifikováno značné množství trhlin. Trhliny byly orientovány pod úhlem cca 30° k povrchu. Značná část trhlin procházela celou tloušťkou materiálu kalíšku. U trhlin docházelo k větvení, ale větve se obvykle příliš neodchylovaly od původního směru (Obr. 3).



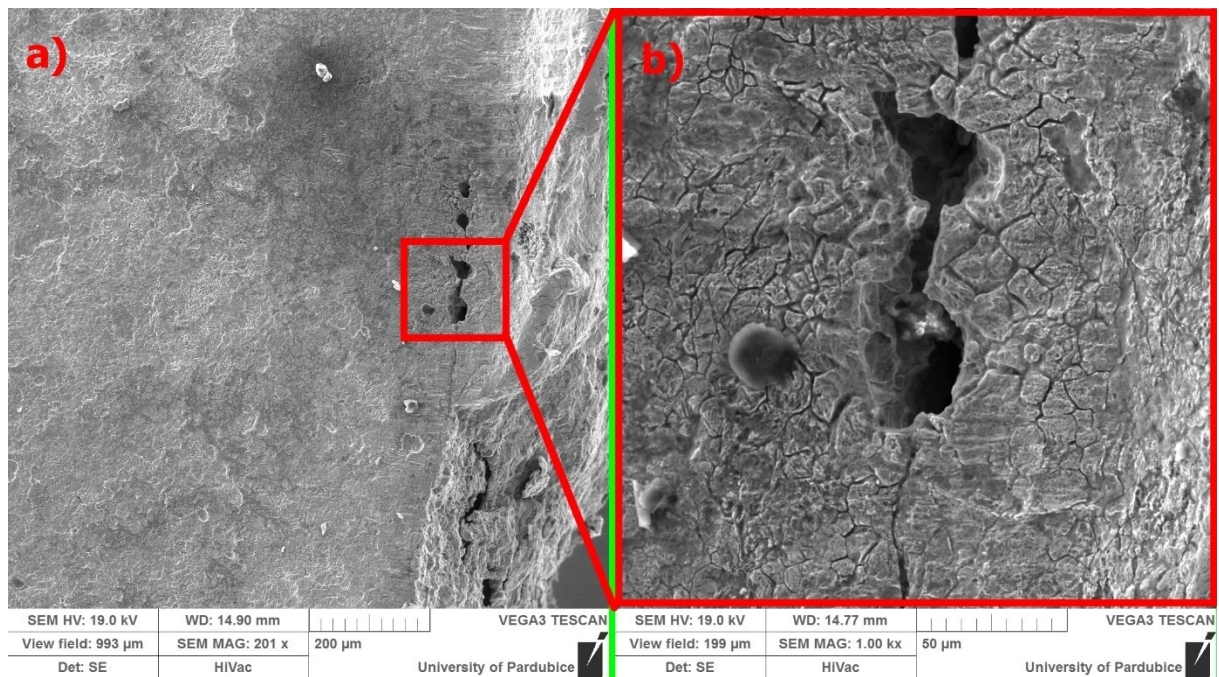
Obr. 3 Metalografický výbrus okraje kalíšku; optický mikroskop; zv. 30x; zdroj: autor

Podrobnější hodnocení trhlin bylo provedeno pomocí elektronové mikroskopie. Vnitřek trhlin byl většinou vyplněn korozními zplodinami – viz. Obr. 4. Kontaminace odpovídá složení spalných plynů. Z toho lze usuzovat na relativně pomalý růst těchto trhlin, kdy byl růst dostatečně pomalý, aby polutanty mohly difundovat do vznikajících trhlin.

Jako zdroj trhlin byla identifikována nerovnoměrná povrchová koroze. V místech, kde se nacházela koroze byly zjištěny hluboké důlky, které propojovaly trhliny – viz. Obr. 5. Tato místa pak byla prvotním zdrojem praskání materiálu přes celou jeho tloušťku. Trhliny byly zjištěny v místech, kde při výrobě dílů došlo k výraznější mechanické deformaci – tedy převážně v lemu kalíšku. Z toho lze vyvodit, že právě mechanická deformace vedla ke zcitlivění na korozní poškození a jedná se tedy o korozní praskání (Miller, et al. 2021).



