Vplyv kombinovaných povrchových úprav na kvalitu a elektrochemické korózne charakteristiky mangánatého fosfátu na povrchu vysokopevnej ocele domex 700

Effect of combined surface treatment on quality and electrochemical corrosion properties of manganese phosphate on hsla steel domex 700

Borko K.¹, Pastorek F.², Neslušan Jacková M.², Fintová S.^{3,4}, Hadzima B.^{1,2}

¹ Žilinská univerzita v Žiline, Strojnícka fakulta, Katedra materiálového inžinierstva

² Žilinská univerzita v Žiline, Výskumné centrum Žilinskej univerzity

³ Ústav fyziky materiálov Akademie věd České republiky

⁴ Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická

E-mail: kamil.borko@fstroj.uniza.sk

Trendom dnešnej doby je znižovanie hmotnosti konštrukcie a zachovanie si jej pevnostných vlastností. Za týmto účelom sú bežné konštrukčné ocele v mnohých aplikáciách nahrádzané vysokopevnými ocelami. Účelom tejto štúdie bolo vyhodnotenie vplyvov mechanickej predúpravy povrchu na koróznú odolnosť vysokopevnej nízkoaligovanej ocele Domex 700 pred a po povrchovej úprave prostredníctvom mangánatého fosfátovania. Testovacím prostredím bol 0,1M roztok NaCl. Vyhodnotenie vplyvov mechanických predúprav a následného fosfátovania na koróznú odolnosť bolo hodnotené prostredníctvom elektrochemických meraní: potenciodynamické polarizačné merania (Tafelová analýza) a elektrochemická impedančná spektroskopia (ekvivalentné obvody). Zo získaných výsledkov je možné konštatovať, že vytvorenie vrstvy mangánatého fosfátu na povrchu po brúsení a aj po tryskaní výrazne zvyšuje koróznú odolnosť ocele Domex 700.

The actual industrial trend is focused on weight reduction of constructions while preserving strength properties. For this purpose, conventional steel are replaced by high strength steels. The aim of this study was to evaluate the effects of mechanical surface pre-treatment on corrosion resistance of high strength low alloy steel Domex 700 before and after surface treatment by manganese phosphating. Tested environment was 0,1M NaCl solution. Evaluation of mechanical pre-treatment and phosphating effects on corrosion resistance was realized by electrochemical measurements: potentiodynamic polarization measurements (Tafel analysis) and electrochemical impedance spectroscopy (equivalent circuits). From results it is possible to conclude, that creation of manganese phosphate layer on ground and shot peened steel surface significantly increases the corrosion resistance of Domex 700 steel.

ÚVOD

Vysokopevné HSLA ocele sa radia medzi konštrukčné materiály, ktoré majú zvyčajne obsah uhlíka nižší ako 0.25 % a celkový obsah zlatinových legujúcich prvkov je nižší ako 2.5 %. Vo veľkom rozsahu sa používajú na výrobu a konštrukciu mostov, lodí, ťažných strojov, banských zariadení a taktiež aj v automobilovom priemysle ako náhrada za bežné uhlíkové ocele. Nahrádzaním bežných konštrukčných (uhlíkových) ocelí vysokopevnými ocelami je možné znížiť hmotnosť pri zachovaní pevnosti a životnosti konštrukcie [1-4]. Tento druh ocelí ma vynikajúce vlastnosti, medzi ktoré patria vysoká pevnosť, pomer pevnosti a hmotnosti, lepšia tvárnosť a zvarateľnosť, v niektorých prípadoch zvýšená odolnosť voči atmosférickej korózii [5, 6]. Pre mnoho aplikácií je však potrebná správna povrchová

úprava, ktorá umožní zvýšenie odolnosti voči okolitému agresívnemu prostrediu.

Medzi mechanické spracovanie povrchov konštrukčných materiálov zaraďujeme rôzne druhy, technológie a procesy spracovania. Medzi najčastejšie mechanické spracovanie povrchu patrí brúsenie, ktoré sa zaraďuje medzi abrazívne technológie. Práve brúsenie slúži na zhomogenizovanie povrchu materiálu a odstránenie nečistôt [7].

Ďalšou mechanickou povrchovou úpravou, ktorá sa využíva predovšetkým na spevnenie povrchu a odstránenie korózných produktov, nečistôt a mastnoty je tryskanie materiálu (tzv. Shot peening). Jedná sa o technológiu, ktorá okrem spevňovania povrchov konštrukčných materiálov zvyšuje aj únavovú životnosť (medzu únavy – σ_c), odolnosť voči opotrebeniu a v niektorých prípadoch môže zvyšovať odolnosť materiálu

voči koróznemu praskaniu. Tryskanie je teda proces mechanického opracovania povrchu prostredníctvom tryskacieho média – guľôčky (oceľové, liatinové, keramické, sklenené, atď.). Pri dopade každej guľôčky na povrch materiálu dochádza k plastickej deformácii v ťahovom smere, ktorá indukuje vznik tlakového napätia. Vnesené tlakové napätie predlžuje čas, ktorý je potrebný na iniciáciu únavovej trhliny a tým predlžuje únavovú životnosť súčiastok a konštrukcií [8-11].

Pre zvyšovanie koróznej odolnosti materiálov sa využívajú rôzne povrchové úpravy. Fosfátovanie sa radí medzi konverzné vrstvy. Fosfátovaním sú najčastejšie upravované povrchy kovov, resp. zliatin a to železa, hliníka, medi, zinku, kadmia ale aj horčíka. Medzi hlavné druhy fosfátovania patria: železnaté fosfátovanie, zinočnaté fosfátovanie, zinočnaté-vápenaté a mangánaté fosfátovanie [12, 13].

