

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: N2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: 3911T016 Materiálové inženýrství a strojírenská
metalurgie

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vliv různého obsahu hliníku a manganu na korozivzdornost
vysocepevných ocelí

Autor: **Bc. Jan HAJŠMAN**

Vedoucí práce: **Doc. Ing. Ludmila KUČEROVÁ, Ph.D.**

Akademický rok 2019/2020

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta strojní

Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Jan HAJŠMAN**
Osobní číslo: **S17N0032K**
Studijní program: **N2301 Strojní inženýrství**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie**
Téma práce: **Vliv různého obsahu hliníku a manganu na korozivzdornost vysocepevných ocelí.**
Zadávací katedra: **Katedra materiálu a strojírenské metalurgie**

Zásady pro vypracování

1. Literární rešerše
 - a) Koroze
 - b) Vysocepevné oceli s různým manganem Mn a Al
2. Experimentální program
 - a) Charakterizace výchozího stavu
 - b) Teplé zpracování
 - c) Korozní zkoušky
 - d) Mikrostrukturní rozbory
3. Diskuse výsledků
4. Závěr

Rozsah diplomové práce: **50-60 stran**
Rozsah grafických prací: **fotodokumentace, obrázky**
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

QIAO Qianqian, Lin LU, Endian FAN, Jinbin ZHAO, Xiaogang LI, *Effects of Nb on stress corrosion cracking of high-strength low-alloy steel in simulated seawater*, International Journal of Hydrogen Energy, In press, corrected proof, Available online 25 September 2019

ZHANG Ling-yun, Di WU, Zhuang LI, *Influence of Alloying Elements on Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Cold Rolled C-Mn-Si TRIP Steels*, Journal of Iron and Steel Research, International, Volume 19, Issue 12, December 2012, Pages 42-47

WINT N., J. LEUNG, J. H. SULLIVAN, D. J. PENNEY, Y. GAO, *The galvanic corrosion of welded ultra-high strength steels used for automotive applications*, Corrosion Science, Volume 136, 15 May 2018, Pages 366-373

KADOWAKI Mariko, Izumi MUTO, Hideki KATAYAMA, Hiroyuki MASUDA, Nobuyoshi HARA, *Effectiveness of an intercritical heat-treatment on localized corrosion resistance at the microstructural boundaries of medium-carbon steels*, Corrosion Science, Volume 154, 1 July 2019, Pages 159-177

Vedoucí diplomové práce: **Doc. Ing. Ludmila Kučerová, Ph.D.**
Regionální technologický institut

Konzultant diplomové práce: **Ing. Ondřej Chocholátý, Ph.D.**
Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Datum zadání diplomové práce: **5. října 2019**
Termín odevzdání diplomové práce: **24. května 2020**



Doc. Ing. Milan Edl, Ph.D.
děkan

Prof. Dr. Ing. Antonín Kříž, IWE
vedoucí katedry

Prohlášení o autorství

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě diplomovou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

V Plzni dne:

.....
podpis autora

ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

AUTOR	Příjmení Hajšman	Jméno Jan		
STUDIJNÍ OBOR	3911T016 „Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie“			
VEDOUcí PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) Doc. Ing. Kučerová, Ph.D.	Jméno Ludmila		
PRACOVIŠTĚ	ZČU - FST – KMM			
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ	Nehodící se škrtněte	
NÁZEV PRÁCE	Vliv různého obsahu hliníku a manganu na korozivzdornost vysocepevných ocelí			

FAKULTA	strojní	KATEDRA	KMM	ROK ODEVZD.	2020
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	81	TEXTOVÁ ČÁST	81	GRAFICKÁ ČÁST	0
---------------	----	---------------------	----	----------------------	---

STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK) ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY	<p>Pro vysocepevné nízkouhlikové oceli je korozivzdornost velmi důležitou vlastností s ohledem na jejich typické využití v automobilovém a dopravním průmyslu. U moderních vysocepevných ocelí využívajících TRIP efekt, je v posledních letech tendence nahrazovat křemík alespoň částečně hliníkem a zároveň zvyšovat obsah manganu. Tyto změny chemického složení se projevují nejen na výsledné mikrostruktúře ale i na korozních vlastnostech vysocepevných ocelí. V rámci diplomové práce bude hodnocena korozivzdornost ocelí s různým obsahem manganu a hliníku.</p>
KLÍČOVÁ SLOVA ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE	<p>korozní odolnost ocelí, korozní zkoušky, potenciodynamická zkouška, expoziční korozní zkouška, středně manganové oceli</p>

SUMMARY OF DIPLOMA SHEET

AUTHOR	Surname Hajšman	Name Jan	
FIELD OF STUDY	3911T016 “Material engineering and engineering metalurgy“		
SUPERVISOR	Surname (Inclusive of Degrees) Doc. Ing. Kučerová, Ph.D.	Name Ludmila	
INSTITUTION	ZČU - FST - KMM		
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR	Delete when not applicable
TITLE OF THE WORK	The influence of varying aluminium and manganese content on the corrosion resistance of high strength steels		

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	KMM	SUBMITTED IN	2020
----------------	------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	81	TEXT PART	81	GRAPHICAL PART	0
----------------	----	------------------	----	-----------------------	---

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	Since the high strength steels are typically used in automotive industry, the corrosion resistance represents a very important property of these materials. In recent years there is a tendency of replacing silicon with aluminum and increasing the manganese content in advanced high strength steels. These variations in chemical composition affect not only the resulting microstructure but also the corrosion properties of high strength steels. This thesis is focused on evaluation of the corrosion properties of steel with varying manganese and aluminum.
KEY WORDS	steel corrosion resistance, corrosion testing, potentiodynamic test, exposure corrosion test, medium manganese steel

Poděkování

Poděkování za rady, připomínky a veškerou pomoc s vypracováním této diplomové práce patří Doc. Ing. Ludmile Kučerové, Ph.D. a Ing. Ondřeji Chocholatému, Ph.D. Velký dík patří rovněž všem zaměstnancům Regionálního technologického institutu ZČU, kteří zásadním způsobem pomohli k realizaci experimentální části této práce.

Tato práce obsahuje výsledky vytvořené v rámci projektu SGS 2018 – 045 Vývoj tepelného a termomechanického zpracování vysokopevných ocelí třetí generace. Projekt je dotován ze specifických zdrojů a státního rozpočtu pro výzkum a vývoj.

Obsah

Přehled použitých zkratk a symbolů.....	4
1 Úvod.....	5
2 Koroze.....	6
2.1 Rozdělení koroze – podle charakteru probíhajících dějů	6
2.1.1 Koroze chemická.....	6
2.1.2 Koroze elektrochemická.....	6
2.1.2.1 Pasivní stav	8
2.2 Koroze v elektricky vodivých prostředích.....	9
2.2.1 Atmosférická koroze	9
2.2.2 Koroze v kapalinách.....	10
2.2.3 Koroze v půdách.....	10
2.3 Druhy korozního napadení	10
2.3.1 Rovnoměrné napadení.....	11
2.3.2 Nerovnoměrné napadení	11
2.3.2.1 Koroze působením galvanických makročlánků	11
2.3.2.2 Pitting.....	12
2.3.2.3 Šterbinová koroze	13
2.3.2.4 Mezikystalová koroze.....	13
2.3.2.5 Selektivní koroze	14
2.3.2.6 Erozní koroze	14
2.3.2.7 Korozní praskání vyvolané prostředím.....	14
2.3.2.8 Poškození vodíkem	15
2.4 Některé faktory ovlivňující korozi	15
2.4.1 Chemické složení	15
2.4.2 Mikrostruktura.....	16
2.4.3 Stav povrchu.....	17
2.4.4 Mechanická napětí a deformace.....	17
2.5 Korozní zkoušky.....	17
2.5.1 Expoziční zkoušky	17
2.5.1.1 Zkoušky v korozní komoře	17
2.5.1.2 Zkoušky ponorem	18
2.5.1.3 Korozní zkoušky v proudícím médiu.....	18
2.5.2 Elektrochemické laboratorní zkoušky	18

2.5.2.1	Polarizační metody.....	18
3	Pokročilé vysocepevné oceli	22
3.1	Rozdělení pokročilých vysocepevných ocelí	22
3.1.1	První generace	22
3.1.2	Druhá generace.....	24
3.1.3	Třetí generace	24
4	Vlivy vybraných legujících prvků na fyzikálně-metalurgické a korozní vlastnosti.....	27
4.1.1	Mangan.....	28
4.1.2	Hliník.....	29
4.1.3	Křemík.....	31
4.1.4	Chrom.....	32
4.1.5	Niob.....	33
4.1.6	Fosfor	36
4.1.7	Síra	36
5	Úvod do experimentálního programu	38
5.1	Experimentální materiály	38
5.2	Experimentální metody.....	39
5.2.1	Korozní zkoušky	39
5.2.2	Mikro- a makroskopické hodnocení.....	40
5.2.3	Mechanické zkoušky	41
6	Výsledky.....	43
6.1	Korozní zkoušky.....	43
6.1.1	Potenciodynamická zkouška	43
6.1.2	Hmotnostní úbytky	47
6.2	Mikro- a makroskopické hodnocení.....	48
6.2.1	Mikrostruktura a korozní napadení	48
6.2.2	Hodnocení cizorodých částic	53
6.2.3	SEM dokumentace korozních produktů.....	54
6.2.4	Analýza prvkového složení korozních produktů.....	55
6.2.5	Analýza iniciace koroze	57
6.2.5.1	Ocel Al-Mn-TZ.....	57
6.2.5.2	Ocel 6Al-4Mn	59
6.2.5.3	Ocel Al-3Mn	62
6.2.5.4	Ocel 2Al-3Mn-TZ.....	64
6.2.5.5	Ocel Mn-Si-TZ.....	66

6.2.5.6	Ocel Mn-Si-Nb-TZ	68
6.2.5.7	Oceli Mn-Si a Mn-Si-Nb	70
6.2.6	Velikost korozních důlků	70
6.3	Mechanické zkoušky	71
6.3.1	Zkouška tahem	71
6.3.2	Zkouška rázem v ohybu	72
7	Diskuse výsledků.....	74
8	Závěr.....	76
	Citovaná literatura	77

Přehled použitých zkratk a symbolů

AHSS	Advanced High Strength Steel – pokročilá vysoce pevná ocel
EDS	Energy-dispersive X-ray Spectroscopy – energiově disperzní rentgenová spektroskopie
HSLA	High Strength Low Alloy – vysocepevné nízkolegované oceli
HSS	High Strength Steels – vysocepevné oceli
SCE	Saturated Calomel Electrode – nasycená kalomelová elektroda
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
SHE	Standard Hydrogen Electrode – standardní vodíková elektroda
TRIP	Transformation Induced Plasticity – plasticita materiálu vyvolaná fázovou transformací
TWIP	Twinning Induced Plasticity – plasticita vyvolaná dvojčatěním
A	tažnost
Ag	homogenní tažnost
Rm	mez pevnosti
Rp _{0,2}	smluvní mez kluzu
mA	miliampér
J	Joule
mm	milimetr
μm	mikrometr
mV	milivolt
MPa	megapascal
S	sekunda
V	Volt
°C	stupeň Celsia
% hm.	hmotnostní procento
Ω	Ohm

1 Úvod

Korozní degradace výrobků s sebou vždy nese ekonomické ztráty i potenciální bezpečnostní rizika. Z tohoto důvodu je žádoucí podrobovat stávající i nově vyvíjené materiály experimentálnímu studiu korozní odolnosti, tak aby následně pro danou aplikaci v daném prostředí mohla být zvolena optimální varianta, jak hlediska složení materiálu, tak z hlediska zpracování a z toho plynoucí finanční náročnosti.

Vysoce pevné oceli (HSS) a pokročilé vysoce pevné oceli (AHSS) v posledních dvou desetiletích postupně nahrazují nízkouhlíkové oceli v konstrukcích automobilů. V současné době se zastoupení HSS i AHSS v průměrném automobilu pohybuje okolo 30 %. Dlouhodobou snahou je hledání kompromisu mezi dostatečnou pevností materiálu, resp. celkovou tuhostí konstrukce a její hmotností. Velká pozornost byla doposud věnována především výzkumu vlivu různého obsahu legujících prvků na mechanické vlastnosti, které jsou zcela zásadní z hlediska zpracovatelnosti a funkčnosti výrobku [1; 2].

Výzkum korozních vlastností vysoce pevných ocelí se dosud soustřeďoval z větší části na oceli nerezové. Korozním vlastnostem ostatních vysocepevných ocelí používaných v automobilovém průmyslu bylo zatím věnováno méně prostoru, patrně i z toho důvodu, že bývají často opatřovány odolnými povrchovými úpravami (galvanické zinkování). Nicméně i zde je korozivzdornost nezanedbatelným faktorem, který mimo jiné může ovlivnit i kvalitu zmíněných povrchových úprav [3; 4].

Tato práce má sloužit k získání základních poznatků o korozní odolnosti několika vybraných nízkouhlíkových ocelí skupiny AHSS, uplatňujících některé současné trendy v legování, tj. náhrada křemíku hliníkem, mikrolegování niobem a celkově úspornější obsah legujících prvků oproti předchozím generacím těchto materiálů. Rešeršní část shrnuje základní pojmy z problematiky koroze a korozního zkoušení, dále je uveden přehled vývoje vysocepevných ocelí a souhrn poznatků týkajících se vlivu legujících prvků na fyzikálně-metalurgické a zejména korozní vlastnosti. Následující experimentální část se věnuje srovnání šesti vybraných ocelí ve dvou stavech tepelného zpracování prostřednictvím korozních zkoušek a dalších pomocných metod, tj. mikroskopie a vizuálního hodnocení. Pro komplexnější zhodnocení byly zařazeny i některé mechanické zkoušky

2 Koroze

Většina kovových konstrukčních materiálů je v praxi využívána v termodynamicky nestabilním stavu. Železo, chrom, nikl, titan, hliník a většina ostatních kovů se v zemské kůře vyskytují ve formě oxidů nebo sulfidů. Při první příležitosti, přecházejí kovy vlivem korozního prostředí zpět do počátečního „přírodního“ stavu, který je charakterizován menší volnou entalpií. Tento jev je označován jako koroze a lze jej definovat jako souhrn samovolně probíhajících, nevratných chemických a elektrochemických reakcí mezi povrchem materiálu a okolním agresivním prostředím způsobujících degradaci materiálu. Rozsah poškození vlivem koroze může zahrnovat pouhou změnu vzhledu (barvy povrchu) až po úplné porušení a rozpad dané součásti. Zřídka bývají pod pojem koroze zahrnovány i děje způsobené fyzikálním rozpouštěním (koroze roztavenými kovy) nebo odpařováním [5; 6; 7].

2.1 Rozdělení koroze – podle charakteru probíhajících dějů

2.1.1 Koroze chemická

Průběh chemické koroze se řídí základními zákonitostmi heterogenních chemických reakcí a transportních procesů. Jedná se o korozi v oxidačních či redukčních plynech nebo v organických bezvodých tekutinách. Charakteristickým jevem při korozi v oxidačních atmosférách je vznik iontových a kovalentních sloučenin na povrchu kovu. Základní složkou těchto atmosfér je kyslík, který umožňuje vznik homogenní vrstvy oxidů případně jiných sloučenin (uhličitanů, síranů, chloridů). Kvalita těchto vrstev ovlivňuje rychlost dalšího postupu koroze. Na chování daného kovu v oxidačním prostředí lze usuzovat z tzv. Pilling-Bedwordova čísla r_{PB} , viz (1), které vyjadřuje podíl molárního objemu korozního produktu V_0 k molárnímu objemu kovu V_{Me} .

$$r_{PB} = \frac{V_0}{V_{Me}} \quad (1)$$

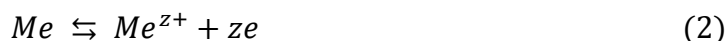
V případě že Pilling-Bedworthovo číslo nabývá hodnoty menší než 1, vzniká pouze tenká nesouvislá vrstva (např. MgO, BaO), která nebrání rychlé oxidaci. Je-li r_{PB} větší nebo rovno 1, formuje se souvislá vrstva s dobrými ochrannými vlastnostmi (např. Al₂O₃, Cr₂O₃, Fe₂O₃). Pro hodnoty $r_{PB} \gg 1$ může docházet k praskání a odlupování vrstvy a tím k oslabení její schopnosti chránit kov před další oxidací.

Jiný mechanismus se uplatňuje v případě koroze redukčními plyny. Jedná se zpravidla o difuzi těchto plynů do kovu a následnou reakci s jeho nekovovými složkami, které jsou v něm obsaženy. Tento děj tedy není spojen se vznikem korozních produktů na povrchu. Do této skupiny spadá působení difundujícího vodíku na kovové materiály, které bude zmíněno níže [6; 7; 8].

2.1.2 Koroze elektrochemická

Elektrochemická reakce je definovaná jako chemická reakce zahrnující přestup elektronů. Každá korozní reakce sestává ze dvou dílčích reakcí anodické (oxidační) a katodické (redukční). Obě reakce jsou na sebe vázány a nemohou samostatně probíhat, pokud korodujícím kovem neprochází žádný vnější proud. Základním předpokladem tohoto děje je přítomnost elektrolytu, tzn. elektricky vodivého roztoku kyselin zásad a solí. Vzájemná závislost obou reakcí je dána tendencí k zachování elektroneutality. Pokud tedy anodická reakce produkuje elektrony, pak katodická reakce musí právě toto množství elektronů spotřebovávat, aby nedocházelo k hromadění elektrického náboje.

Hnací silou elektrochemické koroze je potenciálový rozdíl na fázovém rozhraní mezi kovem a elektrolytem. Elektrodový potenciál lze zjednodušeně definovat jako míru ochoty materiálu odevzdávat své elektrony a přecházet do vyššího oxidačního stavu. Je-li kovová elektroda ponořena do roztoku obsahujícího ionty příslušného kovu, dojde k ustálení potenciálu na rovnovážné hodnotě E_r , který charakterizuje rovnovážný stav reakce (2), tzn. rozpouštění kovu za vzniku jeho iontů a uvolňování elektronů.



Rovnovážný potenciál E_r je dán Nerstovou rovnicí (3), kde E^0 je standardní potenciál kovu, $a_{Me^{z+}}$ – aktivita (koncentrace) kovových iontů v elektrolytu, R – molární plynová konstanta (8,314 J/K* mol), T – termodynamická teplota, F – Faradayova konstanta (96 485 C/mol) a z – počet vyměněných elektronů.

$$E_r = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}} \quad (3)$$

Standardní potenciál vyjadřuje potenciálový rozdíl mezi daným kovem a referenční vodíkovou elektrodou a je používán z toho důvodu, že absolutní potenciálový rozdíl na elektrodovém rozhraní nelze změřit. Dle hodnoty standardního potenciálu lze sestavit pořadí kovů (Beketovova řada), kde nulové hodnotě odpovídá vodík, viz tabulka 1. Pozice v této řadě pak určuje elektrochemickou ušlechtilost kovu, tj. jeho snahu přecházet do oxidovaného stavu.

<i>Al</i>	<i>Mn</i>	<i>Zn</i>	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Sn</i>	<i>Pb</i>	<i>H</i>	<i>Cu</i>	<i>Ag</i>	<i>Hg</i>	<i>Au</i>
-1,66	-1,18	-0,76	-0,56	-0,44	-0,23	-0,14	-0,12	0,00	0,34	0,80	0,96	1,36

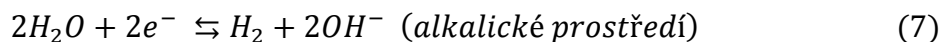
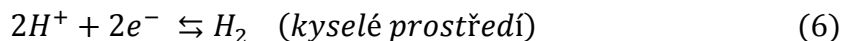
Tabulka 1: standardní elektrodové potenciály vybraných kovů

Kovy s vysokým pozitivním standardním potenciálem se vyznačují malou afinitou ke kyslíku a jsou tedy odolné vůči jakékoliv oxidaci. Vyšší hodnota E^0 tedy znamená vyšší ušlechtilost a vyšší korozní odolnost. Hodnota standardního potenciálu není však jediným faktorem určujícím kinetiku korozních dějů. Svou roli hraje i přepětí elektrodových reakcí kovů v aktivním stavu a případně i přechod kovu do pasivního stavu. Zejména pasivace může výrazně změnit korozní odolnost materiálu danou primárně řadou elektrochemických potenciálů [6; 7; 9; 10].

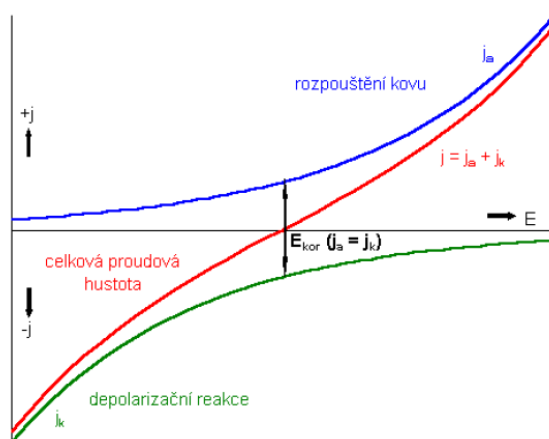
Uvedené hodnoty elektrodového potenciálu lze však uvažovat pouze pro začátek korozního procesu, neboť v důsledku tzv. polarizace, dochází ke zmenšování potenciálového rozdílu mezi katodou a anodou a tím ke snížení rychlosti korozního děje. Důvodem polarizace na katodě bývají zejména vodíkové ionty pokrývající její povrch a bránící dalším iontům v přístupu na katodu. V případě anody dochází k polarizaci v souvislosti se vznikem a usazováním produktů rozkladu. Opačný jev, tzv. depolarizace, má za následek zvýšení rychlosti koroze. Dochází k ní například při vzájemném pohybu elektrolytu a elektrody nebo při vzniku korozního produktu (sraženiny), který se z elektrody oddělí nebo při oxidaci vodíku na katodě kyslíkem (kyslíková depolarizace), viz rovnice (4) a (5) apod.



Jako depolarizátory při korozních dějích mohou fungovat nejen látky typicky oxidačního charakteru. Ve vodných roztocích může jako oxidační činidlo působit i samotná voda, přesněji její H^+ ionty. Při tzv. vodíkové depolarizaci, viz (6) a (7), dochází k redukci iontů H^+ [6; 7].



Obě dílčí reakce, tzn. korozní rozpouštění kovu a redukcí složek prostředí lze samostatně znázornit jako křivku vyjadřující závislost potenciál – proudová hustota, viz obrázek 1. Modrá křivka vyjadřuje anodickou reakci – rychlost rozpouštění kovu roste exponenciálně se zvyšováním oxidační schopnosti prostředí. Katodická (redukční či depolarizační) reakce je rovněž charakterizována exponenciálou, avšak v oboru záporných proudových hustot (zelená křivka). Červená křivka vyjadřuje součet proudových hustot všech elektrochemických reakcí probíhajících na povrchu kovu, tedy celkovou proudovou hustotu, kterou lze jako jedinou přímo měřit. Korozní potenciál E_{kor} se ustaví na té hodnotě, při níž jsou dílčí proudové hustoty stejné, ale opačného směru ($j_a + j_k = 0$). Při vychýlení potenciálu (polarizaci) z hodnoty E_{kor} v kladném smyslu se rychlost anodického rozpouštění exponenciálně zvyšuje. Dojde-li k vychýlení potenciálu záporným směrem (depolarizace), korozní rychlost se sníží.



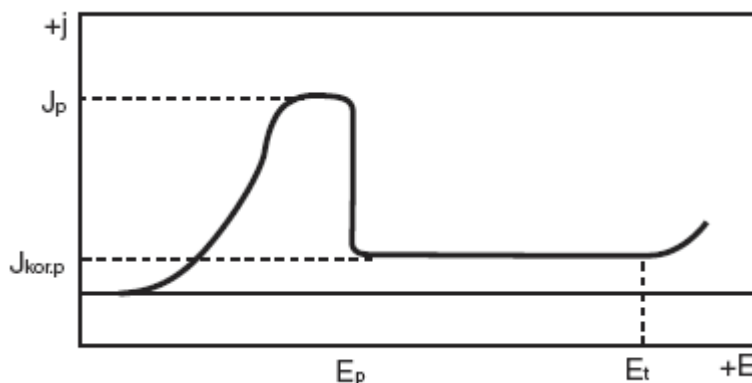
Obrázek 1: ideální křivka potenciál – proudová hustota korozního rozpouštění kovu [11]

Polarizační křivky získané reálnými experimenty nemají vždy exponenciální charakter. Jejich průběh není vždy řízen rychlostí samotné elektrochemické reakce, tj. rychlostí přenosu náboje, ale i jinými ději, např. transportními (rychlost přísunu depolarizátoru, rychlost odstraňování korozních produktů). Dalším jevem ovlivňujícím tvar polarizační křivky může být vznik pasivní vrstvy, který se projeví poklesem proudové hustoty a vznikem lokálního maxima j_p , označovaným jako kritická pasivační proudová hustota [7; 11].

2.1.2.1 Pasivní stav

Přechod do pasivního stavu znamená velmi účinné snížení korozní rychlosti díky samovolnému nebo řízenému vytvoření stabilní vrstvy mezi kovem a vnějším prostředím zpomalující jejich vzájemnou reakci. Literatura uvádí dvě teorie vzniku pasivní vrstvy. Tzv. adsorpční teorie uvažuje vznik vazeb mezi atomy v povrchu kovu a adsorbovanou látkou, přičemž kovové atomy neopouštějí svoji mřížku a nevytváří stechiometrickou sloučeninu. Druhá teorie počítá se vznikem tenké sloučeninové vrstvy na povrchu kovu, nicméně oba zmíněné jevy se mohou vyskytovat i současně. Vznik pasivní vrstvy lze sledovat na polarizační křivce, viz obr. 2. Anodická proudová hustota v oblasti aktivity se zvyšuje s rostoucím potenciálem (přepětím) až do určitého maxima označovaného jako kritická pasivační proudová hustota j_p . S dalším nárůstem potenciálu proudová hustota klesá a v okamžiku dosažení pasivačního potenciálu E_p kov přechází do pasivního stavu. Vzniká nová dvojice oxid kovu – elektrolyt, kde daný oxid je elektrochemicky ušlechtlejší než daný kov.

Anodický děj je tak velmi zpomalen, ačkoliv ne zcela zastaven a ustaluje se na hodnotě proudové hustoty v pasivním stavu $J_{kor.p.}$. Tento korozní proud je v oblasti pasivity konstantní, tj. zcela nezávislý na korozním potenciálu. K opětovnému urychlení anodického děje může dojít při dosažení tzv. potenciálu průrazu, kdy dochází k náhlému zvýšení proudové hustoty mezi hodnotami potenciálu E_p a E_t . Tento úkaz naznačuje vznik důlkové koroze. Případně při dalším nárůstu potenciálu na hodnotu E_t může být dosažena oblast transpasivity, kdy se kov rozpouští za vzniku iontů vyšších oxidů. Naopak může dojít i poklesu potenciálu pod hodnotu E_p , kdy se kov opět navrácí do aktivního stavu a anodický děj nabývá na rychlosti. Stav pasivity tedy není trvalý, ale lze jej charakterizovat určitým intervalem potenciálů, jenž je dán povahou kovu i prostředím [6; 7; 12].

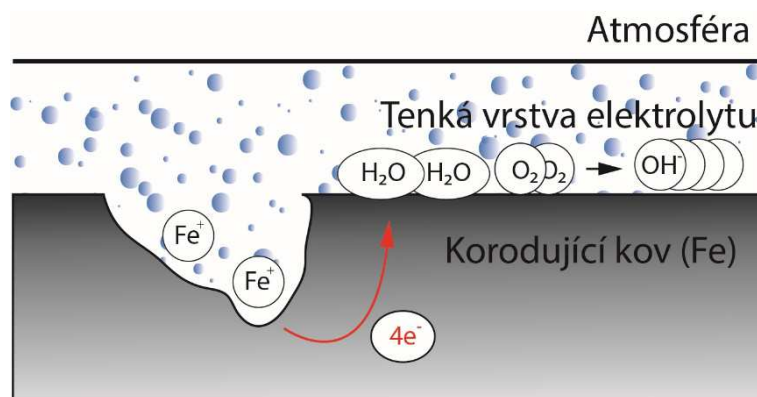


Obrázek 2: polarizační křivka zachycující přechod kovu z aktivního stavu do oblasti transpasivity [12]

2.2 Koroze v elektricky vodivých prostředích

2.2.1 Atmosférická koroze

Jedná se o nejčastější typ elektrochemické koroze, který probíhá ve velmi tenké vrstvě elektrolytu na povrchu materiálu, viz obr. 3. Elektrolytem bývá vodný roztok složek atmosféry, zejména oxidu uhličitého, oxidu uhelnatého, amoniaku a chloridů. Nejčastějšími kontaminanty v průmyslových lokalitách jsou oxidy síry, které přispívají k výraznému zvýšení korozní rychlosti. Existence tenké povrchové vrstvy odlišuje tento děj od případů, kdy je kov ve styku s větším objemem elektrolytu. Rozdíly spočívají v kinetice i mechanismu těchto dějů. Nejdůležitějším faktorem z hlediska atmosférické koroze je vlhkost, ať již ve formě např. dešťových srážek, nebo vysoké relativní vlhkosti. V případě absence vlhkosti mají látky obsažené v atmosféře malý nebo žádný korozní účinek. V ideálních podmínkách (dokonale hladký povrch, konstantní vlhkost) by došlo ke kondenzaci kapalné fáze na povrchu kovu až v okamžiku nasycení atmosféry vodní parou. Reálný povrch materiálu ale obsahuje nerovnosti a nečistoty, které vytvářejí podmínky pro kapilární kondenzaci vodní páry a kapalná fáze tak může vznikat při nižších hodnotách relativní vlhkosti. Díky malé tloušťce vrstvy elektrolytu (50-150 μm) a stálému styku s nadbytkem vzdušného kyslíku probíhají katodické reakce v tomto případě převážně kyslíkovou depolarizací. Kyslík vstupující do elektrolytu tedy korozní děje urychluje, zatímco rychlé nasycování filmu korozními zplodinami celý proces zpomaluje [5; 7; 8].



Obrázek 3: schéma atmosférické koroze

2.2.2 Koroze v kapalinách

Zdaleka nejčastějším případem koroze v kapalinách je koroze ve vodách. V čisté vodě až do bodu varu probíhá koroze většiny technických kovů pouze ve velmi malé míře. Nicméně s působením čisté vody se lze setkat v praxi zřídka, bývají v ní rozpuštěny plyny (kyslík, oxid uhličitý), kyseliny, zásady, soli, suspendované i emulgované látky, které zvyšují korozní rychlost. V průběhu elektrochemické koroze pak kyslík funguje jako depolarizátor a současně jako oxidační činidlo. Mohou se uplatňovat i další vlivy jako biologická aktivita, teplota a proudění [5; 7; 8].

Vedle obsahu kyslíku, závisí agresivita vodního prostředí významně i na jeho kyselosti, resp. na koncentraci oxoniových kationtů H₃O⁺. Ocel je náchylná ke korozi v kyselých prostředích s pH nižším než cca 4,5. Naopak v zásaditých prostředích s hodnotou pH nad 9,5 vede usazování nerozpustných oxidů a hydroxidů železa ke zpomalování korozního napadení. Amfoterní kovy jako hliník, zinek a olovo jsou nicméně citlivé i na zásaditá prostředí [5].

2.2.3 Koroze v půdách

Koroze v půdách se principiálně shoduje s korozi ve vodě, nicméně z důvodu specifického působení půd na korozní kinetiku je považována za samostatnou oblast. Rychlost korozních pochodů zde závisí na obsahu depolarizátoru, tzn. kyslíku v půdě, který se může pohybovat od 10 do 20 %. Vlastním korozním prostředím je kapalná fáze obsažená v půdě. Míra agresivity daného prostředí závisí na obsahu vlhkosti a jejím rozmístění v tuhé fázi. S rostoucím obsahem vlhkosti klesá měrný elektrický odpor půdy, čímž se korozní reakce urychluje až do dosažení určitého poměru mezi obsahem vzduchu a vody v půdě. Pak dochází ke zpomalení v důsledku omezení přístupu kyslíku při zaplnění pórů vodou [5; 7].

Dalším faktorem je hodnota pH. Kyselejší půdy představují vážné riziko pro běžné konstrukční materiály (ocel, litina, zinkové povlaky). Na druhou stranu zásadité půdy s vysokým obsahem sodíku, draslíku, hořčíku a vápníku mohou vytvářet uhličitánové vrstvy, které chrání povrch dané součásti [5].

2.3 Druhy korozního napadení

Rychlost koroze a druh korozního napadení závisí na dominantním vlivu faktorů uplatňujících se při interakci kovu s vnějším prostředím. Míru negativního vlivu jednotlivých druhů korozního napadení nelze příliš dobře porovnat, neboť vždy závisí na konkrétní funkci, kterou má daný výrobek plnit, tzn. určité druhy napadení lze u některých výrobců zanedbat, zatímco u jiných již znamenají nepřijatelné poškození.

Druhy korozního napadení se rozlišují na základě intenzity a charakteru pronikání prostředí do kovu a porušování jeho struktury [7; 8].

Ačkoliv jednotlivé typy korozního napadení jsou níže popsány jednotlivě, je třeba si uvědomit, že ve skutečnosti se obvykle uplatňuje synergický efekt více typů napadení současně. Například vznik štěrbinového napadení vytváří podmínky výhodné pro šíření mezikrystalové nebo důlkové koroze [5].

2.3.1 Rovnoměrné napadení

Povrch kovu je rovnoměrně napadán (rozpouští se stejnoměrně) obsahuje-li velký počet tzv. aktivních míst. K tomu dochází při velké vzájemné reaktivitě kovu a prostředí a při vzniku rozpustných korozních produktů, které dovolují dokonalý přístup prostředí k povrchu. Kovy jsou rovnoměrně napadány v případě, že dostatečná koncentrace iontů H^+ nebo OH^- podmiňuje vznik rozpustných korozních produktů a v prostředí je přítomno tolik aktivujících iontů, že jsou schopny porušovat přirozené oxidické vrstvy na mnoha místech. Jinou variantou je rovnoměrné napadení v situaci, kdy je celá korodovaná plocha již pokryta korozními zplodinami a tyto zplodiny umožňují stejnoměrnou difuzi iontů po celém fázovém rozhraní [7].

Tento druh korozního napadení se vyznačuje největším hmotnostním úbytkem materiálu. Rovnoměrné napadení je dobře detekovatelné a jeho účinky lze relativně dobře předpovídat. Díky tomu je považováno za méně problematické ve srovnání s jinými typy napadení, ovšem za předpokladu, že korodovaná plocha je dobře přístupná pro inspekci [5].

2.3.2 Nerovnoměrné napadení

Nerovnoměrné napadení je zapříčiněno nehomogenitami vlastností a složení kovu, vnějšího prostředí a korozních zplodin. Významný vliv mají i rozdílné rychlosti transportu různých složek vnějšího prostředí i korozních zplodin v různých částech povrchu. Dle Fontany a Greena se nerovnoměrné napadení rozděluje do následujících osmi skupin [13].

2.3.2.1 Koroze působením galvanických makročlánků

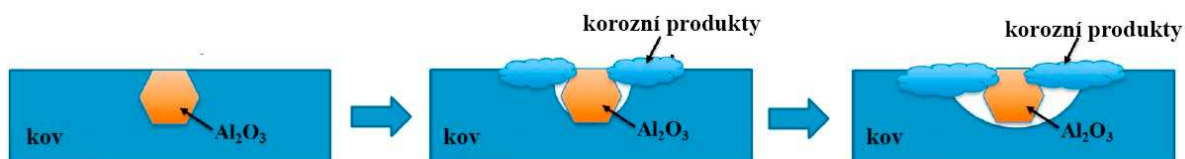
V tomto případě závisí nerovnoměrnost korozního děje na geometrickém uspořádání korodovaných předmětů a na vodivosti elektrolytu. Pokud by vzdálenost povrchů katody a anody byla konstantní, byl by účinek rovnoměrný. V této skupině rozlišujeme dva druhy napadení: bimetrickou korozi a korozi v důsledku koncentračních článků.

K tzv. bimetrické korozi dochází za předpokladu, že dva elektrochemicky rozdílné kovy jsou vodivě spojeny a vystaveny elektrolytu. Méně ušlechtilý kov se stává anodou a koroduje, zatímco elektrochemicky ušlechtilejší kov zajišťuje katodickou reakci. Nejintenzivněji probíhá bimetrická koroze v těsné blízkosti spojení elektrod. Směrem od místa kontaktu na povrchu se rychlost anodické reakce snižuje díky elektrickému odporu prostředí, který roste se vzdáleností.

Koroze v důsledku koncentračních článků vzniká, pokud je povrch v kontaktu s nehomogenním korozním prostředím. Nejčastější jsou články vznikající v důsledku různého přístupu vzdušného kyslíku k povrchu oceli, který je v kontaktu s neutrálními vodnými roztoky. Činnost tohoto článku podobně jako bimetrického vede při nedostatečném míchání ke změnám složení roztoku, který se v oblasti snadného přístupu alkalizuje (agresivita vůči železu klesá), v oblasti bez kyslíku se naopak okyseluje (agresivita roste) [13].

