# Exfoliace karabiny v prostředí krasové jeskyně

# Exfoliation of a snap-link in a karst cave environment

#### Stoulil J.

Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, VŠCHT Praha E-mail: jan.stoulil@vscht.cz

V rámci práce byl studován zajímavý případ exfoliace hliníkové slitiny. Jednalo se o expresní karabinu exponovanou v prostředí krasové jeskyně. Jednotlivé části jisticí sady byly sledovány na metalografických výbrusech pomocí optického i skenovacího elektronového mikroskopu s rentgenovou energiově disperzní analýzou (SEM/EDS). Korozní produkty byly analyzovány metodou rentgenové difrakce (XRD). Příčinami selhání karabiny bylo nevhodné termomechanické zpracování a expozice v trvale vlhkém prostředí.

## ÚVOD

Na základě článku na serveru Jeskyňář.cz [1] byl zaznamenán zajímavý případ exfoliace hliníkové slitiny. Díky ochotě zodpovědných lidí nám byla napadená karabina poskytnuta k dalšímu prozkoumání.

Exfoliace (nebo též koroze po vrstvách) byla u hliníkových slitin pozorována od samého počátku jejich užívání, ale první seriozní publikací, zabývající se mechanizmem tohoto typu napadení, byl až článek Mattsona [2] z roku 1971. Základním předpokladem standardního exfoliačního napadení je přítomnost anodických precipitátů, např. MgZn<sub>2</sub> [2-4] či Al<sub>3</sub>Mg [5]. Pokud je termomechanické zpracování materiálu vedeno chybně, dojde k vyprecipitování těchto fází přednostně v blízkosti hranic zrn. Napadení samozřejmě bude masivnější, pokud materiál bude mít velkou texturu, tzn. bude hodně protvářený. V takovém materiálu mají hranice zrn podstatně větší plochu než u materiálu rekrystalizovaného. Katodické precipitáty významně urychlují rozpouštění anodických. Oxid hlinitý, kterým je tvořena pasivní vrstva, má široký zakázaný pás (~6 eV). Pasivní vrstva nad katodickými precipitáty není tak kvalitní, a proto na katodických částicích probíhá katodická reakce významně rychleji než nad zbytkem hliníkové matrice [6]. Typickou katodickou intermetalickou fází je Al(Fe,Me)Si [2, 3], přičemž Me může být Cu, Mn či Cr. Obecně se elektrochemií intermetalických fází v hliníkových slitinách zabývali tito autoři [2, 7-9]. Náchylné k tomuto typu napadení jsou zejména slitiny Al-Zn-Mg-Cu (řada AA 7XXX) a Al-Li-Cu (řada AA 8XXX).

The study presents an interesting example of exfoliation of aluminium alloy. The snap-link was exposed to a karst cave environment. Each part of the security set was observed by means of an optical and scanning electron microscope with EDS analyzer. Corrosion products were analyzed by X-ray diffraction (XRD). The snap-link failure was caused by an inappropriate heat treatment and exposure to a permanently humid atmosphere.

Podobným typem napadení, který je často s klasickou exfoliací zaměňován, je tzv. "exfoliation-like attack" (ELA) [6]. V tomto případě jsou v materiálu převážně katodické precipitáty, v jejichž těsném okolí dochází k obohacení matrice o prvky s nízkým rovnovážným potenciálem ("méně ušlechtilé"), zejména Mg a Zn. Napadení tedy probíhá pásem v okolí katodických precipitátů [2, 4-6, 10]. Specifické pro tento typ napadení je, že na rozdíl od klasické exfoliace, může probíhat i přes zrna a ne jen po hranicích [6]. Ale samozřejmě i v tomto případě má tváření materiálu negativní vliv, protože upřednostňuje precipitaci intermetalických fází v pásech a nikoli rovnoměrně v celé matrici [6, 10]. Na ELA jsou náchylné zejména duraly, slitiny typu Al-Cu (řada AA 2XXX), legované vyšším množstvím Zn a Mg.