Vrstva mangánatého fosfátu (MnP) má vynikajúcu mechanickú odolnosť a vynikajúce mazacie vlastnosti, pretože veľmi dobre adsorbuje a udržiava mazivo. Relatívne vysoká plošná hmotnosť vrstiev MnP má za následok zvýšenie odolnosti voči korózii a vykazuje aj dobrú oteruvzdornosť, čo je dôvodom použitia mangánatého fosfátu na povrchu vysokopevných ocelí [14]. Analýza prierezu mangánatého fosfátovania vytvoreného na oceli pri teplote ~ 90 °C ukazuje, že povlak je zložený z dvoch vrstiev: z vonkajšej vrstvy bohatej na Mn a vnútornej vrstvy bohatej na Fe [14-16]. Niekoľko vedcov uvádza, že bez ohľadu na chemické zloženie povlaku, najmä pomer Mn/Fe, obe vrstvy (vonkajšia aj vnútorná) vykazujú rovnaký röntgenový difraktogram [14-17]. Povlak dostal názov hurealit kôli svojej štruktúrnej podobnosti s touto minerálnou formou. Vo fosfátovacích procesoch ocele môžu Mn a Fe nezávisle tvoriť štruktúru hurealitu vo svojich príslušných fosfátovacích procesoch, pretože sú vo svojich kryštálových mriežkach vzájomne zameniteľné [14, 18, 19]. Vzhľadom k tomu, že mangán a železo sú vzájomne zameniteľné v kryštalografickej mriežke hurealitu, štruktúra môže byť vyjadrená ako: $(\text{Mn}, \text{Fe})_3\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Celkový obsah Mn a Fe v štruktúre hurealitu je 39-40 %, z čoho vyplýva, že obsah Fe v hurealite závisí od samotnej koncentrácie Fe v kúpeli. Autori Bogi a Macmillan [17] teda hovoria, že mangán pôvodne obsiahnutý vo fosfátovacom kúpeli a železo, ktoré sa dostáva do kúpeľu počas fosfátovania prostredníctvom rozpúšťania sa vplyvom agresívnych zložiek kúpeľa môžu počas fosfátovania precipitovať v rôznych pomeroch na povrchu fosfátovaného materiálu [14, 18-21]. Proces výroby kvalitných fosfátových vrstiev na oceliach si však vyžaduje kontrolu viacerých parametrov daného procesu ako napr.: chemické zloženie kúpeľa, teplota, pH, čas atď. Vo všeobecnosti je možné tvrdiť, že proces fosfátovania (na báze Mn alebo Zn) pre dané zloženie fosfátovacieho kúpeľa vyžaduje určitú hodnotu pH, ktorá umožňuje zrážanie kryštálov (systém založený na Mn). Syntetické fosfátovacie roztoky vy-

kazujú nízke pH (pH nižšie ako 1). V tomto prípade je potrebná vyššia hodnota pH a to medzi 2.2 a 3.3, pri ktorej je možné proces fosfátovania ocele realizovať pri vysokých teplotách (~ 90 °C). Najbežnejšou cestou k zvýšeniu pH fosfátovacieho kúpeľa je použitie silno zásaditých prísad ako napr. použitie NaOH [22, 23].

Predložený príspevok nadväzuje na predchádzajúci výskum publikovaný v časopise *Koroze a ochrana materiálu* [26].

EXPERIMENTÁLNE METÓDY

Ako experimentálny materiál bola použitá vysokopevná jemnozrnná nízkolegovaná oceľ Domex 700. Mikroštruktúra experimentálneho materiálu bola pozorovaná a vyhodnotená na konfokálnom mikroskope ZEISS LSM 710 a na svetelnom mikroskope ZEISS AXIO Imager.A1m. Vzorky ocele Domex 700 určené na metalografickú analýzu boli pripravené prostredníctvom bežných konvenčných postupov. Pre zvýraznenie pozorovanej a hodnotenej mikroštruktúry experimentálneho materiálu bol ako leptadlo použitý 1 % Nital.

Za účelom zrovnomenia povrchu a odstránenia nečistôt pred elektrochemickými meraniami, tryskaním a samotnou povrchovou úpravou prostredníctvom fosfátovania boli vzorky ocele Domex 700 prebrúsené brúsnym SiC papierom so zrnitosťou P500. Po mechanickom opracovaní povrchu brúsením bola sada vzoriek otryskaná. Tryskanie povrchu experimentálneho materiálu bolo realizované na TU Chlausthal (Institut für Werkstoffkunde und Werkstofftechnik) v Nemecku. Ako tryskacie médium ocele Domex 700 boli použité keramické guľôčky (ZrO) s veľkosťou 125-250 µm. Vzdialenosť medzi vzorkou a tryskacou hubicou bola 10 ± 0.5 mm, tlak tryskania bol 7 ± 0.2 bar (čo zodpovedá tlaku 0.7 ± 0.02 MPa) a čas tryskania bol 40 ± 2 sekúnd.