2.3.2.2 Pitting

Pitting neboli důlkové a bodové napadení vzniká v přednostně v místech se zvýšenou aktivitou kovového povrchu nebo korozních zplodin (tzn. v místě strukturních nehomogenit, vměstků, porušené pasivní vrstvy atd.). Tato nehomogenita a její okolí tvoří galvanický článek. V případě znázorněném na obr. 4 dochází k selektivnímu rozpouštění kovové matrice v bezprostředním okolí stabilnějšího oxidického vměstku. Mechanismus dalšího průběhu je obdobný jako v případě štěrbinové koroze, viz níže. Ve vznikajících mikroskopických dutinách, které jsou korozními produkty izolovány od okolního prostředí, roste v důsledku nedostatku kyslíku kyselost elektrolytu, viz obr 5. Při poklesu pH v dutině na určitou hodnotu pak dochází i k rozpouštění odolnějších vměstků (v případě Al_2O_3 $\text{pH} = 3,2$). V okamžiku úplného oddělení a odstranění vměstku ze základního materiálu dochází k zániku galvanického článku [7; 14; 15].

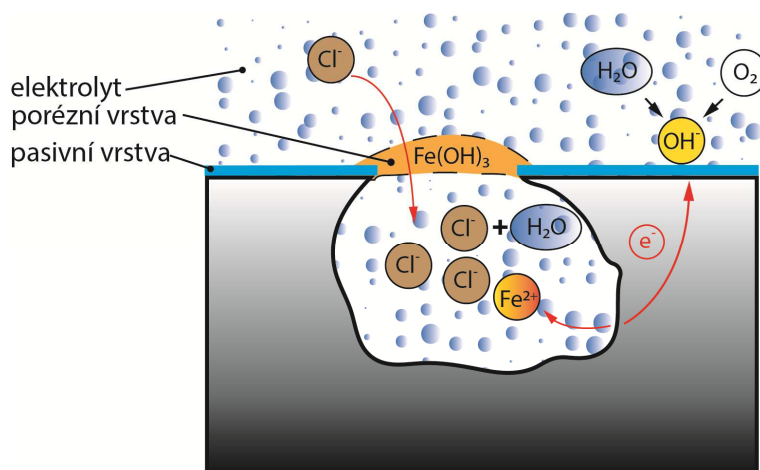


Obrázek 4: schéma vzniku bodové koroze v okolí vměstku Al_2O_3 [16]

Při vzniku a v průběhu bodové koroze nemusí vměstky fungovat jako jedna z elektrod galvanického článku. V okolí vměstku zpravidla vzniká oblast s vysokým stupněm deformace a tedy vysokou energií. Tato oblast se vůči okolnímu materiálu chová jako anoda a dochází tak k jejímu přednostnímu rozpouštění. Tento mechanismus se může uplatňovat zejména v případě vměstků s nízkou elektrickou vodivostí (Al_2O_3) [15].

Z hlediska vysocepevných ocelí je zajímavý i další mechanismus vzniku bodové koroze, kdy dochází ke vzniku galvanického článku mezi dvěma strukturními složkami. Byly zdokumentovány případy, kdy docházelo ke vzniku četných důlků v povrchu oceli při přednostním rozpouštění bainitické fáze v okolí ostrůvků martenzitu a zbytkového austenitu (tzv. M/A složka) [14].

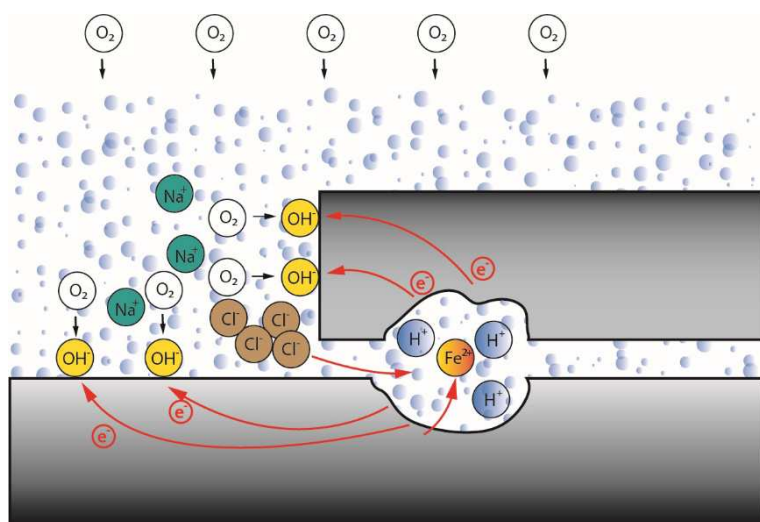
Rozlišení bodové a důlkové koroze je dle příslušné literatury následující: hloubka důlkového napadení je obvykle menší než největší průměr důlku, zatímco bodové napadení je výrazně hlubší než jeho průměr. Napadena bývá relativně malá část povrchu a dochází pouze k velmi malým hmotnostním úbytkům, ale poškození proniká do značné hloubky kovu, je hůře detekovatelné a často vede k závažnějšímu poškození jako např. mezikrystalová koroze, korozní praskání pod napětím a korozní únava. Důlky vznikají buď izolovaně, nebo ve shlucích, kdy působí jako zdrsňený povrch [5; 7; 17].



Obrázek 5: schéma bodové koroze

2.3.2.3 Štěrbinová koroze

Štěrbinová koroze se objevuje v prasklinách nebo štěrbinách mezi na sebe přiléhajícími povrchy součástí, přičemž jeden z materiálů může být i nekovového charakteru (např. těsnění, nátěry atd.). V této štěrbině je malé množství elektrolytu částečně odděleno od zbylého objemu. Kyslík rozpuštěný v neutrálním vodném elektrolytu uvnitř štěrbiny je spotřebováván katodickou reakcí a přísunu dalšího je zamezeno kvůli obtížné difuzi mezi štěrbinou a vnějším prostředím. Díky nedostatku oxidačního činidla se vnitřní povrch štěrbiny stává anodou, na níž převládá oxidace složek kovu. Uvolňované elektrony jsou odváděny kovem mimo štěrbinu. Okolí ústí štěrbiny se tak stává anodou, na které je soustředěn průběh katodické reakce. Náboj kovových kationtů ve štěrbině je obvykle kompenzován migrací chloridových aniontů z objemu roztoku do štěrbiny a hydrolýzou iontů kovu se roztok uvnitř štěrbiny dále okyseluje, viz obr. 6. Agresivita roztoku uvnitř vzrůstá a vede k poškození původní pasivní vrstvy a tím k aktivaci kovu tvořícího vnitřní povrch štěrbiny. Vzniklé poškození má obvykle podobu důlků nebo skvrn [5; 13].



Obrázek 6: schéma štěrbinové koroze

2.3.2.4 Mezikrystalová koroze

V případě mezikrystalové koroze dochází k přednostnímu napadení úzkých oblastí podél hranic zrn daného kovu. Důsledkem je výrazné zhoršení mechanických vlastností, zejména tažnosti, k jejímuž poklesu dochází dříve, než lze detekovat pokles meze pevnosti nebo meze

kluzu. Příčiny vzniku mezikrystalové koroze lze souhrnně označit jako rozdíly mezi korozními potenciály materiálu na hranicích zrn a uvnitř zrn. Tyto rozdíly jsou přímým důsledkem akumulace nečistot a vedlejších legujících prvků na hranicích zrn. Při dosažení dostatečné koncentrace daného prvku na hranici zrna dochází k precipitaci nové fáze. Ta může být katodického, anodického nebo neutrálního charakteru vzhledem k okolnímu materiálu. Například u korozivzdorných ocelí bývá tento typ napadení způsoben snížením obsahu chromu v bezprostřední blízkosti hranic zrn pod hranici snadné pasivovatelnosti (12% hm.). To nastává, pokud dojde k precipitaci karbidů s vysokým obsahem chromu na hranicích zrn při ohřevu v kritické teplotní oblasti, např. při svařování. Oblasti ochuzené o chrom pak v kontaktu s agresivním prostředím korodují přednostně. Přestože bývá napaden pouze velmi malý objem materiálu, dochází k razantnímu poklesu soudržnosti zrn, která se mohou i zcela oddělit od okolního materiálu [5; 13].

2.3.2.5 Selektivní koroze

V tomto případě se jedná o přednostní rozpouštění některé ze složek slitiny, jejíž přítomnost v kovu je žádoucí. U dvou a vícefázových slitin v závislosti na vnějším prostředí mohou korodovat tím způsobem, že se napadení soustřeďuje pouze na jednu fázi. Příčinou bývá rozdílné chemické složení a tedy rozdílný korozní potenciál, případně rozdílný stupeň vnesené deformace nebo rozdílná velikost zrn (i v jednofázových slitinách). Pokud je zastoupení této fáze ve slitině relativně nízké, jedná se o selektivní napadení. V případě, že korodovaná fáze tvoří významnější procento struktury, může docházet např. k čistě mechanickému odstraňování ostatních fází a typ napadení se mění na rovnoměrný. Často uváděným příkladem je odzinkování mosazi, kdy zinek, tj. méně ušlechtilá složka této slitiny, přechází do roztoku a měď je vyloučena v nekompaktním houbovitěm stavu. V šedé litině může docházet k tzv. spongióze, tedy selektivnímu rozpouštění železa. Grafit pak získává pórovitou strukturu, což vede ke zhoršení mechanických vlastností [7; 13].

2.3.2.6 Erozní koroze

Korozní odolnost většiny kovových slitin je dána přítomností ochranného filmu na povrchu, tj. relativně silné difuzní bariéry nebo tenké pasivační vrstvy. Nicméně pokud je materiál vystaven erozivním účinkům proudění okolního prostředí, dochází zpravidla k porušení ochranného filmu a urychlení korozního porušování. Napadení erozní korozí může být i rovnoměrné, častěji se však lze setkat s poškozením ve formě rýh a vlnek orientovaných ve směru proudění média nebo se jedná o shluky kapkovitých a podkovovitých důlků [5; 13; 17].

2.3.2.7 Korozní praskání vyvolané prostředím

Za současného působení určitého korozního prostředí a statického zatížení (i v důsledku vnitřního pnutí) může dojít k porušení materiálu při napětí pod mezí pevnosti. Tento jev se obvykle vyskytuje u specifických kombinací materiál – prostředí – namáhání a bylo prokázáno, že je velmi závislý na orientaci zrn vůči danému zatížení. K iniciaci trhliny zpravidla dochází v místech lokálního porušení pasivní vrstvy a šíří se materiálem buď transkrystalicky, nebo interkrystalicky, zřídka jsou pozorovány oba typy lomu na jediné lomové ploše. Současné působení korozního prostředí a mechanického namáhání nemusí nutně vést k porušení materiálu, ale může se projevit pouze zrychlením procesu koroze. V případě cyklického namáhání se jedná o tzv. korozní únavu. Pro vyvolání tohoto jevu není nutné specifické prostředí [5; 7; 13].

2.3.2.8 Poškození vodíkem

Přítomnost vodíku se projevuje různými negativními jevy. Tzv. vodíkové puchýře vznikají při rekombinaci atomárního vodíku, který do materiálu difunduje při katodické reakci. Molekuly vodíku, vznikající v dutinách nebo v okolí vměstků, vnášejí do materiálu obrovské vnitřní tlaky, které vedou k praskání nebo tvorbě „puchýřů“ na povrchu. Difuze vodíku materiálem rovněž urychluje šíření únavového lomu, a to zejména při nízkých zatěžovacích frekvencích, kdy je difuze snazší. Do této skupiny lze zařadit i tzv. vodíkovou křehkost [5; 13].

2.4 Některé faktory ovlivňující korozi

Pro analýzu systému kov – korozní prostředí je třeba znát vlivy jednotlivých činitelů prostředí a vlastností materiálu na dílčí korozní děje. Množství činitelů ovlivňujících korozní chování kovů v elektrolytech je značné. Vlastnosti materiálu významné z tohoto hlediska jsou dány jeho chemickým složením, strukturou a kvalitou povrchu. Charakter prostředí závisí především na koncentraci vodíkových iontů, koncentraci aniontů a kationtů a obsahu rozpuštěných plynů zejména kyslíku a oxidu uhličitého. Dále do korozních dějů vstupují nezanedbatelné vnější vlivy jako teplota, rychlost relativního pohybu kovu a elektrolytu, mechanické namáhání atd. [7].

2.4.1 Chemické složení

Chemické vlastnosti čistých kovů se odvíjí od atomového čísla, které určuje jejich afinitu ke kyslíku, vodíku a dalším prvkům. Termodynamická stabilita vzrůstá v některých skupinách periodické tabulky s rostoucím atomovým číslem. V případě oxidů kovů je z hlediska koroze důležitá schopnost tvořit reakcí s vodou kationty nebo anionty, která závisí nejen na atomovém čísle příslušného kovu ale i na mocenství, v jakém se v daném oxidu nachází. U vyšších mocenství převažuje tendence tvořit anionty a existence kovů ve formě kationtů s vyšším mocenstvím není většinou možná.

Korozní odolnost většiny kovů A skupiny periodické tabulky (Be, Mg, Al, Cr) je závislá na tvorbě vrstvy oxidů nebo jiných korozních produktů. Tyto kovy tvoří oxidy relativně snadno. Elektroodové potenciály při pokrytí těchto kovů tuhými korozními zplodinami a při odstraňování vznikajících vrstev se liší o 300 až 1000 mV.

V B skupině periodické tabulky se stoupajícím číslem skupiny klesá schopnost tvořit ochranné vrstvy a chemická odolnost zde souvisí s povahou kovu samotného. Rozdíly v potenciálu při existenci ochranných vrstev a při jejich odstraňování jsou 100 až 200 mV. Vlastnosti přechodných kovů leží na rozhraní mezi uvedenými skupinami. Kovy jako Fe, Co, Ni se svými vlastnostmi spíše blíží kovům A skupin; zmíněný potenciálový rozdíl zde činí 200 až 500 mV. Největší schopnost pasivace mají kovy IV. až VIII. A skupiny díky vysoké afinitě ke kyslíku a nízké rozpustnosti jejich oxidů. Rovněž některé zdroje uvádí, že stálost pasivační vrstvy klesá s rostoucím atomovým číslem kovu, tj. velmi vysoká je u lehkých kovů jako titan a hliník. [7].

Popis korozního chování slitin je ve srovnání s čistými kovy značně obtížnější. Vlastnosti tuhých roztoků nejsou aditivní, neboť atomy různých prvků se vzájemně ovlivňují. Elektroodový potenciál slitiny tak není možné přímo odvodit od potenciálů anodické a katodické složky. Je třeba rozlišovat mezi vlivy legujících prvků na slitinu v aktivním a pasivním stavu. V aktivním stavu je zásadní vliv legujícího prvku na termodynamické vlastnosti slitiny, v pasivním stavu je podstatnější jeho vliv na vlastnosti pasivní vrstvy, které rozhodují o kinetice následné koroze.

Legováním čistého kovu A elektrochemicky ušlechtilější složkou B se zvyšuje přepětí anodické reakce slitiny oproti základnímu kovu A. Anodická polarizační křivka slitiny se tak posouvá k pozitivnějším potenciálům, což znamená zvýšení elektrochemické ušlechtilosti slitiny. Změnu elektrochemické ušlechtilosti lze kvantitativně vyjádřit jako posun hodnoty potenciálu počátku anodického rozpouštění E_R . Účinnost slitinového prvku B na posun hodnoty E_R slitiny se odvíjí od jeho koncentrace, standardního potenciálu a výměnného proudu.

V tuhých roztocích s převládající anodickou složkou je většinou celkový elektroodový potenciál kladnější, než by odpovídalo předpokladu pro tuhý roztok, tzn. lineární závislosti koncentrace – potenciál. U tuhých roztoků, v nichž převládá katodická složka, způsobuje zvyšování obsahu anodické složky často jen drobné změny potenciálu, což svědčí o odstraňování anodické složky z povrchu tuhého roztoku.

Z hlediska vlivu na pasivaci slitin jsou významné snadno pasivovatelné prvky (Al, Cr), které tuto svou vlastnost vnášejí i do slitin. To se může odehrávat několika způsoby. Vlivem legujícího prvku může dojít k snížení kritické pasivační proudové hustoty j_p , nebo může dojít k posunu pasivačního potenciálu směrem k nižším hodnotám. Případně může dojít k zpomalení koroze slitiny v pasivním stavu, a to například vlivem na kinetiku růstu korozních produktů, vlivem na rozpustnost pasivních vrstev, jejich sorpční vlastnosti atd. [7; 18].

2.4.2 Mikrostruktura

Korozní odolnost slitiny závisí zpravidla na následujících mikrostrukturních faktorech, které mají za následek nerovnoměrný průběh hodnot elektroodového potenciálu v objemu kovu:

- nerovnoměrnost distribuce legujících prvků mezi jednotlivými strukturními komponenty
- vnitřní pnutí v důsledku přítomnosti nerovnovážných mikrostrukturních komponentů (bainit, martenzit) a vměstků
- vysoká hustota dislokací a odlišné chemické složení na hranicích zrn
- rozdílná tloušťka a / nebo chemické složení pasivní vrstvy vznikající na jednotlivých mikrostrukturních komponentech [19]

Je nicméně obtížné rozlišit roli jednotlivých faktorů, neboť spolu úzce souvisí a mohou se vzájemně ovlivňovat.

Vyšší korozní odolnost mívají zpravidla slitiny jednofázové nebo vícefázové slitiny, jejichž jednotlivé fáze se příliš neliší svou elektrochemickou aktivitou a polarizačními charakteristikami. Vznikající korozní produkty pak vliv heterogenity snižují.

U elektrochemicky heterogenních eutektických slitin bývá jemnější struktura spojována s vyšší korozní odolností. Velikost zrna hraje roli v případě precipitace nečistot a legujících prvků na hranicích zrn. Větší zrna znamenají menší celkovou délku hranic zrn a tím i vyšší koncentraci elektrochemicky odlišné složky v těchto místech.

Pokud jsou v méně odolné matici slitiny rovnoměrně rozptýleny částice odolnější složky, znamená větší disperzita těchto částic zvětšení celkového povrchu katod, a tedy usnadnění katodické reakce. Pokud anodická složka nemůže pasivovat, dochází k urychlení korozního napadení. Naproti tomu jestliže se anodická složka pasivovat může, projeví se přítomnost rovnoměrně rozptýlených katodických míst příznivě, neboť tato místa napomáhají k vytvoření homogenní ochranné vrstvy. Vyšší míra disperzity znamená rovněž menší náchylnost k mezikrystalovému napadení.

Vysokou korozní odolnost lze předpokládat, pokud jsou méně odolné částice vzájemně izolovány. V opačném případě, prostupuje-li méně ušlechtilá složka celou maticí, slitina velmi rychle podléhá koroznímu napadení [7; 18].

2.4.3 Stav povrchu

Obecně lze říci, že čím kvalitněji je povrch materiálu opracován, tím lepší má předpoklady odolávat koroznímu napadení. Nižší drsnost povrchu znamená menší aktivní plochu a méně možností k zadržování agresivních činidel, kondenzaci par atd. Pasivní vrstvy vznikající na kvalitně obrobeném povrchu se vyznačují vyšší chemickou i strukturní homogenitou, která rovněž přispívá ke korozní odolnosti. Nicméně vysoce agresivní prostředí tyto výhody kvalitního opracování eliminují [7; 20].

2.4.4 Mechanická napětí a deformace

Pokud je průběh koroze závislý na chemických dějích, může vnesení deformační energie znamenat urychlení korozního porušování. Kromě toho vyvolávají mechanická napětí často změnu charakteru korozního napadení. Dochází-li ke zvýšené koncentraci napětí v určitých mikrostrukturních oblastech, mění se obvykle rovnoměrné napadení na mezikrystalové či transkrystalové. Při lokálním mechanickém porušení ochranné vrstvy vznikají příhodné podmínky pro rozvoj bodového napadení. Vnitřní pnutí lze omezit vhodným tepelným zpracováním a tím snížit rychlost a omezit nerovnoměrnost koroze [7].

2.5 Korozní zkoušky

Korozní zkoušky jsou nástrojem k určení odolnosti materiálu v určitých podmínkách (simulovaných nebo reálných) vůči danému koroznímu prostředí. Jedná se o nejjednodušší způsob, jak se vyvarovat užití buď materiálu s příliš nízkou odolností, nebo materiálu, který je naopak odolnější a tím pádem pravděpodobně dražší, než je pro danou aplikaci nezbytně nutné. Korozní zkoušky se mohou uplatňovat již v samotném vývoji nových materiálů nebo ve výstupní či servisní kontrole hotových výrobků, tzn. existují dvě základní kategorie korozní zkoušek: laboratorní testy v řízených podmínkách a zkoušky v provozních podmínkách. Dále budou popsány nejběžnější druhy laboratorních zkoušek [5].

2.5.1 Expoziční zkoušky

Společným principem všech expozičních zkoušek je vystavení vzorku nebo celého výrobku koroznímu prostředí v reálných nebo laboratorních podmínkách. Laboratorní testy simulují činitele, u nichž je předpokládán zásadní vliv na korozní proces. Tyto zkoušky jsou zpravidla urychlené např. vyšší koncentrací agresivního prostředí nebo vyšší teplotou oproti reálným podmínkám [5].

2.5.1.1 Zkoušky v korozní komoře

Tento typ zkoušek je prováděn ve speciálních uzavřených komorách za podmínek, které vyvolávají určitý korozní proces.

První variantou je test v prostředí o řízené vlhkosti (kondenzační komora). Nejjednodušší metodou je umístění vzorků v uzavřené nádobě obsahující vodu, která se vypařuje a ve formě páry přichází do kontaktu se vzorky. Dosažení požadovaného procenta vlhkosti je zabezpečeno udržováním určité teploty. Pro vytvoření atmosféry s nižším procentem vlhkosti lze čistou vodu nahradit směsí vody a kyseliny sírové. Moderní přístroje pracují na principu průchodu proudu vzduch přes ohřívací cívku a trysku atomizéru, který vytváří požadovanou vlhkost [5].

Zkoušky v korozních plynech simulují vlivy znečištěného ovzduší na degradaci materiálu. Komora přístroje bývá naplněna směsí plynů a par s definovaným procentem vlhkosti. V některých případech se pomocí ultrafialového záření vyvolávají fotochemické změny v plynech, aby se podmínky co nejvíce přiblížily dějům reálně probíhajícím např. při smogovém znečištění.

Vůbec nejrozšířenější zkouškou této skupiny je zkouška v solné mlze. Korozivní prostředí v tomto případě je vytvářeno mísením solného roztoku (např. 3 až 20% NaCl) s proudem horkého vlhkého vzduchu [5].

2.5.1.2 Zkoušky ponorem

Zkouška úplným ponorem do kapaliny je pravděpodobně nejjednodušší a nejpoužívanější ze všech korozních testů. Vzorky s přesně definovanou exponovanou plochou jsou zavěšeny pomocí elektricky nevodivých přípravků a ponořeny do zkušební lázně. Musí být zajištěna správná poloha vzorku v lázni, resp. dostatečná vzdálenost od stěn komory a dostatečné zanoření pod hladinu roztoku. Ve zkušební nádobě se současně mohou umístit pouze vzorky stejného chemického složení. Po uplynutí expoziční doby a vyjmutí z lázně se odstraní korozní zplodiny a hodnocení probíhá např. pomocí zaznamenávání hmotnostních úbytků, vizuálního hodnocení či sofistikovanějšího hodnocení korozních produktů (spektrální analýzy, difrakční analýzy apod.) [5; 21].

2.5.1.3 Korozní zkoušky v proudícím médiu

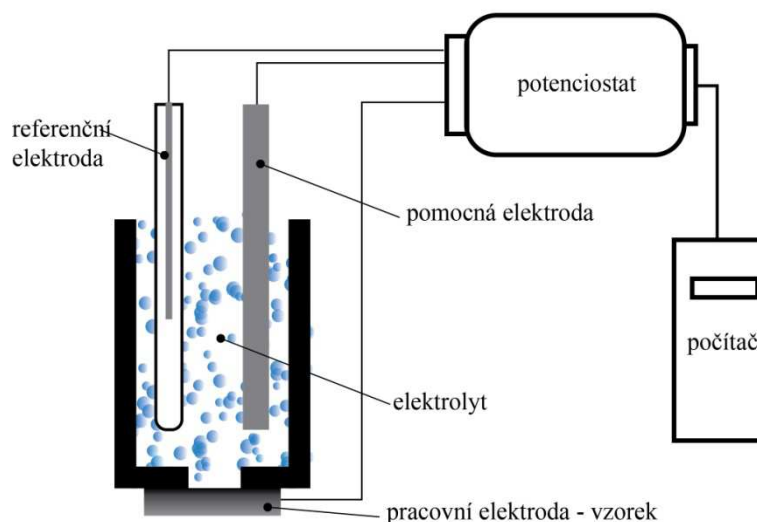
Korozní zkoušky, při nichž je průběh koroze podpořen relativním pohybem mezi vzorkem a okolním prostředím, jsou značně složitější oproti předchozím případům. Parametry média musí být přesně definovány, aby odpovídaly dané reálné situaci. Za tímto účelem se sledují parametry jako např. smykové napětí na povrchu vzorku nebo koeficient přestupu hmoty, které by měly být pro zkoušku a pro skutečnou situaci shodné. Experimentální uspořádání často sestává ze vzorku rotačního tvaru, který je zároveň jednou z elektrod. Během zkoušky vzorek rotuje a při vyšších otáčkách vyvolává turbulentní proudění okolního kapalného korozního média. Druhá elektroda je statická a obepíná váleček z vnějšku. Toto uspořádání se používá například pro studium erozní koroze [5].

2.5.2 Elektrochemické laboratorní zkoušky

Elektrochemické metody jsou založeny na sledování a popisu elektrochemických dějů, které se v průběhu korozního procesu odehrávají při interakci materiálu a prostředí. Výsledky přinášejí informace o korozní rychlosti i typu koroze, jemuž má materiál tendenci podléhat.

2.5.2.1 Polarizační metody

Zařízení pro polarizační zkoušky, viz obr. 7, je tvořeno potenciostatem, pracovní elektrodou, kterou představuje testovaný vzorek, pomocnou elektrodou (např. platina) a referenční elektrodou (často tzv. kalomelová elektroda). Řídicí jednotkou potenciostatu je regulována velikost proudu, který prochází mezi pracovní a pomocnou elektrodou. Měřenou veličinou je potenciál pracovní elektrody vůči referenční elektrodě.



Obrázek 7: schéma uspořádání polarizační zkoušky

Potenciodynamická metoda je založena na měření proudu, respektive proudové hustoty procházející vzorkem v závislosti na potenciálu vzorku vůči referenční elektrodě. Hodnota potenciálu se v průběhu zkoušky lineárně mění (typicky $0,1$ až $0,5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) a vzorek se tedy postupně chová jako anoda i katoda. Výstupem je polarizační křivka, z níž je možno odečíst hodnoty jako např. korozní potenciál, korozní proud, potenciál pasivity, potenciál depasivace a repasivace, potenciál průrazu apod. Tyto hodnoty poskytují cenné informace mimo jiné o vzniku a vývoji bodové koroze; např. materiál odolává bodové korozi tím lépe, čím vyšší jsou potenciály depasivace a repasivace a čím menší je rozdíl mezi těmito hodnotami [5; 22].

K analýze dat získaných potenciodynamickou metodou se zpravidla používá tzv. Tafelova extrapolační metoda. Tato metoda předpokládá existenci přibližně lineární závislosti mezi potenciálem E vloženým na elektrodu a měřeným proudem I při dostatečně vysoké polarizaci (zpravidla 100 až 500 mV) v anodickém i katodickém směru. Tato závislost platí v tzv. Tafelových oblastech a je dána vztahem (8):

$$I = I_{kor} = \left[\exp \left\{ \frac{2,303(E - E_{kor})}{\beta_a} \right\} - \exp \left\{ \frac{2,303(E - E_{kor})}{\beta_c} \right\} \right] \quad (8)$$

Kde: I – měřený proud

I_{kor} – proud odpovídající koroznímu potenciálu E_{kor}

E – vložený potenciál

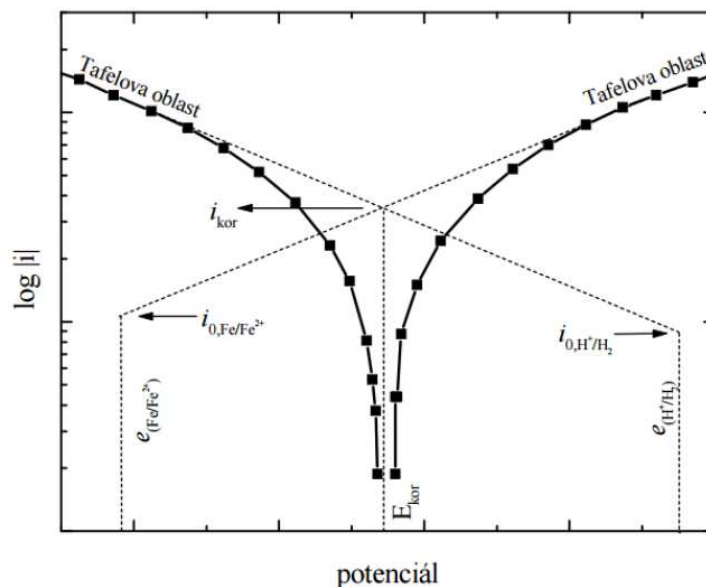
β_a a β_c – Tafelovy konstanty odpovídající směrnici grafu $E - \log I$ v Tafelových oblastech

Anodické, resp. katodické přepětí η v Tafelových oblastech lze pak popsat pomocí vztahů (9) a (10):

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{I}{I_{kor}} \quad (9)$$

$$\eta_c = -\beta_c \log \frac{I}{I_{kor}} \quad (10)$$

Extrapolací těchto závislostí do oblasti E_{kor} , lze získat hodnotu I_{kor} , viz obr. 8, která dále slouží pro výpočet korozní rychlosti [23].



Obrázek 8: znázornění analýzy výsledků potenciodynamické zkoušky pomocí Tafelovy extrapolační metody [24]

Potenciostatická metoda spočívá v měření proudové hustoty J při různých konstantních hodnotách potenciálu E pracovní elektrody. Je možné sledovat závislost $J = f(E)$ do ustálení proudové hustoty po změně potenciálu na danou hodnotu E_i nebo časovou závislost $J = f(t)$ pro různé hodnoty E_i .

V případě galvanostatické metody je naopak proudová hustota udržována na konstantní hodnotě a měřenou veličinou je potenciál zkušební vzorku vůči referenční elektrodě. Výstupem je závislost tohoto potenciálu na čase. Kritický potenciál bodové koroze je zde stanoven jako potenciál, který se ustálí pro zvolenou kritickou proudovou hustotu po předepsané době [21; 22].

Elektrochemická impedanční spektroskopie

V tomto případě je do experimentálního obvodu přiváděno střídavé napětí. Měřenou veličinou je zde impedance, tzn. velikost potenciálu a proudové hustoty a jejich fázový posuv. Výstupem měření je logaritmická závislost impedance na frekvenci budícího napětí. Elektrická impedance je v podstatě rozšíření pojmu elektrický odpor na situace, kdy obvodem prochází střídavý elektrický proud. Jestliže tedy měřená impedance klesá, nastává větší přenos náboje povrchem, což indikuje zvýšení korozní rychlosti. Metodu lze aplikovat i na vzorky opatřené izolujícím nátěrem nebo pokryté pasivní vrstvou s velkým polarizačním odporem. Lze tedy například srovnávat vlastnosti materiálu před a po aplikaci ochranné vrstvy a tím zkoumat efektivitu různých typů protikorozních opatření. Impedanční spektroskopie umožňuje měření okamžité korozní rychlosti, což je výhodou oproti jiným metodám založeným na měření hmotnostních úbytků [21; 22; 25].

Metoda polarizačního odporu

Metoda polarizačního odporu je založena na předpokladu linearit výsledné polarizační křivky v nejbližším okolí korozního potenciálu, tedy potenciálu, pro nějž je součet anodické a katodické proudové hustoty roven nule. Převrácená hodnota směrnice této polarizační křivky v místě korozního potenciálu je označována jako tzv. měrný polarizační odpor R_p , viz (11) a je charakteristická pro konkrétní korozní systém. Při znalosti měrného polarizačního odporu lze

odvodit vztah pro korozní proudovou hustotu J_{kor} , viz (12), kde B je konstanta pro daný korozní systém.

$$\frac{1}{R_p} = \frac{dj}{dE} [\Omega * m^{-2}] \quad (11)$$

$$j_{kor} = B * \frac{1}{R_p} \quad (12)$$

Hodnota polarizačního odporu stanovená potenciodynamickou polarizací je použitelná pro výpočet korozní rychlosti za předpokladů, že korozní napadení je rovnoměrné, korozní potenciál se při měření výrazněji nemění, nemění se korozní mechanismus, nedochází k další anodické reakci a ohmický odpor v soustavě je v porovnání s polarizačním odporem malý [21; 26].

3 Pokročilé vysocepevné oceli

S rostoucími obavami spojenými s produkcí skleníkových plynů se neustále zpřísňuje legislativa regulující emise dopravních prostředků. Tato skutečnost je spolu s technologickými, bezpečnostními a ekonomickými faktory hlavní motivací výrobců automobilů pro hledání nových pokročilých materiálů a technických řešení, která v konečném důsledku vedou k úspoře pohonných hmot. Právě automobilový průmysl je jednou z hlavních oblastí vývoje a použití různých typů tzv. vysoce pevných ocelí, jejichž vlastnosti umožňují redukovat hmotnost dopravních prostředků a tím i energetickou náročnost jejich provozu [1; 2].

Za hranici mezi nízkouhlíkovými a vysoce pevnými oceli (high strength steels – HSS) se obecně pokládá hodnota meze kluzu 210 MPa. Při požadavku na vyšší hodnoty meze kluzu (280–350 MPa) lze použít oceli se zvýšeným obsahem uhlíku a manganu. Zvyšování obsahu těchto prvků znamená nárůst pevnosti, ale naráží na limity z hlediska tažnosti a svařitelnosti. S jiným přístupem vedoucím k dosažení meze kluzu až 550 MPa se setkáváme u tzv. High Strength Low Alloy (HSLA) ocelí, též označovaných jako mikrolegované oceli. Mikrostruktura HSLA je obvykle tvořena matricí z jemnozrnného feritu, která je zpevněna jemnými precipitáty, tj. nejčastěji karbidy nebo nitridy titanu, vanadu nebo niobu. Další poněkud odlišnou skupinou jsou tzv. pokročilé vysoce pevné oceli (advanced high strength steels – AHSS) [27].

3.1 Rozdělení pokročilých vysocepevných ocelí

Pokročilé vysoce pevné oceli (AHSS) zpravidla obsahují výrazné procento legujících prvků a dvě nebo více mikrostrukturních fází. Díky vícefázové struktuře disponují AHSS kombinací vysoké pevnosti a tažnosti, které není možné dosáhnout u jednofázových ocelí, jako např. HSLA. Spolu se správným legováním je pro dosažení jedinečných vlastností AHSS nezbytný specifický režim termomechanického zpracování [1].

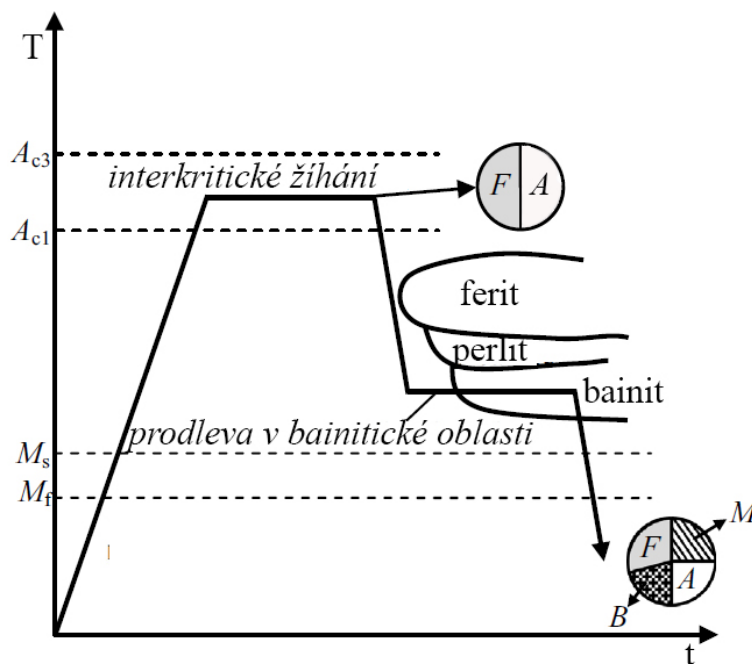
3.1.1 První generace

Mikrostruktura první generace AHSS je zpravidla martenzitická, případně obsahuje jednu nebo více dalších fází z důvodu zlepšení tvárnosti.

