

Chování žárovevých ocelí v transpasivní oblasti

Behaviour of creep-resistant steels in a transpassive zone

Rapouch J., Bystrianský J.

ÚKMKI VŠCHT Praha

E-mail: rapouchj@vscht.cz

V silně oxidačních podmínkách, které mohou nastat v prostředí přehřáté páry nebo vody nadkritických parametrů, hrozí vysoce legovaným žárovevým ocelím nebezpečí přechodu legujících prvků (především chromu, molybdenu a wolframu) do oxidických sloučenin v nejvyšších oxidačních stavech, které jsou plynné. K podobnému jevu, tj. ke ztrátě ochranných vlastností pasivní vrstvy přechodem klíčových prvků do sloučenin v nejvyšších oxidačních stavech, které jsou rozpustné, dochází i během transpasivního rozpouštění ve vodných elektrolytech. V rámci práce bylo studováno elektrochemické chování chromových žárovevých ocelí a jednotlivých čistých legujících prvků v oblasti transpasivity a sekundární pasivity. Z naměřených výsledků vyplývá, že transpasivní rozpouštění použitých ocelí je dáno primárně přechodem $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(VI)}$. Navažující oblast sekundární pasivity je vyvolána obohacením povrchové oxidické vrstvy o železo. Oblast přechodu transpasivity/sekundární pasivity je citlivá na výskyt fází vznikajících při tepelném zpracování nebo provozní expozici ve struktuře žárovevých ocelí. Na polarizačních křivkách se jejich přítomnost projeví výskytem výrazných lokálních maxim, která jsou pravděpodobně spojena s přednostním rozpouštěním fází obohacených o legující prvky. Chemická analýza ukázala, že během dlouhodobého ohřevu ($650^\circ\text{C} / 20\,000\text{ h}$) se tyto fáze obohacují především o wolfram a molybden.

Under strongly oxidizing conditions that may occur in the environment of superheated steam or supercritical water, high-alloyed creep-resistant steels face a risk of the transition of alloying elements (namely chromium, molybdenum and tungsten) into oxidic alloys in the highest oxidation states that are gaseous. A similar phenomenon (i.e. the loss of protective properties of a passive layer due to the transition of key elements into the compounds in their highest oxidation states that are soluble) is reported for transpassive dissolution in aqueous electrolytes. The study focused on the electrochemical behaviour of chromium creep-resistant steels and pure alloying elements in transpassivity and secondary passivity zones. The obtained results imply that transpassive dissolution of used steels is given namely by the Cr(III)/Cr(VI) transition. The adjacent secondary passivity zone is induced by the oxidic layer enrichment with iron. The transpassivity/secondary passivity transition zone is sensible to the occurrence of phases emerging in the structure of creep-resistant steels after heat treatment or operation exposure; their presence is proven by the occurrence of notable local maxima on polarization curves, which probably relates to preferential dissolution of phases enriched with alloying elements. Chemical analysis showed that the phases get mostly enriched with tungsten and molybdenum during a long-term heat ($650^\circ\text{C} / 20000\text{ h}$).

ÚVOD

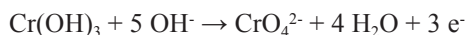
V nově konstruovaných energetických zařízeních nacházejí velké využití martenzitické oceli s 9 až 12 % Cr, které jsou navíc legované molybdenem, wolframem, niobem a vanadem. Do této kategorie patří žárovevné oceli X10CrMoVNb 9-1 (P91) a X10CrWMoVNb 9-2 (P92), které se využívají ke stavbě parovodů a výrobě teplosměnných trubek. Struktura těchto ocelí je v optimálním stavu před provozním použitím tvořena popuštěným martenzitem s karbidy M_{23}C_6 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mo}$ a W) a disperzními fázemi typu MX (karbidicko-nitridické částice) a MN, popř. i delta feritem (do 5 %) [1-3]. Tyto oceli splňují požadavky na vysokou odolnost proti tečení i zvýšenou odolnost proti oxidaci v prostředí vodní páry, navíc jejich cena je relativně nízká (ve srovnání např. s niklovými slitinami).