Po brúsení a tryskaní boli vzorky dôkladne očistené a odmastnené etanolom v ultrazvukovej čističke po dobu 10 minút a vysušené prúdom horúceho vzduchu. Na povrch takto pripravených vzoriek ocele Domex 700 bola ako finálna operácia zvolená chemická povrchová úprava prostredníctvom mangánatého fosfátovania (MnP). Fosfátovací kúpeľ pozostával z: 1 000 ml demineralizovanej H₂O, 15 g H₃PO₄, 15 g MnO₂ a 5 g jemnej oceľovej vlny s nízkym obsahom uhlíka s označením 0 (0 – označenie hrúbky vlákien oceľovej vlny 40-60 µm).

V počiatočnej etape prípravy fosfátovacieho kúpeľa (roztoku) bola zmes všetkých 4 základných zložiek privedená na teplotu nad 95 °C po dobu 60-75 min. Z dôvodu rozpustenia vlákien oceľovej vlny. Po tomto čase nasledovalo samotné fosfátovanie vzoriek. Fosfátovací proces vzoriek bol realizovaný pri stabilnej teplote kúpeľa 92-95 °C po dobu 75 ± 3 min. Finálnou operáciou po fosfátovaní bol oplach vzoriek demineralizovanou vodou a následné vysušenie prúdom horúceho vzduchu.

Proces tvorby fosfátovej vrstvy bol popísaný aj v minulosti autormi [24]. Samotný proces pozostáva z niekoľkých štádií:

1. Kontinuálne rozpúšťanie povrchu materiálu (substrátu) v kyslom prostredí agresívnymi zložkami fosfátovacieho kúpeľa (H_3PO_4). Toto štádium spôsobuje zvyšovanie pH prostredia;
2. Precipitácia – amorfne vytváranie jemných kryštalických zárodok fosfátovej vrstvy;
3. Kryštalizácia a rast vrstvy;
4. Reorganizácia kryštálov – rozpúšťanie pôvodného fosfátu a opätovná precipitácia vysokou rýchlosťou, čo vedie k zjemneniu fosfátovej vrstvy, zníženiu pórovitosti a zmenšeniu expozičnej plochy.

Rozpustená oceľová vlna zabezpečuje prísun Fe^{2+} iónov v roztoku, ktoré sú potrebné pre redukciu prvej etapy fosfátovania (kontinuálne rozpúšťanie povrchu substrátu) a podporujú druhú fázu (vytváranie kryštalizačných zárodok fosfátovej vrstvy) [14, 24, 25].

Povrchová MnP vrstva a jej morfológia na experimentálnom materiáli bola pozorovaná a vyhodnotená pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu (SEM) LYRA3 TESCAN.

Základné elektrochemické charakteristiky (E_{Corr} – korózný potenciál, i_{Corr} – korózná prúdová hustota, v_{Corr} – korózná rýchlosť a R_p – polarizačný odpor) boli hodnotené prostredníctvom elektrochemických meraní pri stálej teplote okolia ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) v roztoku 0,1M NaCl na zariadení SP300 (potenciostat) od firmy

BioLogic Science France. Elektrochemické merania (potenciodynamické polarizačné merania a elektrochemická impedančná spektroskopia) boli realizované v koróznej cele za použitia referenčnej elektródy (SCE – nasýtená kalomelová elektróda), pomocnej elektródy (platina) a pracovnej elektródy (meraná vzorka). Potenciodynamické polarizačné merania (PD) boli merané v rozsahu od -250 mV do +300 mV voči hodnote voľného potenciálu (E_{OC}) s konštantnou zmenou potenciálu 1 mV s^{-1} . Zmerané potenciodynamické polarizačné krivky boli analyzované prostredníctvom Tafelovej analýzy. Merania elektrochemickej impedančnej spektroskopie (EIS – electrochemical impedance spectroscopy) boli riadené potenciálom a merané v rozsahoch od 100 kHz do 10 mHz s amplitúdou aplikovaného potenciálu 10 mV okolo hodnoty rovnovážneho potenciálu. Ustáľovanie vzoriek pre PD a EIS merania bolo po dobu 5 minút expozície v roztoku 0,1M NaCl. Všetky elektrochemické merania (PD aj EIS) boli na jednotlivých vzorkách zopakované 3-krát pre potvrdenie reprodukovateľnosti nameraných výsledkov.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Mikroštruktúra ocele Domex 700 je dokumentovaná na Obr. 1a a 1b. Mikroštruktúra je tvorená feritickou maticou s veľmi nízkym (lokálnym) výskytom karbidov Fe_3C . Priemerná veľkosť feritických zŕn je $10 \mu\text{m}$. Chemické zloženie (Tab. 1) a základné mechanické vlastnosti (Tab. 2) sú garantované spoločnosťou SSAB.

Tab. 1. Chemické zloženie ocele Domex 700 (hm. %) / Chemical composition of Domex 700 steel (wt. %)

C	Si	Mn	S	P	Al	Nb	V	Ti	Fe
0,110	0,090	0,720	0,009	0,007	0,015	0,094	0,210	0,130	zvyšok

a) svetelný mikroskop / light microscope

b) konfokálny mikroskop / confocal microscope

Obr. 1. Mikroštruktúra experimentálneho materiálu – oceľ Domex 700

Fig. 1. Chemical composition of Domex 700 steel (wt. %)

Tab. 2. Základné mechanické vlastnosti ocele Domex 700 / *General mechanical properties of Domex 700 steel*

R _{p0,2} (MPa)	R _m (MPa)	A ₅ (%)	Absorbovaná energia (J)
min. 700	710-930	12	-40 °C → 40 J; -60 °C → 27 J

* hodnota A80 platí len pre plechy, ktorých hrúbka je menšia ako 3 mm

Po mechanických predúpravách povrchu ocele Domex 700 (brúsenie, tryskanie) boli vzorky dôkladne očistené destilovanou vodou, etanolom a vysušené prúdom horúceho vzduchu. Pre dôkladné očistenie povrchu bola použitá aj ultrazvuková čistička, ktorá dokonale očistila povrch vzoriek určených pre elektrochemické merania. Po mechanických predúpravách povrchu nasledoval proces mangánatého fosfátovania po dobu 75 minút expozície vzoriek vo fosfátovacom kúpeli.

