Vliv deformace na korozní vlastnosti materiálu

The influence of deformation on the corrosion properties of the material

Nováková M., Chocholatý O., Kříž A.

Západočeská univerzita v Plzni, Katedra materiálů a strojírenské metalurgie

E-mail: novami7@gmail.com

Príspevek je zaměřen na změnu korozních vlastností vlivem deformace. Hlavním cílem práce bylo pozorování změn korozních vlastností materiálu vlivem různých tahových napětí. Jako materiály byla zvolena ocel 1.4301 a komerčně čistý titan GRADE 2. Měření byla prováděna na potenciostatu umožňujícím měření změny potenciálu časem i změnou elektrického proudu. Jako elektrolyt byl použit 3,5 % roztok NaCl. Z měření následně byly vyhodnocovány korozní vlastnosti, zejména polarizační odpor, korozní potenciál a korozní rychlost. Získané výsledky prokázaly změnu korozních vlastností s rostoucí deformací a to tak, že docházelo ke zhoršení korozních vlastností vlivem deformace.

This work was focused on changes of corrosion behaviour influence of deformation. The This work focuses on changes in corrosion behaviour under the influence of deformation. The main purpose is to observe the changes caused by tensile stress. The experimental material used is steel 1.4301 and titanium GRADE 2. The measurements were carried out using a potentiostat, which measures potential changes over time and electric current. The electrolyte used was 3.5% NaCl. Corrosion properties, especially polarization resistance, corrosion potential and corrosion rate, were evaluated from the measurements. The results demonstrate the changing corrosion properties depending on deformation. The corrosion properties worsened as the deformation increased.

ÚVOD

Každá součást během svého života podléhá neustále vlivu elastické či plastické deformace. Nejvýrazněji je deformace vnášena během počátečního zpracování a tváření, kterým je získáván samotný tvar součástí. Během deformování součásti, je do materiálu vnášeno i určité zbytkové napětí, díky němuž může následně docházet k dřívějšímu porušení materiálu. Z toho důvodu je důležité, aby byl zjištěn vliv deformace a následně vzniklého zbytkového napětí na korozní chování materiálů.

Vlivem deformace na korozní vlastnosti materiálu se zabývá mnoho studií. Byla prokázána závislost mezi deformací a interkrystalickou korozi. Jelikož během deformace dochází k nerovnoměrné deformaci zrn, čímž dochází k různému vzniku vnitřních napětí. Zároveň je dosaženo také pohybu mřížkových poruch, které jsou hromaděny po hranicích zrn, čímž vzrůstá vnitřní napětí a hranice jsou více náchylné ke korozi [1]. Plastickou deformací může také dojít k porušení pasivační vrstvy. Jejím popraskáním dochází k přímému kontaktu korozního prostředí se základním materiálem a tím dochází k urychlení korozního děje [2]. Dále jsou uvedeny do pohybu dislokace, které se pohybují cestou

nejmenšího odporu, tedy k povrchu. Tím vznikají ve struktuře místa s nízkou pasivační schopností [3].

Mimo plastickou deformaci má na korozní vlastnosti vliv již samotná elastická deformace. Z počátku elastické deformace dochází k navýšení povrchové energie, která usnadňuje pokrytí povrchu korozním prostředím. Tím dochází ke vzniku tenkého filmu podporujícího elektrochemický děj. To platí až do určitého kritického napětí, které je pro každý materiál různé, při kterém dojde k rozrušení vzájemného působení deformace a elektrochemického děje a korozní vlastnosti opět vzrostou. Zároveň v oblasti mezi kritickým napětím a mezí kluzu dochází k pohybu dislokací, čímž dochází k mikroplastické deformaci podporující anodické rozpouštění [4].

Tato práce se zabývá vlivem plastické deformace na korozních vlastnostech materiálu. Pro experiment byly použity dva materiály, korozivzdorná ocel 1.4301 a titan GRADE 2. Materiály byly prodlouženy na trhačím stroji DMG a následně na nich byla prováděna měření korozních vlastností potenciostatem SP-150. Pro prokázání vlivu zbytkového napětí na vzniklé deformaci, bylo na vzorcích měřeno zbytkové napětí tenzometrickou metodou.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Použitý materiál

Pro experiment byly použity dva materiály. Komerčně čistý titan GRADE 2 vyznačující se vysokou korozní odolností v oxidačním, částečně i v redukčním prostředí a v prostředích obsahující chloridy. Jako druhý materiál byla použita ocel 1.4301. Jedná se o austenitickou chromniklovou ocel s dobrou korozní odolností ve vodném prostředí, slabých alkáliích a kyselinách, průmyslových a velkoměstských atmosférách. V chloridovém prostředí je náchylná k bodové korozi. Materiál byl dodán ve formě plechů o tloušťce 2 mm v případě oceli a 3 mm v případě titanu.