První průmyslově vyráběnou skupinou AHSS byly tzv. dvoufázové (DP) oceli, jejichž mikrostruktura obvykle sestává z feritické matrice s martenzitickými „ostrůvky“. Mechanické vlastnosti se odvíjí od objemového podílu martenzitu, který se může měnit od 1 do 50 % a závisí na teplotě a době žíhání v interkritické oblasti během tepelného zpracování. Pro dosažení dobré svařitelnosti je udržován nízký obsah uhlíku, obvykle 0,1 až 0,2 %. Dalšími legujícími prvky bývají mangan (0,7–2 % hm.) a křemík (0,1–0,3 % hm.). Jelikož mnoho dílů v automobilovém průmyslu prochází žárovým zinkováním ponorem v lázni o teplotě 460 °C, je třeba dbát na správnou dobu trvání tohoto procesu, tak aby nedošlo k bainitické transformaci, která bývá zároveň potlačována vhodným legováním. Při optimálním objemovém podílu martenzitu (10–20 %) dosahují DP oceli meze pevnosti od 600 do 1000 MPa při tažnosti nad 10 % [2; 28].

Lepší tvárností než dvoufázové oceli se obvykle vyznačují tzv. oceli s komplexními fázemi (CP), které kromě martenzitu a feritu ve struktuře obsahují rovněž bainit. Pro zjemnění zrna jsou tyto oceli mikrolegovány titanem, vanadem a niobem, jejichž precipitáty zpomalují rekrytalizaci. Mez pevnosti se v tomto případě pohybuje zhruba v rozmezí 800 až 1180 MPa [28].

Dalším typickým představitelem AHSS první generace jsou nízkouhlíkové nízkolegované TRIP (Transformation Induced Plasticity) oceli s vícefázovou strukturou sestávající z cca 50 % feritu, 35–40% bainitu, 10–15 % zbytkového austenitu a podílu martenzitu v závislosti na předchozím tepelném zpracování. Obsah uhlíku se pohybuje cca od 0,2 do 0,25 % hm. Za účelem stabilizace austenitu bývají legovány malým množstvím manganu (1–2% hm.). Legování křemíkem a hliníkem (nad 2 % hm.) potlačuje vznik karbidů během tepelného zpracování. Zmíněné mikrostruktury je dosaženo tepelným zpracováním (viz obr. 9), jehož první část spočívá v ohřevu do dvoufázové oblasti ferit – austenit, tak aby se podíl fází přibližně vyrovnal. Koncentrace uhlíku v austenitu není v tuto chvíli dostatečná pro jeho stabilizaci při pokojové teplotě, proto následuje druhý krok. Druhým krokem je rychlé ochlazení na cca 350-450 °C, čímž je potlačena perlitická přeměna a následuje prodleva na této teplotě za účelem transformace na nízkouhlíkový bainit. Během prodlevy je zároveň zbývající austenit obohacován uhlíkem a může tak přejít do metastabilního stavu. Během plastické deformace zbytkový austenit transformuje na martenzit, čímž podporuje rovnoměrnou deformaci, a tedy zvyšuje tažnost. Tento jev tedy zlepšuje jejich zpracovatelnost i užité vlastnosti např. v deformačních zónách automobilů oproti výše zmíněným typům. Literatura uvádí maximální hodnoty meze pevnosti 800 až 1200 MPa při tažnosti až 25 % [2; 4; 28].



Obrázek 9: tepelné zpracování TRIP ocelí [29]

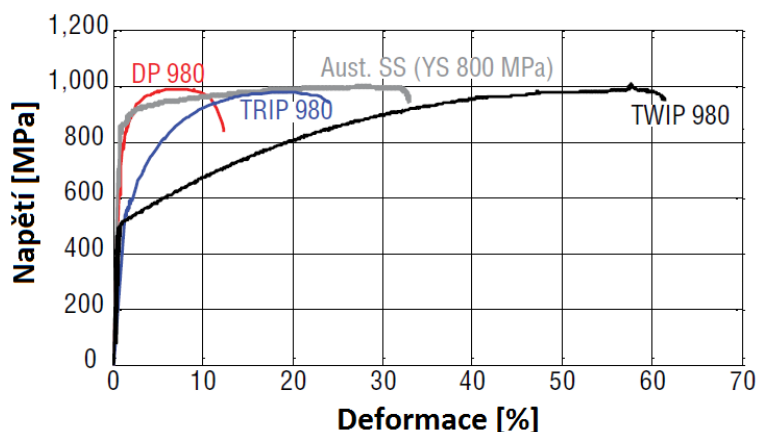
Struktura martenzitických ocelí (MS) je, jak vyplývá z názvu, převážně martenzitická a obsahuje pouze velmi malý podíl feritu nebo bainitu. Díky zmíněné struktuře tyto oceli vynikají pevností (až 1700 MPa), jejich tažnost je ovšem nízká. Proto se v rámci automobilového průmyslu používají pouze pro aplikace, u nichž se nepředpokládá výrazná deformace. Zpracování lisováním je zde velmi obtížné, proto je preferovanou technologií válcování nebo tzv. press hardening, kdy kalení probíhá přímo v tvářecím nástroji a je tak eliminováno odpružení [2].

Samostatnou kategorii pak tvoří tzv. press-hardened oceli s velmi vysokou pevností (1500 až 1800 MPa) používané pro výrobu automobilových komponentů s vysokou odolností vůči nárazu (prahy, výztuhy A a B sloupků, podlahové panely). U těchto ocelí je vyžadována dobrá tvářitelnost za tepla, dobrá kalitelnost a nízký obsah legujících prvků z důvodu svařitelnosti a

výsledné ceny. Pro zlepšení kalitelnosti se přidává bór v množství několika desítek ppm. Za účelem zpevnění se přidává cca 1,3 % manganu a 0,2 % chromu. Nečistoty jako měď, síra a fosfor je třeba udržovat na co nejnižších koncentracích z důvodu prevence praskání během tváření [2; 28].

3.1.2 Druhá generace

Snahy o zlepšení tvářitelnosti a schopnosti absorbovat deformační energii vedly k vývoji druhé generace pokročilých vysoce pevných ocelí. V rámci první generace dosahovaly nejlepší kombinace pevnost – tažnost TRIP oceli s obsahem 10 až 15 procent zbytkového austenitu. Do druhé generace se řadí austenitické nerezové oceli, kde vysoký obsah legujících prvků umožňuje stabilizaci až 100 % austenitu. Austenitické oceli co do tažnosti předčí TRIP oceli první generace při zachování obdobné pevnosti, viz obr. 10.



Obrázek 10: srovnání typických tahových diagramů dvoufázové oceli (DP), TRIP oceli první generace, austenitické oceli a TWIP oceli [30].

Jiný mechanismus zpevnění se uplatňuje v tzv. twinning induced plasticity (TWIP) ocelích. Obsah manganu okolo 20 % zde stabilizuje vysoký podíl zbytkového austenitu. Kromě toho lze koncentrací uhlíku manganu regulovat energii vrstevné chyby. Při dostatečně vysoké hodnotě energie vrstevné chyby (cca 12–40 mJ/m²) se stává dominantním deformačním mechanismem tzv. dvojčatění (twinning). Tento deformační mechanismus znamená přesunutí atomů jedné části zrna pouze o zlomek meziatomové vzdálenosti, přičemž posunutá část mřížky zaujme takovou polohu, že vytvoří zrcadlově symetrický obraz neposunuté části mřížky podle roviny dvojčatění. Pro zpevnění materiálu má hranice mezi dvojčaty stejný význam jako hranice zrn. TWIP oceli se zpravidla vyznačují tažností vyšší než 50 % při pevnosti až 1000 MPa, viz obr. 10 [4; 28; 30].

Přes zmíněné dobré vlastnosti se druhá generace pokročilých vysoce pevných ocelí potýká s řadou problémů, které brání masovějšímu využití těchto materiálů. Kromě finanční náročnosti, která vyplývá z vysokého obsahu legujících prvků, je to zejména problematická svařitelnost a praskání, ke kterému dochází s určitým zpožděním po skončení tvářecího procesu [30].

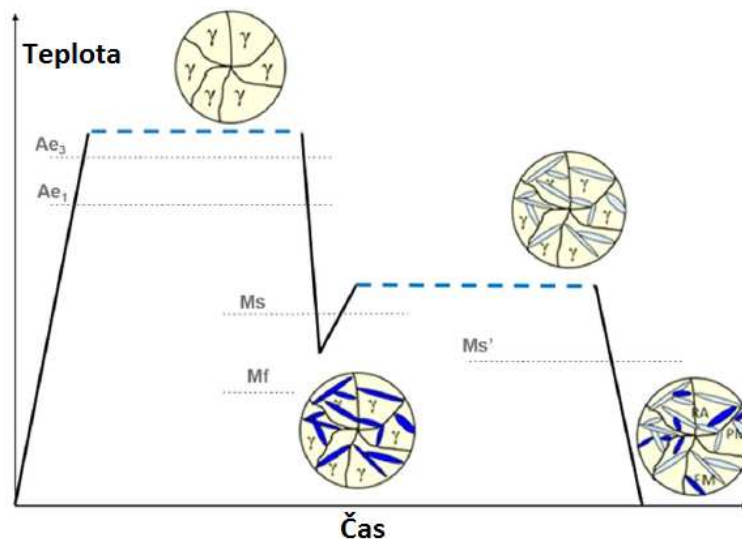
3.1.3 Třetí generace

Zmíněné problémy vedly ke snaze o vývoj nové skupiny materiálů, která je označovaná jako třetí generace AHSS. Materiály třetí generace v sobě mají spojovat výhodné vlastnosti obou předchozích generací a díky úspornějšímu konceptu legování jsou ekonomicky výhodnější než oceli druhé generace. Ačkoliv se rovněž mohou potýkat s některými problémy z hlediska svařitelnosti, díky dobrému poměru pevnosti a měrné hmotnosti mají potenciál nahradit

některé dražší slitiny jako dural nebo bórové oceli [31]. V posledních letech bylo vyvinuto několik typů AHSS třetí generace, nicméně pouze dva z nich jsou v současné době průmyslově vyráběny, tj. quenching and partitioning (Q&P) oceli a bainiticko-feritické oceli využívající TRIP efekt, zkráceně TBF [32].

Mezi typické legující prvky Q&P ocelí patří mangan, křemík, nikl a molybden v závislosti na požadované pevnosti v obsahu do 4 % hmotnostních. Označení Q&P, neboli „ochlazování a rozdělení“, je odvozeno od charakteristického postupu tepelného zpracování těchto ocelí, viz obr. 11.

Materiál je prudce ochlazen z austenitizační teploty pod teplotu M_s (200–350 °C). Následuje ohřev na teplotu 300 až 500 °C. Během prodlevy na této teplotě difunduje uhlík z martenzitu. To má za následek obohacení austenitu uhlíkem, tj. jeho stabilizaci za pokojové teploty. Kromě toho popouštění martenzitu vede k celkovému poklesu křehkosti. Austenitická fáze může být přítomna buď ve formě tenkého filmu podél martenzitických látek, nebo ve formě masivnějších útvarů. Dalším cílem Q&P procesu a vhodného legování je potlačení vzniku karbidů, které by se ve struktuře objevily v případě běžného popouštění. Výsledná struktura bývá zpravidla tvořena 5–12 % zbytkového austenitu, 20–40 % feritu a 50–80 % martenzitu, případně lze dosáhnout i bainiticko-austenitické struktury. Uváděné hodnoty meze pevnosti se pohybují v rozmezí 1000–1500 MPa při tažnosti překračující i 25 % [28; 33].



Obrázek 11: schéma režimu tepelného zpracování při Q&P procesu a vývoj mikrostruktury [28]

Hlavními legujícími prvky TBF ocelí jsou křemík a mangan, dále se obvykle používají různé podíly hliníku, niobu, a chromu. Křemík potlačuje vznik cementitu během bainitické transformace a díky tomu je pak zbytkový austenit obohacen uhlíkem, což zvyšuje jeho mechanickou i teplotní stabilitu. Křemík zde bývá poměrně vysoce zastoupen (až cca 1,5% hmotnostních) a jeho význam spočívá i v potlačení precipitace karbidů během žhání materiálu po válcování za studena. Tepelné zpracování pro dosažení požadované feriticko-bainitické struktury je obdobné jako u TRIP ocelí první generace, tj. zahrnuje austenitizaci, následné ochlazení a prodlevu na teplotě bainitické transformace, typicky přibližně 400 °C. Uváděné hodnoty dosahované pevnosti se pohybují v rozmezí 900–1400 MPa [32; 34].

V poslední době je hodně pozornosti věnováno tzv. středně manganovým ocelím, pro které je charakteristický obsah cca 3–8% hm. manganu společně s hliníkem a křemíkem pro zpevnění tuhého roztoku a potlačení precipitace karbidů. Dále se objevuje tendence zvyšovat podíl hliníku na úkor křemíku. Jedním důvodem je eliminace problému tvorby oxidů křemíku na

povrchu, druhým pak snižování specifické hmotnosti oceli při zachování pevnostních charakteristik. Přídavek 1 % hliníku znamená snížení hustoty oceli o přibližně 1,5 %. Nicméně vysoký obsah hliníku může vést ke vzniku plně feritické struktury za pokojové teploty, proto je třeba tento vliv vyvažovat odpovídajícím obsahem uhlíku a manganu. Naproti tomu vysoký obsah manganu vede ke vzniku intermetalických fází jako $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}$, zhoršujících tažnost. Jako nevhodnější se jeví koncentrační rozmezí 0,2–0,5 % uhlíku, 2–8 % manganu a 5–8 % hliníku. U feriticko austenitických ocelí tohoto složení bylo dosahováno 30% tažnosti při mezi kluzu cca 600 MPa a mezi pevnosti 800 MPa [4; 28].

4 Vlivy vybraných legujících prvků na fyzikálně-metalurgické a korozní vlastnosti

Primárním účelem legování vysoce pevných ocelí je společně s vhodným režimem tepelného zpracování zajistit optimální strukturu a z ní vyplývající dobré mechanické vlastnosti. Změna chemického složení s sebou ale nutně nese i více či méně výraznou změnu korozní odolnosti. Následující kapitola se zaměřuje na srovnání vlivu legujících prvků z hlediska metalurgického a z hlediska korozivzdornosti.

U pokročilých vysocepevných TRIP ocelí, které jsou předmětem této práce, je hlavním nástrojem pro zlepšení mechanických vlastností stabilizace zbytkového austenitu. Naopak zvýšený obsah některých typů karbidů může vést k drastickému snížení tažnosti a tedy k eliminaci pozitivního vlivu TRIP efektu.

Z hlediska vlivu na mřížku základního kovu lze legující prvky rozdělit na následující dvě kategorie:

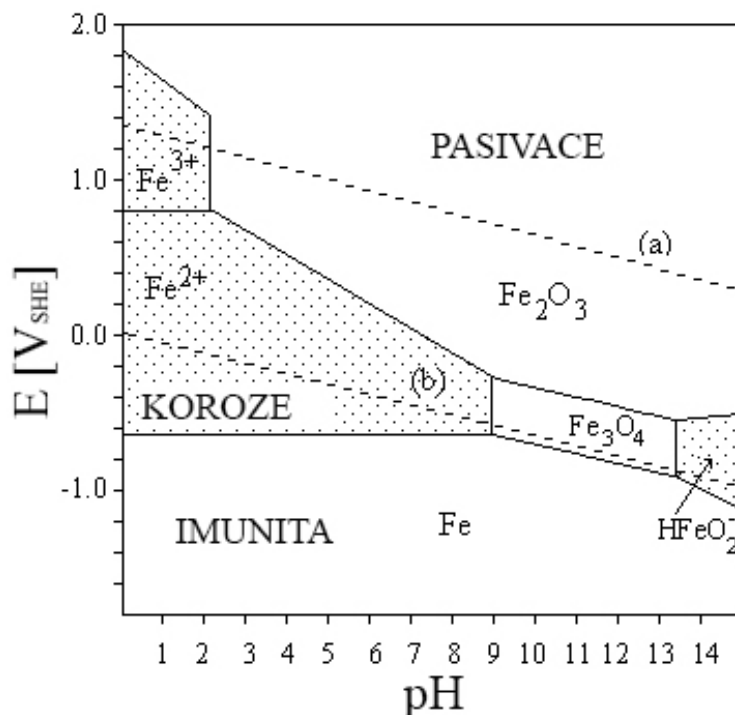
- Prvky rozšiřující oblast tuhého roztoku γ – austenitotvorné prvky: Ni, Co, Mn, Cu, C, N
- Prvky zmenšující oblast tuhého roztoku γ – feritotvorné prvky: Si, Cr, W, Mo, P, Al, Sn, Sb, As, Zr, Nb, B, S, Ce,

Z hlediska interakce s uhlíkem obsaženým v oceli lze legující prvky rozdělit rovněž na dvě skupiny:

- Karbidotvorné prvky: Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ti, Zr
- Prvky nevytvářející karbidy ve slitinách železa: Ni, Co, Cu, Si, P, Al [35]

Pro predikci chování daného kovu v daném korozním prostředí lze využít tzv. Pourbaixovy diagramy, viz obr. 12. V těchto diagramech jsou vymezeny oblasti termodynamické stability čistého kovu a jeho korozních produktů ve vodném roztoku v závislosti na jeho pH (vodorovná osa) a elektrodový potenciál (svislá osa). Standardně jsou konstruovány pro teplotu 25 °C, tlak 1 bar a koncentraci kovových iontů 10^{-6} M. Stejně jako fázové diagramy koncentrace – teplota, Pourbaixovy diagramy definují fáze s nejnižší Gibbsovou volnou energií pro danou kombinaci vnějších proměnných. S jejich pomocí lze určit samovolný směr všech reakcí, kterými daný kov může procházet.

Horizontální linie v Pourbaixově diagramu, viz obr. 12, znázorňují reakce závislé pouze na změně potenciálu (např. $Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$). Vertikální linie naopak znamenají reakce závislé pouze na změně acidobazických vlastností (např. $Fe^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2$). Šikmé linie pak znázorňují reakce závislé na obou proměnných (např. $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$). Čárkovanými čarami je vyznačena oblast stability vody. Do jisté míry lze Pourbaixovy diagramy využít i pro odhad korozní odolnosti slitin, viz níže [36].



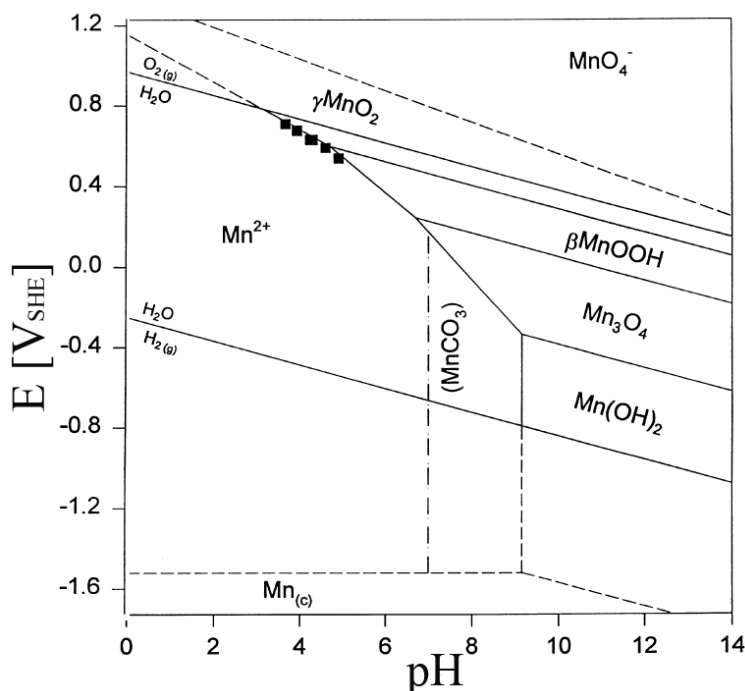
Obrázek 12: Pourbaixův diagram – železo [37]

Následující podkapitoly obsahují souhrn informací o vlivech prvků obsažených v ocelích, které jsou předmětem experimentální části.

4.1.1 Mangan

Alespoň minimální obsah manganu je přítomen prakticky ve všech ocelích. Jedná se o dezoxidační a odsiřující prvek. Ze všech prvků, které se v ocelích běžně vyskytují, má nejmenší tendenci segregovat. Mangan má rovněž pozitivní vliv na kvalitu povrchu (s výjimkou ocelí s velmi nízkým obsahem uhlíku), svařitelnost a zpracovatelnost kovááním. Mangan je slabý karbidotvorný prvek, v ocelích se zpravidla pouze rozpouští v cementitu. Mangan rozšiřuje oblast tuhého roztoku γ , ale při obsahu větším než cca 2% hmotnostní zvyšuje tendenci oceli k praskání při kalení. Přítomnost manganu v ocelích podporuje segregaci nečistot jako fosfor, cín, antimon a arsen na hranicích zrn, což mívá za následek vznik vysokoteplotní popouštěcí křehkosti [35].

Ačkoliv dle standardního elektrodového potenciálu je mangan ušlechtlejším prvkem než např. hliník, jeho pasivační schopnost je značně nízká. Vliv manganu na korozní odolnost ocelí je tedy spíše negativní.



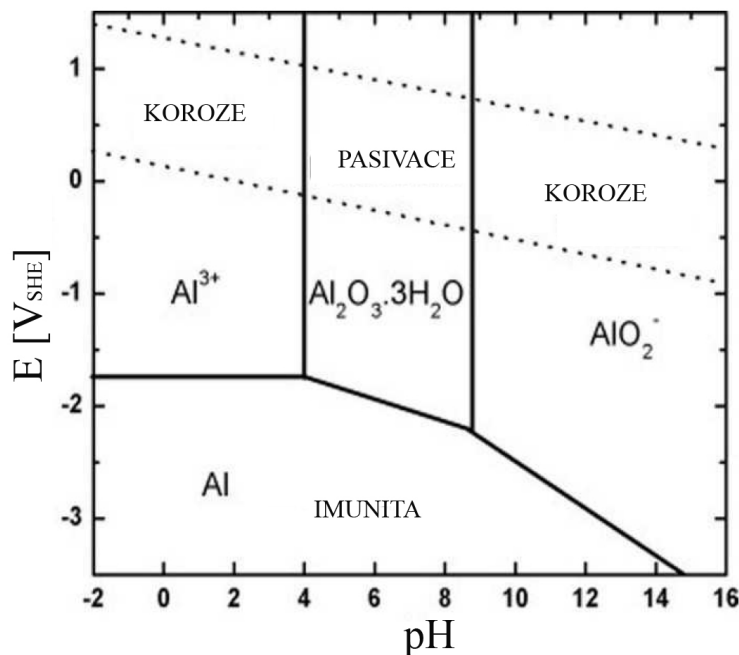
Obrázek 13: Pourbaixův diagram – mangan [38]

Při elektrochemické korozi v kyselých a neutrálních prostředích má mangan tendenci rozpouštět se na ionty Mn^{2+} , případně tvořit nestabilní oxidy při vyšších hodnotách vloženého potenciálu, viz obr. 13. S rostoucím obsahem manganu dochází v soustavách Fe-Mn k nárůstu korozní proudové hustoty J_{kor} a hodnoty korozního potenciálu E_{kor} se posouvají směrem k nižším hodnotám, tedy nižší ušlechtilosti materiálu. V kyselém prostředí bývá celková rychlost rozpouštění slitiny zvýšena nízkou odolností železa při nízkých hodnotách pH. V zásaditém prostředí dochází při rozpouštění manganu ke vzniku hydroxidu $Mn(OH)_2$, který je velmi málo rozpustný, pokud je pH roztoku vyšší než 13. Pouze v tomto případě je tedy mangan z hlediska korozní odolnosti prospěšný. Nicméně v chemickém složení pokročilých vysocepevných ocelí jsou zpravidla zastoupeny i prvky jako hliník či chrom, které negativní vlivy manganu v tomto směru vyvažují, viz níže [39; 40].

4.1.2 Hliník

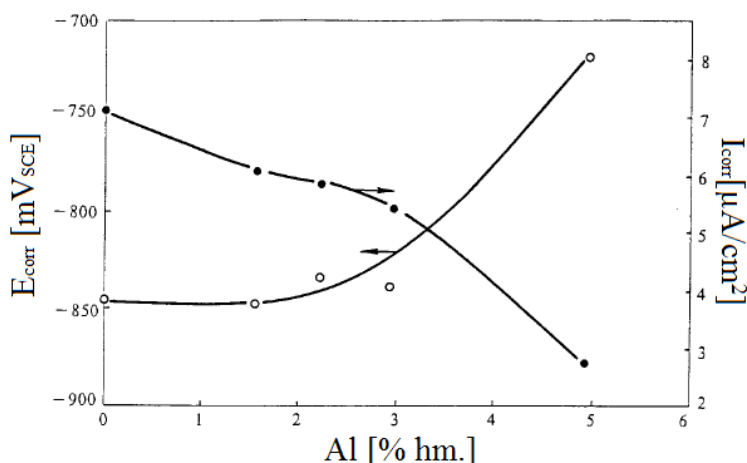
Hliník v oceli funguje jako dezoxidační činidlo a zároveň přispívá k zjemnění zrna a precipitačnímu vytvrzení. Protože hliník tvoří s dusíkem velmi tvrdé nitridy, vyskytuje se často v ocelích určených k nitridování. Pomocí hliníku lze nejlépe ze všech prvků regulovat růst zrna při ohřevu před kalením. Současným trendem ve vývoji pokročilých vysoce pevných ocelí je snaha o snižování hmotnosti výrobků nejen zvyšováním pevnosti oceli, ale i účelným legováním lehkými substitučními prvky, jakým je právě hliník.

Významné jsou vlastnosti hliníku z hlediska degradace materiálu. Legování hliníkem zvyšuje odolnost povrchu vůči oxidaci, čehož se často využívá zejména u žáruvzdorných ocelí. Pro zvýšení korozní odolnosti se zpravidla přidává do nízkouhlíkových ocelí [35]. Důvodem je schopnost hliníku zlepšovat pasivační schopnost oceli tvorbou stabilní a kompaktní vrstvy Al_2O_3 v slabě kyselých, neutrálních a slabě zásaditých vodných roztocích. V kyselých prostředích má hliník tendenci rozpouštět se na ionty Al^{3+} . V silně zásaditých vodných roztocích hliník rozkládá vodu za vzniku vodíku a rozpouští se na ionty AlO_2^- , viz obr 14 [40].



Obrázek 14: Pourbaixův diagram – hliník [41]

Experimenty (viz [42]) prokázaly schopnost hliníku vyvážit negativní vliv manganu na korozní vlastnosti oceli v neutrálním prostředí. Na obr. 15 jsou graficky znázorněny změny korozního potenciálu E_{kor} a korozní proudové hustoty I_{kor} s rostoucím obsahem hliníku v oceli obsahující 25 % hmotnostních manganu. Při nulovém obsahu hliníku byla naměřená hodnota korozního potenciálu (-844 mV) nižší než u srovnávací nelegované oceli se shodným obsahem uhlíku 0,15 % (-759 mV). Rovněž hodnota korozní proudové hustoty byla značně příznivější v případě nelegované oceli ($2,47 \mu A/cm^2$) než u oceli vysoce manganové ($7,05 \mu A/cm^2$). Výraznější trend ve zlepšování korozních vlastností je patrný od 3 % hmotnostních hliníku výše, viz obr 11. Při konečné hodnotě 5 % se hodnota korozní proudové hustoty dostává na úroveň srovnávací nízkouhlíkové oceli ($2,49 \mu A/cm^2$), korozní potenciál je o něco vyšší (-717 mV) [42].



Obrázek 15: vliv zvyšování obsahu hliníku na korozní vlastnosti oceli Fe-25Mn-XAl-0.15C v roztoku Na_2SO_4 o koncentraci 1 mol/l [42]

Pro získání širšího přehledu o korozních vlastnostech slitin Fe-Mn-Al-C jsou v tabulce 2 shrnuty výsledky experimentů různých autorů. Jedná se hodnoty vysokomanganových ocelí získané potenciodynamickým měřením v neutrálním roztoku (3,5 % NaCl). Pro srovnání je uvedena i nerezová ocel AISI 304 (X5CrNi18-10). Pro posouzení souhrnného vlivu manganu a hliníku je v tabulce dále uvedeno číslo udávající poměr hmotnostních koncentrací těchto prvků v dané oceli. Tento poměr se nicméně z hlediska korozních vlastností nejeví jako zcela určující. Rozhodující vliv tak zřejmě mají ostatní méně zastoupené legující prvky a stav mikrostruktury. Korozní odolnost ocelí na bázi Fe-Mn-Al-C je proti ocelím nerezovým zjevně nesrovnatelně nižší, proto bývají tyto materiály opatřovány nejrůznějšími nátěry, povrchovými úpravami, případně je na nich prováděna anodická pasivace [3].

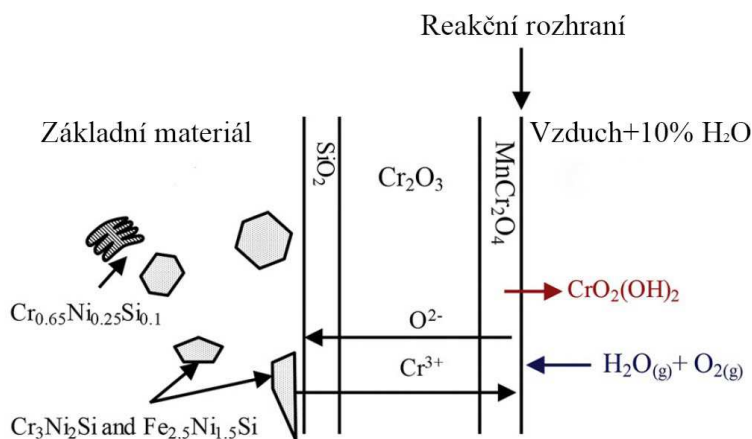
<i>Slitina</i>	<i>E_{corr}</i> <i>[V_{SCE}]</i>	<i>Korozní rychlost</i> <i>[μm/rok]</i>	<i>Poměr</i> <i>Mn/Al</i>
Fe-25Mn-5Al-0.15C	-0.72	133.3	5
Fe-30Mn-9Al-1.8C	-0.75	-	3,3
Fe-18Mn-2Al-2Si -0.07C (hrubozrnná)	-0.76	23.2	9
Fe-18Mn-2Al-2Si -0.07C (jemnozrnná)	-0.71	46.3	9
Fe-24.8Mn-7.3Al-0.90C	-0.57	33.2	3,4
Fe-24.4Mn-9.2Al-0.40C	-0.59	48.3	2,7
Fe-24.4-Mn-9.96Al-0.40C	-0.84	580	2,4
Fe-30.7Mn-13.03Al-0.44C	-0.85	570	2,4
Fe-26.6Mn-9.29Al-0.43C	-0.85	200	2,9
Fe-30Mn-3Al-1.5Si-0.06C	-0.79	263	10
Fe-17.3Mn-3.10Al-0.38Si-0.24C	-0.69	366	5,6
Fe-20.6Mn-3.51Al-2.92Si-0.29C	-0.77	46.3	5,9
Fe-24Mn-8.3Al-5Cr-0.38Si-0.34Mo - 0.45C	-0.58	89.5	2,9
Fe-26.4Mn-2.74Al-0.32C-1.13Cr	-0.72	783.3	9,7
AISI 304	-0.36	3.1	-

Tabulka 2: hodnoty E_{corr} a korozní rychlosti Fe-Mn-Al-C ocelí, srovnání s AISI 304 [3]

4.1.3 Křemík

Křemík je jedním z hlavních dezoxidačních činidel používaných při výrobě ocelí, na jeho obsahu tedy závisí druh oceli. Uklidněné uhlíkové oceli mohou obsahovat až 0,6 % hm. křemíku. U polouklidněných ocelí bývá obsah křemíku nižší, cca do 0,1 % hm. Křemík se zcela rozpouští ve feritu a do obsahu 0,3 % hm., čímž zvyšuje jeho pevnost, aniž by výrazně klesala tažnost. Kalitelnost ocelí se zlepšuje přidávkem křemíku v kombinaci s manganem a molybdenem. U tepelně zpracovaných ocelí hraje křemík důležitou roli pro zlepšení kalitelnosti, oteřuvzdornosti, zvýšení meze kluzu a pevnosti a zvýšení odolnosti proti oxidaci u žáruvzdorných ocelí. Křemík se rovněž rozpouští v martenzitu a přispívá k jeho teplotní stabilizaci až do 300 °C [35].

U austenitických chrom-niklových ocelí křemík přispívá k eliminaci koroze pod napětím a ke zvýšení odolnosti proti oxidaci za vysokých teplot (viz např. parní turbíny, parovodní potrubí atd.). Při oxidaci ocelí s obsahem křemíku za vysokých teplot dochází k formování vrstvy SiO_2 na rozhraní mezi kovem a vrstvou ostatních korozních produktů, viz obr 16. Oxid křemíku vznikající na povrchu slitin Fe-Ni-Cr bývá nejčastěji amorfní. Jelikož při oxidaci probíhá difuze aniontů kyslíku do materiálu nejrychleji hranicemi zrn, představuje amorfní vrstva SiO_2 účinnou bariéru, která zpomaluje celkovou oxidační rychlost jak omezením přístupu kyslíku, tak i zpomalením difuze železa a legujících prvků do vnější oxidické vrstvy. Kompaktnost vrstvy SiO_2 závisí na procentuálním zastoupení křemíku v oceli [43].



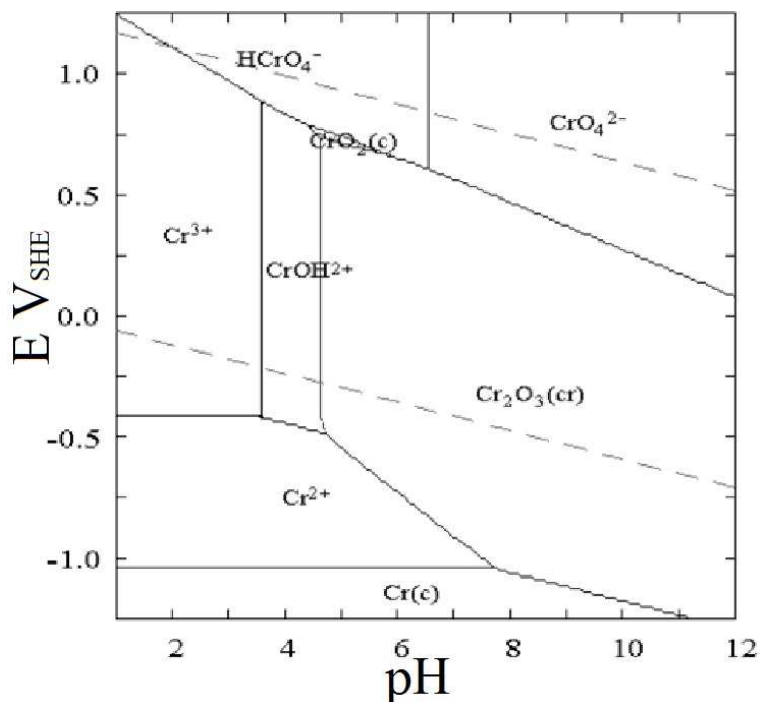
Obrázek 16: schéma složení a struktury oxidické pasivační vrstvy nerezové oceli 310-6Si SS vznikající v prostředí s 10% vlhkostí při teplotě 800 °C [43]

Byl prokázán rovněž pozitivní vliv legování křemíkem (1–3% hm.) na zlepšení korozní odolnosti povětrnostně odolných ocelí (weathering steels). Křemík zde podporuje vznik ochranné vrstvy korozních produktů s jemnou strukturou, zejména goethitu ($\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O(OH)}$) [44].

4.1.4 Chrom

Chrom je pokládán za nejdůležitější legující prvek v nerezových ocelích. Jedná se o karbidotvorný prvek; při nízkém poměru chrom : uhlík vzniká pouze chromový cementit $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}$. Pokud tento poměr roste, začínají vznikat karbidy chromu $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ nebo $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$. Chrom zlepšuje kalitelnost, korozní a oxidační odolnost ocelí, zvyšuje žárupevnost a odolnost proti napadení vodíkem za vysokých tlaků. Karbidy chromu přispívají ke zvýšení odolnosti proti abrazi a zvyšují pevnost ostrých hran ocelových výrobků. Při ohřevu se komplexní karbidy železo-chrom velmi pomalu rozpouštějí v austenitu a při tepelném zpracování tak narůstá čas nutný na austenitizaci. Příkladově chromu podporuje segregaci nečistot na hranicích zrn, což má za možný následek vznik popouštěcí křehkosti [35].

Korozivzdorné oceli využívají tvorby stabilní oxidické vrstvy Cr_2O_3 na povrchu oceli, při obsahu chromu nad 12 % hmotnostních. Tento jev se neuplatňuje v silně kyselých prostředích, viz obr. 17 [45].