Celkový podiel povrchovej vrstvy mangánatého fosfátu (MnP) na povrchu ocele Domex 700 je zložený takmer výhradne z hurealitu, ktorého chemické zloženie je $(\text{Mn}, \text{Fe})_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Vrstva MnP môže ďalej

obsahovať aj sekundárne alebo terciárne fosfáty (železnaté, mangánaté) [14, 25].

Morfológia MnP vrstiev vytvorených na brúsenom povrchu je znázornená na Obr. 2a a morfológia MnP vrstiev vytvorených na tryskanom povrchu je znázornená na Obr. 3a. SEM analýza povrchových MnP vrstiev po brúsení a po tryskaní bola doplnená o EDS analýzu, ktorá dokumentuje zloženie vrstiev mangánatého fosfátu (Obr. 2b, Obr. 3b).

Na brúsenom povrchu ocele Domex 700 došlo k vytvoreniu kryštalickej vrstvy mangánatého fosfátu, ktorá je kontinuálna a homogénna. Veľkosť kryštálov sa pohybuje v rozmedzí od 1 do 10 μm . Kryštály mangánatého fosfátu majú jednotnú formu a polyedrický tvar. Kryštály sú rovnomerne rozložené a tým vytvárajú kompaktnú vrstvu, ktorá odhaľuje len minimum defektov povrchovej vrstvy.

Oproti MnP vrstve vytvorenej na brúsenom povrchu je vrstva vytvorená na tryskanom povrchu odlišná. Vrstva je menej homogénna a menej rovnomerná. Veľkosť kryštálov je v rozmedzí od 1 do 12 μm , čo zodpovedá veľkosti kryštálov MnP vytvorených na brúsenom

a) Morfológia MnP vrstvy na brúsenom povrchu / *MnP layer morphology on ground surface* b) EDS analýza MnP vrstvy na brúsenom povrchu / *EDS analysis on ground surface*Obr. 2. Povrchová MnP vrstva na brúsenom povrchu
Fig. 2. Phosphate MnP layer on ground surface a) Morfológia MnP vrstvy na tryskanom povrchu / *MnP layer morphology on shot peened surface* b) EDS analýza MnP vrstvy na tryskanom povrchu / *EDS analysis on shot peened surface*Obr. 3. Povrchová vrstva MnP na tryskanom povrchu
Fig. 3. Phosphate MnP layer on shot peened surface

povrchu. Niektoré kryštály majú polyedrický tvar, iné hranolový (ďalšie kryštály obsahujú aj miniatúrne praskliny). Práve tieto defektné oblasti ako sú napr.: jamky (nízky stupeň pokrytia povrchu vrstvou MnP), póry a popraskané kryštály mangánatého fosfátu majú za následok zníženie koróznej odolnosti. Ďalší rozdiel medzi jednotlivými vrstvami je v chemickom zložení vrstiev. Na brúsenom povrchu prevláda predovšetkým mangán a obsah železa je menej ako 6 %. Na druhej strane na tryskanom povrchu prevláda železo na úkor mangánu, čo taktiež spôsobuje zhoršenie koróznej odolnosti. Proces tryskania spôsobuje intenzívnu povrchovú (plastickú) deformáciu, ktorá má za následok zvýšenie množstva dislokácií, vnesenie zvyškových tlakových napätí a výskyt povrchových defektov, čo spôsobuje zmenu stavu povrchu materiálu prostredníctvom jeho termodynamiky v porovnaní s brúseným povrchom.

Obrázok 4 zobrazuje namerané potenciodynamické polarizačné krivky vzoriek ocele Domex 700 v roztoku 0,1M NaCl po: brúsení, tryskaní, brúsení + fosfátovaní a tryskaní + fosfátovaní. Hodnoty základných elek-

Obr. 4. Potenciodynamické polarizačné krivky vzoriek ocele Domex 700

Fig. 4. Potentiodynamic polarization curves of Domex 700 steel samples

trochemických charakteristik (termodynamických aj kinetických) boli získané extrapoláciou nameraných kriviek pomocou Tafelovej analýzy a sú uvedené v Tab. 3. Termodynamické charakteristiky testovaných povrchov reprezentuje hodnota E_{Corr} – korózny potenciál a kinetické charakteristiky reprezentujú hodnoty i_{Corr} – korózná prúdová hustota a v_{Corr} – korózná rýchlosť.

Použité spôsoby mechanickej predúpravy povrchu experimentálneho materiálu ovplyvňujú tak termodynamické ako aj kinetické charakteristiky. Pokiaľ sa jedná o termodynamickú stabilitu povrchu vyjadrenú hodnotou E_{Corr} , tak pozitívnejšia hodnota E_{Corr} znamená, že povrch materiálu je termodynamicky stabilnejší a ušľachtilejší. Kinetika korózných procesov na povrchu testovaného materiálu hovorí o intenzite prebiehajúceho korózneho procesu v danom prostredí. Nižšie hodnoty korózneho prúdového hustoty (i_{Corr}) a s ňou priamo súvisiacej korózneho rýchlosti (v_{Corr}) znamenajú vyššiu kinetickú stabilitu testovaného povrchu.