V prostředí přehřáté páry nebo vody nadkritických parametrů dochází k vytvoření silně oxidačních podmínek [4], ve kterých u těchto ocelí hrozí nebezpečí přechodu některých prvků do vyšších oxidačních stupňů (především chrom, molybden a wolfram), což vede k ochuzení oxidické vrstvy i matrice o tyto legury, a tím i ke snížení korozní odolnosti materiálu. K podobnému jevu dochází u legovaných ocelí ve vodných elektrolytech v transpasivní oblasti. Transpasivita kovů je obecně způsobena změnou povahy a/nebo chemického složení pasivní vrstvy vedoucí ke tvorbě iontově vodivé (transpasivní) vrstvy [5]. Tato vrstva se postupně rozpouští za tvorby produktů, ve kterých je část prvků tvořící vrstvu přítomna v nejvyšších valenčních stavech.

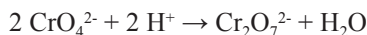
Pro posouzení transpasivního chování žárovevých ocelí je velmi užitečné znát elektrochemické chování jeho jednotlivých složek. Stejně jako chemická, i elektro-

chemická chování chromu, molybdenu i wolframu jsou velmi podobná [6].

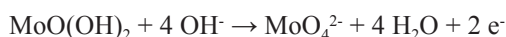
Hlavním legujícím prvkem v těchto ocelích je chrom, který se transpasivně rozpouští podle rovnice [7]:



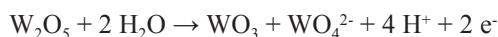
a následně (v oblasti pH 2 až 6):



Molybden, podobně jako chrom, vytváří snadno rozpustné meziproducty (Mo^{III} , Mo^{V}). V konečném stádiu oxidace jak v kyselém, tak v alkalickém prostředí přechází molybden do šestimocného stavu a během rozpouštění se povrch kovu pokrývá tmavě modrou vrstvou [8, 9]. Rozpouštění molybdenu v oblasti transpasivního potenciálu lze popsat rovnici [7]:



Předpokládá se, že wolfram se rozpouští ve formě WO_4^{2-} v silných alkáliích a jako WO_2^{2+} v silných kyselinách. V neutrálních a alkalických roztocích lze transpasivní rozpouštění wolframu popsat rovnici:



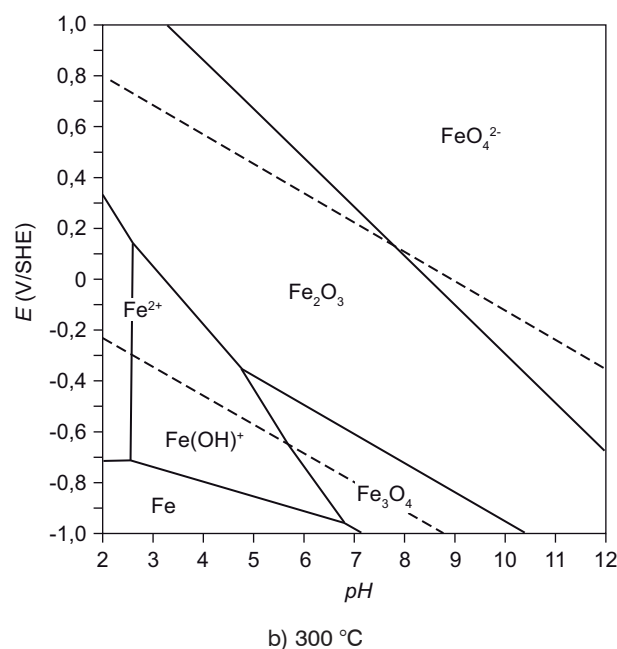
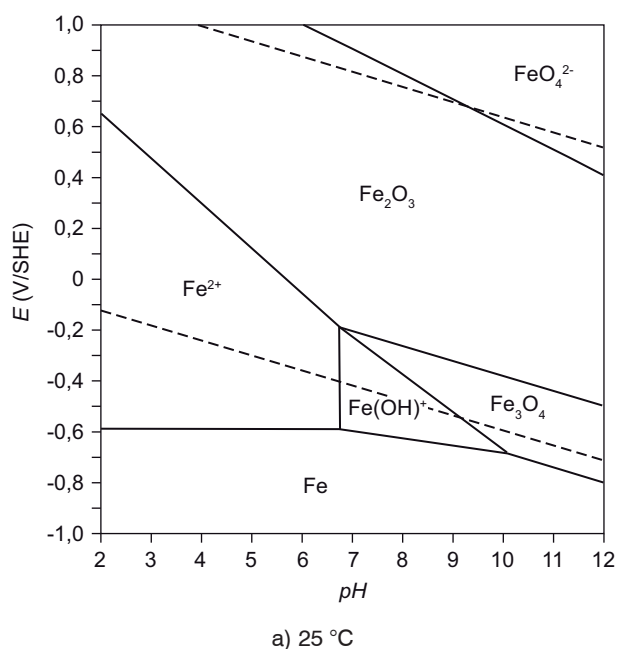
V kyselém prostředí vzniká žlutá vrstva tvořená WO_3 , která je relativně nerozpustná, nevodivá a neporézní [9].