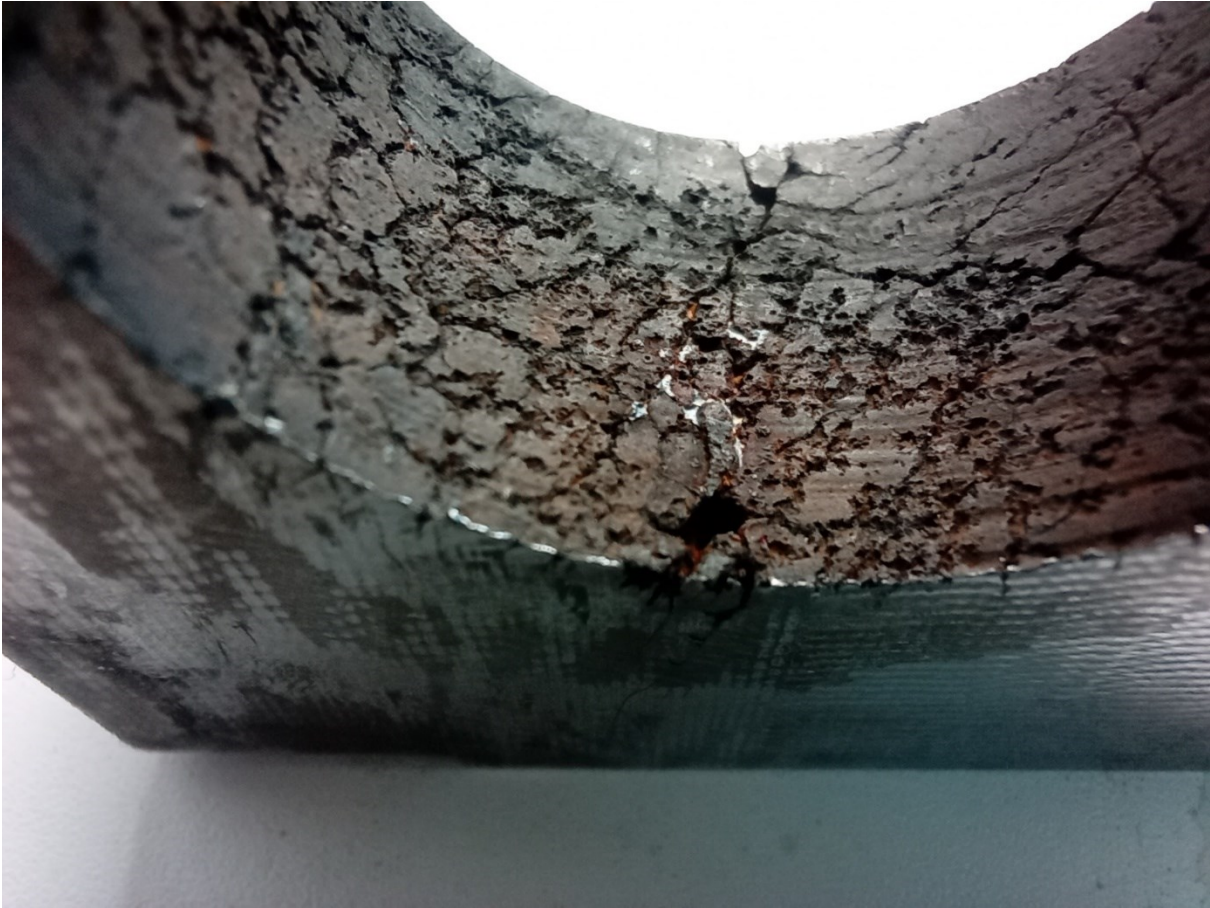
Obr. 4 EDX analýza v okolí trhlin; zdroj: autor