Ako bolo vyššie spomenuté, proces tryskania spôsobuje intenzívnu povrchovú (plastickú) deformáciu, ktorá má za následok zvýšenie množstva dislokácií, vnesenie zvyškových tlakových napätí a výskyt povrchových defektov. Takto upravený povrch má vyššiu koncentráciu štruktúrnych defektov a má väčšiu aktívnu plochu čo spôsobuje priemerný pokles korózneho potenciálu o 17 mV v porovnaní s brúseným povrchom. Z hľadiska termodynamickej stability sú si povrchy po brúsení a tryskaní veľmi podobné bez výraznejších rozdielov. Väčší rozdiel je však v ich kinetickej stabilite. Povrch po tryskaní je aktívnejší a to spôsobuje priemerné zvýšenie hodnôt korózneho prúdového hustoty o $6,5 \mu\text{A cm}^{-2}$ a hodnôt korózneho rýchlosti o $118 \mu\text{m y}^{-1}$. Z týchto výsledkov je teda zrejme, že tryskanie má negatívny vplyv predovšetkým na kinetickú stabilitu povrchu ocele Domex 700 nárastom hodnôt i_{Corr} a v_{Corr} .

Aplikácia vrstvy mangánatého fosfátu výrazne zlepšuje tak termodynamické aj kinetické vlastnosti povrchu testovanej ocele Domex 700 po oboch spôsoboch mechanickej predúpravy. Na druhej strane sa však aj po aplikácii vrstvy MnP na tryskanom povrchu prejavujú zhoršené vlastnosti oproti vrstve MnP na povrchu predupravenom brúsením. Vplyv nižšej homogenity,

Tab. 3. Elektrochemické korózne charakteristiky povrchu ocele Domex 700 po kombinácii povrchových úprav (získané z PD meraní Tafelovou analýzou) / Electrochemical corrosion characteristics of Domex 700 steel surface after combined surface treatment (from PD measurements by Tafel analysis)

Povrchová úprava	Elektrochemická charakteristika				
	E_{Corr} (mV vs. SCE)	i_{Corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	v_{Corr} ($\mu\text{m a}^{-1}$)	β_a (mV dec ⁻¹)	β_c (mV dec ⁻¹)
brúsená	-551 ± 10	11,2 ± 0.30	260,7 ± 20.0	97 ± 5	200 ± 9
tryskaná	-568 ± 13	17,7 ± 0.50	387,8 ± 27.0	105 ± 6	249 ± 7
brúsená + MnP	-450 ± 9	1,2 ± 0.05	28,7 ± 1.2	97 ± 8	179 ± 8
tryskaná + MnP	-472 ± 14	1,9 ± 0.10	44,7 ± 3.1	99 ± 8	175 ± 11

výskyt defektov a nerovnomernosť rozloženia kryštálov má za následok negatívnejšie hodnoty elektrochemických charakteristík. Treba však podotknúť, že vďaka procesu fosfátovania dochádza k vytvoreniu stabilnej povrchovej vrstvy, ktorá poskytuje zvýšenú odolnosť proti korózií.

Vyššia stabilita MnP vrstvy v roztoku 0,1M NaCl má za následok kladnejšie hodnoty korózneho potenciálu. Posun hodnôt smerom k pozitívnejším hodnotám predstavoval v priemere 101 mV pre brúsený povrch a 96 mV pre povrch tryskaný v porovnaní s hodnotami E_{Corr} , ktoré boli dosiahnuté na povrchu ocele Domex 700 pred aplikáciou fosfátovanej vrstvy. Najpozitívnejšia hodnota E_{Corr} (-450 mV) bola dosiahnutá na povrchu experimentálneho materiálu predupraveného brúsením s následnou aplikáciou vrstvy MnP, z čoho vyplýva, že sa jedná o najvyššiu termodynamickú stabilitu a tým pádom o elektrochemicky najuľahčilejší povrch. Vytvorenie MnP vrstvy predstavuje akúsi bariéru, ktorá sťažuje prístup prostredia k základnému materiálu, teda obmedzuje difúziu kyslíka smerom k substrátu. V tomto prípade sa difúzia kyslíka smerom k základnému materiálu uskutočňuje prednostne v oblastiach pórov a defektov vrstvy. Takto obmedzená kinetika korózneho procesu vedie k zníženiu hodnôt korózneho prúdového hustoty (i_{Corr}) a korózneho rýchlosti (v_{Corr}) na oboch fosfátovaných povrchoch. Najvyššia kinetická stabilita povrchu bola dosiahnutá na fosfátovanom povrchu, ktorý bol predupravený brúsením, čo viedlo k zníženiu i_{Corr} o $10 \mu\text{A cm}^{-2}$ a v_{Corr} o $232 \mu\text{m y}^{-1}$ v porovnaní len s brúseným povrchom bez povrchovej vrstvy. Keďže vo vrstve mangánatého fosfátu vytvorenej na tryskanom povrchu bolo pozorovaných a dokumentovaných väčšie množstvo defektov (póry, praskliny, dutiny, diery, nízky stupeň pokrytia povrchu vrstvou a veľkosť kryštálov) v porovnaní s vrstvou MnP vytvorenou na brúsenom povrchu, dosahovala horšie kinetické parametre. V prie-

mere bola vyššia korózna prúdová hustota o $0,7 \mu\text{A cm}^{-2}$ a korózna rýchlosť o $16 \mu\text{m y}^{-1}$. V prípade termodynamickej stability povrchu nedošlo k výraznejšej zmene.