Železo se může také transpasivně rozpouštět za vzniku iontu FeO_4^{2-} , dochází k tomu však pouze v silně koncentrovaných alkalických vodných roztocích paralelně s vývojem kyslíku [10].

Transpasivní vrstva u slitin Fe–Cr–Mo je tvořena především směsným oxidem tvořeným Cr^{VI} a Fe^{III} a sloučeninami obsahujícími molybden, množství niklu je zanedbatelné [11]. Obsah chromu v této vrstvě je vždy nižší než v původní pasivní vrstvě v důsledku jeho rozpouštění a přechodu do roztoku. Předpokládá se, že vrstva vzniklá v oblasti transpasivního rozpouštění je nestechiometrická s vysokou koncentrací bodových poruch, proto je zde umožněna snadná migrace iontů [12]. Molybden má významný stimulační vliv na transpasivní rozpouštění chromu ze slitin Fe–Cr, pravděpodobně v důsledku tvorby rozpustných molybdenanů a sloučenin obsahujících Cr a Mo, které urychlují uvolňování Cr^{VI} z vnější části oxidické vrstvy [13].

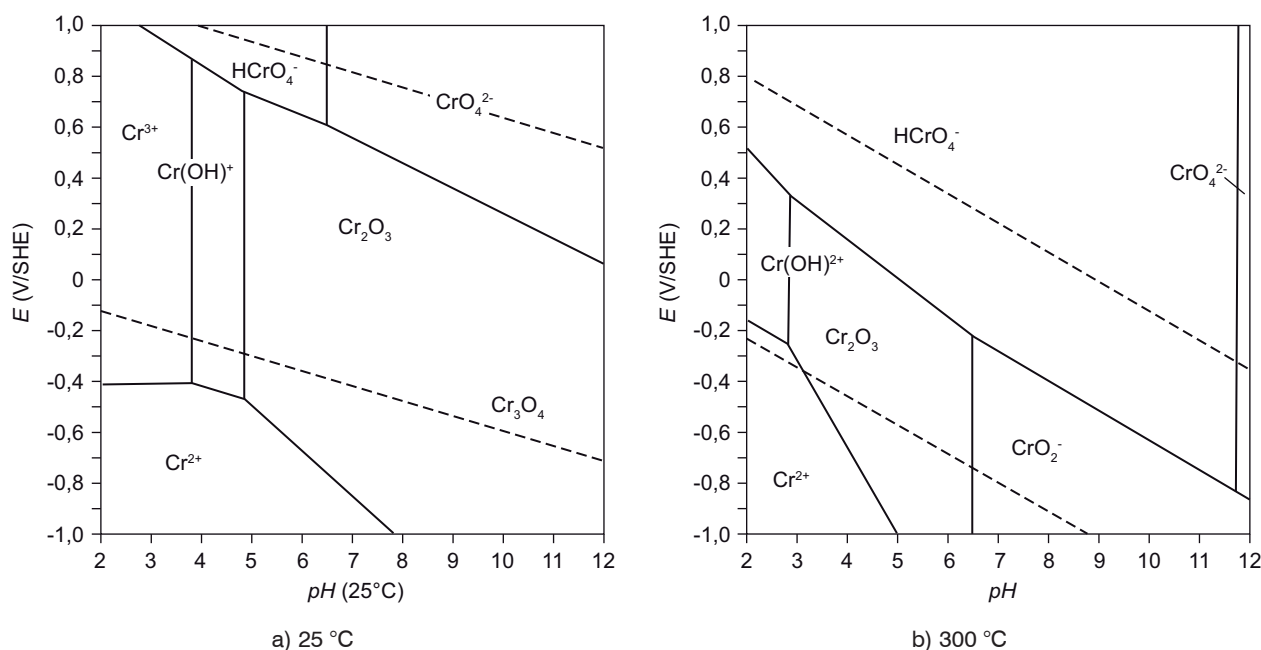
U slitin Fe–Cr se v některých případech objevuje tzv. sekundární pasivita, kdy v transpasivní oblasti dochází ke zmírnění nárůstu nebo i k poklesu proudové hustoty. Příčinou sekundární pasivace je obohacení povrchové oxidické vrstvy o železo zapříčiněné selektivním rozpouštěním chromu. Sekundární pasivace začíná mít výraznější vliv, až když povrchový podíl železa ve vnější oxidické vrstvě přesáhne podíl chromu. U ocelí s vysokým obsahem chromu k sekundární pasivaci nedochází, což lze vysvětlit tím, že přednostní rozpouštění Cr z vnější vrstvy je okamžitě kompenzováno růstem nové vrstvy pod ní, která je bohatá na chrom [14]. Obecně vyšší podíl legujících prvků nepřímo snižuje účinnost sekundární pasivace [13].