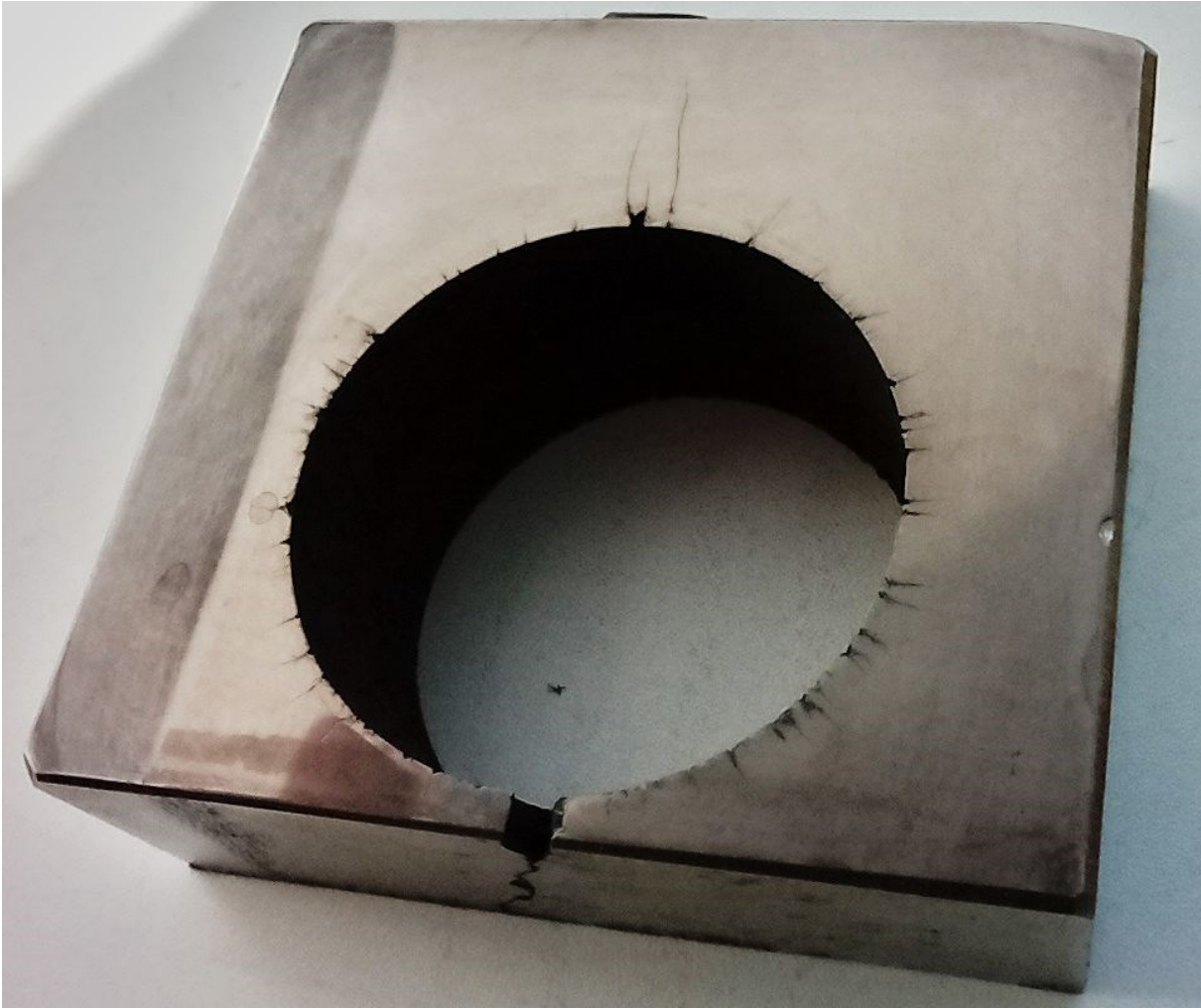
Obr. 5 Detail korozní praskliny v místě iniciace na povrchu materiálu; a) zv. 200x, b) detail zv. 1000x; zdroj: autor

V případě dílu z oceli 1.2343 prvotní ohledání ukázalo, že vnitřní povrch chladicího kanálu vykazuje velmi výraznou nerovnoměrnou korozi. Koroze viditelně zasahuje do značné hloubky – viz. Obr. 6. Na připraveném metalografickém výbrusu pak bylo identifikováno značné množství trhlin. Trhliny vybíhají radiálně po celém obvodu z povrchu chladicího kanálu. V důsledku jejich větvení je na vzorku viditelné i vylomení části materiálu, ke kterému došlo při přípravě vzorku. Trhliny jsou viditelné okem a mají délku až 10 mm (Obr. 7).