Obrázek 17: Pourbaixův diagram – chrom [45]

Při obsahu chromu pod 12 % hmotnostních není efekt pasivace dostatečný, bylo nicméně prokázáno, že i při nižších koncentracích má chrom pozitivní vliv na stabilitu korozních produktů železa. Experimenty s ocelí 18Mn5Cr v prostředí 3,5 % roztoku NaCl, viz [46], prokázaly, že přidavkem chromu se mění procentuální zastoupení jednotlivých typů korozních produktů i jejich struktura. Přítomnost chromu má za následek zvýšení podílu odolnějšího goethitu ($\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$) na úkor magnetitu a hematitu. Navíc vlivem chromu dochází ke zjemnění zrna korozních produktů a tím ke snížení možnosti transportu kyslíku touto vrstvou. Popsaný mechanismus funguje obdobně i v případě manganu, nicméně účinek chromu je silnější z důvodu vyšší rozpustnosti chromu v goethitu [46].

Často sledovanou vlastností chromových nerezových ocelí je náchylnost k bodové korozi. Pro její hodnocení byl zaveden parametr nazývaný PREN (pitting resistance equivalent number) neboli ekvivalentní číslo odolnosti vůči bodové korozi v elektrolytech s obsahem chloridů. Tento parametr bere v úvahu souhrnný vliv hmotnostní koncentrace více legujících prvků. Nepoužívanější tvar tohoto parametru je tzv. PREN_{16} viz (13)

$$\text{PREN}_{16} = \%Cr + 3,3 * \%Mo + 16 * \%N \quad (13)$$

Vyšší hodnota parametru PREN znamená vyšší odolnost bodové korozi.

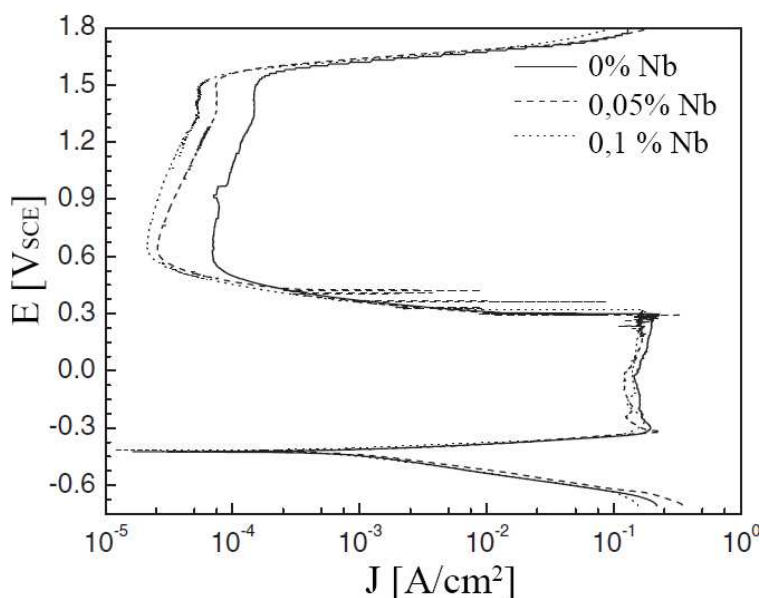
Tak jak se s různými režimy tepelného zpracování mění distribuce prvků v mikrostruktuře, mění se i korozní odolnost jednotlivých fází. Za pomoci vhodných analytických technik (např. EDX) lze určovat parametr PREN pro jednotlivé fáze a tak lokalizovat potenciální počátek korozního napadení. Některé experimenty prokázaly velmi dobrou shodu parametru PREN s jinými metodami určování lokální korozní odolnosti, např. mapování Voltova potenciálu pomocí SKPFM (skenovací mikroskopie Kelvinovou sondou) [47].

4.1.5 Niob

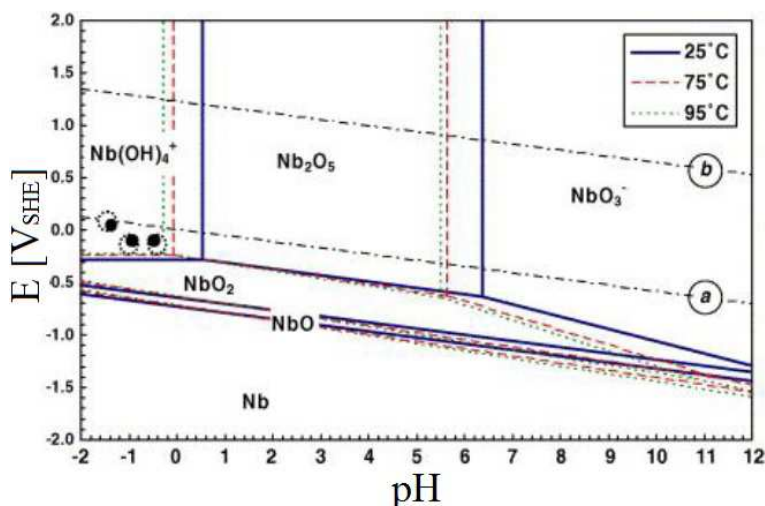
Niob je velmi silný karbidotvorný prvek. Malý obsah niobu v oceli může vytvořit rovněž jemné nitridy nebo karbonitridy, které zjemňují zrna, precipitačně zpevňují materiál a zlepšují únavové vlastnosti [48]. Niob se běžně používá k mikrolegování ocelí za účelem docílení

vysoké pevnosti a tuhosti procesem řízeného válcování a ochlazování. Pouhé 0,03 % hm. niobu v austenitu mohou znamenat zvýšení meze kluzu u ocelí se středním obsahem uhlíku až o 150 MPa. Obecně vede mikrolegování středně uhlíkových a nízkouhlíkových (martenzitických) ocelí niobem k výraznému zlepšení kombinace pevnosti a tuhosti. Niob přispívá k eliminaci mezikrystalového napadení chromniklových austenitických ocelí [35]. Legování niobem rovněž pomáhá stabilizovat ferit a jeho odolnost vůči bodové korozi. Z toho důvodu se feritické nerezové oceli s obsahem niobu s výhodnou kombinací korozní odolnosti a odolnosti vůči tepelné únavě používají v konstrukci výfukových potrubí automobilů [49].

Elektrochemické zkoušky prokázaly, že již velmi malý přídavek niobu (0,05 %) může významně snížit proudovou hustotu v pasivitě a tím i korozní rychlost nízkolegované oceli (0,07 % C, 0,2 % Mn, 0,01 % P, 0,01 % S), viz obr. 18. Důvodem je vznik stabilních oxidů niobu (NbO_2 , Nb_2O_5) i vyšší obsah oxyhydroxidů železa ($\text{FeO}\cdot\text{OH}$) na povrchu vzorků obsahujících niob. Vznik stabilních oxidů niobu je navíc charakteristický pro poměrně široký interval hodnot pH, viz obr. 19. Niob tak v interakci s dalšími prvky pomáhá formovat silnější a kompaktnější vrstvu korozních produktů, které potlačují anodické rozpouštění [50].



Obrázek 18: vliv mikrolegování niobem na posun polarizační křivky nízkolegované oceli v silně kyselém prostředí [50]

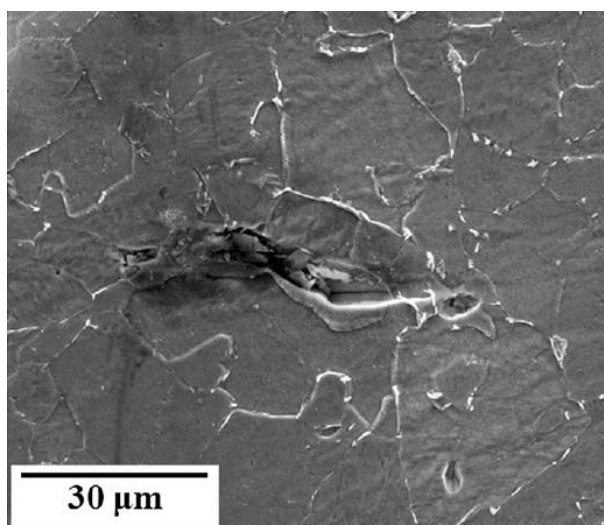


Obrázek 19: Pourbaixův diagram – niob [51]

Vlivem mikrolegování niobem na korozní vlastnosti nízkolegovaných TRIP ocelí v neutrálním prostředí se zabýval El-Taib Heakal a kolektiv, viz [52]. Zjištěným efektem zvýšení obsahu niobu z 0 na 0,059 % hmotnostních zde bylo snížení korozní proudové hustoty až o polovinu. Autoři zde vyslovili hypotézu, že efekt niobu je i nepřímý, tzn. přidavek niobu zvyšuje pasivační schopnost dalších legujících prvků, tj. hliníku, niklu, chromu a mědi [52].

Niob pomáhá ke zvýšení korozních vlastností i ve formě karbidů (NbC). Výhody ocelí s obsahem karbidů niobu se projevují zejména v korozních prostředích bohatých na vodík. Karbidy fungují jako tzv. vodíkové pasti, tedy místa, kde dochází ke zvýšené koncentraci vodíku. Tím je výrazně omezeno pronikání vodíku do oceli a je omezen vznik a šíření trhlin v důsledku vodíkové křehkosti nebo při korozním praskání pod napětím [53], [54].

Zjemnění zrna v důsledku přidavku niobu, které má z hlediska mechanických vlastností pozitivní efekt, může naopak negativně ovlivnit korozní odolnost. Tento jev je spojen s dalším šířením silně lokalizované koroze, např. v místě vměstku. V důsledku zvýšení plochy hranic zrn narůstá jejich energie a ionizační tendence, což urychluje šíření koroze od místa lokální iniciace, viz obr. 20, kde je patrné šíření koroze z místa částečně rozpuštěného vměstku podél hranic zrn (bílé linie) [16].

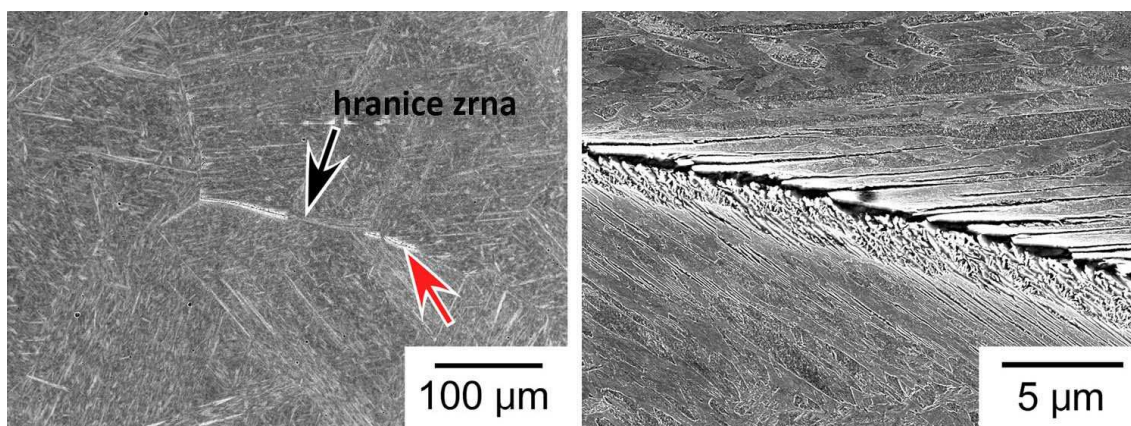


Obrázek 20: šíření koroze z místa bodové iniciace podél hranic zrn [16]

4.1.6 Fosfor

Fosfor se rozpouští ve feritu a zvyšuje tak pevnost oceli. S rostoucím obsahem fosforu ovšem klesá tažnost a roste přechodová teplota, tj. klesá vrubová houževnatost. Fosfor má velmi silnou tendenci segregovat na hranicích zrn a podporuje tak vodíkovou křehkost, zejména u ocelí s vyšším obsahem manganu a chromu. Fosfor má podobný účinek jako křemík, tj. zvyšuje kalitelnost a teplotní stabilitu martenzitu. S vysokým obsahem fosforu se lze často setkat u nízkouhlíkových ocelí, kam se přidává za účelem zlepšení obrobitelnosti. U nízkouhlíkových ocelí s obsahem uhlíku do 0,1 % fosfor zvyšuje nejen pevnost, ale i odolnost proti atmosférické korozi. U austenitických chromniklových ocelí může fosfor podpořit precipitaci a tím zvýšit mez kluzu. V silně oxidačních prostředích bývají segregáty fosforu na hranicích zrn příčinou mezikrystalové koroze nerezových austenitických a jiných ocelí. [35].

Experimenty za použití SKPFM (skenovací mikroskopie Kelvinovou sondou) a elektronové mikroanalýzy přímo prokázaly souvislost mezi zvýšenou koncentrací fosforu na hranicích původních austenitických zrn a nižším korozním potenciálem resp. nižší korozní odolností těchto míst, viz obr. 21. Fosfor se jako feritotvorný prvek vyznačuje značně nižší rozpustností v austenitu. Pokud je v rámci tepelného zpracování dané oceli zařazen ohřev nad teplotu A_{c3} , dochází tedy k výrazné segregaci. Výrazného zlepšení korozní odolnosti hranic zrn lze dosáhnout žháním v interkritické, tzn. dvoufázové oblasti (ferit-austenit). Během prodlevy v této teplotní oblasti dochází k rovnoměrnému rozpuštění feritotvorných prvků ve feritické fázi. Po následném ochlazení v peci, případně po zakalení je akumulace feritotvorných prvků na hranicích původních austenitických zrn nulová nebo zanedbatelná a vznik bodové koroze je tak do značné míry potlačen [55].



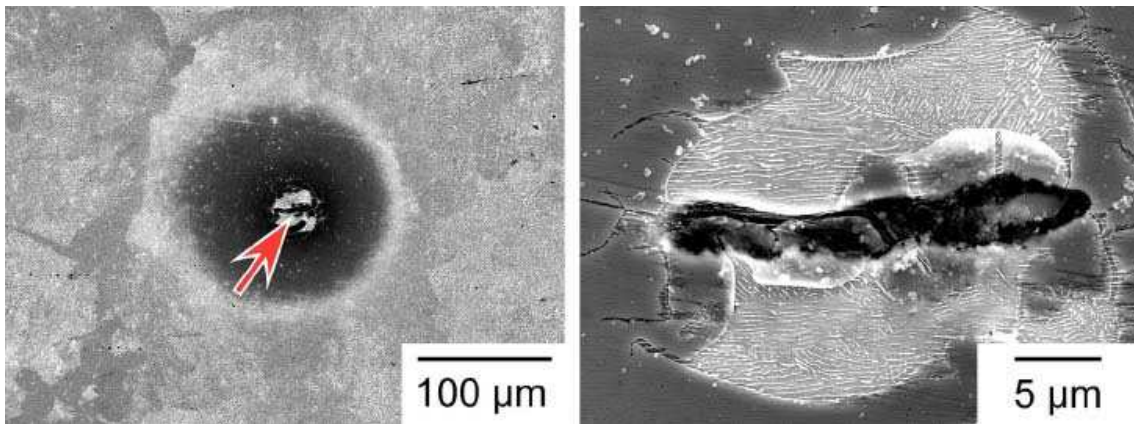
Obrázek 21: iniciace bodové koroze na hranicích původních austenitických zrn v důsledku segregace fosforu [55]

4.1.7 Síra

Zvýšený obsah síry způsobuje křehkost za tepla. Důvodem je silná tendence síry k tvorbě nízkotavitelných segregátů na hranicích zrn. Síra má negativní vliv na vrubovou houževnatost, svařitelnost i kvalitu povrchu, zejména u nízkouhlíkových a nízkomanganových ocelí. Nicméně za účelem zvýšení obrobitelnosti bývá cíleně přidáváno cca 0,08 až 0,3 % síry, viz tzv. automatové oceli [35].

Sloučeniny síry ve formě segregátů a vměstků v oceli podporují vznik lokálního korozního napadení. Typickým příkladem jsou vměstky sulfidu manganatého (MnS), viz obr. 22. Z důvodu lokálního snížení korozního potenciálu v místě vměstků dochází během působení agresivního prostředí k tvorbě důlků poblíž rozhraní fázového rozhraní základní materiál –

vměstek. Dále může koroze pokračovat i mechanismem štěrbinové koroze. Může dojít buď k rozpuštění vměstku, nebo k jeho oddělení od základního kovu [56].



Obrázek 22: iniciace bodové koroze v místě podlouhlého vměstku MnS [55]

5 Úvod do experimentálního programu

Předmětem experimentálního programu je testování vlivu drobných změn chemického složení na korozní odolnost nízko- až středněmanganových vysocepevných ocelí. Jedná se o oceli vyvinuté pro zpracování tvářením na nosné součásti a deformační zóny automobilů. Dosavadní studie se z velké části zaměřovaly především na optimalizaci mechanických vlastností těchto materiálů. Tento experiment má sloužit k získání nových informací o jejich korozivzdornosti.

Korozní odolnost ovlivňuje celá řada mikrostrukturních faktorů, které přímo souvisí i s mechanickými vlastnostmi, proto nebyl tento experiment zaměřen pouze na samotné korozní zkoušky. Cílem bylo za použití všech dostupných metod (korozní zkoušky, mikroskopie, prvková analýza, mechanické zkoušky) vytvořit vzájemné srovnání níže uvedených experimentálních materiálů z hlediska jejich náchylnosti k degradaci vlivem koroze, dále pak posouzení vlivu tepelného zpracování a finální vyhodnocení materiálů z hlediska korozní versus mechanické vlastnosti. Hlavní pozornost byla soustředěna na posouzení přínosu hlavních legujících prvků, tj. hliníku a manganu. Kromě toho jsou zmíněny i další faktory jako např. mikrolegování niobem.

5.1 Experimentální materiály

Testovanými materiály jsou oceli nesoucí pro účely této práce zjednodušená označení založená na obsahu hlavních legujících prvků, viz tabulka 3. Oceli obsahují shodně 0,2 % hmotnostní uhlíku, jejich hlavní odlišnost spočívá v obsahu hliníku a manganu. Materiály Mn-Si a Mn-Si-Nb mají oproti ostatním trojnásobně zvýšený obsah křemíku (1,8 % hm.) a obsah hliníku je zde minimální. U materiálu Mn-Si je pak snižena úroveň mikrolegování niobem (0,03 % hm.). V posledním sloupci tabulky 3 je uveden poměr hmotnostních podílů mangan : hliník v jednotlivých ocelích. Tento parametr se v předchozích studiích, viz [4], ukázal jako vhodný nástroj pro korelaci obsahu těchto prvků s posuny křivek fázových přeměn, a je proto uveden i zde.

Každý materiál byl testován ve dvou různých stavech, tj. ve výchozím stavu (dále označováno „VS“) a ve stavu po dalším tepelném zpracování („TZ“). Stav označený jako výchozí byl dosažen žháním při různých teplotách případně pouze dochlazením v peci po překováním materiálu na tyče o průměru 20 mm. Kovací teploty a parametry následného žhání (tabulka 4) byly stanoveny na základě předchozích experimentů tak, aby bylo dosaženo optimální tvářitelnosti a výsledných mikrostruktur, viz [4].

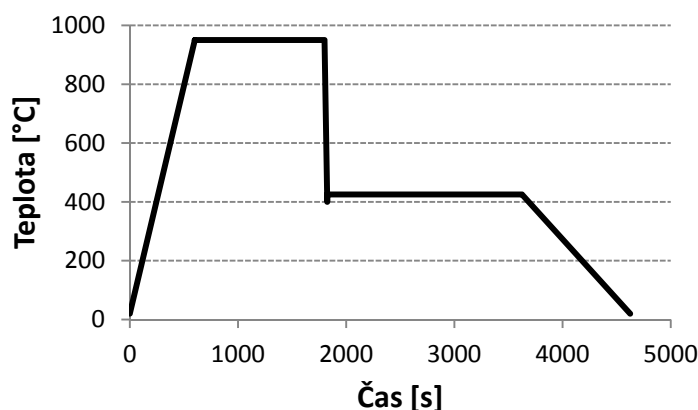
<i>označení</i>	<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cr</i>	<i>Al</i>	<i>Nb</i>	<i>Mn/Al</i>
<i>Al-Mn</i>	0,2	0,6	1,5	0,008	0,003	0,19	1,5	0,06	1
<i>6Al-4Mn</i>	0,2	0,6	4,0	0,008	0,004	0,14	6,5	0,06	0,6
<i>Al-3Mn</i>	0,2	0,6	3,0	0,008	0,003	0,19	1,5	0,06	2
<i>2Al-3Mn</i>	0,2	0,6	3,0	0,008	0,003	0,17	2,0	0,06	1,5
<i>Mn-Si</i>	0,2	1,8	1,5	0,008	0,003	0,008	0,008	0,03	-
<i>Mn-Si-Nb</i>	0,2	1,8	1,5	0,008	0,003	0,008	0,008	0,06	-

Tabulka 3: chemické složení experimentálních materiálů, hmotnostní procenta

<i>označení</i>	<i>kovací teplota</i>	<i>žhání</i>
<i>Al-Mn</i>	1050 °C/ohřev 60 min	po kování pouze dochlazeno v peci
<i>6Al-4Mn</i>		
<i>Al-3Mn</i>	1050 °C/ohřev 60 min	950 °C/2 hodiny (argon)
<i>2Al-3Mn</i>		1000 °C/2 hodiny (argon)
<i>Mn-Si</i>	1150 °C/ohřev 60 min	950 °C/2 hodiny (argon)
<i>Mn-Si-Nb</i>		

Tabulka 4: popis výchozích stavů jednotlivých materiálů

Druhý stav dále označovaný jako „tepelně zpracováno“ byl dosažen pomocí procedury znázorněné na obrázku 23. Prvním krokem bylo žhání ve dvoufázové oblasti, tedy vložení vzorků do atmosférické pece o teplotě 950 °C a ponechání zde po dobu 30 minut. Druhým krokem byla prodleva na teplotě bainitické transformace, tj. ochlazení v olejové lázni o teplotě 400 °C, následné vložení do pece o teplotě 425 °C a ponechání při této teplotě dalších 30 minut. Následovalo ochlazení na vzduchu na teplotu okolí. Tento režim tepelného zpracování má za cíl zajistit strukturu charakteristickou pro bainitické TRIP oceli, tj. dominantní podíl bainitu, obsah zbytkového austenitu přibližně do 15 %, přičemž nelze vyloučit jistý podíl martenzitu v závislosti na míře dokončení bainitické transformace.



Obrázek 23: režim tepelného zpracování experimentálního materiálu

5.2 Experimentální metody

5.2.1 Korozní zkoušky

Nejprve byla provedena potenciodynamická zkouška za použití potenciostatu SP-150 Bio Logic. Na vzorku ve formě disku o průměru 16 mm a tloušťce 5 mm byla pomocí přípravku vymezena oblast o ploše 0,2374 cm², která byla během zkoušky v kontaktu s elektrolytem, tj. 3,5% roztok NaCl. Vzorek v tomto případě představuje pracovní elektrodu. Referenční kalomelová elektroda ve formě uzavřené skleněné trubice obsahující částice chloridu rtuťného je ponořena do korozního média společně s pomocnou elektrodou ve formě platinového drátku. Vzorek spočívá na měděné podložce připojené na elektrický vodič, čímž je obvod uzavřen.

Povrch vzorku byl vždy těsně před zkouškou upraven na metalografické brusce pomocí SiC papírů o zrnitostech postupně 80, 220 a 500. Každý z celkem dvanácti materiálů byl nejprve

dvakrát podroben potenciodynamické zkoušce v rozsahu potenciálů -0,1 až 0,1 V. Třetí časově podstatně náročnější měření bylo provedeno v potenciálovém rozsahu -0,1 až 1 V za účelem zjištění vlastností materiálu dále v anodické oblasti, tj. případné pasivace. Vyhodnocení naměřených dat bylo provedeno pomocí softwaru EC-Lab.

Druhým použitým korozním testem byla kondenzační expoziční zkouška v korozní komoře Q-FOG CCT, výrobce Q-Lab. Zkušební cyklus sestával ze dvou fází. Během první osmihodinové fáze byly vzorky vystaveny teplotě 40 °C při 100% vlhkosti vyvíjené z demineralizované vody. V průběhu druhé fáze byla pouze udržována teplota 23 °C po dobu šestnácti hodin. Tři vzorky každého materiálu byly ponechány v komoře po dobu dvou zkušebních cyklů, tak aby vzniklo dostatečně zřetelné a navzájem porovnatelné korozní napadení.

Tvar, rozměry a úprava povrchu vzorků byly totožné jako v případě potenciodynamické zkoušky. Vzorky byly v komoře uloženy tak, aby sledovaný povrch měl dostatečný sklon a bylo tak zamezeno většímu ulpívání vlhkosti na vzorku, viz obr. 24.

Při stanovení hmotnostních úbytků vzorků podrobených expoziční zkoušce bylo postupováno dle normy ČSN EN ISO 8407. Korozní zplodiny byly odstraněny chemickým čištěním, tj. ponorem do vodného roztoku s obsahem 50 % objemových kyseliny chlorovodíkové ($\rho_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) s přídkem 3,5 g/l hexametylentetraminu jakožto inhibitoru koroze. Hmotnostní úbytky byly průběžně sledovány v intervalech 1, 3, 5 a 8 minut, tak aby bylo ověřeno, že tyto úbytky postupně konvergují k nule a nedochází tedy k dalšímu rozpouštění nekorodovaného materiálu.



Obrázek 24: vzorky v korozní komoře

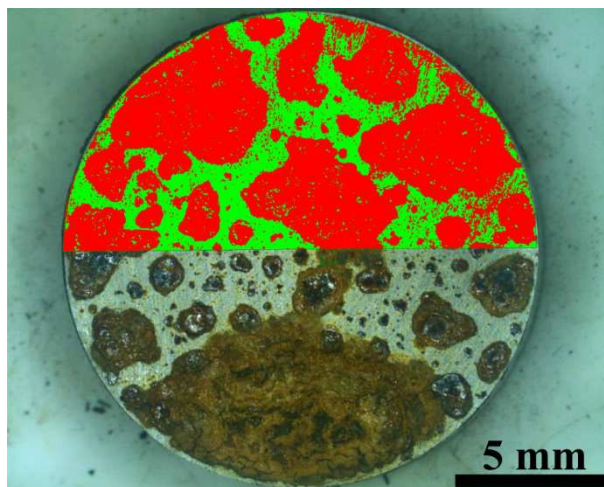
5.2.2 Mikro- a makroskopické hodnocení

Samotným korozním zkouškám předcházela dokumentace mikrostruktury všech materiálů v obou stavech tepelného zpracování, a to jak světelným mikroskopem (Olympus BX 61), tak skenovacím elektronovým mikroskopem (Zeiss EVO 25, Zeiss CrossBeam Auriga). Příprava výbrusů byla provedena standardními metalografickými postupy, tj. broušení, leštění a pro zviditelnění mikrostruktury bylo provedeno leptání v 3% nitalu.

Na neleptaných metalografických výbrusech bylo provedeno hodnocení vměstků, tj. stanovení objemového podílu, velikosti a procentuálního zastoupení jednotlivých velikostních tříd. Měření bylo prováděno na pěti snímcích při zvětšení 100x s omezením nejmenší měřené plochy vměstku $5 \mu\text{m}^2$. Měření podílu zbytkového austenitu bylo provedeno metodou rentgenové difrakce za použití Co K α záření v difraktometru Panalytical X'Pert PRO.

Pomocí stereolupy byly pořízeny snímky vzorků po expoziční zkoušce. Tyto snímky byly použity k pozdějšímu čistě vizuálnímu hodnocení charakteru korozního napadení. Pro

přesnější kvantifikaci míry napadení bylo na těchto snímcích pomocí softwaru na obrazovou analýzu provedeno měření podílu plochy korozních produktů vůči ploše vzorku. Měřena byla vždy pouze horní polovina vzorku, tak aby byla vyřazena část, kde se během expoziční zkoušky hromadila vlhkost a korozní napadení tak neodpovídá zbytku plochy, viz obr. 25.



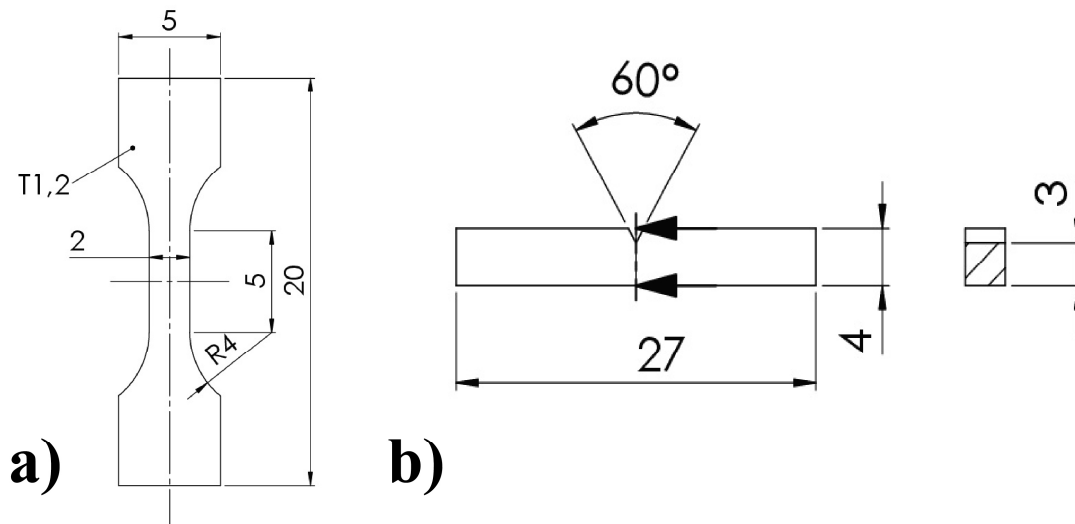
Obrázek 25: ukázka měření plochy korozních produktů, vzorek 2Al-3Mn

Dále byla pomocí elektronového mikroskopu provedena dokumentace morfologie korozních produktů vzniklých expozicemi vzorků v korozní komoře. Tyto korozní produkty byly zároveň podrobeny analýze prvkového složení metodou elektronově disperzní rentgenové spektroskopie (EDS). Pro každý druh materiálu byla vytvořena dvě plošná spektra při zvětšení 500x. Pro porovnání byla provedena stejná analýza oblastí bez viditelných korozních produktů na stejných vzorcích.

Pro detailnější popis mechanismu vzniku a rozvoje korozního napadení byly pořízeny mikroskopické snímky míst iniciace koroze. Metalografické výbrusy s finální úpravou leštěním za použití diamantové suspenze o zrnitosti 1 μm byly ponořeny do destilované vody (případně 3,5% roztoku NaCl, viz kapitola 6.2.5). Následně vždy v časových intervalech 1, 5, 10 a 20 minut byl vzorek z kapaliny vyjmut a pomocí světelného mikroskopu byla dokumentována místa, kde přednostně docházelo k napadení – korozní důlky. Následně bylo pomocí metody EDS analyzována distribuce chemických prvků v těchto místech. Za účelem srovnání míry korozního napadení byly rovněž měřeny průměry korozních důlků vzniklých po 20 minutách expozice v korozním prostředí. Vzhledem k tomu, že tvar těchto důlků byl ve většině případů přibližně kruhový, bylo měření provedeno prostřednictvím vložených kružnic v softwaru pro obrazovou analýzu.

5.2.3 Mechanické zkoušky

Mechanické vlastnosti byly měřeny zkouškou tahem a zkouškou rázem v ohybu na miniaturizovaných vzorcích, viz obr. 4. Zkouška tahem byla realizována na servohydraulickém zkušebním zařízení MTS. Rychlost posuvu příčnicku byla 0,016667 mm/s. Zatěžování bylo řízeno prostřednictvím videoextenzometru Monet 2D (Sobriety). Za tímto účelem byla na sledovaném povrchu vzorku vytvořena dvoubarevná síť bodů, jejichž pohyb videoextenzometr registruje. Zkouška rázem v ohybu byla provedena analogovým Sharpyho kladivem s počáteční energií kyvadla 15 J. Vzorky byly zhotoveny elektrojiskrovým obráběním v počtu čtyř kusů pro zkoušku tahem a v počtu tří kusů pro zkoušku rázem v ohybu. V obou případech byly vzorky odebrány ze středu polotovarů – tyčí tak, aby jejich podélná osa byla rovnoběžná s podélnou osou tyče. Povrch vzorků byl po vyjiskřování upraven broušením.



Obrázek 26: rozměry miniaturizovaných zkušebních těles pro mechanické zkoušky, a) zkouška tahem, b) zkouška rázem v ohybu

6 Výsledky

6.1 Korozní zkoušky

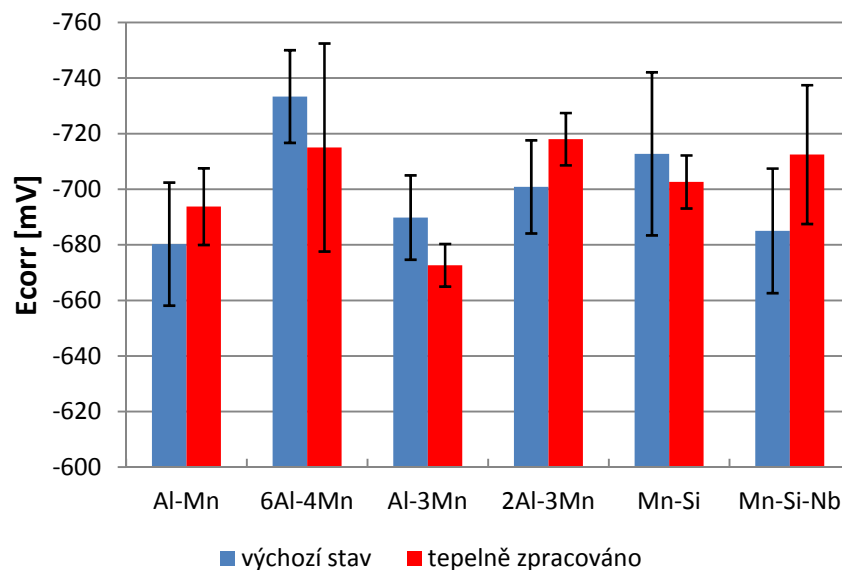
6.1.1 Potenciodynamická zkouška

Celkové výsledky potenciodynamické zkoušky jsou uvedeny v tabulce 5. Ve výchozím stavu dosahuje nejvyšší průměrné hodnoty samovolného korozního potenciálu E_{corr} materiál 1,5Al-1,5Mn (-680 mV), nejnižší pak materiál 6Al-4Mn (-733 mV). Po tepelném zpracování byl nejvyšší korozní potenciál naměřen u oceli 1,5Al-3Mn (-673 mV), nejnižší u 2Al-3Mn (-718 mV), ale prakticky shodnou hodnotu (-715 mV) má materiál 6Al-4Mn.

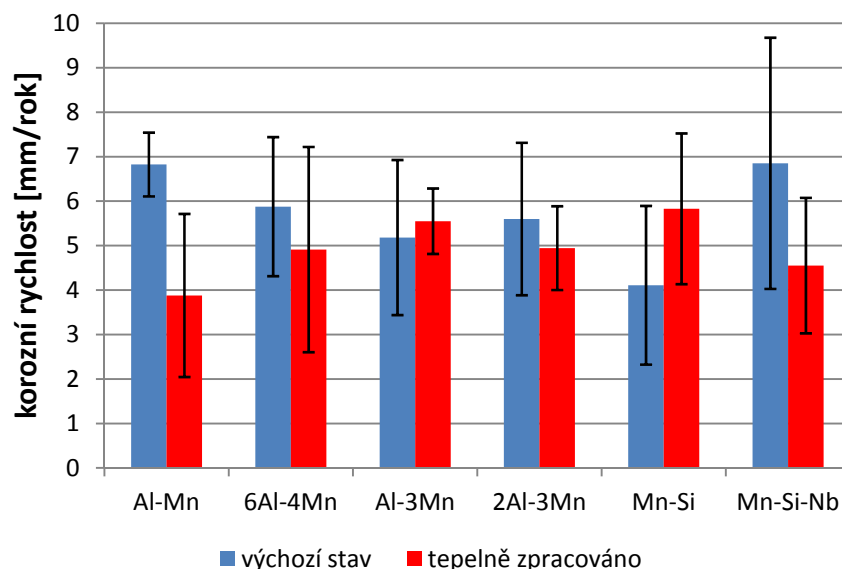
Jak je patrné i z grafů, viz obr. 27 a 28, rozdíly výsledných hodnot jsou velmi malé, směrodatné odchylky naopak značné a ve většině případů se překrývají jak při srovnání obou stavů tepelného zpracování, tak při vzájemném srovnání jednotlivých slitin.