Transpasivní rozpouštění začíná při kladnějších potenciálech v roztocích s vyšším pH a rychlost transpasivního rozpouštění výrazně klesá s rostoucím pH.



Obr. 1. E-pH diagramy pro železo při teplotě a) 25 °C, b) 300 °C [15]

Fig. 1. E-pH diagrams for iron at temperature a) 25 °C, b) 300 °C [15]



Obr. 2. E-pH diagramy pro chrom při teplotě a) 25 °C, b) 300 °C [15]

Fig. 2. E-pH diagrams for chromium at temperature a) 25 °C, b) 300 °C [15]

To je dáno rostoucím obsahem železa oproti chromu v pasivní vrstvě v roztocích s vyšším pH při potenciálech poblíž transpasivní oblasti. Tento vyšší obsah Fe může být spojen s rostoucí stabilitou oxidů železa v roztocích s vyšším pH [7].

Vliv teploty je demonstrován na Obr. 1 a 2, kde jsou zobrazeny E-pH diagramy pro železo a chrom při teplotách 25 a 300 °C [15]. Zvýšení teploty se se jednoznačně projeví na rozšíření oblasti transpasivního rozpouštění, a to v případě železa oblast stability FeO_4^{2-} (Obr. 1) a v případě chromu oblast stability HCrO_4^- (Obr. 2).

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentálním materiálem byly vzorky žárovevých ocelí s vysokým obsahem legujících prvků. Jejich chemické složení je uvedeno v Tab. 1. Oceli byly zakaleny z teploty 1 050 °C do vody a popuštěny při teplotě 780 °C po dobu 10 min. Pro zjištění vlivu jednotlivých komponent slitin byly k dispozici vzorky čistého železa, chromu, molybdenu a wolframu.

Elektrochemická měření byla prováděna v přítlačné cele ve standardním tříelektrovém zapojení s referentní argentochloridovou elektrodou ($E_{\text{ACLE}} = 197 \text{ mV/SHE}$) a platinovým drátem jako proti-elektrodou. Všechny hodnoty potenciálů uvedené v textu jsou vztaženy k potenciálu standardní argentochloridové elektrody. K měření byl použit přístroj Gamry s vyhodnocovacím softwarem Gamry Framework. Rychlost polarizace byla 3 mV/s, měření probíhala v provzdušněných roztocích za laboratorní teploty. Byly použity následující roztoky: 0,5 mol/l H_2SO_4 (pH = -0,4), roztok 0,5 mol/l Na_2SO_4 (dokyselený kyselinou sírovou na pH = 3,4) a 0,1 mol/l NaOH (pH 12,9).