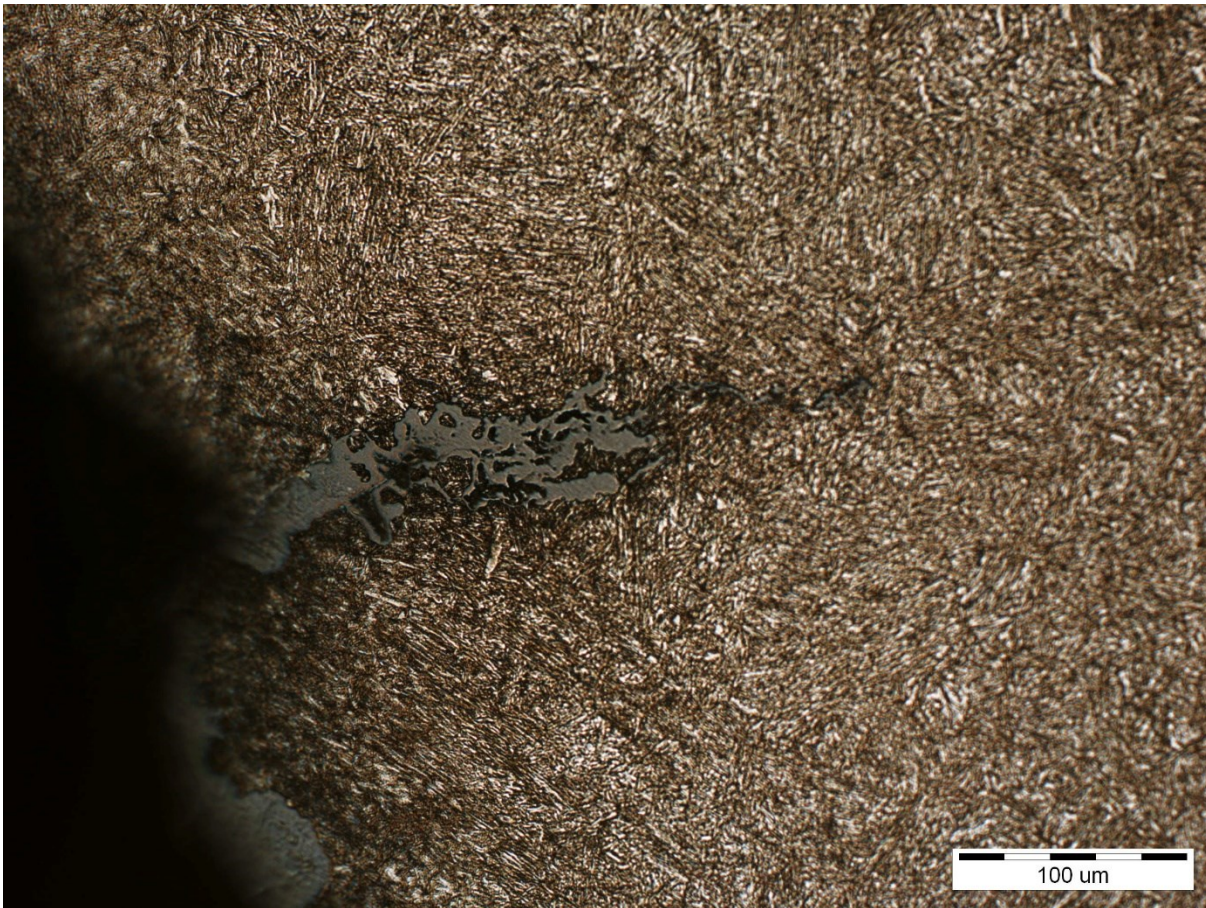
Optická mikroskopie ukázala na neleptaném povrchu, že trhliny jsou minimálně z počátku vyplněné korozními zplodinami. U studovaného vzorku byla mikrostruktura tvořena homogenním popuštěným martenzitem. Trhliny se pak šíří bez zjevné závislosti na struktuře materiálu (Obr. 8).