		E_{corr} [mV]	J_{corr} [mA/cm ²]	korozní rychlost [$\mu\text{m} \cdot \text{rok}^{-1}$]	R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
Al-Mn	VS	-680±22	5±2	6,8±0,7	3976±3079
	TZ	-694±14	4,4±0,6	4±2	5952±755
6Al-4Mn	VS	-733±17	5±1	6±2	5094±1262
	TZ	-715±37	8±5	7±4	4231±2118
Al-3Mn	VS	-690±15	7±2	10±7	4274±1218
	TZ	-673±8	4±2	8±3	2123±1040
2Al-3Mn	VS	-701±16	6±2	6±2	6182±1674
	TZ	-718±9	5±1	5,0±0,9	6181±1674
Mn-Si	VS	-712±29	3,2±0,1	4±2	8076±300
	TZ	-702±9,5	6±2	6±2	5093±199
Mn-Si-Nb	VS	-685±22	6±2	12±7	3587±245
	TZ	-712±25	5±2	5±1	5751±2976

Tabulka 5: souhrnné výsledky potenciodynamické zkoušky, samovolný korozní potenciál E_{corr} , odpovídající korozní proud J_{corr} , korozní rychlost a polarizační odpor R_p průměrné hodnoty ze tří měření pro výchozí a tepelně zpracovaný stav



Obrázek 27: srovnání průměrných hodnot samovolného korozního potenciálu E_{corr}

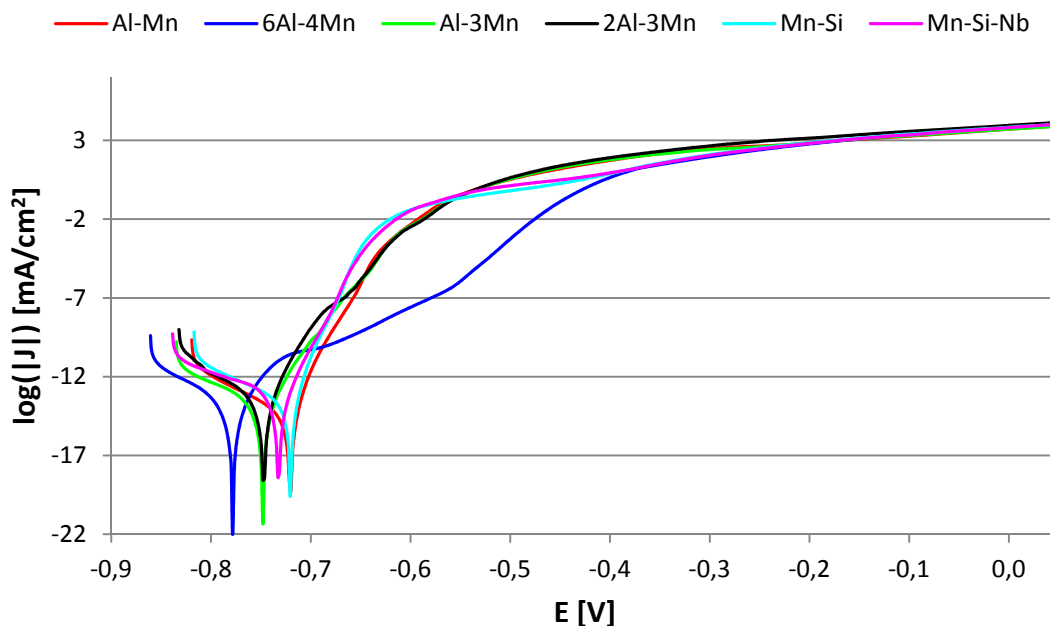


Obrázek 28: srovnání průměrných hodnot korozní rychlosti

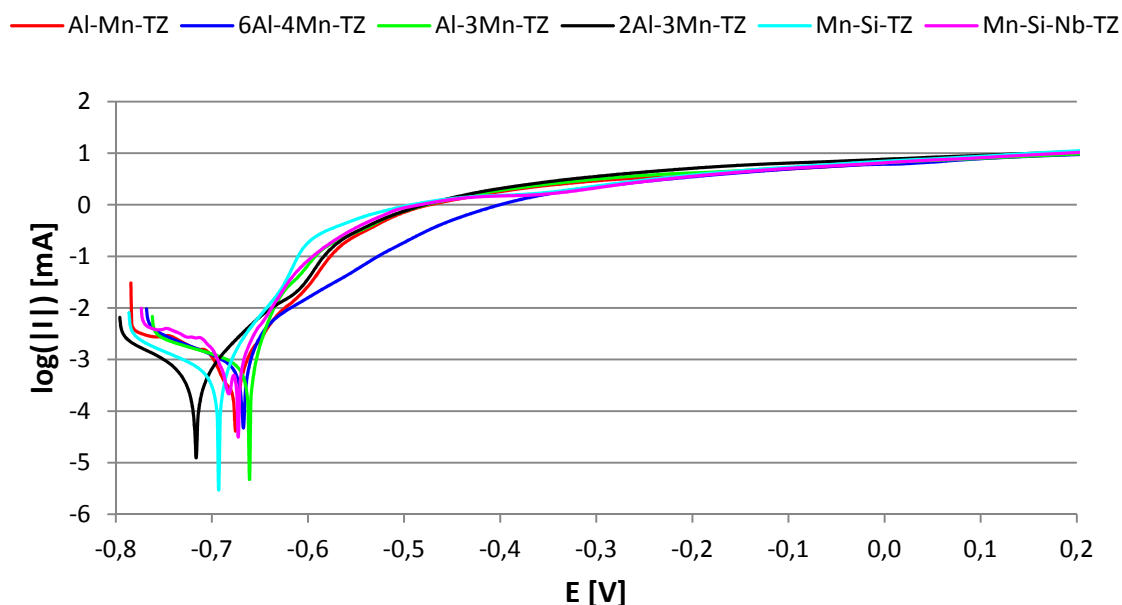
Vzhledem k velkému rozptylu hodnot není patrné, že by zde existovala zcela jasná spojitost např. mezi obsahem jednotlivých legujících prvků, jejich celkovým součtem nebo poměrem mangan : hliník. Nebyl prokázán ani jednoznačný vliv tepelného zpracování.

Nicméně některé rozdíly ve vlastnostech jednotlivých materiálů jsou lépe patrné ze samotných polarizačních křivek, viz obr. 29 a 30. Nejnižší průměrná hodnota samovolného korozního potenciálu E_{corr} (-733 mV) byla zjištěna u materiálu 6Al-4Mn ve výchozím stavu. Nicméně, jak je z obou diagramů níže patrné, v anodické oblasti dochází u tohoto materiálu v obou stavech ke značně pomalejšímu nárůstu proudové hustoty. Toto chování naznačuje zpomalení anodického rozpouštění tvorbou pasivační vrstvy. Naproti tomu polarizační křivky materiálů Mn-Si a Mn-Si-Nb vykazují v anodické oblasti nejstrmější nárůst. Následně nad hodnotou potenciálu -0,5 mV dochází k zpomalení nárůstu pod proudové hodnoty křivek Al-

Mn, Al-3Mn a 2Al-3Mn a ke shodě s hodnotami 6Al-4Mn. Od hodnot potenciálu přibližně -0,2 mV výše mají již všechny křivky prakticky shodný průběh.



Obrázek 29: polarizační křivky experimentálních materiálů ve výchozím stavu



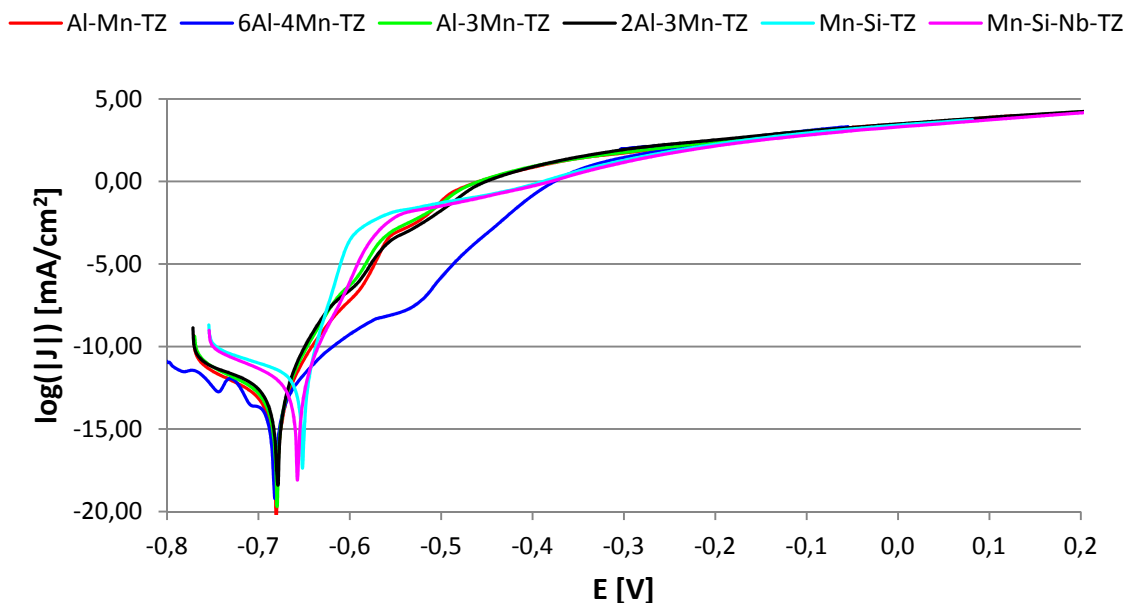
Obrázek 30: polarizační křivky materiálů v tepelně zpracovaném stavu

Na základě výsledků potenciodynamických zkoušek, zvláště pak na základě tvaru anodických větví polarizačních křivek lze tedy materiály rozdělit v podstatě na tři skupiny bez ohledu na stav tepelného zpracování. První skupinou jsou oceli Al-Mn, Al-3Mn a 2Al-3Mn. Do druhé skupiny spadá materiál 6Al-4Mn vyznačující se nižším samovolným korozním potenciálem a určitou schopností pasivace. Třetí skupinu tvoří materiály Mn-Si a Mn-Si-Nb s charakteristickým rychlým nárůstem proudových hodnot na počátku anodické oblasti.

Tabulka 6 a obr. 31 ukazují vliv předchozí oxidace na výsledek polarizační zkoušky. Po deseti dnech působení běžné atmosféry na čerstvě přebroušený vzorek mají oceli obsahující hliník (Al-Mn, Al-3Mn, 2Al-3Mn, 6Al-4Mn) tendenci vykazovat prakticky totožnou hodnotu samovolného korozního potenciálu E_{corr} a sice -682 ± 12 pro výchozí stav a -680 ± 2 mV pro tepelně zpracovaný stav, viz tabulka 6. Oceli s vyšším obsahem křemíku (Mn-Si a Mn-Si-Nb) pak v obou stavech vykazují mírně vyšší samovolný korozní potenciál, tj. 662 ± 4 mV ve výchozím stavu a 655 ± 5 mV v tepelně zpracovaném stavu. Ačkoliv oproti očekávání vykazují hodnoty korozní proudové hustoty a korozní rychlosti spíše nárůst oproti čerstvě broušeným vzorkům, na anodických větvích polarizačních křivek je patrné zpomalení nárůstu proudové hustoty, zejména v rozmezí $-0,6$ až $-0,5$ V, především u materiálu 6Al-4Mn, viz obr 31.

		E_{corr} [mV]	J_{corr} [mA/cm ²]	korozní rychlost [$\mu\text{m} \cdot \text{rok}^{-1}$]	R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
Al-Mn	VS	-686	7,5	20	3498
	TZ	-680	8,1	8	3204
6Al-4Mn	VS	-686	14,3	76	1819
	TZ	-683	3,8	8	6806
Al-3Mn	VS	-694	6,5	19	4001
	TZ	-678	11,5	11	2258
2Al-3Mn	VS	-663	21,6	39	1208
	TZ	-679	11,7	12	2221
Mn-Si	VS	-658	13,4	23	1940
	TZ	-639	14,3	33	1789
Mn-Si-Nb	VS	-655	17,4	10	1495
	TZ	-660	10,8	19	2394

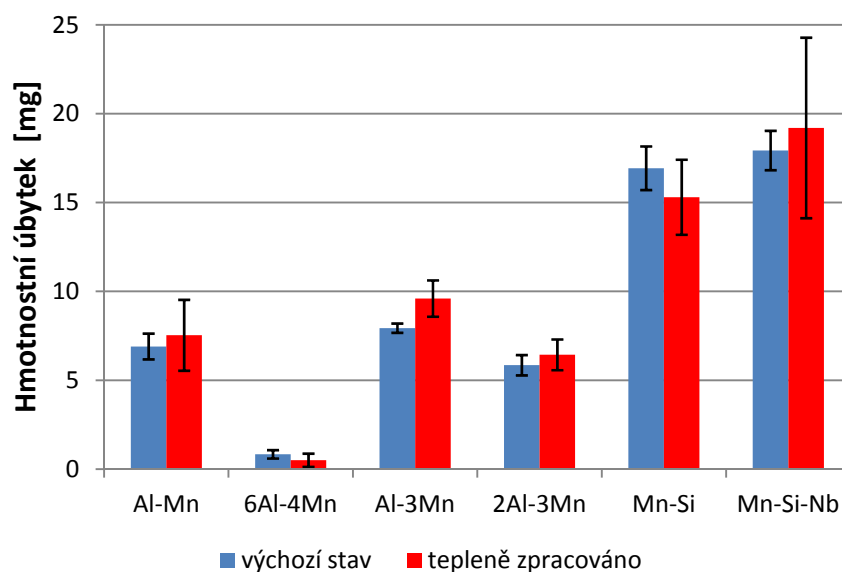
Tabulka 6: souhrnné výsledky potenciodynamické zkoušky, samovolný korozní potenciál E_{corr} , odpovídající korozní proud J_{corr} , korozní rychlost a polarizační odpor R_p , vzorky testované po 10 dnech působení atmosféry



Obrázek 31: polarizační křivky materiálů v tepelně zpracovaném stavu, po 10 dnech působení atmosféry

6.1.2 Hmotnostní úbytky

K nejvyšším hmotnostním úbytkům po expozici v kondenzační komoře došlo zcela jednoznačně u materiálů Mn-Si a Mn-Si-Nb, viz obr. 32. Zde se průměrné hodnoty úbytků pohybují mezi 15 a 20 mg. U materiálů Al-Mn, Al-3Mn a 2Al-3Mn dosahují průměrné hmotnostní úbytky hodnot v rozmezí 5 až 10 mg. Nejnižší hodnoty úbytků v této skupině (5,8 mg pro výchozí stav a 6,4 mg pro tepelně zpracovaný stav) byly zjištěny u materiálu 2Al-3Mn, tj. u materiálu s nejvyšším obsahem hliníku z těchto tří ocelí. Samostatnou skupinu opět tvoří materiál 6Al-4Mn, kde průměrné hmotnostní úbytky činí pouze 0,8 mg ve výchozím stavu a 0,5 mg v tepelně zpracovaném stavu.



Obrázek 32: hmotnostní úbytky vzorků po expozici v kondenzační komoře

6.2 Mikro- a makroskopické hodnocení

6.2.1 Mikrostruktura a korozní napadení

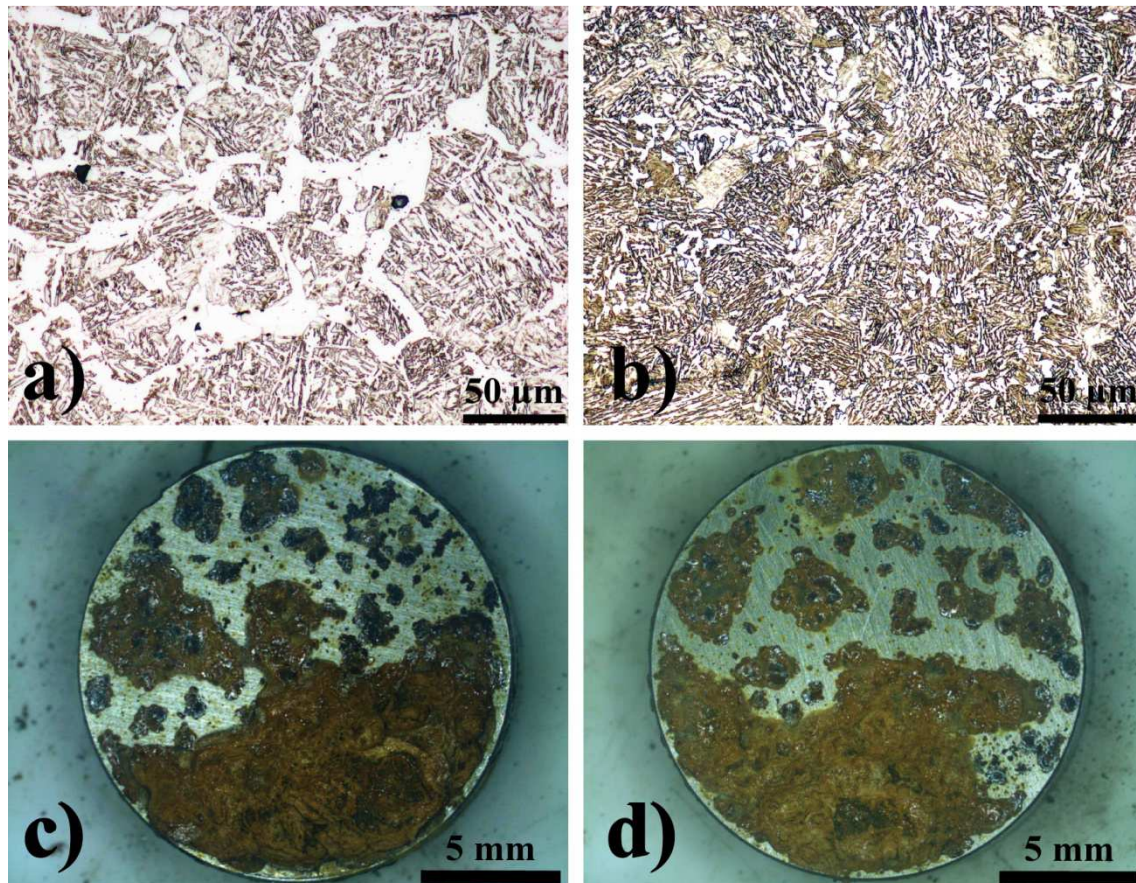
V této kapitole jsou z důvodu lepší přehlednosti uvedeny dohromady výsledky dokumentace mikrostruktury a hodnocení míry a charakteru korozního napadení vzorků podrobených expoziční zkoušce. Obrázky 33 až 38 obsahují snímky mikrostruktury materiálů ve výchozím i tepelně zpracovaném stavu pořízené světelným mikroskopem. V dolní části jsou pak snímky odpovídajících materiálů po expozici v korozní komoře – vždy byl vybrán jeden ze tří použitých vzorků, který vhodně reprezentuje dosažený stav korozního napadení.

Jak je patrné z obr. 33a, mikrostruktura vzorku Al-Mn ve výchozím stavu je tvořená směsí horního a dolního bainitu ve výrazném feritickém síťoví. Tepelným zpracováním (obr 9b)) materiál přešel na jemnou bainitickou strukturu s obsahem zbytkového austenitu $17\pm 3\%$. Z makroskopického hlediska není patrný vliv tepelného zpracování na vzhled korozních produktů. V obou případech lze vidět menší počet oblastí s plošným napadením, jejichž celkový podíl dosahuje v průměru okolo 60 % měřené plochy, viz graf na obr. 39.

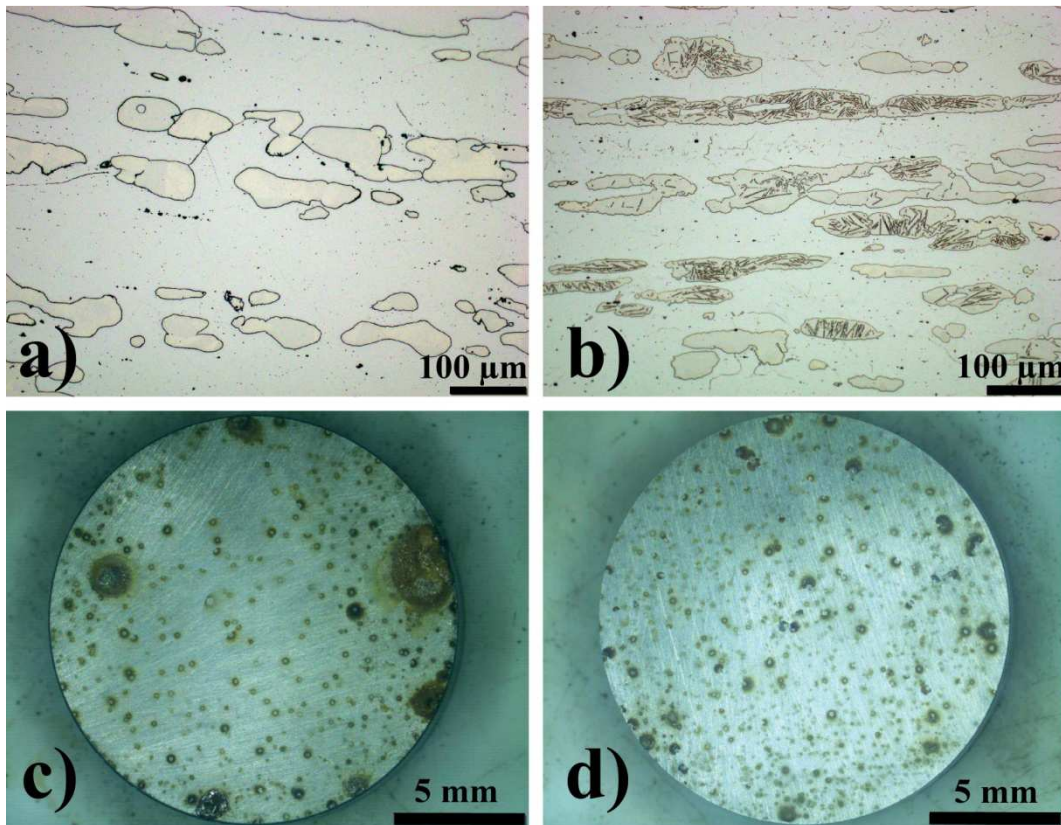
Mikrostruktura oceli 6Al-4Mn se od všech ostatních vzorků značně odlišuje, viz obr. 34a a 34b. Jedná se o směs feritu, zbytkového austenitu, martenzitu a intermetalických sloučenin, které nebylo možné rentgenovou difrakcí jednoznačně identifikovat, nicméně je pravděpodobné, že se jedná zejména o FeAl_3 , FeAl_2 , $\text{C}_{0.14}\text{Fe}_{1.86}$ a $\text{C}_{0.12}\text{Fe}_{1.88}$. Tepelné zpracování mělo za následek vyloučení jehlicovitých precipitátů, pravděpodobně κ -karbidů $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}$ [57]. Obsah zbytkového austenitu po tepelném zpracování je $16\pm 3\%$. Obsah zmíněných intermetalických sloučenin stanovený rovněž pomocí difrakční analýzy je $8\pm 3\%$. Vzorky po expozici v korozní komoře vykazují prakticky výlučně bodové napadení, viz obr. 34c a 34d. Průměrná plocha korozních produktů se zde pohybuje okolo 13 % měřené oblasti, nicméně je třeba brát v úvahu, že ani na této ploše napadení nedosáhlo takové intenzity jako ve všech ostatních případech.

Oceli Al-3Mn a 2Al-3Mn (obr 35a a 36a) mají velmi podobné, martenziticko-bainitické výchozí struktury. Liší se však velikostí původního austenitického zrna. V důsledku tohoto je bainiticko-martenzitická struktura oceli 2Al-3Mn značně hrubší. Tepelným zpracováním vzrostlo množství martenzitu v materiálu Al-3Mn (obr 35b). Materiál 2Al-3Mn si i po tepelném zpracování (obr. 36b) zachovává větší délku martenzitických a bainitických jehlic, přičemž zastoupení těchto fází se výrazněji nemění. Zjištěný obsah zbytkového austenitu po tepelném zpracování je $12\pm 3\%$ v případě Al-3Mn a $8\pm 3\%$ u 2Al-3Mn. Korozní napadení vykazuje podobný charakter jako v případě materiálu Al-Mn, tzn. menší počet výrazných plošně napadených oblastí. Podíl napadené plochy je zde rovněž srovnatelný; cca 65 % u oceli Al-3Mn a cca 70 % u oceli 2Al-3Mn bez měřitelného vlivu tepelného zpracování.

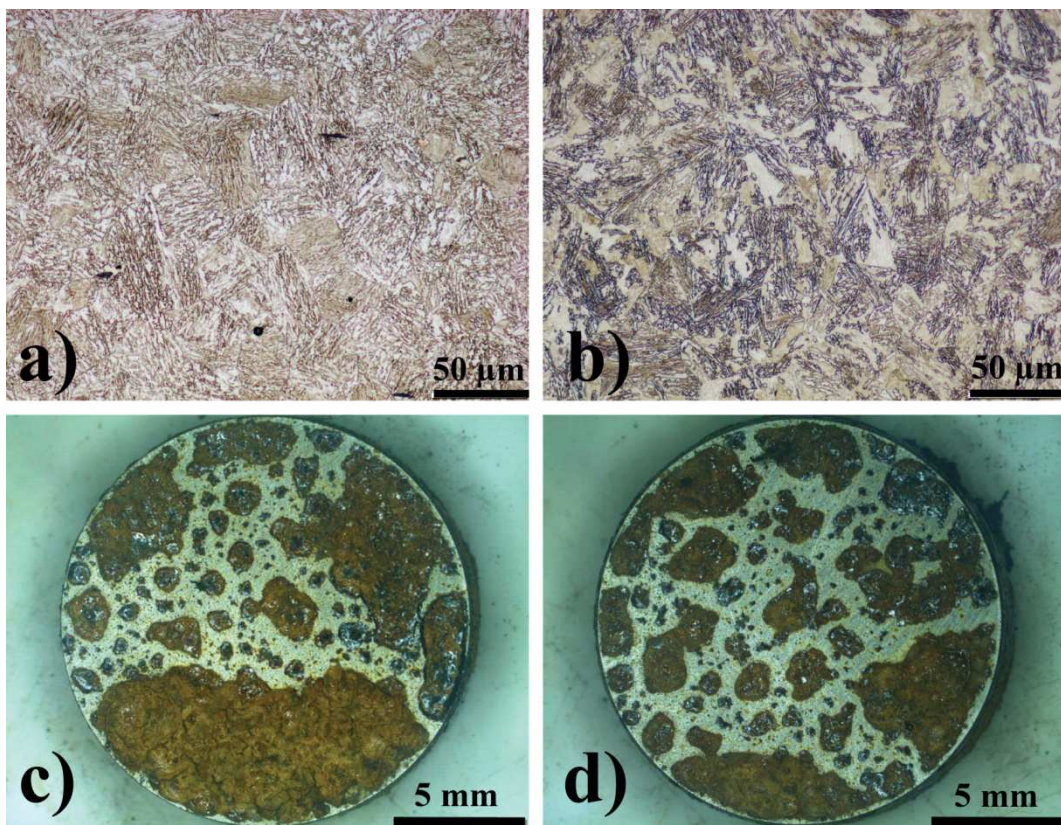
Mikrostruktura ocelí Mn-Si a Mn-Si-Nb ve výchozím stavu (obr. 37a a 38a) je tvořena shodně feritem a perlitem. Dvojnásobný obsah niobu se u oceli Mn-Si-Nb projevil výrazným zjemněním struktury. Po tepelném zpracování (obr. 37b a 38b) mají obě oceli prakticky totožnou bainitickou mikrostrukturu s obsahem zbytkového austenitu $12\pm 3\%$ v případě Mn-Si a $9\pm 3\%$ v případě Mn-Si-Nb. Průměrná plocha korozních produktů ocelí Mn-Si a Mn-Si-Nb se pohybuje okolo 80 % měřené plochy opět bez jednoznačného vlivu tepelného zpracování. Korozní napadení je u těchto vzorků ze všech srovnávaných materiálů nejrovnoměrnější, viz obr. 37c,d a 38c,d.



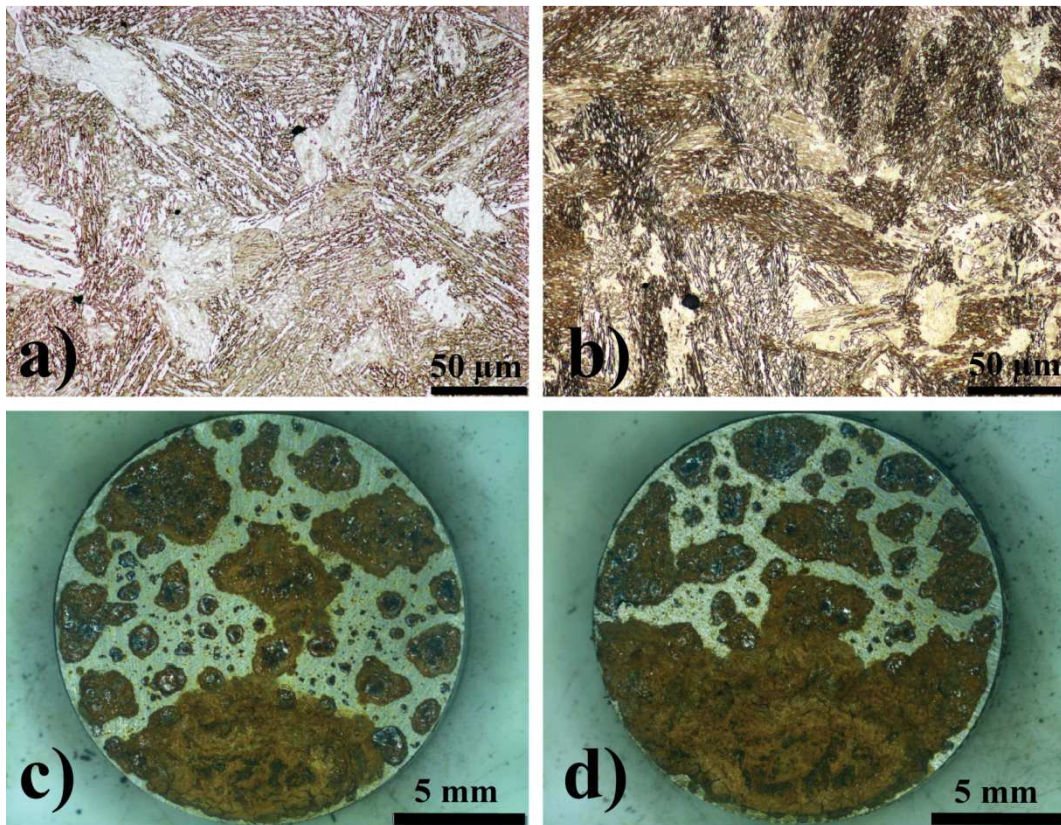
Obrázek 33: materiál Al-Mn; mikrostruktura a korozní napadení po expoziční zkoušce; a), c) výchozí stav; b), d) tepelně zpracovaný stav



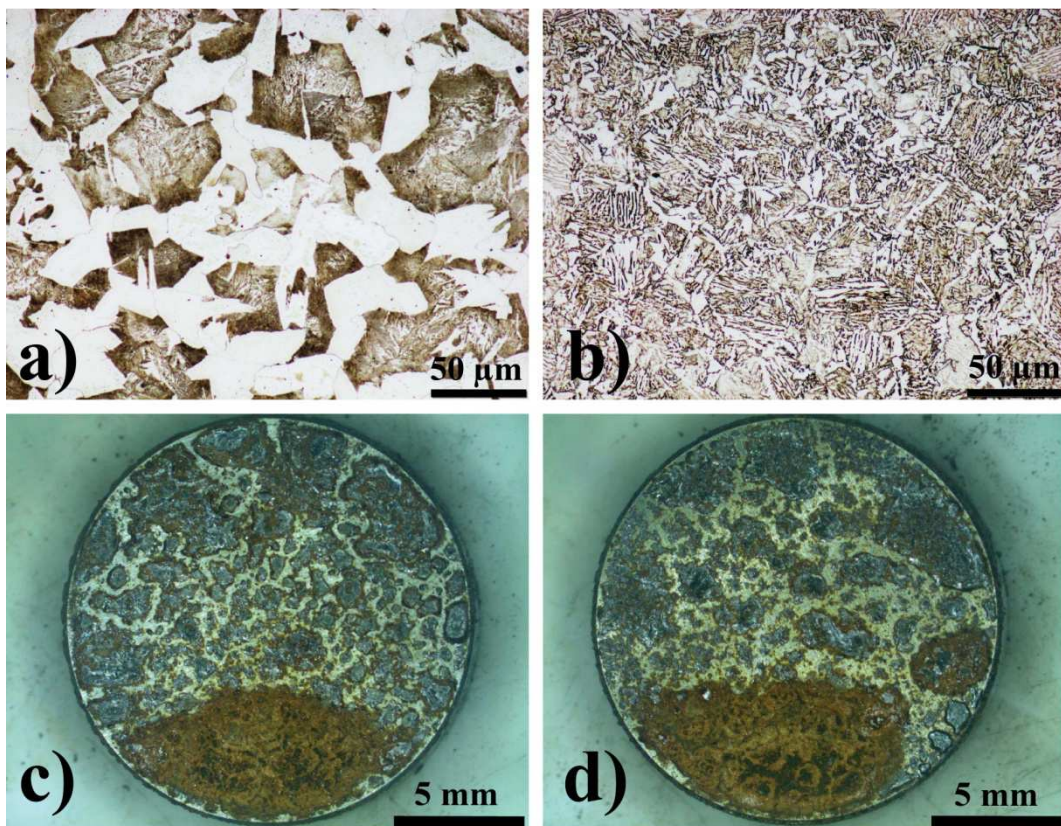
Obrázek 34: materiál 6Al-4Mn; mikrostruktura a korozní napadení po expoziční zkoušce; a), c) výchozí stav; b), d) tepelně zpracovaný stav



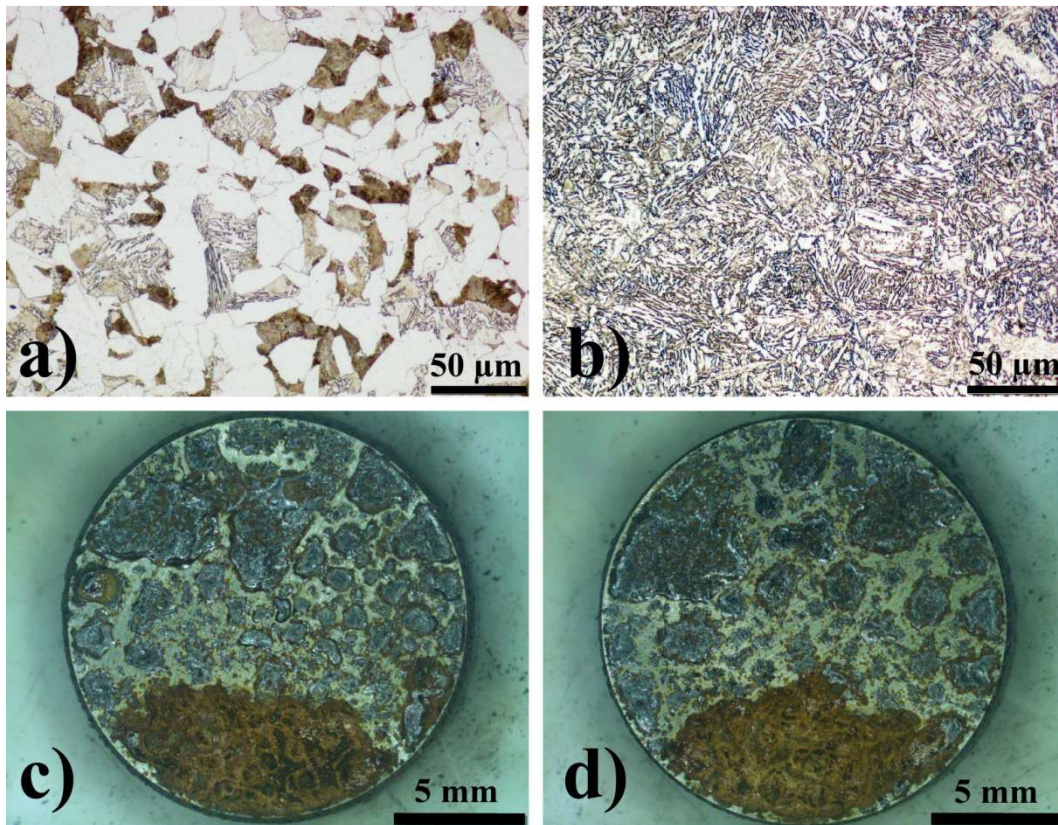
Obrázek 35: materiál Al-3Mn; mikrostruktura a korozní napadení po expoziční zkoušce, a), c) výchozí stav; b), d) tepelně zpracovaný stav



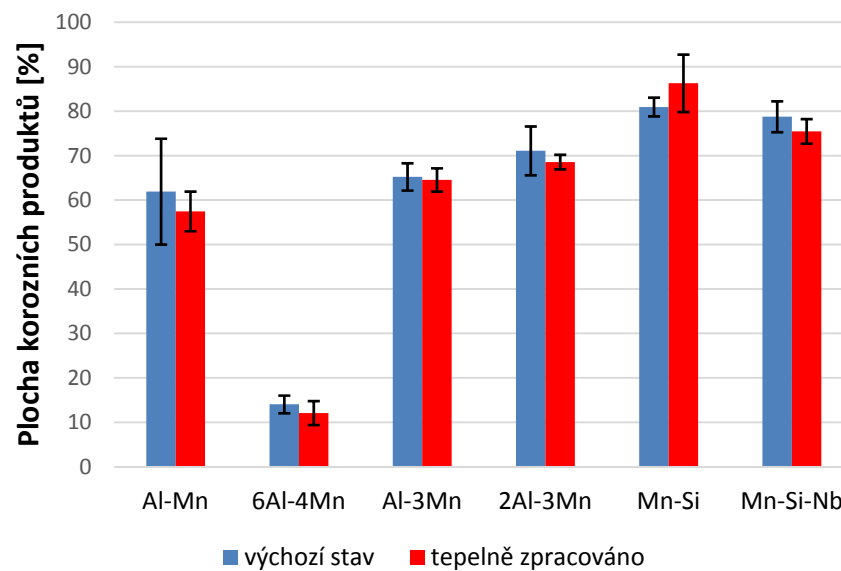
Obrázek 36: materiál 2Al-3Mn; mikrostruktura a korozní napadení po expoziční zkoušce; a), c) výchozí stav; b), d) tepelně zpracovaný stav



Obrázek 37: materiál Mn-Si; mikrostruktura a korozní napadení po expoziční zkoušce; a), c) výchozí stav; b), d) tepelně zpracovaný stav



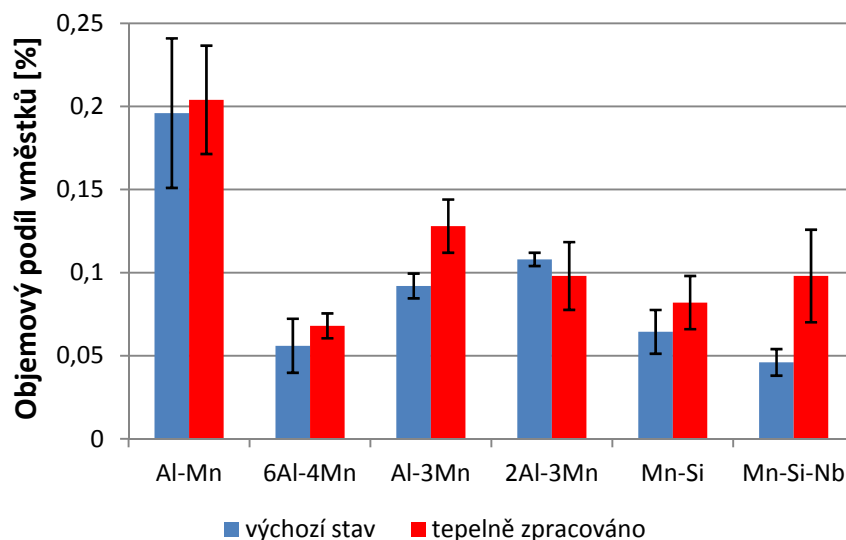
Obrázek 38: materiál Mn-Si-Nb; mikrostruktura a korozní napadení po expoziční zkoušce; a), c) výchozí stav; b), d) tepelně zpracovaný stav



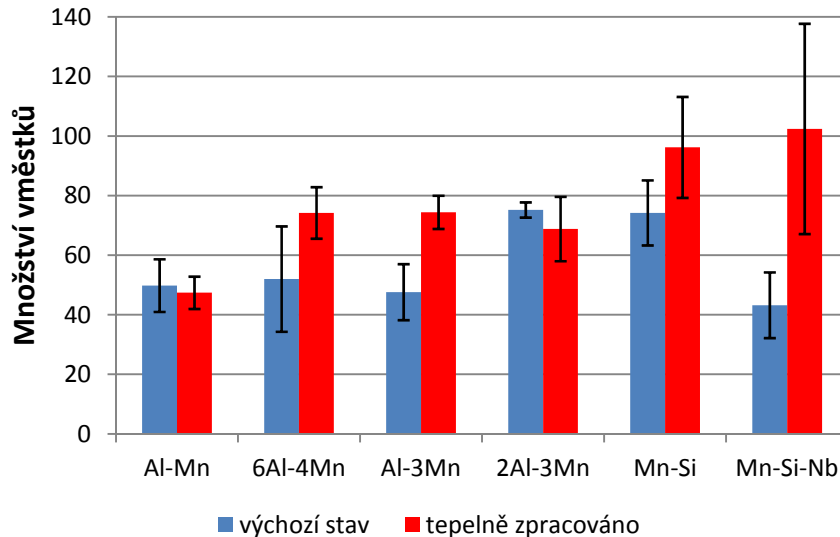
Obrázek 39: procentuální podíl plochy korozních produktů na horní polovině vzorků podrobených expoziční zkoušce, průměrné hodnoty ze tří vzorků

6.2.2 Hodnocení cizorodých částic

Z výsledků hodnocení objemového podílu a množství vměstků, vyjádřených pomocí následujících grafů (obr. 40 a 41), je zřejmé, že jednoznačně nejvyššího objemového podílu (kolem 0,2 %) dosahuje materiál Al-Mn. Výraznější rozdíly v objemovém podílu a množství vměstků mezi výchozím stavem a tepelně zpracovaným materiálem jsou patrné dány ne zcela rovnoměrnou distribucí těchto nečistot v materiálu.