Výsledky z potenciodynamických polarizačných meraní boli podporené nedeštruktívnymi meraniami prostredníctvom meraní EIS. Obr. 5 dokumentuje namerané EIS krivky vo forme Nyquistových diagramov vzoriek ocele Domex 700 pred fosfátovaním a po fosfátovaní.

Elektrochemické procesy, ktoré prebiehajú na rozhraní vzorka–elektrolyt najlepšie popisujú ekvivalentné obvody (Obr. 6). Ekvivalentný obvod zobrazený na Obr. 6a charakterizuje jednoduché procesy na rozhraní vzorka–elektrolyt pre jednu kapacitnú slučku v Nyquistovom diagrame – používa sa pre analýzu materiálov bez povrchových vrstiev (v našom prípade brúsená a tryskaná vzorka). Obr. 6b zobrazuje ekvivalentný obvod, ktorý popisuje situáciu, pri ktorej sa na povrchu materiálu nachádza povrchová vrstva, čo sa prejaví dvomi kapacitnými slučkami vykreslenými v nameraných Nyquistových diagramoch (v našom prípade fosfátované vzorky).

Polarizačný odpor – R_p je elektrochemická charakteristika vyjadrujúca odpor povrchovej vrstvy (alebo vrstiev) materiálu proti korózii. CPE je prvok, ktorý predstavuje konštantný fázový element. Hodnoty elektrochemických charakteristík ako R_p , CPE a ďalších boli získané analýzou zmeraných Nyquistových diagramov pomocou softvéru EC-Lab a pre jednotlivé povrchové úpravy ocele Domex 700 sú uvedené v Tab. 4. Pre analýzu Nyquistových diagramov po fosfátovaní bol použitý zložitý ekvivalentný obvod (Obr. 6b)

Najvyššia hodnota polarizačného odporu (R_p) bola dosiahnutá na vzorke s vrstvou MnP predupravenou brúsením, čo podporuje výsledky z potenciodynamických polarizačných meraní. Maximálna dosiahnutá

Obr. 5. Nyquistove diagramy ocele Domex 700 pred a po povrchovej úprave mangánatým fosfátovaním
Fig. 5. Nyquist diagrams of Domex 700 steel before and after surface treatment by manganese phosphating

hodnota R_p bola vyššia o 212 578 $\Omega \text{ cm}^2$ ako hodnota na brúsenom povrchu, čo zodpovedá nárastu o viac ako 192-krát. Polarizačný odpor dosiahnutý na fosfátovaných vzorkách predupravených trykaním dosahoval viac ako 106-násobok hodnoty R_p bez vrstvy MnP na tryskanom materiáli. Ak porovnáme výsledné hodnoty polarizačných odporov po aplikácii vrstvy mangánatého fosfátu tak vzorka predupravená brúsením dosiahla viac ako dvojnásobnú hodnotu R_p oproti vzorke predupravenej trykaním. Nižšie hodnoty R_p na vzorkách predupravených trykaním sú zapríčinené vyššie spomenutou problematikou tvorby vrstvy mangánatého fosfátu, predovšetkým sa teda jedná o koncentráciu defektov, pórov a nehomogenitu povrchu.

Kombináciou komplexnej morfologickej analýzy doplnenou o výsledky z EDS analýzy fosfátových vrstiev a širokospektrálneho hodnotenia elektrochemických koróznych charakteristík prostredníctvom potenciodynamických polarizačných meraní a meraní elektrochemickej imedančnej spektroskopie testovaných vzoriek ocele Domex 700 je možné posúdiť účel použitia. Ako bolo dokázané aj v predchádzajúcom výskume (*Elektrochemické korózne charakteristiky vysokopevnej ocele Domex 700 po mechanických úpravách povrchu v prostredí chloridov – Electrochemical corrosion characteristics of High Strength Low Alloy Domex 700 steel after mechanical surface treatment in chloride environment*) [26], trykanie povrchu materiálu ocele Domex 700 vo všeobecnosti pomáha odstrániť nečistoty a korózne spodiny z povrchu a mierne zhoršuje koróznú odolnosť samotného povrchu materiálu. Avšak výsledná kvalita tryskaného povrchu (členitá morfológia, nehomogenosť, prítomnosť defektov) zodpovedá vytvoreniu nerovnomernej, defektnej a poréznej vrstvy mangánatého fosfátu v porovnaní s vrstvou MnP vytvorenou na brúsenom povrchu. Na druhej strane aj vrstva MnP vytvorená na tryskanom povrchu dosahuje výrazné zvýšenie korózne odolnosti oproti povrchu bez vrstvy. Ako nasledujúcou vhodnou povrchovou úpravou, ktorá by mohla eliminovať hlavne pórovitosť MnP vrstiev je povrchová úprava v podobe aplikácie náterových hmôt, mazív alebo utesňovanie prostredníctvom chemických procesov. Ak však proces tvorby vrstvy mangánatého fosfátu je finálnou operáciou pre prostredia, kde je požadovaná vyššia korózna odolnosť, ako vhodnejšia povrchová mechanická predúprava je brúsenie.

génnosť, prítomnosť defektov) zodpovedá vytvoreniu nerovnomernej, defektnej a poréznej vrstvy mangánatého fosfátu v porovnaní s vrstvou MnP vytvorenou na brúsenom povrchu. Na druhej strane aj vrstva MnP vytvorená na tryskanom povrchu dosahuje výrazné zvýšenie korózne odolnosti oproti povrchu bez vrstvy. Ako nasledujúcou vhodnou povrchovou úpravou, ktorá by mohla eliminovať hlavne pórovitosť MnP vrstiev je povrchová úprava v podobe aplikácie náterových hmôt, mazív alebo utesňovanie prostredníctvom chemických procesov. Ak však proces tvorby vrstvy mangánatého fosfátu je finálnou operáciou pre prostredia, kde je požadovaná vyššia korózna odolnosť, ako vhodnejšia povrchová mechanická predúprava je brúsenie.