Jak už bylo zmíněno, je pro exfoliaci ideální situací tvářená struktura a intermetalické fáze vyprecipitované v těsné blízkosti hranic zrn. Tvářená struktura se dá ovlivnit. Existují postupy spočívající v extruzi materiálu za tepla, které umožní povrchovou rekrystalizaci několika řad zrn materiálu, a exfoliační napadení tak jsou schopné významně oddálit [4, 11]. Tato schopnost je však omezena legurami Si, Fe, Zr, Cr, Ti a jejich precipitáty [3, 12]. Obecně se vlivem termomechanického zpracování na korozní odolnost hliníkových slitin zabývali tito autoři [2, 4, 9, 11, 13-15].

Vzhledem k faktu, že exfoliace je pozorována téměř výhradně v prostředí obsahujícím chloridové anionty, a přítomnosti typických důlků na povrchu materiálu, domnívají se někteří autoři, že napadení je iniciováno jako bodová koroze a i propagace je významně ovlivněna vznikem okludovaného roztoku [8, 16-18].

Významným faktorem je i napětí vzniklé tlakem objemných korozních produktů [11, 19, 20].

Tento fakt je podpořen i pozorovaným vlivem relativní vlhkosti. S rostoucí relativní vlhkostí (vyšší hydratace korozních produktů) se významně zrychluje i exfoliační napadení [21, 22]. Dalším faktorem, který ovlivňuje exfoliaci, je i průnik vznikajícího vodíku do struktury materiálu. Všechny možnosti interakce vodíku s krystalografickými vadami v hliníkové slitině, tvorbu hydridů a následné zkřehnutí popsal Charitidou [23].

Pro stanovení náchylnosti materiálu k exfoliačnímu napadení je používáno široké spektrum metod. Pěkný přehled metod je uveden v práci Habashiho [5]. První z úspěšných, cyklický expoziční test v solné mlze, byl zmíněný už v roce 1966 Lifkou [24]. Expoziční testy shrnuje norma ASTM G85. Asi nejrozšířenějším testem je ponorový EXCO test dle normy ASTM G34, zejména kvůli své rychlosti. Byly vyvinuty i elektrochemické metody pro sledování náchylnosti k exfoliaci [5, 25] jako obdoba metody pro korozivzdorné oceli v roztoku kyseliny šťavelové. Kombinaci potenciostatické iniciace exfoliačního napadení a expoziční zkoušky používal ve svých pracích Zhao [21, 22]. V laboratoři se pro sledování kinetiky exfoliačního napadení používá zejména elektrochemická impedanční spektroskopie v EXCO roztoku [16-18, 26-30]. Spíše exotickými metodami jsou pak rentgenová radiografie [31], akustická emise [32] a mikroskopie odražených elektronů pomocí "field emission gun" [33]. Za zmínku jistě stojí i statistické hodnocení kinetiky exfoliace [34-36].

Na závěr už jen výčet dalších článků, které v souvislosti s exfoliací stojí za přečtení [37-43].

#### EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Stav jisticí sady v místě nálezu je uveden na Obr. 1. "Nýt" (s plaketou) je jisticí prvek, který je nastálo zašroubován do skály. Do něj byla cvaknuta karabina



Obr. 1. Dokumentace situace v místě nálezu *Fig. 1. Documentation of the exposure site* 

Koroze a ochrana materiálu 56(1) 25-30 (2012)

se zámkem (svrchní karabina), další karabina bez zámku (spodní karabina) a následně smyčka, ze které dotyčný pravděpodobně slaňoval. Použití dvou karabin je nezvyklé a lezec pravděpodobně potřeboval pouze prodloužit smyčku přes okraj. Zajímavý je právě rozdíl v napadení svrchní a spodní karabiny.

Stav po vyzvednutí je dokumentován na Obr. 2. Je zřejmé, že spodní karabina je fundamentálně napadena exfoliací. Svrchní karabina je naproti tomu očividně v relativně dobrém stavu, přestože musela být exponována ve stejných podmínkách stejnou nebo delší dobu. Přesná doba expozice není známa. Relativní vlhkost v krasové jeskyni se blíží hodnotě 100 %. Teplota uvnitř jeskyně se běžně pohybuje v rozmezí 6-8°C. V jeskyni je také zvýšený obsah CO<sub>2</sub>, ten však vzhledem k vysokému obsahu hydrogenuhličitanů v krasové vodě nemůže způsobit významný výkyv pH.