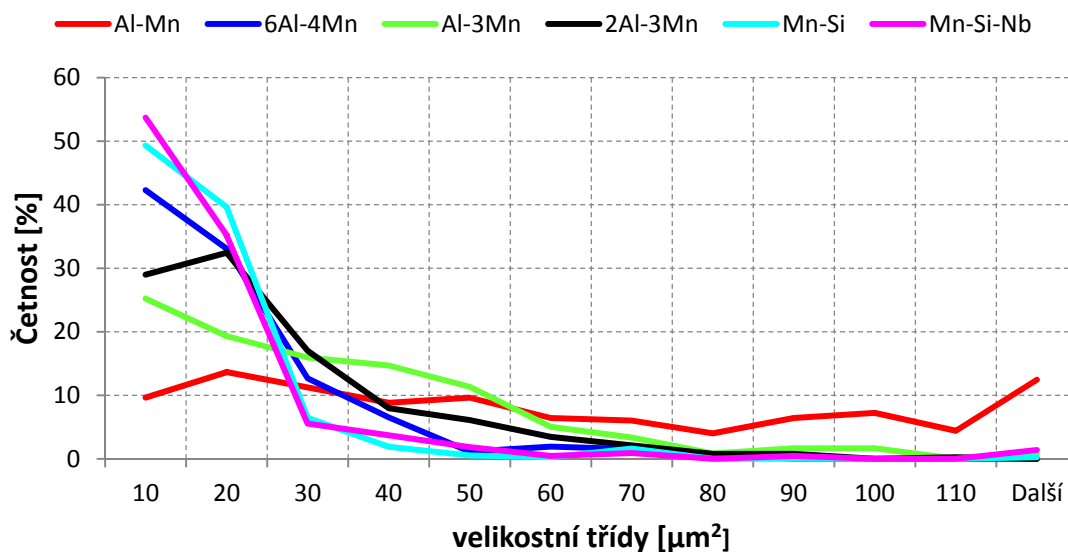


Obrázek 40: objemový podíl vměstků, průměrné hodnoty z pěti měření

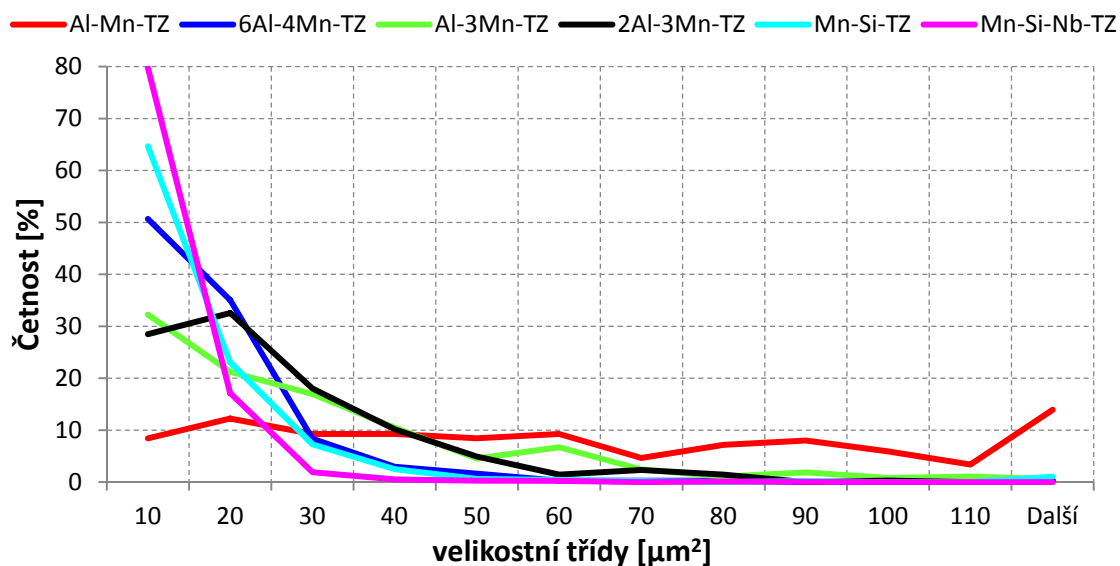


Obrázek 41: množství vměstků, průměrné hodnoty z pěti měření

Zatímco u oceli Al-Mn je velikost vměstků rozprostřena víceméně rovnoměrně od jednotek do stovek μm^2 , u všech ostatních materiálů jasně převažuje nejnižší velikostní třída do $10 \mu\text{m}^2$, viz obr 42 a 43. Nejvyšší podíl jemných částic obsahují materiály Mn-Si a Mn-Si-Nb.



Obrázek 42: znázornění procentuální četnosti vměstků v jednotlivých velikostních třídách, výchozí stav

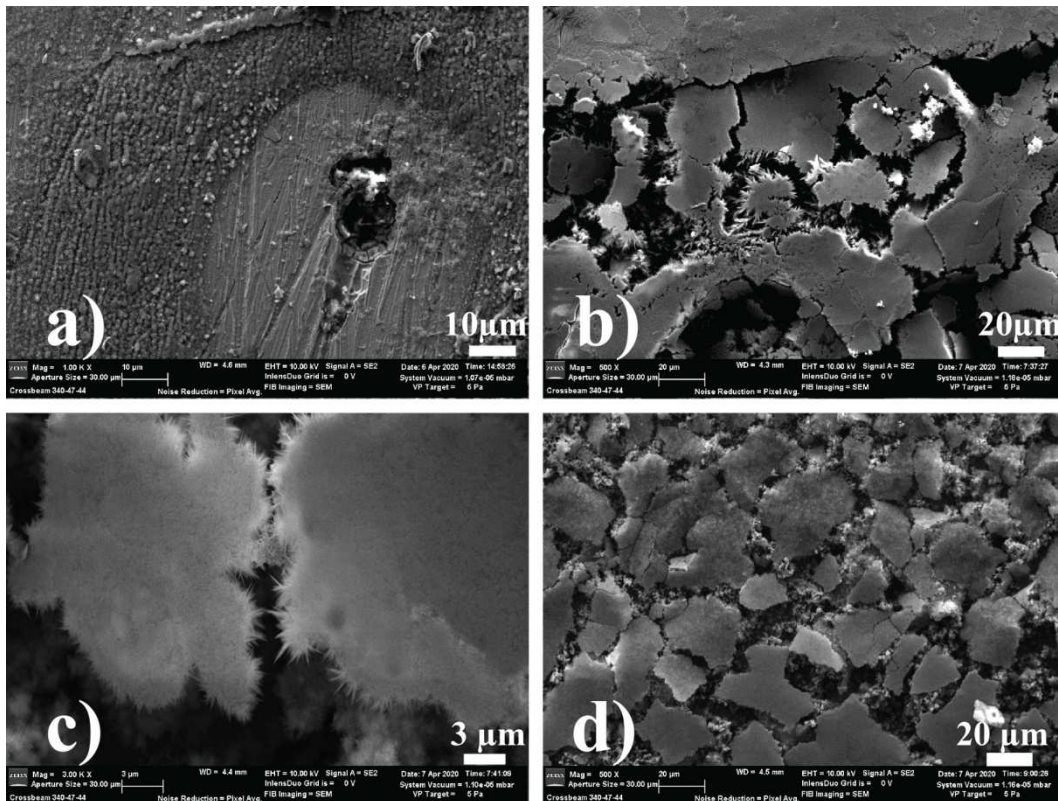


Obrázek 43: znázornění procentuální četnosti vměstků v jednotlivých velikostních třídách, tepelně zpracovaný stav

6.2.3 SEM dokumentace korozních produktů

Dokumentace morfologie korozních produktů na vzorcích po expoziční zkoušce neodhalila žádné jednoznačně hodnotitelné odlišnosti mezi jednotlivými slitinami a stavy tepelného zpracování. Na materiálu 6Al-4Mn je možné pozorovat samotné počáteční stadium koroze (obr 44a). Zde zjevně dochází k iniciaci koroze na rozhraní vměstku a okolního kovu, které má pravděpodobně chemické složení odlišné od nominálního a korozní potenciál je zde lokálně snížen. Tyto lokality tak fungují jako místa iniciace bodové koroze a jejich spojováním vzniká napadení plošné. Růst korozních produktů je dobře patrný na obr. 44; nejprve dochází k růstu krystalů směrem od povrchu (44b); v určité fázi vznikají na čele

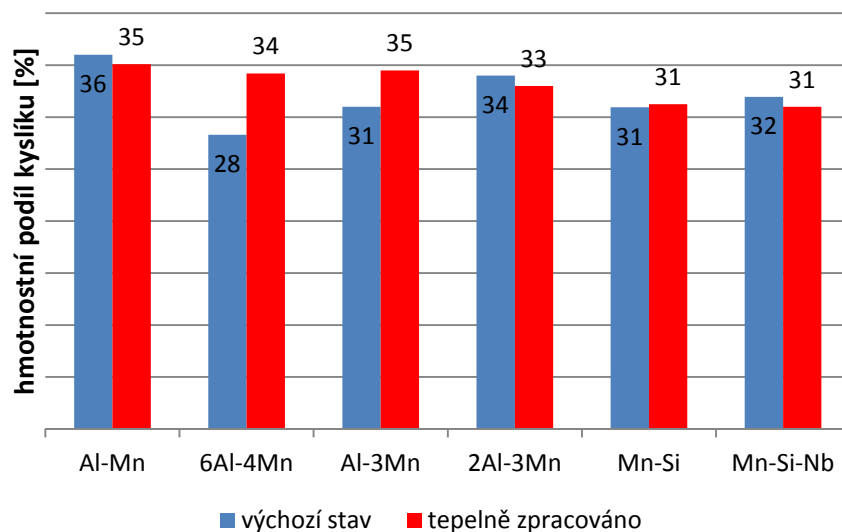
krystalů deskovité útvary, které se následně spojují (44c) v hladkou křehkou vrstvu, která na některých místech praská (44d).



Obrázek 44: morfologie korozních produktů; a) iniciace koroze v okolí vměstku, materiál 6Al-4Mn; b), c) fáze růstu, materiál Al-Mn; d) praskání svrchní vrstvy, materiál 6Al-4Mn-TZ

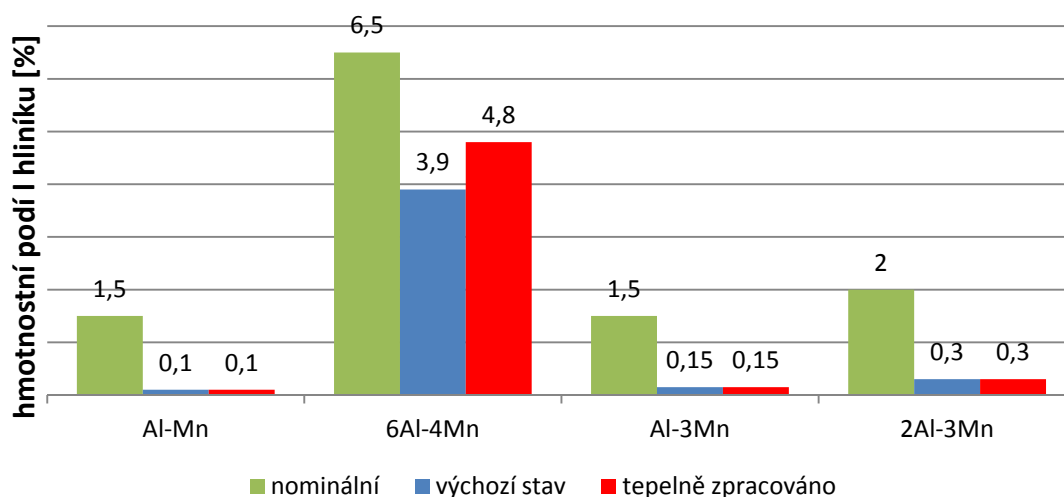
6.2.4 Analýza prvkového složení korozních produktů

K výsledkům EDS prvkové analýzy korozních produktů je třeba poznamenat, že výsledky mohou být do určité míry ovlivněny tloušťkou vrstvy těchto produktů na konkrétním místě měření, která nebyla známa, tzn. nelze zcela zaručit, že analyzovaný signál nepocházel z vrstvy samotné, ale ze základního materiálu. Nicméně ze značně konzistentních hodnot obsahu kyslíku (28 až 36 %) lze usuzovat, že tloušťka vrstvy byla pro toto měření dostatečná, viz obr. 45.



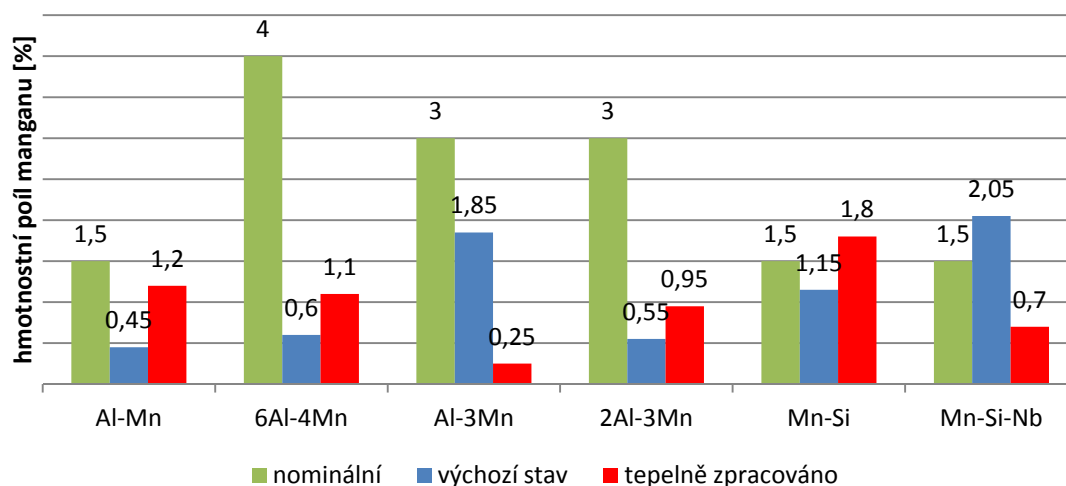
Obrázek 45: hmotnostní podíl kyslíku ve vrstvě korozních produktů

Výraznější obohacení korozních produktů o hliník (obr. 46) bylo zjištěno pouze u materiálu 6Al-4Mn, a to zhruba na 75 % nominálního obsahu v této oceli. U ostatních materiálů byl hliník v korozní vrstvě detekován pouze v hodnotách do cca 15 % nominálního obsahu.



Obrázek 46: srovnání obsahu hliníku ve vrstvě korozních produktů s nominálním obsahem v oceli

Obohacení vrstvy manganem se jeví vyšší (obr. 47), v některých případech dokonce převyšuje nominální hodnotu (oceli Mn-Si-TZ a Mn-Si-Nb).



Obrázek 47: srovnání obsahu manganu ve vrstvě korozních produktů s nominálním obsahem v oceli, průměrné hodnoty ze dvou měření

6.2.5 Analýza iniciace koroze

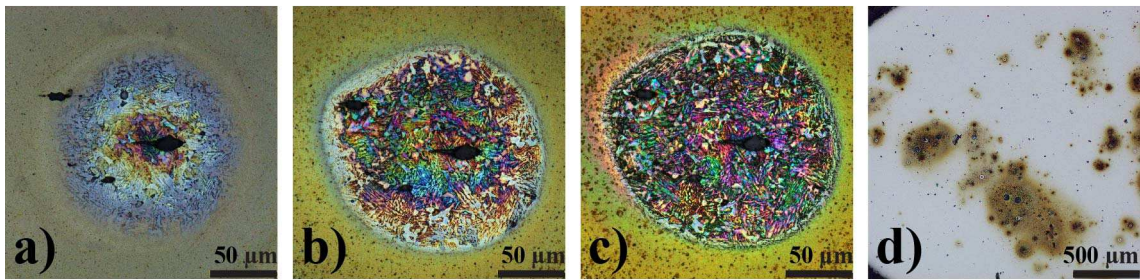
Pro detailnější popis rozdílů v korozních vlastnostech testovaných ocelí se ukázalo jako přínosné zaměřit se právě na počáteční stadium korozního děje. Použitou metodu nelze zcela srovnávat s obdobnými experimenty prováděnými „in situ“, viz např. [58], nicméně její výsledky poskytují jistý vhled do vztahu mezi korozní odolností a mikrostrukturou a doplňují předchozí korozní zkoušky. Z hlediska iniciace koroze nebyly mezi vzorky ve výchozím stavu a vzorky tepelně zpracovanými pozorovány žádné rozdíly, proto jsou v této kapitole zařazeny převážně snímky materiálů tepelně zpracovaných i vzhledem k jejich vyššímu významu pro průmyslové využití. Pro každý z materiálů je zde uveden jeden dostatečně reprezentativní příklad, tzn. časový snímek bodového napadení doplněný analýzou chemického složení jak v celé ploše, tak ve vybraných bodech.

Pro všechny materiály, s výjimkou oceli 6Al-4Mn, bylo počáteční stadium koroze spojeno se vznikem výrazného bodového napadení. K tomu dochází na rozhraní ocel-vměstek a v jeho širším okolí. Již po první minutě je zřetelná kruhovitá nebo oválná oblast v okolí vměstku, která je jakožto anoda rozpouštěna a je tak zřetelně odhalována mikrostruktura. Intenzita rozpouštění klesá od středu k okraji této oblasti, kterou pak obklopují korozní produkty.

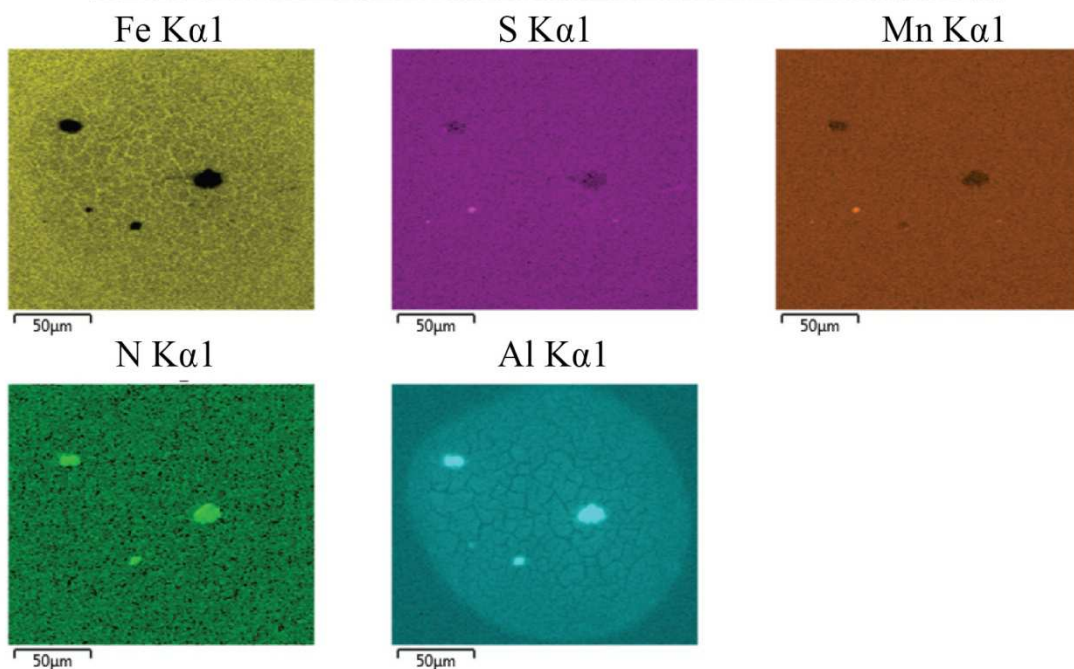
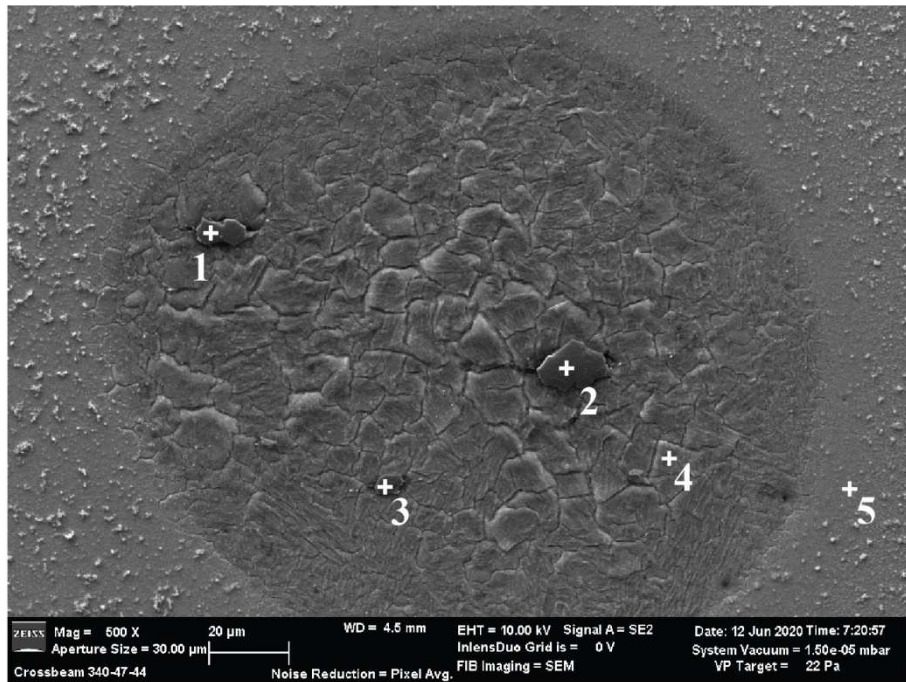
6.2.5.1 Ocel Al-Mn-TZ

Obrázek 48 zachycuje vývoj bodové koroze materiálu Al-Mn-TZ. Je zřejmé, že růst rozpouštěné oblasti se s časem zpomaluje, až zastavuje a rozpouštění dál probíhá do hloubky, tj. kolmo na povrch. Jak bylo uvedeno výše, tento materiál obsahuje relativně velký podíl hrubých vměstků. Bylo zjištěno, že právě tyto vměstky velkých rozměrů představují místa nejvíce náchylná k bodovému napadení. Dle výsledků EDS analýzy, viz obrázek 49 a tabulka 7, se s nejvyšší pravděpodobností jedná o jednoduché vměstky nitridu hlinitého (AlN). Dále je zde přítomna menší částice MnS.

Po delší expozici v korozním prostředí, viz obr. 48d, je patrné, že bodové napadení se koncentruje do určitých oblastí, zatímco zbytek povrchu zůstává bez koroze. Tento jev koresponduje s charakterem koroze materiálu Al-Mn a Al-Mn-TZ po expoziční zkoušce, viz obr. 33, kapitola 6.2.1.



Obrázek 48: Vývoj bodové koroze, materiál Al-Mn-TZ, působení destilované vody a) 1 minuta, b) 5 minut, c) 20 minut, d) 20 minut – přehledový snímek



Obrázek 49: materiál Al-Mn-TZ, SEM snímek a EDS analýza distribuce prvků v místě iniciace bodové koroze, po 20 minutách působení destilované vody

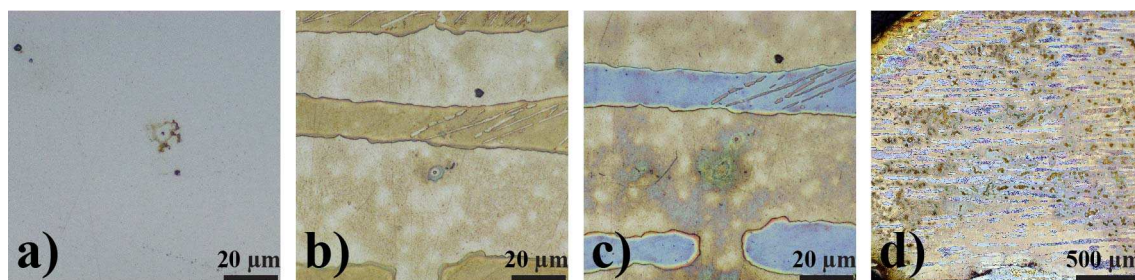
Na obrázku 49 nahoře je uvnitř korozního důlku patrné, že rozpouštění probíhá selektivně. Ze srovnání s obr. 33 lze vyvodit, že rychlejšímu rozpouštění dochází zřejmě na hranicích mikrostrukturních útvarů menších než původní austenitická zrna, tj. může se jednat o jednotlivé bainitické bloky. Bod č. 4, který je umístěn uvnitř tohoto útvaru, vykazuje zvýšený obsah hliníku (4,6 % hm.) oproti nominální hodnotě (1,5 % hm.), viz tabulka 7. Jak naznačuje i EDS mapa (obr. 28), jsou zmíněné útvary zřejmě obohaceny hliníkem na úkor jejich hranic. Na těchto hranicích je patrný i mírně zvýšený podíl železa. Tyto jevy tedy mohou stát za jejich přednostním rozpouštěním. Analyzované body 1 až 3 vykazují velmi podobné složení, dle předpokladu se tedy jedná o zmiňovaný AlN.

<i>bod č. / [% hm.]</i>	<i>O</i>	<i>Fe</i>	<i>Al</i>	<i>Mn</i>	<i>N</i>
1	2,2	1,6	72,6	-	23,6
2	1,5	2,1	72,0	-	24,3
3	2,9	6,3	69,6	-	20,9
4	6,1	86,4	4,6	1,7	-
5	4,5	92,4	1,0	1,6	-

Tabulka 7: materiál Al-Mn-TZ, výsledky bodové EDS analýzy prvkového složení místa iniciace bodové koroze, viz obr. 49 nahoře

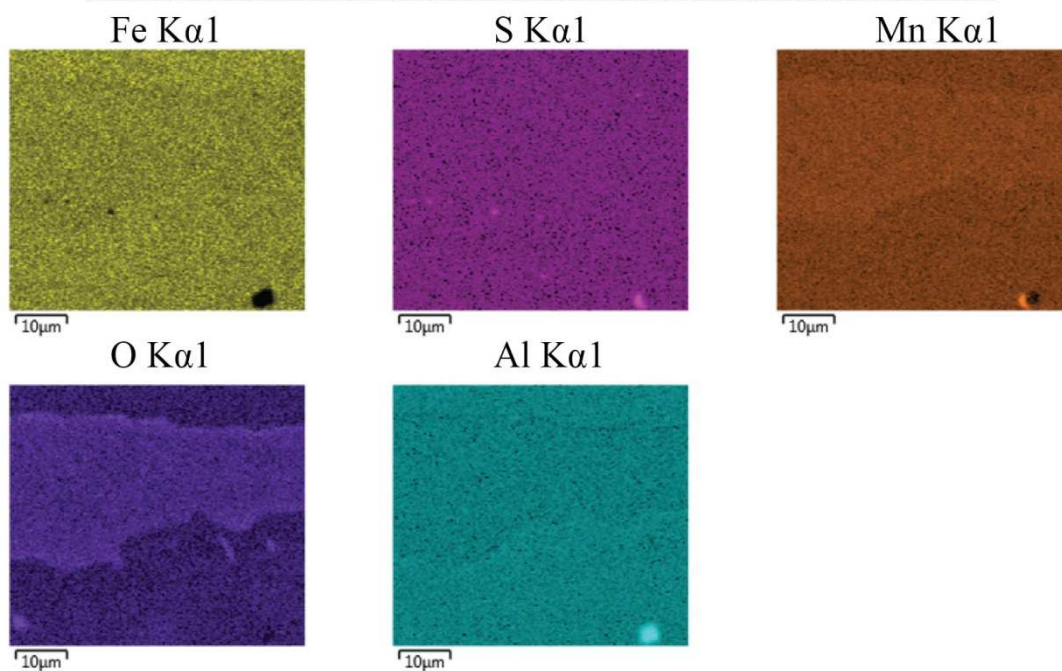
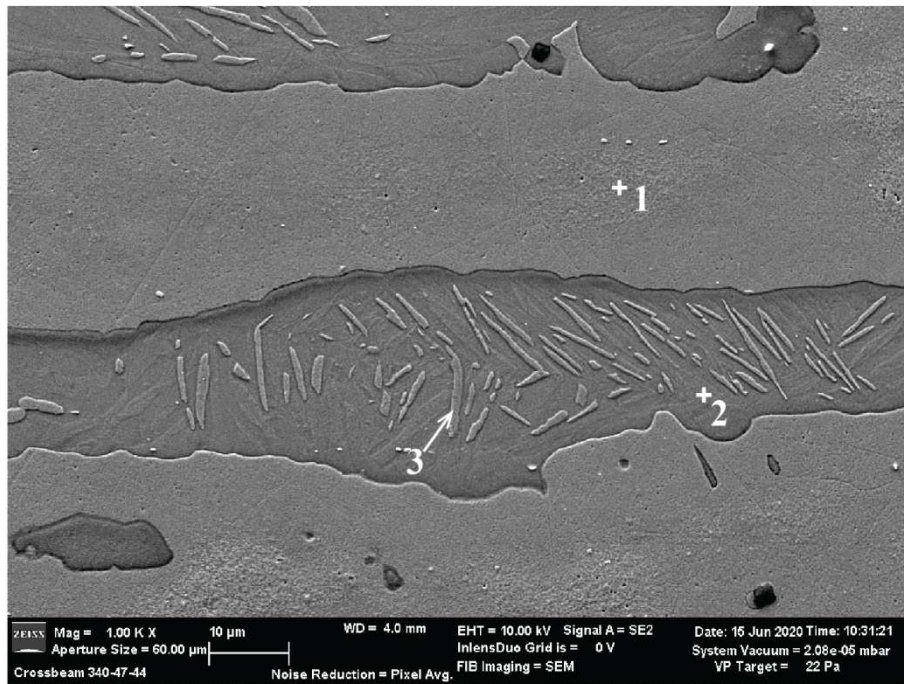
6.2.5.2 Ocel 6Al-4Mn

Jak již předchozí výsledky ukázaly, ocel 6Al-4Mn s atypickou mikrostrukturou má značně vyšší korozní odolnost v porovnání s ostatními vzorky. Pro vyvolání viditelných změn na leštěném metalografickém výbrusu bylo nutné použít agresivnější korozní prostředí (3,5% roztok NaCl) a delší časy expozice (20 min., 1 hod., 3hod.). Jak je patrné na obrázku 50a, i zde dochází k bodovému napadení jen velmi zřídka. Korozní důlky jsou velmi malé a jejich rozvoj končí už po prvních minutách. Jak dokládají obrázky 50a až c, dochází zde k téměř rovnoměrnému napadení



Obrázek 50: vývoj bodové koroze, materiál 6Al-4Mn-TZ, působení 3,5% roztoku NaCl a) 20 minut, b) 1 hodina, c) 3 hodiny, d) 3 hodiny – přehledový snímek

Snímek z elektronového mikroskopu (obr. 51 nahoře) nicméně naznačuje, že nižší korozní odolnost má minoritní nespojitá fáze, tj. je patrný pokles povrchu v těchto oblastech (kromě jehlicovitých útvarů) oproti okolí. Důvodem by mohla být nižší pasivační schopnost minoritní fáze, čemuž odpovídají i výsledky EDS analýzy (obr. 51 dole a tabulka 8), které ukazují mírné snížení obsahu hliníku a naopak zvýšení obsahu manganu v minoritní fázi.