ZÁVERY

Cieľom tejto štúdie bolo nadviazať na predchádzajúci výskum (týkajúci sa zisťovania korózne odolnosti ocele Domex 700 po povrchových predúpravách prostredníctvom brúsenia a trykania) a následne zistiť a porovnať koróznú odolnosť aplikovaných vrstiev mangánatého fosfátu na predupravených povrchoch brúsením a trykaním v prostredí 0,1M NaCl. Zo získaných výsledkov je možné vyvodit' nasledovné závery:

- Vrstva MnP vytvorená chemickou depozíciou kontinuálne pokryla celý povrch experimentálneho materiálu – ocel' Domex 700 po mechanickej predúprave brúsením aj trykaním.

Obr. 6. Ekvivalentné obvody pre analýzu Nyquistových diagramov

Fig. 6. Equivalent circuits for Nyquist diagrams analysis

Tab. 4. Elektrochemické korózne charakteristiky povrchu ocele Domex 700 po kombinácii povrchových úprav (získané z EIS meraní analýzou Nyquistových diagramov) / *Electrochemical corrosion characteristics of Domex 700 steel surface after combined surface treatment (from EIS measurements by analysis of Nyquist diagrams)*

Povrchová úprava	Elektrochemická charakteristika							
	R_Ω ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{p1} ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{p2} ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_p [$\Omega \text{ cm}^2$]	CPE_1 ($10^{-6} \text{ F s}^{n-1}$)	CPE_2 ($10^{-6} \text{ F s}^{n-1}$)	n_1	n_2
brúsená	101.8	1 108	–	1 108	211	–	0.751	–
tryskaná	102.2	857	–	857	247	–	0.726	–
brúsená + MnP	101.3	16 993	74 622	91 615	0.061	6.667	0.736	0.611
tryskaná + MnP	102.0	18 359	195 327	213 686	0.112	9.708	0.693	0.572

- Vyššiu homogenitu, usporiadanosť kryštálov, kompaktnosť a nižší výskyt defektov vrstvy mangánatého fosfátu bol dosiahnutý na vzorkách ocele Domex 700 predupravených brúsením.
- Vytvorená vrstva mangánatého fosfátu umožňuje zvýšiť koróznú odolnosť ocele Domex 700 po predúprave brúsením aj po predúprave tryskaním, čo bolo potvrdené posunom hodnôt E_{Corr} k pozitívnejším hodnotám (v priemere o 98 mV), posunom hodnôt i_{Corr} resp. r_{Corr} smerom k nižším hodnotám (i_{Corr} v priemere o $13 \mu\text{m y}^{-1}$, v_{Corr} v priemere o $283 \mu\text{m y}^{-1}$), čo podporuje aj zvýšenie hodnôt polarizačného odporu v priemere o viac ako $150\,000 \Omega \text{ cm}^2$.
- Tryskanie materiálu nie je najvhodnejšou odporúčanou mechanickou predúpravou povrchu pred aplikáciou fosfátovej vrstvy na báze Mn ako finálna povrchová úprava, avšak proces tvorby vrstvy MnP na takto predupravenom povrchu materiálu dokáže vytvoriť dostatočne silnú bariéru voči prenikaniu prostredia smerom k substrátu a tým niekoľko násobne zvýšiť koróznú odolnosť takto predupraveného povrchu materiálu – ocele Domex 700. Po aplikácii MnP vrstvy sa odporúča naniesenie náterového alebo impregnačného média, čo zvýši integritu vrstvy a taktiež zvýši koróznú odolnosť.

PodĎakovanie

Autori ďakujú za podporu pri vykonávaní experimentálnych prác Slovenskej vedeckej grantovej agentúre prostredníctvom projektu č. 1/0045/17, Agentúre na podporu výskumu a vývoja prostredníctvom projektov APVV-14-0096; APVV-15-0120 a ITMS 2014+313011D011.