Tab. 1. Chemické složení Titanu GRADE 2 / *Chemical composition of titanium GRADE 2*

Chemické složení [hm%]					
Ti	Fe	O	H	N	C
99,2	max 0,3	max 0,25	max 0,15	max 0,03	max 0,1

Tab. 2. Chemické složení oceli 1.4301 / *Chemical composition of steel 1.4301*

Chemické složení [hm%]						
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
max 0,07	max 1	max 2	max 0,045	max 0,015	17-19,5	8-10,5

Zkušební vzorky

Pro experiment byly vyrobeny vzorky dle schématu na Obr. 1. Vzorky byly navrženy s ohledem na potřebnou plochu pro měření potenciostatem, která zaujímá 177 mm². Z dodaných plechů byly následně

Obr. 1. Schéma zkušebních vzorků
Fig. 1. Specimen geometry

vypáleny zkušební vzorky. Zkušební vzorky z titanu byly vypalovány laserem a ocelové korozní vzorky byly vypáleny plazmou. Výpalky z titanu musely být následně opatřeny vrubem o hloubce 10 mm, pro lokalizaci deformace do středu vzorku. Vrub je na Obr. 1 vyznačený červeně.

Zkušební vzorky byly vždy před každým měřením obroušeny brusným papírem o zrnitosti 600. Následně byly opláchnuty vodou a odmaštěny. Obroušení zkušebních vzorků bylo důležité z hlediska odstranění pasivační vrstvy na povrchu materiálu.

Experimentální zařízení

Zkušební vzorky byly zatěžovány na univerzálním trhačím stroji DMG s maximální silou 500 kN. Pro účely elektrochemických zkoušek byl použit univerzální potenciostat SP-150. Tento potenciostat využívá tříelektrodotový systém, kde byl zkušební materiál zapojen jako pracovní elektroda (WE), saturovaná kalomelová elektroda použita jako referenční elektroda (SCE) a platinový drátek jako protielektroda (CE).

Zkušební metody

Pro zkušební účely byly použity síly 30 kN a síla potřebná pro přetržení, která se u obou použitých materiálů pohybovala okolo 40 kN. Zatížení 30 kN bylo zvoleno na základě zkušebních tahových zkoušek, jelikož při tomto zatížení již bylo pozorovatelné prodloužení součásti.

Hlavní elektrochemickou metodou pro měření korozních vlastností bylo použito měření lineární polarizace. Jako korozní prostředí byl namíchán 3,5% roztok NaCl s neutrálním pH. Z tohoto měření byla získána křivka závislosti elektrického proudu na elektrochemickém potenciálu, ze které byly následně programem EC-Lab vypočteny hodnoty polarizačního odporu R_p a elektrochemického potenciálu.

Měření zbytkových napětí bylo provedeno tenzometrickou analýzou. Při rentgenografickém určení makroskopických zbytkových napětí metodou „sin²ψ“ byly zkoumány roviny {311} γ-Fe a {213} α-Ti. Měření bylo prováděno na třech vzorcích od každého materiálu, od každého zatížení jeden vzorek, ve směru kolmém na osu zatěžování a ve směru zatěžování.