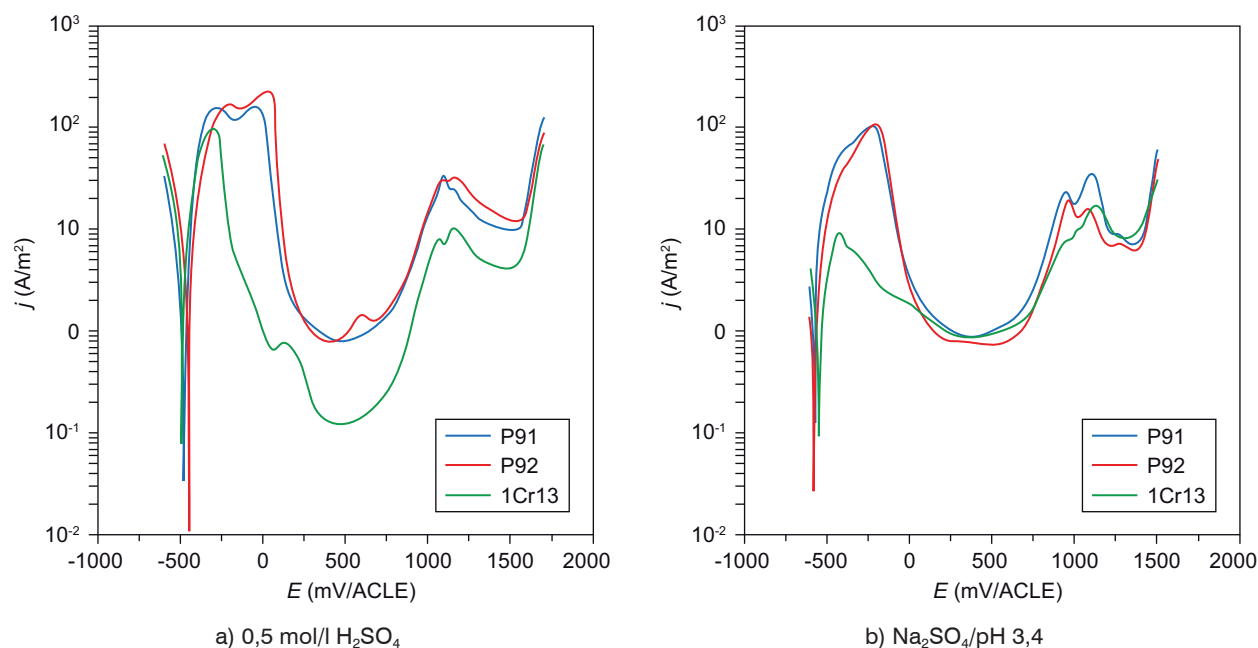
Struktura ocelí byla pozorována za pomoci rastrovacího elektronového mikroskopu Tescan Vega 3 s EDS analyzátozem pro chemickou analýzu.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Na vzorcích žárovevých ocelí byly zaznamenány anodické křivky v kyselém i alkalickém prostředí. V kyselých roztocích (Obr. 3) je patrný výrazný pík aktivního rozpouštění v oblasti potenciálů -300 až 0 mV,

Tab. 1. Chemické složení a označení chromových ocelí (hm.%) / Chemical composition and marking of chromium steels (wt.%)

Vzorek	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V	W	Nb	N
P91	0,11	0,53	0,35	8,3	0,15	0,89	0,23	0,01	0,10	0,049
P92	0,11	0,48	0,37	8,6	0,09	0,33	0,23	1,62	0,06	0,037
1Cr13	0,13	0,51	0,31	13,0	0,28	—	—	—	—	—

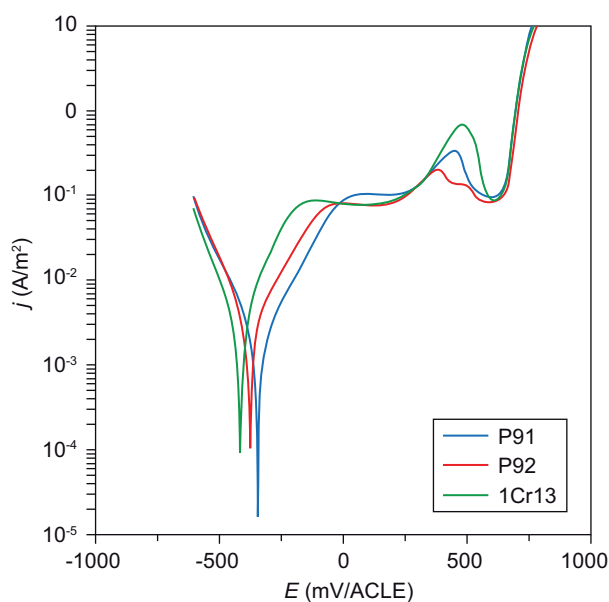


Obr. 3. Anodické polarizační křivky chromových ocelí a) v roztoku 0,5 mol/l H_2SO_4 , b) v roztoku Na_2SO_4 o pH 3,4
 Fig. 3. Anodic polarization curves of chromium steels a) in 0.5 mol/l H_2SO_4 solution, b) in Na_2SO_4 solution with pH 3.4