Ze spodní i svrchní karabiny byly odebrány vzorky v podélném směru a byly zality v epoxidové pryskyřici. Následně byly vzorky broušeny na SiC papírech až do zrnitosti P2500 a leštěny pomocí diamantových past až na zrnitost 1 µm. Vzorky byly následně leptány v Kellerově činidle (1 obj. % konc. HF; 1,5 obj. % konc. HCl; 2,5 obj. % konc. HNO<sub>3</sub> a 95 obj. % vody) po dobu 30 s. Výbrusy byly pozorovány pomocí optic-kého mikroskopu Olympus PME3 a elektronového mikroskopu TESCAN VEGA 3 s rentgenovým energiově disperzním (EDS) analyzátorem Oxford Instruments INCA.



Obr. 2. Stav svrchní i spodní karabiny po vyzvednutí Fig. 2. The state of upper and lower snap-link after excavation

Korozní produkty ze spodní karabiny byly rozmělněny a podrobeny rentgenové difrakční fázové analýze na přístroji PANalytical X'Pert PRO.

### VÝSLEDKY A DISKUZE

Fotografie z metalografické analýzy na Obr. 3 a 4 dokumentují strukturní stav materiálů. Je zřejmé, že materiál spodní karabiny má drobnější zrna než materiál svrchní karabiny. Délka a šířka zrn je u spodní karabiny cca poloviční než v případě svrchní karabiny. Větší plocha hranic zrn vzhledem k objemu materiálu je pravděpodobně jednou z příčin významného napadení exfoliací materiálu spodní karabiny v porovnání se svrchní karabinou.

U obou materiálů bylo pomocí EDS analýzy stanoveno složení (Tab. 1). V obou případech se jedná o slitinu typu AlZn7Mg3Cu2 (řada 7XXX), která bývá nejběžnější obětí exfoliačního napadení. V obou případech byly pozorovány metodou EDS klasické precipitáty ve struktuře: anodická fáze MgZn<sub>2</sub> a katodická Al(Fe,Me)Si. Rozdíl mezi oběma materiály je v distribuci obou intermetalických fází (Obr. 5 a 6). Zatímco u svrchní karabiny jsou precipitáty rovnoměrně

Tab. 1. EDS analýza složení slitin / EDS analysis of the bulk materials

obsah prvku (hm. %)	Al	Zn	Mg	Cu
spodní karabina	zb.	6,7	2,5	1,7
svrchní karabina	zb.	6,9	2,3	2,1

rozděleny v celém objemu zrna, u spodní karabiny jsou vyprecipitovány v úzkém pásu v okolí hranic zrn. I nerovnoměrná morfologie napadené hranice zrna se zbytky anodických precipitátů MgZn<sub>2</sub> (Obr. 5) svědčí pro nevhodné termomechanické zpracování slitiny spodní karabiny. Povrch napadených hranic zrn je v případě svrchní karabiny mnohem rovnější (Obr. 6).

Byly analyzovány i korozní produkty ze spodní karabiny. EDS analýza byla provedena lokálně, na výbrusu v prostoru mezi zrny materiálu, a potvrdila přítomnost převážně hliníku a kyslíku s malým množstvím síry (pravděpodobně ve formě síranů) a chlóru (pravděpodobně chloridy). Rentgenová difrakce (Tab. 2) byla provedena na vzorku rozmělněných korozních produktů. V tomto případě byly detekovány zbytky kovového hliníku, hydroxid hlinitý (gibbsit) a uhličitan vápenatý v obou krystalografických modifikacích (aragonit a kalcit). Obsah solí se stimulátory koroze (sírany a chloridy) byl pro detekci pomocí XRD příliš nízký. V prostoru mezi zrny se tedy vyskytují pouze korozní produkty hliníku. Ty jsou ve formě hydroxidu hlinitého a nikoli oxidu. Tento fakt naznačuje možný negativní vliv expozice v neustále vlhkém prostředí, které vede ke vzniku hydratovaných objemných korozních produktů. Ty mohou působit značné mechanické pnutí a urychlovat tak exfoliační napadení.