Zkušební zatížení

Pro účely experimentu byla použita tři různá zatížení. První tři vzorky od každého materiálu byly měřeny bez zatížení, druhé tři vzorky byly částečně prodlouženy silou 30 kN a poslední tři vzorky byly úplně přetrženy. Na přetržení byla v obou případech vyvinuta síla přibližně 40 kN. Zkušební vzorky byly po zatížení změřeny a z naměřených hodnot bylo následně

vypočtena deformace jako poměrné prodloužení (viz Tab. 3), které popisuje deformaci (prodloužení) tělesa. Výpočet byl proveden dle následujícího zjednodušeného vztahu dle rovnice (1):

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} [-] \quad (1)$$

kde Δl je absolutní změna délky součásti [mm] a l_0 původní délka součásti [mm]

Tab. 3. Průměrná tažnost zkušebních vzorků / *Strain of test samples*

Materiál	Poměrné prodloužení [-]
Ocel 1.4301	0,143
Ocel 1.4301 (přetrženo)	0,308
Titan GRADE 2	0,047
Titan GRADE 2 (přetrženo)	0,115

VÝSLEDKY

Ocel 1.4301

U zkušebních vzorků z oceli 1.4301 bylo provedeno dohromady devět měření, tři měření pro každého použité zatížení (bez zatížení, zatížení 30 kN a zatížení pro přetržení 40 kN). Průměrné hodnoty vypočtených korozních vlastností jsou sepsány v Tab. 4. S rostoucím zatížením docházelo ke zvětšujícímu se prodloužení (nárůstu přetvoření) a tím způsobenému poklesu polarizačního odporu a k nárůstu korozní rychlosti. Na Obr. 2 je uvedena závislost mezi poměrným prodloužením a polarizačním odporem.

Tab. 4. Tabulka průměrných hodnot korozních charakteristik pro jednotlivá prodloužení oceli 1.4301 / *Average corrosion properties for an individual strain of steel 1.4301*

Poměrné prodloužení [-]	R_p [Ω]	R_p [Ω cm ²]	E_{CORR} [mV/SCE]	I_{CORR} [μA]
0	71 221	126 061	-155	0,370
0,146	64 721	114 557	-138	0,401
0,308	63 307	112 054	-134	0,390

Tab. 5. Tabulka průměrných hodnot korozních charakteristik pro jednotlivá zatížení titanu / *Average corrosion properties for an individual strain of titanium*

Poměrné prodloužení [-]	R_p [Ω]	R_p [Ω cm ²]	E_{CORR} [mV/SCE]	I_{CORR} [μA]
0	106 810	189 053	-290	0,246
0,047	74 271	131 459	-240	0,363
0,115	51 631	91 387	-238	0,512

Obr. 2. Závislost polarizačního odporu na poměrném prodloužení oceli 1.4301

Fig. 2. Dependence of polarization resistance to a strain of steel 1.4301

Obr. 3. Závislost polarizačního odporu na poměrném prodloužení titanu GRADE 2

Fig. 3. Dependence of polarization resistance to a strain of titanium GRADE 2

Titan GRADE 2

Stejně jako u předchozího materiálu bylo provedeno devět měření, tři měření pro každé použité zatížení. Průměrné hodnoty korozních vlastností jsou sepsány v Tab. 5. S rostoucím zatížením docházelo k rostoucímu prodloužení, čímž narůstalo přetvoření materiálu a tím byl způsoben pokles polarizačního odporu a nárůst korozní rychlosti. Na Obr. 3 je uvedena závislost mezi poměrným prodloužením a polarizačním odporem.

Měření zbytkových napětí

Pro měření zbytkových napětí byla použita tenzometrická metoda využívající rentgenografické záření. Měření bylo prováděno u tří zkušebních vzorků od každého materiálu s různou tažností. V Tab. 6 jsou zaznamenány naměřené hodnoty na jednotlivých vzorcích. Na Obr. 4 je ukázka zkušebních vzorků z titanu GRADE 2 s vyznačenými místy měření (červené body) a směry měření. Bylo měřeno napětí ve směru kolmém k zatěžování (označeno X) a napětí ve směru zatěžování (označeno Y).

Tab. 6. Hodnoty zbytkových napětí oceli 1.4301 a titanu GRADE 2 / *Residual stress of steel 1.4301 and titanium GRADE 2*

Materiál	Ocel 1.4301			Titan		
Poměrné prodloužení ε [-]	0	0,143	0,308	0	0,047	0,115
Napětí ve směru x [MPa]	-22 $\pm$ 5	26 $\pm$ 8	44 $\pm$ 3	-417 $\pm$ 75	42 $\pm$ 14	64 $\pm$ 13
Napětí ve směru y [MPa]	-102 $\pm$ 11	6 $\pm$ 27	86 $\pm$ 12	-281 $\pm$ 7	51 $\pm$ 14	-2 $\pm$ 17

Z Tab. 6 je patrný nárůst vnitřního napětí s rostoucí tažností u oceli 1.4301 ve směru zatěžování i ve směru kolmém na zatěžování, zatímco u titanu je patrný nárůst vnitřního napětí ve směru kolmém k zatěžování, ve směru zatěžování došlo u přetrženého zkušební vzorku k poklesu vnitřního napětí. To bylo způsobeno uvolněním vnitřních napětí lomem zkušební vzorku. Na Obr. 4 je ukázka zkušebních vzorků z titanu GRADE 2 s vyznačenými místy měření (červené body) a směry měření.