Obr. 6 Nerovnoměrná koroze vnitřního povrchu chladicího kanálu; zdroj: autor



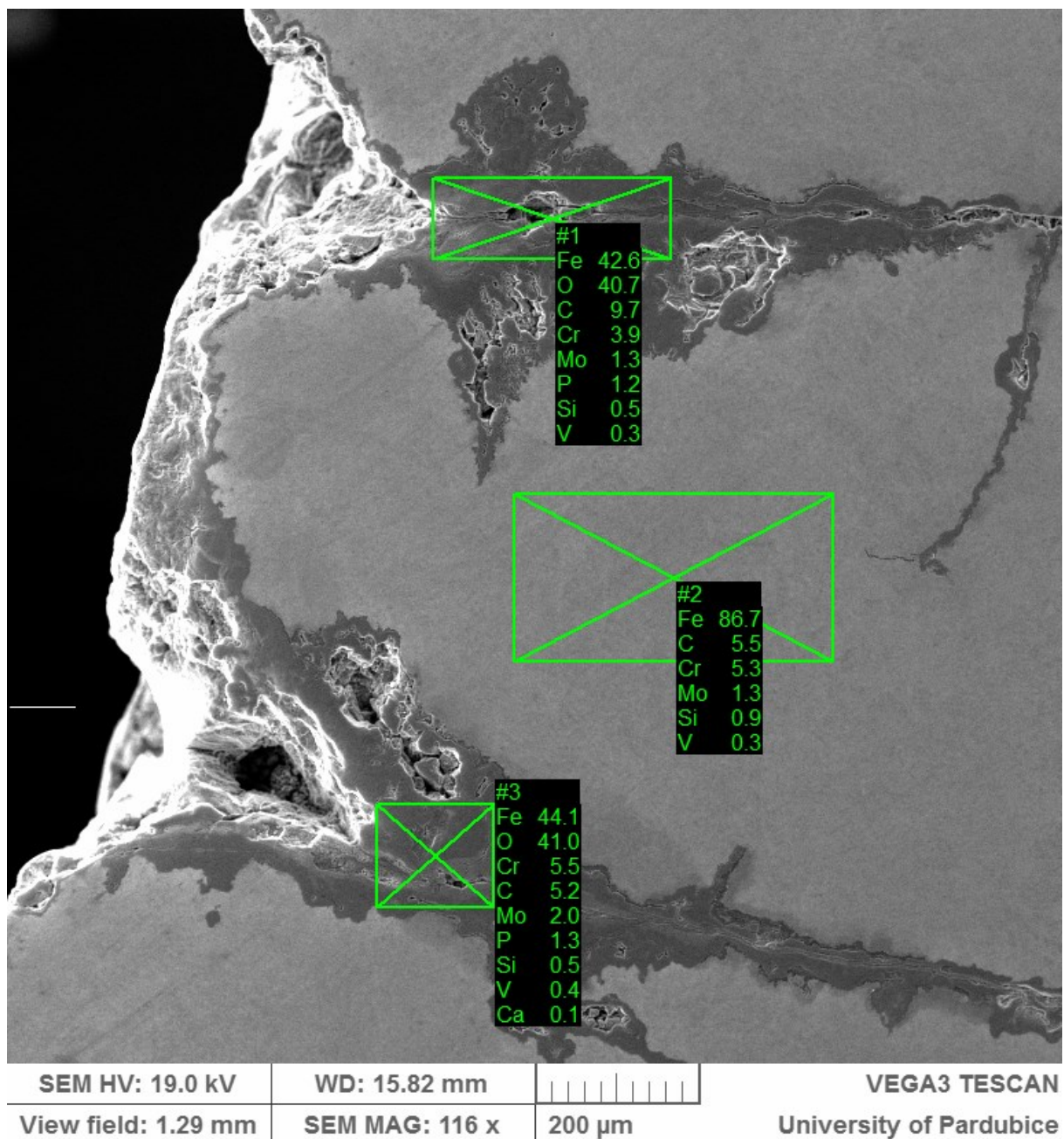
Obr. 7 Radiální trhliny v okolí chladicího kanálu; zdroj: autor