Tab. 2. EDS analýza prvkového složení korozních produktů spodní karabiny / *EDS elemental analysis of the lower carabine corrosion products* 

obsah prvku (hm. %)	0	Al	S	Cl
spodní karabina - korozní produkty		40,5	2,1	2,0



Obr. 3. Metalografický výbrus materiálu spodní karabiny v podélném směru

Fig. 3. Metallography of the lower snap-link in longitudinal direction

Koroze a ochrana materiálu 56(1) 25-30 (2012)



Obr. 4. Metalografický výbrus materiálu svrchní karabiny v podélném směru Fig. 4. Metallography of the upper snap-link in longitudinal direction

#### PŘÍPADOVÉ STUDIE



Obr. 5. Snímek z elektronového mikroskopu materiálu spodní karabiny

Fig. 5. SEM image of the lower snap-link material

Tab. 3. Výsledky rentgenové difrakční fázové analýzy korozních produktů spodní karabiny / *Results of XRD analysis of the lower snap-link corrosion products* 

Detekované fáze	
Al	
Al(OH) <sub>3</sub>	
CaCO <sub>3</sub> (aragonit)	
CaCO <sub>3</sub> (kalcit)	

Tab. 4. EDS analýza prvkového složení povrchové eloxové vrstvy svrchní karabiny / EDS elemental analysis of the upper snap-link superficial anodized layer

obsah prvku (hm. %)	Al	Zn	S	Cr
svrchní karabina - povrchový elox		5,3	13,3	2,6

Pomocí EDS analýzy bylo prověřeno i typické žluté zabarvení povrchu svrchní karabiny. Byla potvrzena přítomnost chromu (Tab. 3) i většího množství síranů. Jde tedy pravděpodobně o elox vzniklý v lázni kyseliny sírové následně utěsněný pomocí lázně na bázi šestimocného chromu nebo o tzv. chromelox (povrch anodizovaný přímo v kyselině chrom-sírové). Tento významný inhibitor koroze je další příčinou menšího napadení svrchní karabiny.



Obr. 6. Snímek z elektronového mikroskopu materiálu svrchní karabiny

Fig. 6. SEM image of the upper snap-link material

# ZÁVĚR

Příčinami rozdílu v napadení spodní a svrchní karabiny byly následující faktory:

- drobnější zrna, a tudíž větší povrch hranic zrn u materiálu spodní karabiny,
- špatné termomechanické zpracování intermetalické fáze jsou v materiálu spodní karabiny vyprecipitovány po hranicích zrn, zatímco u materiálu svrchní karabiny v celém objemu zrna,
- přítomnost inhibujícího Cr<sup>VI</sup> v eloxové vrstvě svrchní karabiny.

Dalším faktorem, který významně ovlivnil exfoliační napadení spodní karabiny, je neustále vlhké klima. Vznikají tak hydratované objemné korozní produkty, působící značné mechanické pnutí na hranicích zrn.

Pro zvýšení spolehlivosti jisticích prostředků je možné výrobcům poradit dokonalou strukturní analýzu nového produktu před počátkem prodeje. V případě kryptoklimatu pak i eloxování s šestimocným chromem. Je sice náročnější na legislativu a bezpečnost práce, ale tyto nedostatky bohatě vynahradí zvýšenou spolehlivostí v extrémních podmínkách.

# PODĚKOVÁNÍ

Práce byla financována z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum MŠMT (Rozhodnutí č. 21/2011) a výzkumného záměru MSM 6046137302.