Obr. 4. Zkušební vzorky na měření zbytkových napětí se znázorněnými směry a místy měření

Fig. 4. Places measurement of residual stress

DISKUZE VÝSLEDKŮ

Ocel 1.4301

Všechny vzorky byly před měřením broušeny brusným papírem o zrnitosti 600, aby bylo zabráněno vlivu pasivační vrstvy na měřené hodnoty. Z naměřených hodnot pro zkušební vzorky bez deformace byla vypočtena průměrná hodnota polarizačního odporu $R_p = 71\,221\ \Omega$ a korozního potenciálu $E_{\text{CORR}} = -155\ \text{mV/SCE}$.

U vzorků zatížených silou okolo 30 kN byla vypočtena průměrná hodnota poměrného prodloužení $\varepsilon = 0,143$. Pro tyto vzorky byly zjištěny průměrné hodnoty polarizačního odporu $R_p = 64\,721\ \Omega$ a korozního potenciálu $E_{\text{CORR}} = -138\ \text{mV/SCE}$. Poslední vzorky byly na trhačím stroji přetrženy zatížením 40 kN a průměrná hodnota poměrného prodloužení je $\varepsilon = 0,308$. Hodnota

polarizačního odporu je $R_p = 64\,721\ \Omega$. Korozní potenciál je roven $E_{\text{CORR}} = -134\ \text{mV/SCE}$.

Vzájemným porovnáním hodnot byly zjištěny závislosti polarizačního odporu a korozního potenciálu na deformaci. Z toho jednoznačně vyplývá, že s rostoucí deformací dochází k poklesu polarizačního odporu, což vede zároveň k nárůstu korozní rychlosti. Nejpravděpodobnější teorií tohoto chování byl nárůst zbytkového napětí ve vzorku způsobený rostoucím tahovým zatížením.

Pro prokázání tohoto trendu bylo provedeno měření zbytkových napětí na třech vzorcích u každého materiálu. Pro každé zatížení byl vybrán jeden vzorek. Měření bylo prováděno ve dvou směrech to ve směru prodloužování x a ve směru kolmém y. V případě oceli byl v obou směrech prokázán nárůst zbytkových napětí s tažností. Zároveň došlo i ke změně napětí. Zatímco u vzorku bez deformace bylo zjištěno tlakové napětí u natažených vzorků, toto napětí vzrostlo v tahové. V případě směru x tento nárůst byl z $-22 \pm 5\ \text{MPa}$ až na $44 \pm 3\ \text{MPa}$ pro vzorek zatížený silou potřebnou pro přetržení (40 kN). Z měření vyplývá, že s rostoucím prodloužováním vzorků dochází zároveň k nárůstu tahových vnitřních napětí, které pravděpodobně měly za následek zhoršující se korozní vlastnosti. Zároveň je prokázáno, že tahová vnitřní napětí mají na korozní vlastnosti negativnější vliv než tlaková vnitřní napětí.

Titan GRADE 2

Obdobně jako u oceli byly všechny vzorky před měřením broušeny brusným papírem o zrnitosti 600. Z naměřených hodnot pro zkušební vzorky bez deformace byla vypočtena průměrná hodnota polarizačního odporu $R_p = 106\,810\ \Omega$, korozního potenciálu $E_{\text{CORR}} = -290\ \text{mV/SCE}$.