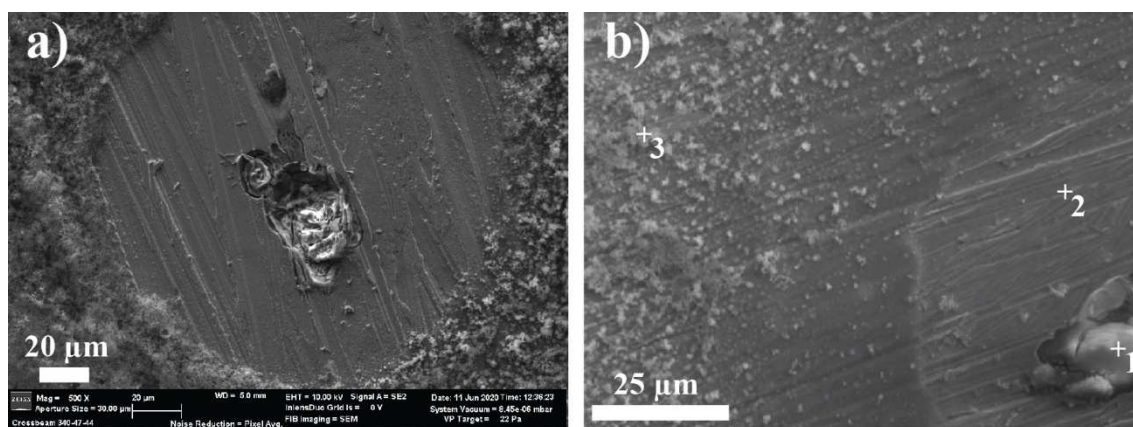


Obrázek 51: materiál 6Al-4Mn-TZ, SEM snímek a EDS mapy distribuce prvků v mikrostruktuře, po 3 hodinách působení 3,5% roztoku NaCl

<i>bod č. / [% hm.]</i>	<i>O</i>	<i>Fe</i>	<i>Al</i>	<i>Mn</i>	<i>Si</i>
<i>1</i>	0,9	88,5	6,5	3,8	0,6
<i>2</i>	2,9	86,0	5,5	4,8	0,5
<i>3</i>	1,5	87,1	6,4	4,2	0,6

Tabulka 8: materiál 6Al-4Mn-TZ, výsledky bodové EDS analýzy prvkového složení korodujícího povrchu, viz obr. 51 nahoře

Jak bylo nicméně patrné na vzorcích po expoziční zkoušce v kondenzační komoře, viz obr. 35, kapitola 6.2.1, i materiály 6Al-4Mn a 6Al-4Mn-TZ vykazují výraznější bodové napadení. Tento jev je nepochybně závislý na kvalitě povrchu, tj. hrubší úprava vzorků pro korozní komoru (pouze broušení SiC papírem zrnitosti 500) poskytuje více nerovností apod., které vznik bodového napadení podporují. Místo bodové koroze na vzorku po expoziční zkoušce je zachyceno na obr. 52. Ve většině případů byla nalezena již pouze dutina po vměstku, který byl v průběhu korozního děje zcela oddělen od okolního materiálu, viz obr 52a. Vyšší podíl drobných vměstků ocelí 6Al-4Mn oproti materiálům Al-Mn, Al-3Mn a 2Al-3Mn, viz kapitola 6.2.2, tak může do jisté míry přispět k včasnému zastavení bodové koroze, tj. když oddělením vměstku od okolního materiálu zaniká galvanický článek. Na obrázku 52b je zachyceno místo bodové koroze materiálu 6Al-4Mn-TZ se zachovaným vměstkem. Dle EDS analýzy (tabulka 9, bod 1) se s vysokou pravděpodobností jedná o oxid hlinitý (Al_2O_3). Analyzovaný bod č. 2 (obr. 52b, tabulka 9), umístěný v anodické oblasti korozního důlku, pak co do obsahu hliníku a manganu odpovídá nominálnímu chemickému složení oceli 6Al-4Mn, respektive 6Al-4Mn-TZ.



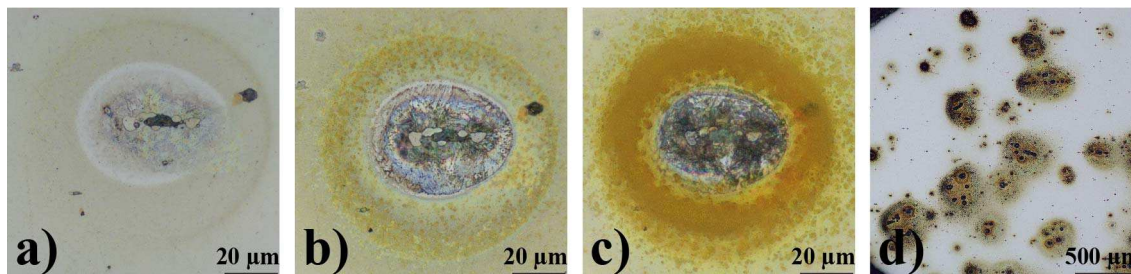
Obrázek 52: místo iniciace bodové koroze, materiál 6Al-4Mn-TZ, po expoziční v kondenzační komoře

<i>bod č. / [% hm.]</i>	<i>O</i>	<i>Fe</i>	<i>Al</i>	<i>Mn</i>
1	39,8	25,2	21,8	3,6
2	-	86,1	6,7	4,0
3	20,1	60,9	5,3	4,0

Tabulka 9: materiál 6Al-4Mn-TZ, výsledky bodové EDS analýzy prvkového složení místa iniciace bodové koroze, viz obr. 52b

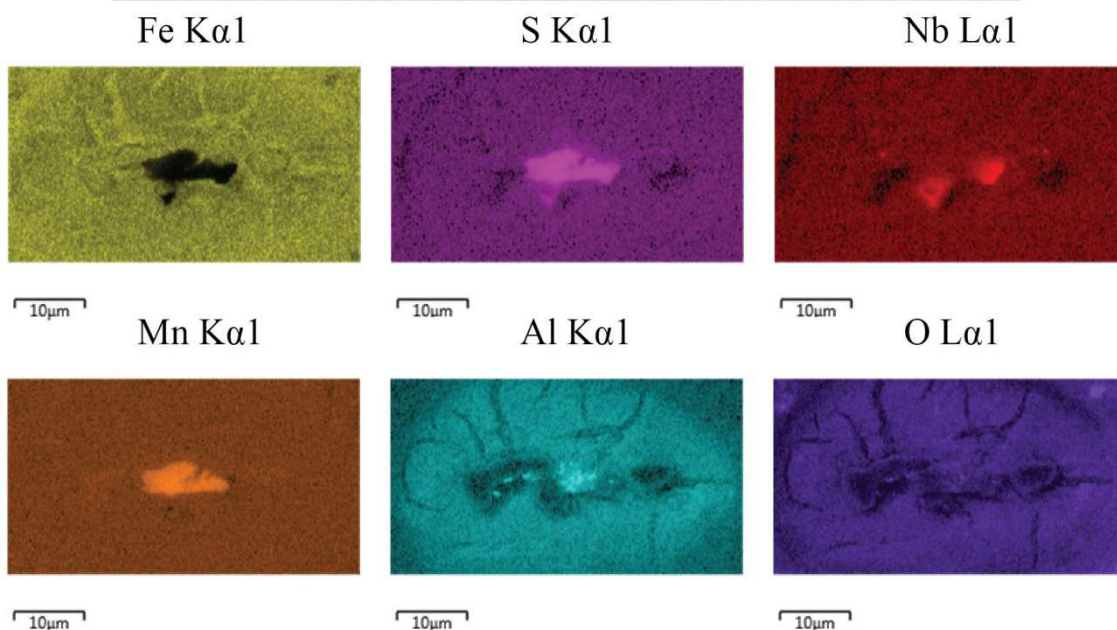
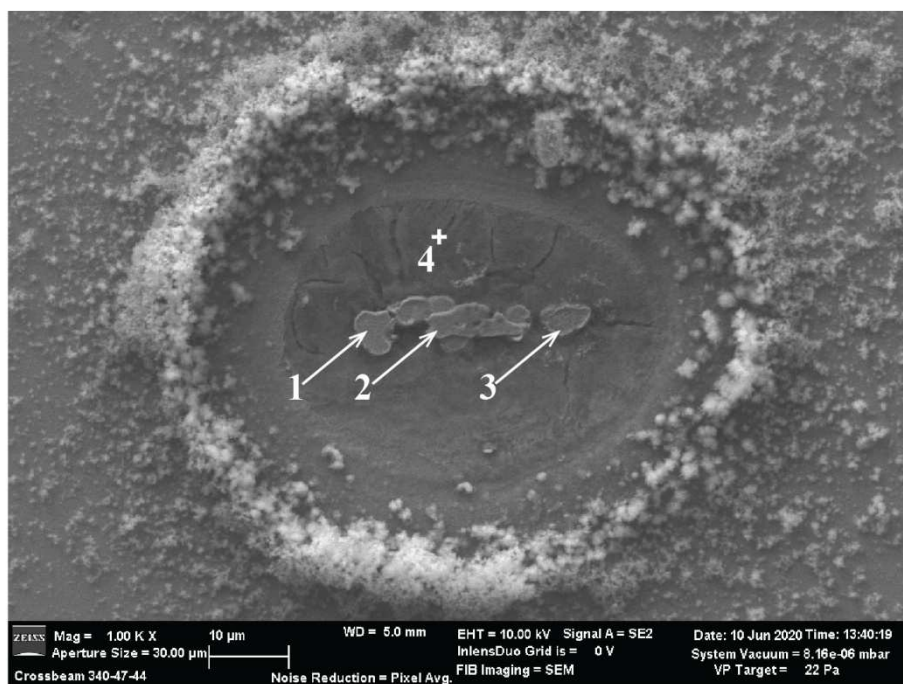
6.2.5.3 Ocel Al-3Mn

Vývoj bodové koroze oceli Al-3Mn-TZ je v zásadě srovnatelný s materiálem Al-Mn-TZ, viz obr. 53. Bodová koroze se opět více koncentruje do některých oblastí, viz obr. 53d. Je zde ovšem komplikovanější složení vměstků, viz obr. 54.



Obrázek 53: vývoj bodové koroze, materiál Al-3Mn-TZ, působení destilované vody a) 1 minuta, b) 5 minut, c) 20 minut, d) 20 minut – přehledový snímek

Materiál Al-3Mn-TZ se vyznačuje komplexními vměstkami s obsahem hliníku, manganu síry a niobu. V centru korozního důlku, se patrně nachází komplexní vměstek Al_2O_3 - MnS společně s částicemi s obsahem niobu a síry, viz obr. 54 a bod č. 2 v tabulce 10. Tento konglomerát patrně plní funkci katody. Částice uvnitř korozního důlku, které se na obr. 53a až c jeví jako bílé, se ovšem nijak výrazně neliší obsahem železa od základního materiálu a neobsahují žádný z prvků typických pro zde přítomné vměstky, viz analyzované body č. 1 a 3 v tabulce 10. Přichází v úvahu možnost, že se jedná o tzv. M/A složku, tedy ostrůvky zbytkového austenitu částečně transformované na martenzit. Z vývoje na obr. 53a až c je zřejmé, že tyto částice mají vyšší korozní potenciál než okolní bainitická struktura, což odpovídá dříve popsaným vlastnostem M/A složky, viz [14]. Mají zároveň nižší korozní potenciál než komplexní vměstek Al_2O_3 - MnS - Nb - S. To je patrné v místech, kde jsou tyto částice s vměstkami v kontaktu, tj. zde dochází k jejich postupnému rozpouštění, viz obr. 53a až c. Přítomnost těchto částic není u oceli Al-3Mn-TZ výjimkou, nacházejí se na většině míst iniciace bodové koroze společně s vměstkami. Z hlediska korozního poškození mohou mít tyto částice značně negativní vliv, neboť přispívají k růstu korozního důlku. Podobně jako u materiálu Al-Mn-TZ jsou zde viditelná místa přednostního rozpouštění (obr. 54), patrně jde opět o důsledek nerovnoměrného rozložení hliníku v mikrostruktuře.



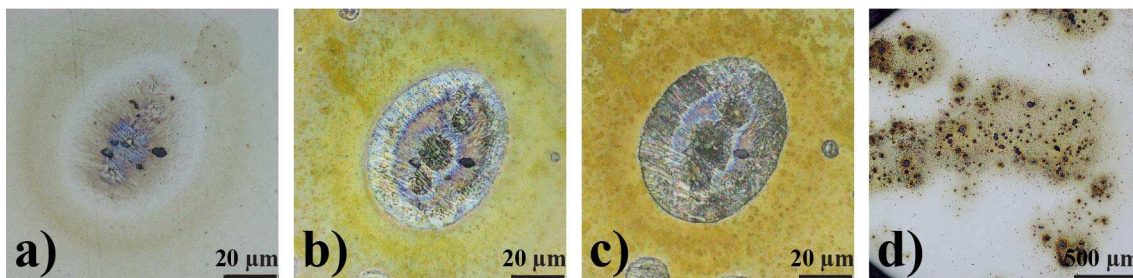
Obrázek 54: materiál Al-3Mn-TZ, SEM snímek a EDS mapy distribuce prvků v místě iniciace bodové koroze, po 20 minutách působení destilované vody

<i>bod č. / [% hm.]</i>	<i>O</i>	<i>Fe</i>	<i>Al</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>	<i>S</i>
1	1,4	92,8	-	4,7	1,0	-
2	3,1	31,8	-	41,4	0,4	23,2
3	2,0	91,8	-	4,6	1,1	-
4	8,3	80,8	5,9	2,9	0,6	0,2

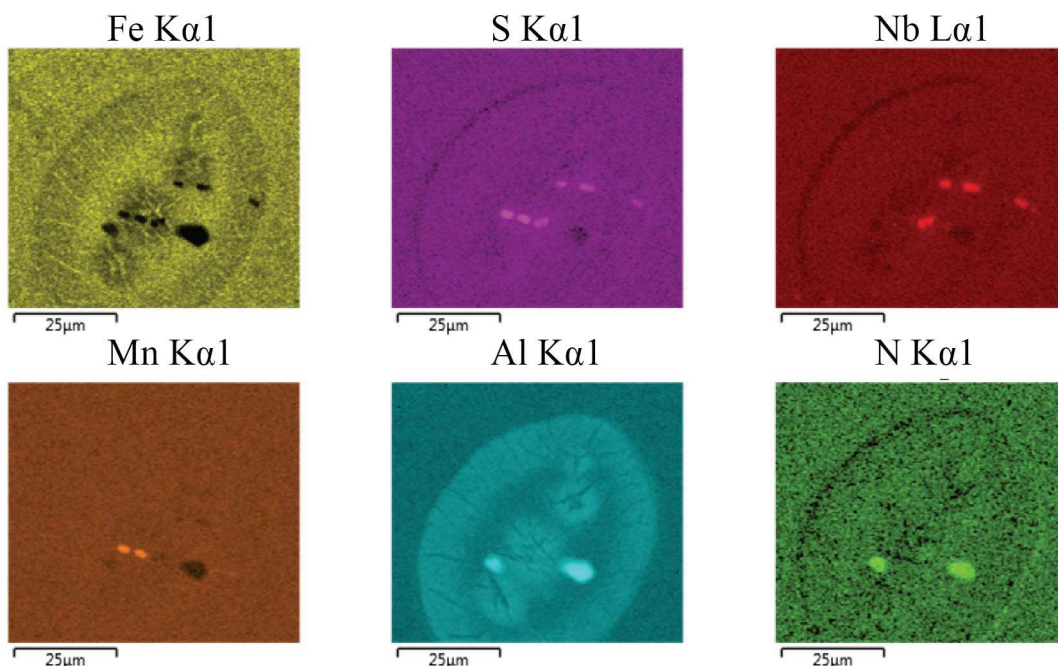
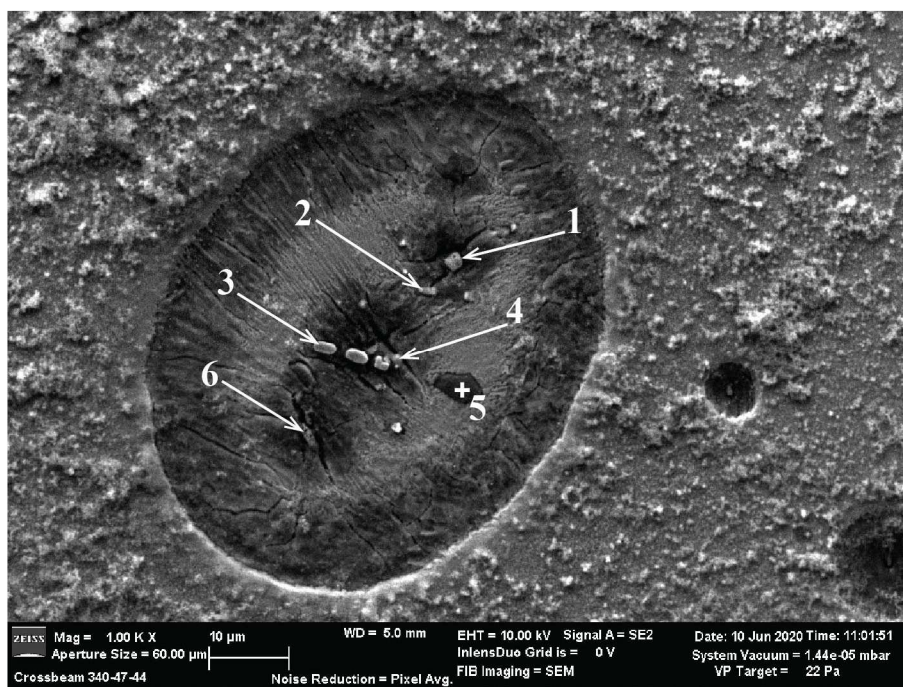
Tabulka 10: materiál Al-3Mn-TZ, výsledky bodové EDS analýzy prvkového složení místa iniciace bodové koroze, viz obr. 54 nahoře

6.2.5.4 Ocel 2Al-3Mn-TZ

Vývoj bodové koroze materiálu 2Al-3Mn-TZ (resp. 2Al-3Mn) je co do velikosti důlku a četnosti napadení opět velmi podobný materiálům Al-Mn a Al-3Mn, viz obr. 55. V korozním důlku je opět přítomno více druhů vměstků, viz obr. 56 a tabulka 11. Čísly 1 a 6 jsou na obrázku označeny částice, které se svým chemickým složením značně přibližuje základnímu materiálu 2Al-3Mn, viz tabulka 11. Patrně se opět jedná o M/A složku stejně jako v případě materiálu Al-3Mn. Tomuto vysvětlení přispívá i mírně zvýšený obsah manganu (4,1, resp. 3,8 % hm.) jakožto austenitotvorného prvku v těchto částicích oproti základnímu kovu (3 % hm.). Číslem 2 a 4 jsou patrně označeny patrně oxidy niobu. Částice č. 2 se jeví jako inertní, neboť dílčí anodickou oblast v okolí částice č. 1 nijak nerozšiřuje, což v zásadě odpovídá dříve publikovaným zjištěním o vlastnostech oxidů niobu v ocelích, viz [59]. U částice číslo 4 není tento jev jednoznačně patrný.



Obrázek 55: vývoj bodové koroze, materiál 2Al-3Mn-TZ, působení destilované vody, a) 1 minuta, b) 5 minut, c) 20 minut, d) 20 minut – přehledový snímek



Obrázek 56: materiál 2Al-3Mn-TZ, SEM snímek a EDS mapy distribuce prvků v místě iniciace bodové koroze, po 20 minutách působení destilované vody

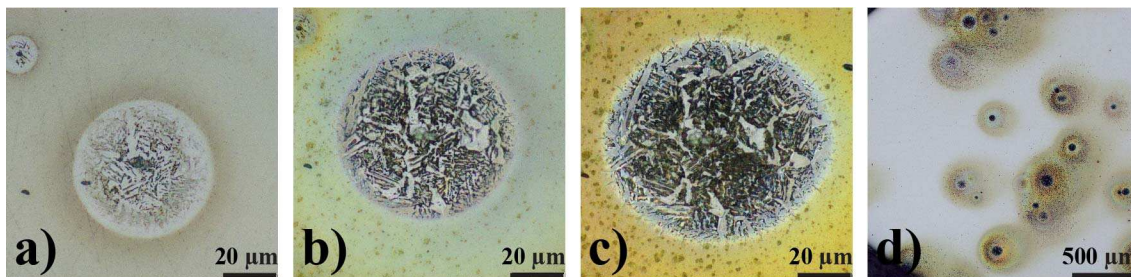
Částice č. 3 (obr. 56 nahoře) patrně představuje vměstek MnS v centru korozního důlku, kde zjevně docházelo k nesilnějšímu rozpouštění základního kovu. V případě částice č. 5 se zjevně jedná o jednoduchý vměstek AlN, který se zde chová spíše jako inertní. K nejsilnějšímu koroznímu napadení tedy dochází v okolí částic MnS, méně negativní vliv mají částice identifikované jako M/A složka. Nejnižší tendenci k bodové korozi má okolí částic Al₂O₃. K velmi podobným závěrům došla celá řada autorů, viz např. [14; 60; 61; 62]. Na obr. 56 nahoře je opět patrné přednostní rozpouštění zřejmě ve směru bainitických jehlic.

<i>bod č. / [% hm.]</i>	<i>O</i>	<i>Fe</i>	<i>Al</i>	<i>Mn</i>	<i>N</i>	<i>Nb</i>	<i>Cr</i>	<i>S</i>
1	5,7	85,9	2,7	4,1	-	-	0,9	-
2	19,0	19,2	2,4	0,7	-	53,8	-	-
3	6,7	29,4	2,7	39,2	-	-	-	21,5
4	23,2	14,8	3,9	0,5	-	29,1	-	-
5	3,3	5,6	61,7		29,1	-	-	-
6	5,4	85,8	3,5	3,8	-	-	0,8	-

Tabulka 11: materiál 2Al-3Mn-TZ, výsledky bodové EDS analýzy prvkového složení místa iniciace bodové koroze, viz obr. 56 nahoře

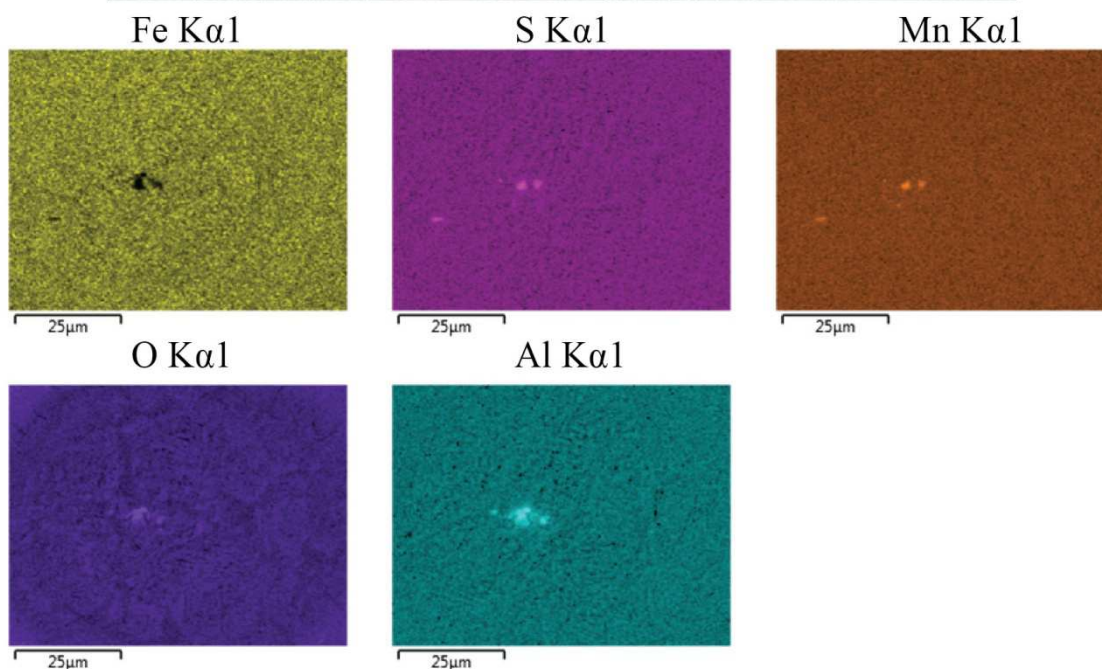
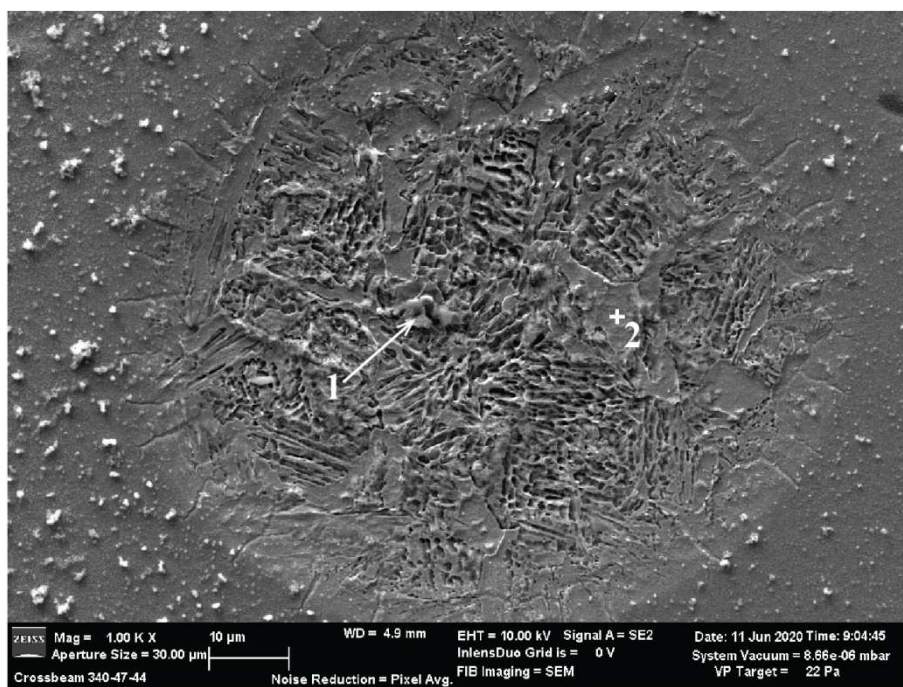
6.2.5.5 Ocel Mn-Si-TZ

Vývoj bodové koroze oceli Mn-Si-TZ (resp. Mn-Si) v okolí vměstku je zachycen na obrázku 36. Oproti ocelím Al-Mn, Al-3Mn a 2Al-3Mn jsou zde zřejmé některé rozdíly. Je zde snížen počet míst iniciace bodového napadení, viz obr. 57d. Nicméně korozní důlky zde často dosahují větší plochy a větší plochu pokrývají i korozní produkty v jejich okolí.



Obrázek 57: vývoj bodové koroze, materiál Mn-Si-TZ, působení destilované vody, a) 1 minuta, b) 5 minut, c) 20 minut, d) 20 minut – přehledový snímek

Na obrázku 58 nahoře je dobře patrná vyšší intenzita rozpouštění v korozním důlku oproti materiálům Al-Mn, Al-3Mn a 2Al-3Mn. Zatímco na okrajích důlku, kde je intenzita napadení nižší, se rozpouští přednostně hranice původních austenitických zrn nebo bainitických bloků, směrem do středu důlku již dochází k rozpouštění uvnitř zrn, respektive u fází s nižším korozním potenciálem. Ze srovnání obrázků 57a až 57c a 58 je patrné, že dochází k rozpouštění zbytků feritického síťoví, větší úbytky materiálu jsou nicméně soustředěny do bainitických oblastí. Vznikající pórovitá struktura může být spojena s postupným vypadáváním drobných ostrůvků M/A složky s vyšším korozním potenciálem než okolní bainitická struktura [14]. EDS analýza dokládá přítomnost komplexního vměstku MnS – Al₂O₃ v centru korozního důlku a jednoduchého vměstku MnS vlevo dole, viz EDS mapy – obr. 58 a tabulka 12.



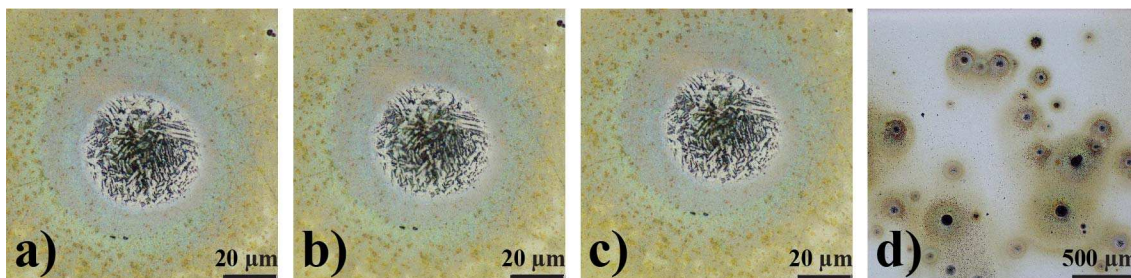
Obrázek 58: materiál Mn-Si-TZ, SEM snímek a EDS mapy distribuce prvků v místě iniciace bodové koroze, po 20 minutách působení destilované vody

<i>bod č. / [% hm.]</i>	<i>O</i>	<i>Fe</i>	<i>Al</i>	<i>Mn</i>	<i>S</i>	<i>Si</i>
1	15,0	46,6	23,2	9,1	4,6	0,8
2	0,7	95,3	-	1,8	-	1,4

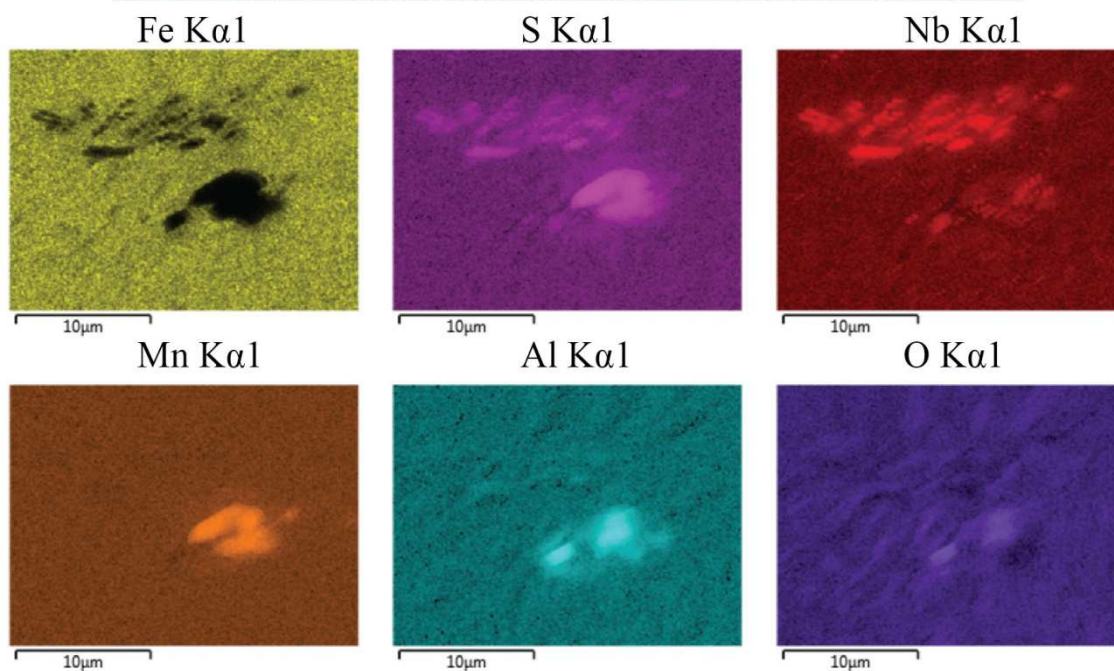
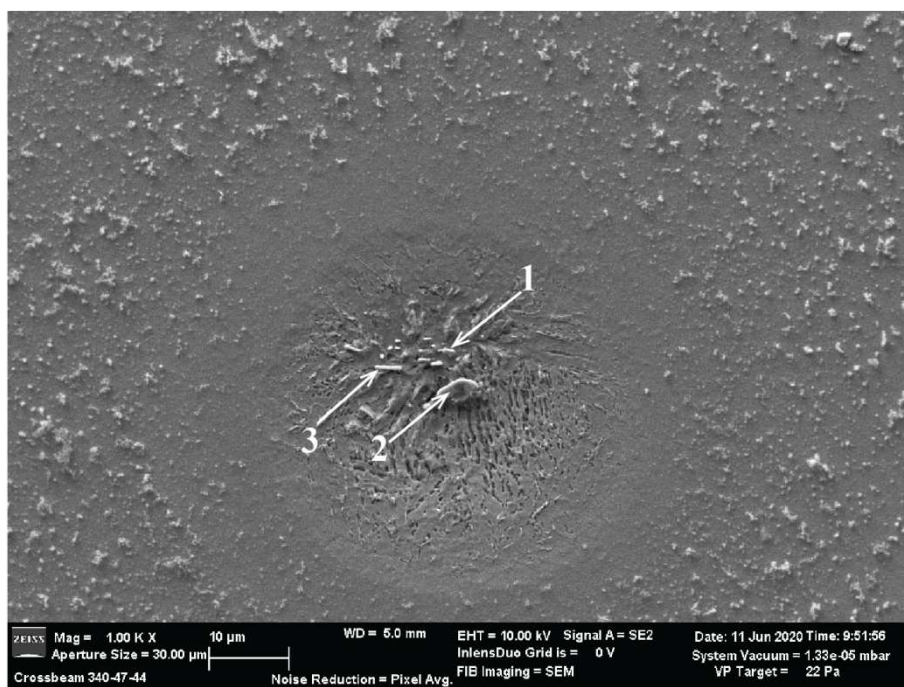
Tabulka 12: materiál Mn-Si-TZ, výsledky bodové EDS analýzy prvkového složení místa iniciace bodové koroze, viz obr. 58 nahore

6.2.5.6 Ocel Mn-Si-Nb-TZ

Jak bylo uvedeno výše, ocel Mn-Si-Nb se od oceli Mn-Si liší pouze dvojnásobným hmotnostním procentem niobu, což má za následek zjemnění struktury. Některé studie uvádějí měřitelný vliv malého zvýšení koncentrace niobu v řádu setin procenta na zlepšení korozních vlastností [53]. Následující výsledky toto v mikroskopickém měřítku určitým způsobem potvrzují, nicméně v makroskopickém měřítku je tento vliv zřejmě zcela zanedbatelný, viz kapitola „Korozní zkoušky“. EDS analýza chemického složení, prokázala přítomnost komplexního MnS – Al₂O₃ vměstku v centru korozního důlku, viz obr. 60 a tabulka 13. V horní části důlku je shluk částic s obsahem niobu a síry, které zřejmě působí jako inertní, neboť rozpouštění zde probíhá pomaleji a koncentruje se do spodní části. Tyto shluky nebyly u materiálů Mn-Si pozorovány patrně díky nižšímu obsahu niobu. Charakter i míra napadení je jinak zcela shodná s materiálem Mn-Si, viz obr 59.



Obrázek 59: vývoj bodové koroze, materiál Mn-Si-Nb-TZ, působení destilované vody, a) 1 minuta, b) 5 minut, c) 20 minut, d) 20 minut – přehledový snímek



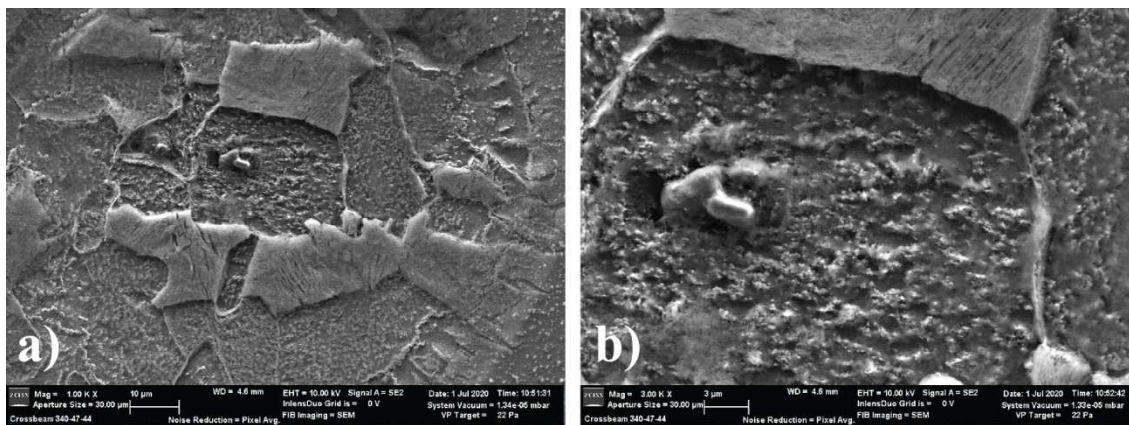
Obrázek 60: materiál Mn-Si-Nb-TZ, SEM snímek a EDS mapy distribuce prvků v místě iniciace bodové koroze, po 20 minutách působení destilované vody

<i>bod č. / [% hm.]</i>	<i>O</i>	<i>Fe</i>	<i>Al</i>	<i>Mn</i>	<i>Nb</i>	<i>S</i>
1	8,3	37,2	-	1,1	51,9	-
2	19,8	21,3	19,2	24,2	-	14,9
3	8,1	41,1	-	0,8	48,7	-

Tabulka 13: materiál Mn-Si-Nb-TZ, výsledky bodové EDS analýzy prvkového složení místa iniciace bodové koroze, viz obr. 39 nahoře

6.2.5.7 Oceli Mn-Si a Mn-Si-Nb

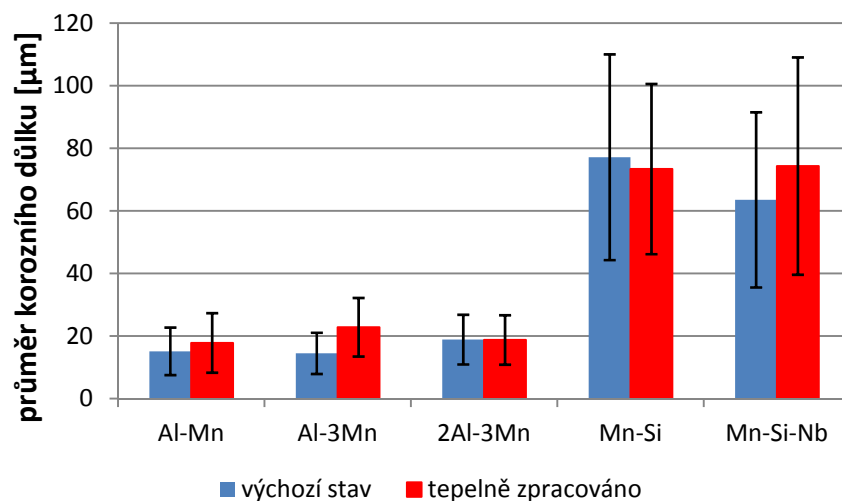
U ocelí Mn-Si a Mn-Si-Nb je změna mikrostruktury vyvolaná tepelným zpracováním nejvýraznější. Ačkoliv se tato změna neprojeví měřitelným způsobem na celkové korozní odolnosti, je na hrubší struktuře těchto ocelí ve výchozím stavu lépe patrná rozdílná rychlost rozpouštění jednotlivých fází, viz obr. 61. Dle rozdílné výšky reliéfu lze usuzovat na nižší odolnost feritu, a to jak v znech, tak v rámci perlitických lamel, což je patrné na obr. 61b.