#### LITERATURA

- Musil, F. Šupinová koroze karabin. <u>www.jeskynar.cz</u> (accessed Oct 05, 2011).
- Mattson, E., et al., Mechanism of exfoliation (Layer Corrosion) of Al-5% Zn-1% Mg. *British Corrosion Journal* 1971, 6, 73-83.
- Reboul, M. C.; Bouvaist, J., Exfoliation corrosion mechanisms in the 7020 aluminium alloy. *Materials and Corrosion* 1979, 30, 700-712.
- Wloka, J., et al., Influence of temper and surface condition on the exfoliation behaviour of high strength Al–Zn–Mg– Cu alloys. *Corrosion Science* 2007, 49 (3), 1437-1449.
- Habashi, M., et al., Quantitative measurements of the degree of exfoliation on aluminium alloys. *Corrosion Science* 1993, 35, 169-183.
- Eckermann, F., et al., Investigation of the exfoliationlike attack mechanism in relation to Al–Mg–Si alloy microstructure. *Corrosion Science* 2008, 50 (7), 2085-2093.
- Andreatta, F., et al., Electrochemical characterisation of aluminium AA7075-T6 and solution heat treated AA7075 using a micro-capillary cell. *Electrochimica Acta* 2003, *48* (20-22), 3239-3247.
- Sun, S., et al., Exfoliation corrosion of extruded 2024-T4 in the coastal environments in China. *Corrosion Science* 2011, 53 (8), 2527-2538.
- Zhu, Z., et al., Intergranular Corrosion and Exfoliation Corrosion Behaviours of Al-Li Alloys. *Materials Science Forum* 2000, 331-337, 1671-1676.
- Zahavi, J.; Yahalom, J., Exfoliation Corrosion of AIMgSi Alloys in Water. *Journal of The Electrochemical Society* 1982, 129 (6), 1181-1185.
- Kelly, D. J.; Robinson, M. J., Influence of Heat Treatment and Grain Shape on Exfoliation Corrosion of Al-Li Alloy 8090. *Corrosion* 1993, 49 (10), 787-795.
- 12. Liu, T. Y., et al., The influence of hot deformation on the exfoliation corrosion behaviour of aluminium alloy 2025. *Journal of Materials Processing Technology* **2004**, *153-154*, 185-192.
- Marlaud, T., et al., Understanding the Compromise between Strength and Exfoliation Corrosion in High Strength 7000 Alloys. *Materials Science Forum* 2006, 519-521, 455-460.
- Marlaud, T., et al., Electrochemical aspects of exfoliation corrosion of aluminium alloys: The effects of heat treatment. *Corrosion Science* **2011**, *53* (4), 1394-1400.
- Robinson, M. J.; Jackson, N. C., The influence of grain structure and intergranular corrosion rate on exfoliation and stress corrosion cracking of high strength Al-Cu-Mg alloys. *Corrosion Science* 1999, *41*, 1013-1028.
- Cao, F. H., et al., Exfoliation corrosion of aluminum alloy AA7075 examined by electrochemical impedance spectroscopy. *Materials and Corrosion* 2004, 55 (1), 18-23.
- Su, J., et al., The effect of applied tensile stress on the exfoliation corrosion of 7075-T6 alloy. *Materials and Corrosion* 2006, *57* (9), 729-733.
- Su, J. X., et al., Exfoliation corrosion of Al-Li alloy 2090-T6 in EXCO solution: A study of electrochemical noise and electrochemical impedance spectroscopy. *Materials and Corrosion* 2006, *57* (6), 484-490.
- McNaughtan, D., Corrosion product force measurements in the study of exfoliation and stress corrosion cracking in high strength aluminium alloys. *Corrosion Science* 2003, 45 (10), 2377-2389.