U vzorků z titanu bylo rovněž zvoleno zatížení silou přibližně 30 kN. Na natažených vzorcích bylo změřeno prodloužení, ze kterého je následně vypočtena průměrná hodnota poměrného prodloužení $\varepsilon = 0,047$. Pro tyto vzorky byly zjištěny průměrné hodnoty polarizačního odporu $R_p = 74\,271\ \Omega$, korozního potenciálu $E_{\text{CORR}} = -240\ \text{mV/SCE}$. Poslední vzorky byly na trhačím stroji přetrženy zátěžnou silou přibližně 40 kN a průměrná hodnota poměrného prodloužení byla vypočtena $\varepsilon = 0,115$. Hodnota polarizačního odporu je $R_p = 51\,631\ \Omega$. Korozní potenciál je roven $E_{\text{CORR}} = -238\ \text{mV/SCE}$.

Vzájemným porovnáním hodnot byly zjištěny závislosti polarizačního odporu a korozního potenciálu na deformaci. Z toho vyplývá podobně jako v předchozím případě, že s rostoucí deformací docházelo k poklesu polarizačního odporu, a nárůstu korozního potenciálu. Pro potvrzení vlivu zbytkových napětí v materiálu bylo opět provedeno měření rentgenovou tenzometrií.

V případě měření zbytkových napětí u titanu GRADE 2 došlo ve směru kolmém na prodlužování k výraznému vzrůstu zbytkových napětí z -417 ± 7 MPa na 64 ± 13 MPa u vzorku zatíženého maximální silou, ve směru prodlužování byl tento nárůst patrný pouze u vzorku zatíženého 30 kN a to z -281 ± 7 pro vzorek bez deformace na 51 ± 14 MPa. V případě měření zbytkových napětí u vzorku zatíženého maximální silou, bylo naměřeno zbytkové napětí -2 ± 17 MPa. Tento pokles zbytkového napětí je nejpravděpodobněji způsoben deformací s následným lomem, při kterém došlo k uvolnění tahového napětí.

Jelikož u všech zkušebních vzorků, byla vždy před samotným měřením odstraněna pasivační vrstva, nabízí se jako nejpravděpodobnější příčina tohoto chování, vznik tahových zbytkových napětí v deformovaném materiálu. Vytvořením zbytkového napětí dojde k nárůstu vnitřní energie, čímž dochází ke vzniku nerovnovážného stavu materiálu. Pro ověření nárůstu vnitřního napětí bylo u zkušebních vzorků provedeno měření zbytkových napětí. Z naměřených výsledků bylo prokázáno, kromě přetrženého titanového vzorku, že s rostoucím prodloužením dochází k nárůstu zbytkových napětí. Z těchto výsledků lze uvažovat, že rostoucí deformace má vliv na korozní vlastnosti materiálu a to zejména vzrůstem vnitřní energie, který je způsoben pohybem dislokací a nárůstem zbytkových napětí.

ZÁVĚR

Experimentem bylo prokázáno, že s rostoucím tahovým zatížením dochází ke změně korozních vlastností. A to tak, že rostoucí deformací docházelo u obou experimentálních materiálu k poklesu polarizačního odporu a k nárůstu korozního potenciálu. U zkušebních vzorků z titanu byla tato závislost prokazatelně výraznější než u korozivzdorné oceli.

Poděkování

Tento článek a provedené analýzy byly realizovány na základě řešení studentského projektu SGS-2015-016 „Analýza povrchů konstrukčních celků a nástrojů metodou integrity povrchu a dopady na užité vlastnosti“.

LITERATURA

1. Dočkal, C. Příspěvek ke studiu mechanismu interkrystalické koroze duraluminia. Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica [Online] 1962, 1, 173-180. http://dml.cz/bitstream/handle/10338.dmlcz/119792/ActaOlom_03-1962-1_5.pdf (accessed March 10, 2016).
2. Craig, B. D. *Fundamentals aspects of corrosion films in corrosion science*, 1st ed.; Plenum press: New York, 1991.
3. Nazarov, A.; Vivier, V.; Thierry, D.; Vucko, F.; Tribollet, B., Effect of Mechanical Stress on the Properties of Steel Surfaces: Scanning Kelvin Probe and Local Electrochemical Impedance Study. *Journal of The Electrochemical Society* **2017**, 164 (2), C66-C74.
4. Ren, Z. K.; Zang, S.; Pang, X. L.; Gao, K. V. A novel observation of the interaction between the microelastic stress and electrochemical corrosion of low carbon steel in 3,5 wt% NaCl solution. *Electrochimica Acta* [Online] 2012, 85, 283-294. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468612013692> (accessed June 03, 2016).