Obrázek 61: korozní důlek, materiál Mn-Si, po 20 minutách působení destilované vody, a) celek, b) detail v okolí vměstku

6.2.6 Velikost korozních důlků

Míru korozního napadení z kapitoly 6.2.5 lze do jisté míry kvantifikovat měřením průměru korozních důlků vzniklých po 20 minutách působení destilované vody. Z výsledků je patrná odlišnost materiálů obsahujících hliník, viz obr. 61. U těchto ocelí (Al-Mn, Al-3Mn, 2Al-3Mn) se průměry korozních důlků pohybují shodně okolo 20 μm . U materiálů bez obsahu hliníku (Mn-Si, Mn-Si-Nb) dosahují korozní důlky přibližně trojnásobných rozměrů, průměrné hodnoty se pohybují mezi 60 a 80 μm . Vliv tepelného zpracování zde není znatelný. U materiálu 6Al-4Mn při shodné úpravě povrchu nebyly důlky prakticky zřetelné.



Obrázek 62: výsledky měření korozních důlků

6.3 Mechanické zkoušky

6.3.1 Zkouška tahem

Souhrnné výsledky zkoušky tahem jsou uvedeny v tabulce 14. V případě meze pevnosti vedlo tepelné zpracování ke zvýšení u všech materiálů kromě oceli Al-Mn, kde došlo k mírnému poklesu. Nejvyššího nárůstu i nejvyšších výsledných hodnot po tepelném zpracování (1357 MPa) bylo dosaženo u oceli Al-3Mn, s drobným odstupem následuje ocel 2Al-3Mn (1300 MPa). Oceli Al-Mn, Mn-Si a Mn-Si-Nb dosahují po tepelném zpracování srovnatelných hodnot meze pevnosti (800 až 900 MPa). Nejnižších hodnot, 693 MPa po tepelném zpracování, dosahuje ocel 6Al-4Mn, ovšem také s největší směrodatnou odchylkou (51 MPa).

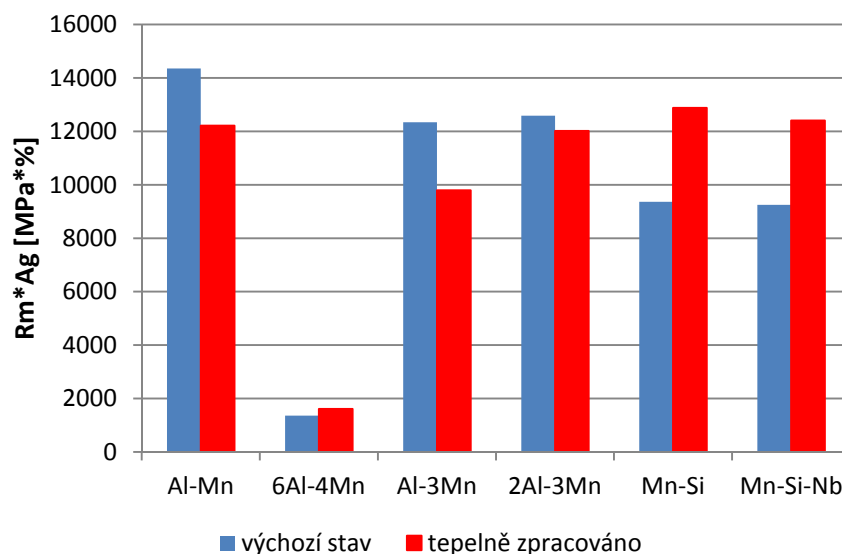
Tepelné zpracování vedlo ke zvýšení celkové tažnosti pouze u oceli Al-Mn a Mn-Si-Nb, tj. na 36, resp. 29 %. U ocelí Al-3Mn a 2Al-3Mn došlo naopak k výraznému poklesu tažnosti přibližně o polovinu na 14, resp. 15 %. Materiál 6Al-4Mn je co do tažnosti na zcela jiné úrovni než ostatní oceli, průměrná hodnota je pouze 2 %.

Hodnoty homogenní tažnosti (procento prodloužení do počátku tvorby krčku tahového vzorku) zaznamenaly výraznější odlišnost od trendu celkové tažnosti pouze u materiálu Al-Mn, kde došlo po tepelném zpracování k poklesu z 18 na 15 %.

		$R_{p0,2}$ [Mpa]	R_m [Mpa]	A_g [%]	A [%]
Al-Mn	VS	421±7	819±3	18±1	30
	TZ	622±6	802±3	15±1	36±1
6Al-4Mn	VS	510±9	608±15	2	2
	TZ	526±3	693±51	2±1	2±1
Al-3Mn	VS	688±2	1086±2	11±2	25±2
	TZ	798±22	1354±27	7	14±1
2Al-3Mn	VS	686±22	1088±27	12	23±1
	TZ	673±19	1300±4	9	15±1
Mn-Si	VS	435±3	669±1	14	34±1
	TZ	560±6	852±2	15	33±1
Mn-Si-Nb	VS	542±14	765±3	12±1	24±3
	TZ	530±4	903±2	14±8	29

Tabulka 14: výsledky zkoušky tahem, průměrné hodnoty měření na čtyřech vzorcích

Jako souhrnný srovnávací parametr lze použít součin meze pevnosti a homogenní tažnosti, viz obr. 63. Z tohoto srovnání vychází nejlépe materiál Al-Mn ve výchozím stavu (cca 14 000 MPa*%). Materiály Al-Mn ve výchozím stavu, 2Al-3Mn v obou variantách, Al-Mn, Mn-Si a Mn-Si-Nb po tepelném zpracování se pohybují okolo hodnoty 12 000 MPa*%.



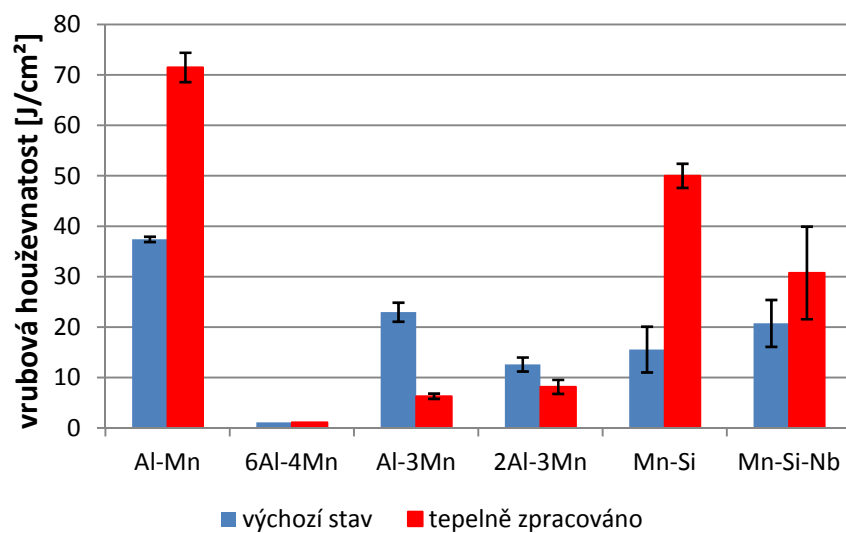
Obrázek 63: grafické znázornění součinu průměrných hodnot meze pevnosti a homogenní tažnosti

6.3.2 Zkouška rázem v ohybu

Výsledky zkoušky rázem v ohybu většinou kopírují trend průměrných hodnot tažnosti naměřených při zkoušce tahem, viz tabulka 15 a obr. 64. Nejvyšší hodnoty vrubové houževnatosti byly zjištěny u materiálu Al-Mn, kde tepelné zpracování vedlo k téměř dvojnásobnému zvýšení, tj. na 71 J/cm^2 . Nejnižší hodnoty ($1,1 \text{ J/cm}^2$) bez vlivu tepelného zpracování vykazuje opět materiál 6Al-4Mn. Materiály Al-3Mn a 2Al-3Mn dosahují ve výchozím stavu pouze zlomku vrubové houževnatosti materiálu Al-Mn a tepelné zpracování tyto hodnoty ještě snižuje. U materiálů Mn-Si a Mn-Si-Nb přispělo tepelné zpracování k výraznému zlepšení vrubové houževnatosti. Zvláště u materiálu Mn-Si se tento trend značně liší od vývoje tažnosti, kde bylo v obou stavech dosahováno přibližně stejných hodnot, viz tabulka 15.

	vrubová houževnatost [J/cm^2]	
	VS	TZ
<i>Al-Mn</i>	$37,4 \pm 0,5$	71 ± 3
<i>6Al-4Mn</i>	1,1	1,1
<i>Al-3Mn</i>	23 ± 2	$6,3 \pm 0,5$
<i>2Al-3Mn</i>	13 ± 1	8 ± 1
<i>Mn-Si</i>	16 ± 5	50 ± 2
<i>Mn-Si-Nb</i>	21 ± 5	31 ± 9

Tabulka 15: Výsledky zkoušky rázem v ohybu, výchozí stav a tepelně zpracovaný stav



Obrázek 64: výsledky zkoušky rázem v ohybu

7 Diskuse výsledků

Na základě výsledků potenciodynamické zkoušky lze uvést, že zkoumané oceli mají příznivější korozní vlastnosti než doposud více rozšířené vysokomanganové oceli s podobným poměrem hliník : mangan. Zejména korozní rychlost je zde až o dva řády nižší než u vysokomanganových ocelí zmíněných v literatuře [3]. Patrně při nižším obsahu manganu (zde 1,5 až 4 % hm.) je negativní vliv rozpustných korozních produktů mnohem méně významný [39; 40].

Z hlediska vzájemného srovnání experimentálních materiálů lze při uvážení směrodatných odchylek říci, že hodnoty korozního potenciálu E_{corr} , korozního proudu I_{corr} a korozní rychlosti jsou u všech typů vzorků do značné míry podobné. Nepodařilo se tedy nalézt jakýkoliv jednoznačný trend naměřených hodnot ve vztahu k rozdílům v chemickém složení či mikrostruktuře. Po delší prodlevě mezi úpravou povrchu a zkouškou mají testované materiály naopak tendenci vykazovat prakticky totožné hodnoty samovolného korozního potenciálu pouze s minimálními směrodatnými odchylkami. Na základě hodnot E_{corr} vzorků v pasivovaném stavu lze rozlišit pouze dvě skupiny materiálů, tj. oceli obsahující 1,5 až 6,5% hliníku (-681 ± 8 mV) a oceli s obsahem křemíku 1,8 % (-655 ± 5 mV).

Spíše než na základě výsledných číselných hodnot lze rozdílnosti v korozní odolnosti jednotlivých ocelí vysledovat srovnáním průběhu anodických větví polarizačních křivek. Tyto rozdílnosti lze korelovat s výsledky vizuálního hodnocení míry a charakteru korozního napadení na vzorcích po expoziční zkoušce. Šest experimentálních materiálů (tepelné zpracování zde nevytváří rozdíly) lze na základě tvaru polarizačních křivek rozdělit na tři skupiny. Na stejné skupiny lze materiály rozdělit i na základě vzhledu korozních produktů. První skupina (Al-Mn, Al-3Mn, 2Al-3Mn) – podíl korozních produktů přibližně 60 až 70 % plochy, menší počet větších rovnoměrně napadených míst. Druhá skupina (6Al-4Mn) – nejpomalejší růst anodické křivky, podíl zkorodované plochy 12–14 %, téměř výhradně bodová koroze, velký počet iniciačních míst. Třetí skupina (Mn-Si, Mn-Si-Nb), zpočátku nejstrmější nárůst anodické křivky, napadená plocha 75–86 %.

Zmíněné rozdělení platí i pro velikost hmotnostních úbytků po expozici v kondenzační komoře. Nejvyšší úbytek hmotnosti byl zaznamenán u ocelí bez obsahu hliníku (Mn-Si a Mn-Si-Nb). Přibližně třetinový až poloviční hmotnostní úbytek byl naměřen u ocelí s obsahem hliníku 1,5 a 2 % hm., tj. Al-Mn, Al-3Mn a 2Al-3Mn. U oceli 6Al-3Mn s obsahem 6,5 % hliníku byl hmotnostní úbytek téměř zanedbatelný, pouze v řádu 10^{-4} g.

EDS analýza vlastních korozních produktů se zaměřením na hlavní legující prvky (Al, Mn) zjistila vyšší obohacení rzi hliníkem pouze v případě materiálu 6Al-4Mn (cca $\frac{3}{4}$ nominálního obsahu). Mangan zřejmě přestupuje do korozní vrstvy ve větší míře, v některých případech se dokonce blíží nominální hodnotě obsahu v dané oceli, nebo ji dokonce přesahuje. Procentuální údaje lze nicméně brát pouze jako přibližné z důvodu nízkého počtu měření. Z hlediska morfologie nebyly v mikroskopickém měřítku nalezeny rozdíly mezi korozními produkty jednotlivých materiálů, pouze byly zdokumentovány jednotlivé fáze jejich růstu.

Je třeba rovněž uvážit i vliv nečistot jakožto možných míst iniciace koroze. Množství vměstků je nejvyšší u materiálů Mn-Si a Mn-Si-Nb. U těchto ocelí je také průměrná velikost vměstků nejmenší, přes 80 % částic má plochu menší než $20 \mu\text{m}^2$. V materiálech 6Al-4Mn, Al-3Mn a 2Al-3Mn je množství vměstků nižší a přes 50 % spadá do velikostních tříd do $20 \mu\text{m}^2$. Naopak u materiálu Al-Mn je distribuce vměstků relativně rovnoměrná napříč velikostními třídami, obsahuje tak nejvyšší množství hrubých částic.

Dle výše uvedených zjištění je patrné, že podle očekávání má na korozivzdornost experimentálních materiálů zásadní vliv obsah hliníku. Aby však bylo možné detailněji zdokumentovat, jak vznikají výše uvedené rozdíly v korozní odolnosti jednotlivých ocelí, a zároveň zohlednit vliv vměstků, ukázalo se jako vhodné zaměřit se na počáteční stadium koroze. Z analýzy časových snímků míst iniciace bodového napadení, SEM snímků a chemické analýzy těchto míst vyplynula následující zjištění. U všech materiálů, s výjimkou oceli 6Al-4Mn, docházelo na leštěném metalografickém výbrusu již po jedné minutě expozice v destilované vodě k iniciaci bodové koroze na rozhraní základního materiálu a vměstků a v jejich okolí. Důlky v okolí vměstků dosahovaly rozměrů desítek až stovek mikrometrů. U materiálu Al-Mn, resp. Al-Mn-TZ docházelo k iniciaci koroze převážně u hrubých vměstků AlN. U materiálů Al-3Mn a 2Al-3Mn v obou stavech tepelného zpracování bylo zjištěno více druhů vměstků, tj. MnS, AlN, Al₂O₃, Nb-S a konglomeráty těchto druhů. Největší míra napadení byla pozorována zpravidla v okolí vměstků MnS, případně komplexních vměstků MnS-Al₂O₃ MnS-AlN. V materiálech Al-3Mn a 2Al-3Mn se v okolí vměstků dále vyskytují částice s obsahem legujících prvků blízkým základnímu materiálu, jejichž korozní potenciál je evidentně vyšší než korozní potenciál základního materiálu. Patrně se může jednat o tzv. M/A složku. U materiálu 6Al-4Mn, resp. 6Al-4Mn-TZ zřejmě díky zvýšené pasivační schopnosti dané vyšším obsahem hliníku nedochází ani po několikahodinové expozici v roztoku NaCl ke vzniku bodového napadení srovnatelného s ostatními materiály. Po první hodině je patrné rovnoměrné rozpouštění, které probíhá rychleji v minoritní fázi. Absence výraznější bodové koroze je zde ovšem podmíněna velmi kvalitní úpravou povrchu. Materiály Mn-Si a Mn-Si-Nb jsou z hlediska složení vměstků iniciujících korozi podobné materiálům Al-3Mn a 2Al-3Mn. Četnost korozních důlků vzniklých ve sledovaném čase je zde nižší, mají nicméně větší rozměry a hloubku. Je zde patrné pokročilejší stadium napadení, tj. selektivní rozpouštění přítomných fází. Velikost korozních důlků velmi přesně kopíruje trend hmotnostních úbytků po zkoušce v korozní komoře.

Vysvětlení pro vyšší hmotnostní úbytky a strmý počáteční nárůst anodických větví polarizačních křivek materiálů Mn-Si a Mn-Si-Nb tedy zřejmě spočívá v nižší pasivační schopnosti dané absencí hliníku. Nezanedbatelnou roli by mohly hrát i případné větší rozdíly korozních potenciálů mezi jednotlivými mikrostrukturními složkami u materiálů Mn-Si a Mn-Si-Nb, což ale použitými metodami nelze ověřit. Menší průměrná velikost vměstků pak zřejmě souvisí s menším počtem míst iniciace koroze. Vliv vyššího obsahu niobu v materiálu Mn-Si-Nb se zřejmě projevuje pouze přítomností vyššího množství vměstků s obsahem tohoto prvku, které mohou v korozních důlcích působit jako inertní. Tento vliv je však v celkovém měřítku zcela zanedbatelný.

Nejpevnější pevnost v tahu vykazují oceli Al-3Mn-TZ a 2Al-3Mn-TZ po tepelném zpracování (1354, resp. 1300 MPa). Nejvyšší dosažená celková tažnost byla zaznamenána u oceli Al-Mn-TZ (36 %) po níž následuje materiál Mn-Si (34% a 33%, výchozí, resp. tepelně zpracovaný stav). Z hlediska zpracovatelského i funkčního nejdůležitější parametr – kombinace pevnosti a homogenní tažnosti – je u všech ocelí (kromě 6Al-4Mn) srovnatelný, záleží pouze na stavu zpracování. Není pravidlem, že tepelné zpracování vede k lepší kombinaci. Ocel 6Al-4Mn tvoří i z hlediska mechanických vlastností samostatnou skupinu. Pevnost zde dosahuje po tepelném zpracování pouze poloviny hodnoty materiálu Al-3Mn (693 MPa), tažnost se pohybuje okolo dvou procent, zcela neovlivněná tepelným zpracováním. Zdaleka nejvyšší vrubová houževnatost byla zaznamenána u materiálu Al-Mn-TZ (71 J/cm²).

8 Závěr

Předmětem experimentu bylo srovnání šesti vysoce pevných ocelí, které se odlišují obsahem legujících prvků, zejména hliníku, manganu a křemíku. Tyto rozdíly jsou velmi malé, představují pouze jednotky procent. Bylo zjištěno, že rozdíly v elektrických veličinách charakterizujících korozní děje jsou rovněž velmi malé či téměř neměřitelné. Je tak obtížné popsat jakýkoliv jasný vztah mezi hodnotami těchto veličin a obsahem legujících prvků. Rozdíly v korozních vlastnostech experimentálních materiálů přesto evidentně existují a pomocí kombinace dalších metod je lze popsat.

Pro zhodnocení materiálů samotných lze uvést následující zjištění. Na základě elektrochemických a expozičních korozních zkoušek v kombinaci s mikroskopickou analýzou, chemickou analýzou a vizuálním hodnocením bylo zjištěno, že nejvyšší korozní odolností se vyznačuje materiál 6Al-4Mn, který se v určitých ohledech přibližuje některým korozivzdorným ocelím. Tento materiál má nicméně relativně nízké hodnoty mechanických vlastností, zejména tažnosti. Mechanické vlastnosti ostatních materiálů jsou srovnatelné, je pouze nutné volit stav tepelného zpracování z hlediska preferovaných vlastností (pevnost, tažnost, případně jejich optimální kombinace). Jak vyplynulo zejména z výsledků expoziční zkoušky, nejnižší korozní odolností se vyznačují materiály Mn-Si a Mn-Si-Nb.

Koroze je iniciována přítomností vměstků, pro její další průběh a intenzitu je však rozhodující chemické složení dané oceli a také kvalita povrchu. Všechny použité metody prokázaly, že korozní odolnost experimentálních materiálů se zvyšuje s obsahem hliníku. Vliv manganu nebyl prokázán. Vliv niobu byl pozorován pouze v mikroskopickém měřítku a je spíše spekulativní. Vliv tepelného zpracování nebyl prokázán ani u materiálů Mn-Si a Mn-Si-Nb, kde vedlo k nejvýraznějším změnám mikrostruktury. Nicméně ke skutečně objektivnímu posouzení vlivu mikrostruktury na korozní odolnost by bylo zapotřebí využít sofistikovanějších metod např. skenovací mikroskopie Kelvinovou sondou.

Pozitivním zjištěním vyplývajícím z experimentu samotného i ze srovnání výsledků s literaturou je fakt, že současné trendy ve vývoji vysocepevných ocelí, tj. jak nahrazování křemíku hliníkem, tak úspornější legování manganem, vedou i ke zlepšení korozních vlastností.

Citovaná literatura

- [1]. KEELER, S., KIMCHI, M. A MOONEY, P.J. Advanced High-Strength Steels Application Guidelines Vol. 6. *World Auto Steel*. [Online] 2017. [Citace: 23. 11 2019.] <https://www.worldautosteel.org/downloads/599700/>.
- [2]. BILLUR, E. A TAYLAN, A. Three generations of advanced high strength steel for automotive applications, Part 1. *Stamping Journal*. [Online] 2013. [Citace: 23. 11 2019.] https://ercnsm.osu.edu/sites/ercnsm.osu.edu/files/uploads/S_FormingAHSS/664-1.pdf.
- [3]. ZAMBRANO, O. A. A general perspective of Fe–Mn–Al–C steels. *Journal of Materials Science*. 53, 2018, stránky 14003–14062.
- [4]. KUČEROVÁ, L., A DALŠÍ. Effect of Aluminum nad Manganese Contents on the Microstructure Development of Forged and Annealed TRIP Steel. *Manufacturing Technology*. 12, 2018, Sv. 4, stránky 605-610.
- [5]. ROBERGE, PIERRE R. *Handbook of corrosion engineering*. New York : Mc Graw Hill, 2012. ISBN 978-0-07-175037-0.
- [6]. KRAUS, VÁCLAV. *Povrchy a jejich úpravy*. Plzeň : Západočeská univerzita v Plzni, 2009. ISBN 978-80-7043-668-1.
- [7]. BARTONÍČEK, ROBERT. *Koroze a protikorozní ochrana kovů*. Praha : Academia, 1966.
- [8]. MORAVČÍK, ROMAN A HAZLINGER, MARIÁN. *Degradation processes and lifetime prediction*. Plzeň : Vydavatelství a nakladatelství Aleš Čeněk, s.r.o, 2017. ISBN 978-80-7380-670-5.
- [9]. Úvod do koroze. <http://ukmki.vscht.cz>. [Online] [Citace: 09. 11 2019.] <http://ukmki.vscht.cz/files/uzel/0016736/%C3%9Avod%20do%20koroze.pdf?redirected>.
- [10]. Základy fyzikální chemie. is.muni.cz. [Online] [Citace: 09. 11 2019.] https://is.muni.cz/do/rect/el/estud/prif/js11/fyz_chem/web/elektrochem/stand_potencial.htm.
- [11]. Potenciodynamické křivky. ukmki.vscht.cz. [Online] [Citace: 16. 11 2019.] <http://ukmki.vscht.cz/files/uzel/0016736/Potenciodynamick%C3%A9%20k%C5%99ivky.pdf?redirected>.
- [12]. L. VAVŘIČKOVÁ; T. DOSTÁLOVÁ; D. VAHALOVÁ . Dentální slitiny kovů Část I. prolekare.cz. [Online] 18. 11 2019. <https://www.prolekare.cz/casopisy/ceska-stomatologie/2008-2/dentalni-slitiny-kovu-cast-i-deleni-dentalnich-slitin-fyzikalni-a-chemicke-vlastnosti-souborny-referat-1307>.
- [13]. NOVÁK, P. Druhy koroze kovů. *Koroze a ochrana materiálu*. 49, 2005, stránky 75-82.
- [14]. WEI, J., A DALŠÍ, A DALŠÍ. Influence of Inclusions on Early Corrosion Development of Ultra-Low Carbon Bainitic Steel in NaCl Solution. *Corrosion Science Section*. 71, 2015, Sv. 12, stránky 1467-1480.
- [15]. LIU, C., A DALŠÍ. Role of Al₂O₃ inclusions on the localized corrosion of Q460NH weathering steel in marine environment. *Corrosion Science*. 2018, Sv. 138, stránky 96-104.
- [16]. ZHANG, XIAN, A DALŠÍ. Effects of niobium and rare earth elements on microstructure and initial marine corrosion behavior of low-alloy steels. *Applied Surface Science*. 475, 2019, stránky 83-93.

- [17]. GREENE, FONTANA &. Eight Forms of Corrosion. *nace.org*. [Online] [Citace: 02. 11 2019.] <https://www.nace.org/resources/general-resources/corrosion-basics/group-1/eight-forms-of-corrosion>.
- [18]. ČERNÝ, MIROSLAV. *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*. Praha : Státní nakladatelství technické literatury, 1984.
- [19]. SHIBAEVA, TATYANA V. The effect of microstructure and non-metallic inclusions on corrosion behavior of low carbon steel in chloride containing solutions. *Corrosion Science*. 80, 2014, stránky 299-308.
- [20]. HONG, T. A NAGUMO, M. Effect of surface roughness on early stages of pitting corrosion of type 307 stainless steel. *Corrosin science*. 39, 1997, Sv. 9, stránky 1665-1672.
- [21]. ANETA NĚMCOVÁ, BOHUMIL PACAL. Korozní zkoušení kovových materiálů. *ime.fme.vutbr.cz*. [Online] 2010. [Citace: 20. 11 2019.] <http://ime.fme.vutbr.cz/images/umvi/opory/oporakorozne4/index.html>.
- [22]. BLAHETOVÁ, MARIE. Korozní charakteristiky vyskolegovaných korozivzdorných materiálů . *Disertační práce*. Ostrava : autor neznámý, 2010.
- [23]. BABOIAN, ROBERT. *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation*. Baltimore : ASTM International, 2005. ISBN 0-8031-2098-2.
- [24]. Stanovení korozní rychlosti v bioethanolu. [Online] [Citace: 15. 05 2020.] <http://uen.vscht.cz/files/uzel/0008734/Cy5JzMsvS83LVMjOL8qvAtJFlckZOfnFJZkKZQpJmfmpJRIAFTmlAA.pdf?redirected>.
- [25]. Elektrická impedance. *WikiSkripta*. [Online] 2018. [Citace: 22. 11 2019.] https://www.wikiskripta.eu/w/Elektrick%C3%A1_impedance.
- [26]. Stanovení korozní rychlosti elektrochemickými polarizačními metodami. *ukmki.vscht.cz*. [Online] [Citace: 08. 12 2019.] <http://ukmki.vscht.cz/files/uzel/0016736/Stanoven%C3%AD%20korozn%C3%AD%20rychlosti%20elektrochemick%C3%BDmi%20metodami.pdf?redirected>.
- [27]. SCHAEFFLER, D.J. Introduction to advanced high-strength steels - Part I. *The Fabricator*. [Online] 2005. [Citace: 23. 11 2019.] <https://www.thefabricator.com/stampingjournal/article/metalsmaterials/introduction-to-advanced-high-strength-steels---part-i>.
- [28]. SCHMITT, J.H. New developments of advanced high-strength steels for automotive applications. *Comptes Rendus Physique*. 19, 2018, stránky 641–656.
- [29]. ZHAO, JINGWEI A JIANG, ZHENGYI. Thermomechanical processing of advanced high strength steels. *Progress in Materials Science*. 2018, Sv. 94, stránky 174-242.
- [30]. BILLUR, E. A TAYLAN, A. Three generations of advanced high-strength steels for automotive applications, Part 2. *Staping Journal*. [Online] 2014. [Citace: 24. 11 2019.] https://ercnsm.osu.edu/sites/ercnsm.osu.edu/files/uploads/S_FormingAHSS/664-2.pdf.
- [31]. The 3rd generation of advanced high strength steel is here . *ssab.com*. [Online] 2018. [Citace: 11. 24 2019.] <https://www.ssab.com/products/brands/docol/automotive-insights/2017/the-3rd-generation-is-here>.
- [32]. BILLUR, E. A TAYLAN, A. Three generations of advanced high strength steels, part 3. *Stamping Journal*. [Online] 2014. [Citace: 24. 11 2019.] https://ercnsm.osu.edu/sites/ercnsm.osu.edu/files/uploads/S_FormingAHSS/664-3.pdf.

- [33]. AIŠMAN, D. Vliv tepelného zpracování na vlastnosti vysoce pevné nízkolegované oceli . *old.fst.zcu.cz*. [Online] [Citace: 24. 11 2019.] [https://www.old.fst.zcu.cz/_files_web_FST/_SP_FST\(SVOC\)/_2008/_sbornik/PapersPdf/Ing/Aisman_David.pdf](https://www.old.fst.zcu.cz/_files_web_FST/_SP_FST(SVOC)/_2008/_sbornik/PapersPdf/Ing/Aisman_David.pdf).
- [34]. KRIZAN, D., A DALŠÍ. *Development of TBF Steels with 980 MPa Tensile Strength for Automotive Applications: Microstructure*. Vail : International Symposium on New Developments in Advanced High Strength Sheet Steels, 2013. DOI: 10.13140.
- [35]. TOTTEN, GEORG E. *Steel Heat Treatment; Metallurgy and Technologies*. New York : CRC Press, 2007. ISBN-13-978-0-8493-8455-4.
- [36]. KELLY, R.G., A DALŠÍ. *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. místo neznámé : CRC Press, 2002. ISBN 1135565759.
- [37]. Equilibrium potential versus pH (Pourbaix) diagram for iron in water at 25 °C. *Researchgate*. [Online] [Citace: 22. 5 2020.] https://www.researchgate.net/figure/Equilibrium-potential-versus-pH-Pourbaix-diagram-for-iron-in-water-at-25C-a-oxygen_fig5_303674154.
- [38]. OLESEN, B.H., AVCI, R. A LEWANDOWSKI, Z. Manganese dioxide as a potential cathodic reactant in corrosion of stainless steels. *Corrosion Science*. 42, 2000, stránky 221-227.
- [39]. ZHU, X.M. A ZHANG, Y.S. Investigation of the Electrochemical Corrosion Behavior and Passive Film for Fe-Mn, Fe-Mn-Al and Fe-Mn-Al-Cr Alloys in Aqueous Solutions. *Corrosion Science Section*. 54, 1998.
- [40]. KANNAN, M.B., RAMAN, R.K.S. A KHODAM, S. Comparative studies on the corrosion properties of a Fe–Mn–Al–Si steel and an interstitial-free steel. *Corrosion Science*. 50, 2008, stránky 2879–2884.
- [41]. FOUISOVÁ, M., VALEŠOVÁ, V. A VOJTĚCH, DALIBOR. Corrosion of 3D-printed AlSi9Cu3Fe alloy. *Manufacturing Technology*. 19, 2019, stránky 29-36.
- [42]. ZHANG, Y.S. A ZHU, X.M. Electrochemical polarization and passive analysis of austenitic Fe-Mn-Al steels in aqueous solutions. *Corrosion Science*. 41, 1999, stránky 1817-1833.
- [43]. MAHBOUBI, S., A DALŠÍ. Silicon effects on the wet oxidation of type 310 stainless steel. *Corrosion Science*. 143, 2018, stránky 376-389.
- [44]. GOMÉZ, J.A.M., A DALŠÍ. Effects of Si as alloying element on corrosion resistance of weathering steel. *Corrosion Science*. 59, 2012, stránky 198-203.
- [45]. SURESH, MAHIYA, SANJAY, K. SHARMA A LOFRANO, GIUSY. Heavy metals in water, their adverse health effects and Biosorptive removal: A review. *International Journal of Chemistry*. 3, 2014, Sv. 1, stránky 132-149.
- [46]. KIM, B., KIM, S. A KIM, H. Elements (Cr, Mn) on Corrosion Properties of the High-Strength Steel in 3.5% NaCl Solution. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2018.
- [47]. GUO, Y., A DALŠÍ. Effect of Annealing Temperature on the Mechanical and Corrosion Behavior of a Newly Developed Novel Lean Duplex Stainless Steel. *Materials*. 7, 2014, stránky 6604-6619.

- [48]. ZHAO, P., A DALŠÍ. The potential significance of microalloying with niobium in governing very high cycle fatigue behavior of bainite/martensite multiphase steels. *Materials Science & Engineering A*. stránky 438-444.
- [49]. YAN, HAITAO, A DALŠÍ. Precipitation and mechanical properties of Nb-modified ferritic stainless steel during isothermal aging. *Materials Characterization*. 60, 2009, stránky 204-209.
- [50]. NAM, N.D. A KIM, J.G. Effect of niobium on the corrosion behaviour of low alloy steel in sulfuric acid solution. *Corrosion Science*. 52, 2010, stránky 3377-3384.
- [51]. VASILIOVYCH, D. Attempts for the electrodeposition of niobium from ionic liquids. *Diplomová práce*. Padova: Università degli studi di Padova, 2010. <https://surfacetreatments.infn.it/wp-content/uploads/2009/05/Vasiliovich.pdf>.
- [52]. EL-TAIB HEAKAL, F., SHETATA, O.S. A TANTAWY, N.S. Effects of Nb and Cr on the Corrosion Characterization of Al-containing Transformation-Induced Plasticity Steels in Neutral Chloride Solutions. *Corrosion Science Section*. 67, 2011, Sv. 9.
- [53]. QIAO, Q., A DALŠÍ, A DALŠÍ. Effects of Nb on stress corrosion cracking of high-strength low-alloy steel in simulated seawater. *International Journal of Hydrogen Energy*. 44, 2019.
- [54]. LI, J., A DALŠÍ. The effect of nanosized NbC precipitates on electrochemical corrosion behavior of high-strength low-alloy steel in 3.5%NaCl solution. *International Journal of Hydrogen Energy*. 42, 2017, stránky 22175-22184.
- [55]. KADOWAKI, M., A DALŠÍ. Effectiveness of an intercritical heat-treatment on localized corrosion resistance at the microstructural boundaries of medium-carbon steels. *Corrosion Science*. 154, 2019, stránky 159-177.
- [56]. PARK, I., A DALŠÍ. Pitting corrosion behavior in advanced high strength steels. *Journal of Alloys and Compounds*. 619, 2015, stránky 205-210.
- [57]. KUČEROVÁ, L., BYSTRIANSKÝ, M. A JENÍČEK, Š. The effect of annealing temperature on microstructure and mechanical properties of lightweight steel with increased aluminium content. *Manufacturing Technology*. 17, 2017, 6, stránky 881-887.
- [58]. WANG, Y., CHENG, G. A LI, Y. Observation of the pitting corrosion and uniform corrosion for X80 steel in 3.5wt.% NaCl solutions using in-situ and 3-D measuring microscope. *Corrosion Science*. 111, 2016, stránky 508-517.
- [59]. NAM, NGUYEN DANG A KIM, JUNG GU. Effect of niobium on the corrosion behaviour of low alloy steel in sulfuric acid solution. *Corrosion Science*. 52, 2010, stránky 3377-3384.
- [60]. PARK, IL-JEONG. Pitting corrosion behavior in advanced high strength steels. *Journal of Alloys and Compounds*. 619, 2015, stránky 205-210.
- [61]. GRAJCAR, A., GRZEGORCZYK, B. A KOZLOWSKA, A. Corrosion resistance and pitting behaviour of low-carbon high-Mn steels in chloride solution. *Archives of Metallurgy and Materials*. 61, 2016, stránky 825-832.
- [62]. MAN, CHENG, A DALŠÍ. The Combined Effect of Chemical and Structural Factors on Pitting Corrosion Induced by MnS-(Cr,Mn,Al)O Duplex Inclusions. *Corrosion Science Section*. 2018.

[63]. Mn pourbaix diagram. [Online] [Citace: 12. 05 2020.]
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Mn_pourbaix_diagram.png.