LITERATÚRA

- Hong-Liang, D.; Hao-Jie, J.; Ting, D.; Wei-Li, X.; Ai-Hui, L. Investigation on the influence of damage to springback of U-shape HSLA steel plates. *Journal of Alloys and Compounds* **2017**, 708, 575-586.
- Mohrbacher, H. Green and Sustainable Manufacturing of Advanced Material, Chapter 6 - High-Performance Steels for Sustainable Manufacturing of Vehicles, pp. 135-163. Schilde (in Belgium), 2016. ISBN: 978-0-12-411497-5.
- Zhenyu, L.; Raymundo, O., O.; Yinkai, L.; Calixto, I., G.; Guofeng, W. Microstructural characterization and recrystallization kinetics modeling of annealing cold-rolled vanadium microalloyed HSLA steel. *Journal of Alloys and Compounds* **2016**, 679, 293-301.
- Gao, C., Y.; Lu, W., R.; Zhang, L., C.; Yan, H., Y. A constitutive description of the thermo-viscoplastic behavior of body-centered cubic metals. *Materials and Design* **2012**, 36, 671-678.
- Xizhang, Ch.; Yuming, H. Hot deformation behavior of HSLA steel Q690 and phase transformation during compression. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, 619, 564-571.
- Xizhang, Ch.; Yuming, H.; Yucheng, L. Microstructure and properties of 700 MPa grade HSLA steel during high temperature deformation. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, 631, 225-231.
- Neslušan, M.; Mičiet, B.; Mičietová, A.; Čiliková, M.; Mrkvica, I. Detection of tool breakage during hard turning through acoustic emission at low removal rates. *Measurement* **2015**, 70, 1-13.
- Mhaede, M.; Pastorek, F.; Hadzima, B. Influence of shot peening on corrosion properties of biocompatible magnesium alloy AZ31 coated by dicalcium phosphate dihydrate (DCPD). *Materials Science and Engineering C* **2014**, 39, 330-335.
- Trško, L.; Guagliano, M.; Bokůvka, O.; Nový, F. Fatigue life of AW 7075 Aluminium Alloy after severe shot peening treatment with different intensities. *Procedia Engineering* **2014**, 74, 246-252.
- Trško, L.; Bokůvka, O.; Nový, F.; Guagliano, M. Effect of severe shot peening on ultra-high-cycle fatigue of a low-alloy steel. *Materials and Design* **2014**, 57, 103-113.
- Miková, K.; Bagherifard, S.; Bokůvka, O.; Guagliano, M.; Trško, L. Fatigue behavior of X70 microalloyed steel after severe shot peening. *International Journal of Fatigue* **2013**, 55, 33-42.
- Banczek, E., P.; Rodrigues, P., R., P.; Costa, I. The effects of niobium and nickel on the corrosion resistance of the zinc phosphate layers. *Surface and Coatings Technology* **2008**, 202 (10), 2008-2014.
- Díaz, B.; Freire, L.; Mojó, M.; Nóvoa, X., R. Optimization of conversion coatings based on zinc phosphate on high strength steels, with enhanced barrier properties. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2015**, 737, 174-183.
- Galvan-Reyes, C.; Salinas-Rodríguez, A.; Fuentes-Aceituno, J., C. Degradation and crystalline reorganization of hurelite crystals during the manganese phosphating of a high strength steel. *Surface and Coatings Technology* **2015**, 275, 10-20.
- Wang, Ch.; Liao, H.; Tsai, W. Effects of temperature and applied potential on the microstructure and electrochemical behavior of manganese phosphate coating. *Surface and Coatings Technology* **2006**, 201 (6), 2994-3001.
- Wang, Ch.; Liao, H.; Tsai, W. Effect of heat treatment on the microstructure and electrochemical behavior of manganese phosphate coating. *Materials Chemistry and Physics* **2007**, 102 (2-3), 207-213.
- Bogi, J.; Macmillan, R. Phosphate conversion coatings on steel. *Journal of Materials Science* **1977**, 12 (11), 2235-2240.
- Werner, R. Phosphating of Metals. *Finishing Publications Ltd & ASM International*; 2nd edition. 1990. ISBN 978-0904477115.
- Jegannathan, S.; Sankara Narayanan, T., S., N.; Ravichandran, K.; Rajeswari S. Preformation of zinc phosphate coatings obtained by cathodic electrochemical treatment in accelerated corrosion tests. *Electrochimica Acta* **2005**, 51 (2), 247-256.
- Kozłowski, A. Dry friction of manganese phosphate coatings on steel and cast iron. *Electrodeposition and Surface Treatment* **1974**, 2 (2), 109-122.

21. Perry, J.; Eyre, S., T. The effect of phosphating on the friction and wear properties of grey cast iron. *Wear* **1977**, 43 (2), 185-197.
22. Galvan-Reyes, C.; Salinas-Rodríguez, A.; Fuentes-Aceituno, J., C. The role of alkalizing agent on the manganese phosphating of a high strength steel part 1: The individual effect of NaOH and NH_4OH . *Surface and Coatings Technology* **2016**, 291, 179-188.
23. Galvan-Reyes, C.; Salinas-Rodríguez, A.; Fuentes-Aceituno, J., C. The role of alkalizing agent on the manganese phosphating of a high strength steel part 2: The combined effect of NaOH and the amino group (NH_4OH , mono-ethanolamine and NH_4NO_3) on the degradation stage of the phosphating mechanism. *Surface and Coatings Technology* **2016**, 299, 113-122.
24. Ghali, I., E.; Potvin, A., J., R. The mechanism of phosphating of steel. *Corrosion Science* **1972**, 12 (7), 583-594.
25. Pastorek, F.; Borko, K.; Dundeková, S.; Fintová, S.; Hadzima, B.: Elektrochemické korózne charakteristiky fosfátovanej ocele S355J2 v prostredí síranov – Electrochemical corrosion characteristics of phosphated S355J2 steel in sulfate environment. *Koroze a ochrana materiálu* **2016**, 60 (4), 107-113.
26. Borko, K.; Pastorek, F.; Hadzima B.: Elektrochemické korózne charakteristiky vysokopevnej ocele Domex 700 po mechanických úpravách v prostredí chloridov – Electrochemical corrosion characteristics of high strength low alloy Domex 700 steel after mechanical surface treatment in chloride environment. *Koroze a ochrana materiálu* **2017**, 61 (5), 162-168.