Obr. 8 Okolí počátku trhliny; zv. 250x; zdroj: autor

Chemická analýza povrchu a podrobnější zhodnocení stavu trhlin bylo provedeno elektronovým mikroskopem s EDX analyzátozem. Analýza zřetelně ukazuje, že je vnitřek počátku trhlin vyplněn korozními zplodinami (oxidy), jejichž složení je úměrné výchozímu složení oceli použité na výrobu formy. V prvkové analýze korozních zplodin v trhlinách se vyskytují v malých množstvích i fosfor a vápník (Obr. 9). Zdrojem těchto prvků je s největší pravděpodobností chladící voda.

Z provedené analýzy vyplývá, že nerovnoměrná koroze vytváří korozní důlky, v jejichž spodní části vznikají trhliny, které se pak šíří materiálem (přednostně ve směrech kolmých na přítomná tahová napětí – tedy *korozní praskání*) (Miller, et al. 2021). Rozvoj těchto trhlin může být poměrně rychlý i vzhledem k martenzitické struktuře základního materiálu.



Obr. 9 EDX analýza složení korozních zplodin v místě počátku trhlin; zdroj: autor

4 ZÁVĚR

Na základě provedeného hodnocení pozorování je možno konstatovat, že ke vzniku trhlin došlo v obou případech v patě korozních důlků. V místě korozního poškození nebyla zjištěna žádná kontaminace povrchu či nehomogenita složení materiálu, která by vysvětlovala možné příčiny koroze. Navíc byl rozvoj korozních trhlin velmi rychlý. Vzhledem k tomu, že v obou případech došlo k iniciaci v místech s výrazným napětím v materiálu, lze oprávněně předpokládat poškození právě mechanismem korozního praskání.

Literatura:

3Q Metal s.r.o. ©2022. 1.4404. [online]. Dostupné z: <https://www.inerez.cz/1.4404/> [cit.: 2022-03-24].

Cui, C., Rujin M.A., Martínez-Pañeda, E. **2021** A phase field formulation for dissolution-driven stress corrosion cracking. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* [online]. **147**. ISSN 00225096. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmps.2020.104254

Fang, B.Y., Atrens, A., Wang, J.Q., Han, E.H., Zhu, Z.Y., Ke, W. **2003** Review of stress corrosion cracking of pipeline steels in "low" and "high" pH solutions. *Journal of materials science* [online]. Boston: Kluwer Academic Publishers, **38**(1), 127-132. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1023/A:1021126202539

Jackman, P.S., Smith, L.M. **1999**. *Advances in Corrosion Control and Materials in Oil and Gas Production: (EFC 26) – kap. 36*. Maney Publishing. ISBN 978-1-60119-138-0. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpACCMOGP5/advances-in-corrosion/advances-in-corrosion>

JKZ Bučovice, a.s. 2022. *W.Nr. 1.2343ESU*. [online]. Dostupné z: <https://www.jkz.cz/cs/produkty/nastrojove-oceli/na-vyrobu-forem/w-nr-12343-esu/> [cit. 2022-03-24].

Knovel ©**2022**. *Compositions of High-Alloy Steel*. [online]. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/itble/rcid:kpWGEISE04/id:kt007HLTY6/worldwide-guide-equivalent/compositions-high-alloy> [cit.: 2022-03-24].

Kumar, A., Gupta, R.K., Nagpure, D.C., Ganesh, P., Kaul, R., Biswas, D.J. **2021**. A Comparative Stress Corrosion Cracking Study of Stainless Steel Sheets Marked with Laser and Conventional Mechanical Stamping. *Lasers in Manufacturing and Materials Processing* [online]. **8**(4), 409-425. ISSN 2196-7229. Dostupné z: doi:10.1007/s40516-021-00154-2

McEvily, Jr., A.J. **1990**. *Atlas of Stress-Corrosion and Corrosion Fatigue Curves*. ASM International. ISBN 978-1-62198-481-8.

Miller, B.A., Shipley, R.J., Parrington, R.J., Dennies, D.P. **2021**. *ASM Handbook, Volume 11A - Analysis and Prevention of Component and Equipment Failures*. (ASM International).