- Robinson, M. J., The role of wedging stresses in the exfoliation corrosion of high strength aluminium alloys. *Corrosion Science* **1983**, *23* (8), 887-899.
- Zhao, X.; Frankel, G., Quantitative study of exfoliation corrosion: Exfoliation of slices in humidity technique. *Corrosion Science* 2007, 49 (2), 920-938.
- 22. Zhao, X.; Frankel, G. S., Effects of Relative Humidity, Temper, and Stress on Exfoliation Corrosion Kinetics of AA7178. *Corrosion* **2006**, *62* (11), 956-966.
- 23. Charitidou, E., et al., Characterization of trapped hydrogen in exfoliation corroded aluminium alloy 2024. *Scripta Materialia* **1999**, *41* (12), 1327–1332.
- Lifka, B. W.; Sprowls, D. O., An improved exfoliation test for aluminium alloys. *Corrosion* 1966, 22, 7-15.
- Budd, M. K.; Booth, F. F., An accelerated test for indicating susceptibility of aluminium alloys to layer corrosion. *Corrosion* **1962**, *18* (5), 197-203.
- 26. Conde, A.; de Damborenea, J., Electrochemical modelling of exfoliation corrosion behaviour of 8090 alloy. *Electrochimica Acta* **1998**, *43* (8), 849-860.
- Conde, A.; de Damborenea, J., Evaluation of exfoliation susceptibility by means of the electrochemical impedance spectroscopy. *Corrosion Science* 2000, *42*, 1363-1377.
- Keddam, M., et al., Exfoliation corrosion of aluminium alloys examined by electrode impedance. *Electrochimica Acta* **1997**, *42* (1), 87-97.
- 29. Li, J. F., et al., Exfoliation corrosion of 7150 Al alloy with various tempers and its electrochemical impedance spectroscopy in EXCO solution. *Materials and Corrosion* 2009, 60 (6), 407-414.
- 30. Li, J. F., et al., Exfoliation corrosion and electrochemical impedance spectroscopy of an Al-Li alloy in EXCO solution. *Materials and Corrosion* **2007**, *58* (4), 273-279.
- Zhao, X., et al., In Situ X-Ray Radiographic Study of Intergranular Corrosion in Aluminum Alloys. *Corrosion* 2003, 59 (11), 1012-1018.
- 32. Bellenger, F., et al., Use of acoustic emission technique for the early detection of aluminium alloys exfoliation corrosion. NDT and E International 2002, 35, 385-392.
- Tanaka, M., et al., Chemical Composition Profiles across Grain Boundaries in T6, T79 and T76 Tempered AA7449 Alloy. *Materials Science Forum* 2002, 396-402, 1449-1454.
- Huang, T.-S., et al., A Statistical Model for Localized Corrosion in 7xxx Aluminum Alloys. *Corrosion* 2007, 63 (9), 819-827.
- Robinson, M. J., Mathematical modelling of exfoliation corrosion in high strength aluminium alloys. *Corrosion Science* 1982, 22 (8), 775-790.
- 36. Ruan, S., Statistical modeling and computer simulation of intergranular corrosion growth in AA2024-T3 aluminum alloy. *Journal of Statistical Planning and Inference* 2004, *126* (2), 553-568.
- Alexopoulos, N.; Papanikos, P., Experimental and theoretical studies of corrosion-induced mechanical properties degradation of aircraft 2024 aluminum alloy. *Materials Science and Engineering: A* 2008, 498 (1-2), 248-257.
- Emani, S. V., et al., Double aging and thermomechanical heat treatment of AA7075 aluminum alloy extrusions. *Journal of Materials Science* 2009, 44 (23), 6384-6391.
- Haidemenopoulos, G. N., et al., Hydrogen Absorption into Aluminum Alloy 2024-T3 During Exfoliation and Alternate Immersion Testing. *Corrosion* 1998, 54, 73-78.

Koroze a ochrana materiálu 56(1) 25-30 (2012)

- 40. Hénon, C., et al., Exfoliation Corrosion Mechanism: Interplay between Intergranular Corrosion and Stress Corrosion Cracking during Exfoliation Corrosion of AA7449. *Materials Science Forum* 2006, 519-521, 693-698.
- Kalemba, I., et al., Exfoliation corrosion behaviour of friction stir welded AA7136-T76 extrusions. *Kovove Materialy* 2009, 47, 101–107.
- 42. Li, J. F., et al., Influence of retrogression temperature and time on the mechanical properties and exfoliation corrosion behavior of aluminium alloy AA7150. *Materials Characterization* **2009**, *60* (11), 1334-1341.
- Očenášek, V.; et al. Vliv tepelného zpracování na strukturu slitiny hliníku AA 7075 po intenzivní plastické deformaci metodou ECAP. In Sborník konference Metal 2008; pp 1–8.