po němž následuje pasivní oblast. Zhruba při potenciálu 500 mV dochází k nárůstu proudové hustoty, pravděpodobně v důsledku transpasivního rozpouštění legujících prvků. Při vysokých hodnotách potenciálů je u těchto ocelí patrná sekundární pasivace, která vede ke snížení proudové hustoty a tvorbě výrazných lokálních maxim v oblasti potenciálů 900 až 1 100 mV. Prudký nárůst proudové hustoty při potenciálu 1 800 mV (roztok H_2SO_4), resp. 1 500 mV (roztok o pH = 3,4) je způsoben vývojem kyslíku z roztoku (teoretický potenciál vylučování O_2 je 1 060, resp. 800 mV).

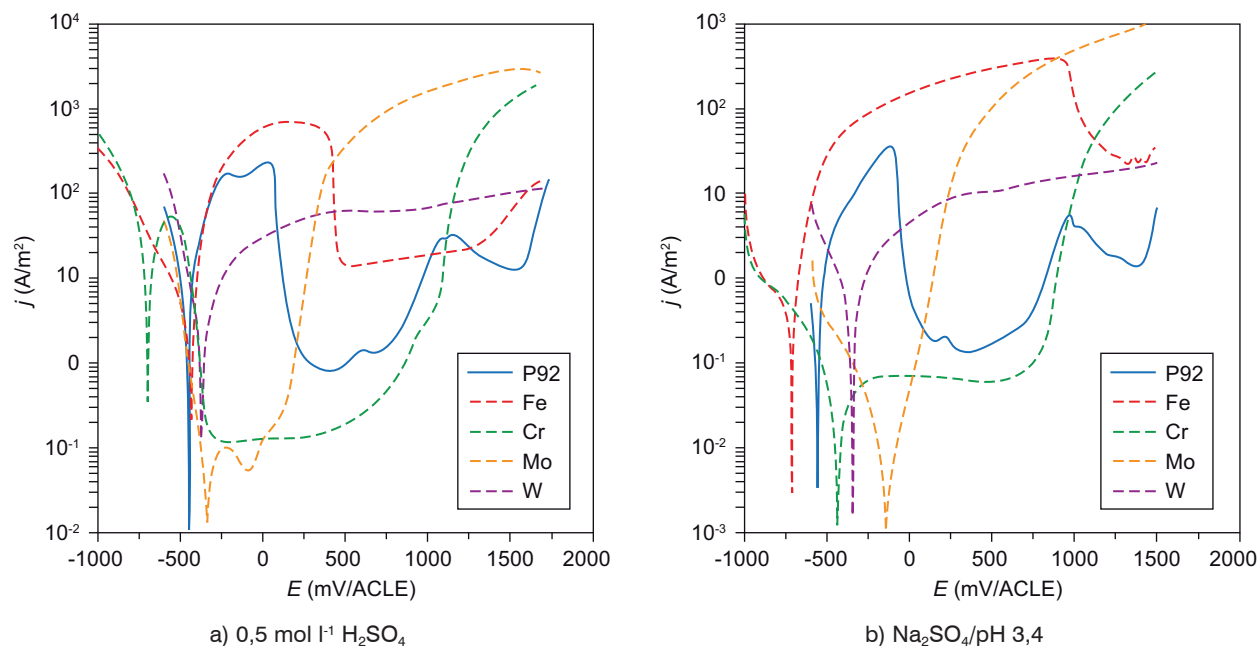
V alkalickém roztoku (Obr. 4) nebylo aktivní rozpouštění slitin detekováno, při potenciálu 250 mV nejspíš přechází legury do transpasivního stavu a na polarizační křivce se vytváří pík s maximem při potenciálu mezi 400 až 500 mV. Výrazný růst proudové hustoty od potenciálu 600 mV je opět dán vyvíjením kyslíku (teoretický potenciál vylučování O_2 je 270 mV).

Pro zjištění vlivu jednotlivých legujících prvků na elektrochemické chování ocelí v oblasti transpasivního rozpouštění a sekundární pasivity byly proměřeny anodické křivky též pro čisté kovy - chrom, molybden a wolfram. Jako srovnávací byla použita ocel P92, která obsahuje všechny 3 legury. Na Obr. 5a jsou ukázány polarizační křivky naměřené v roztoku H_2SO_4 . Z křivek je patrné, že hlavní příčinou nárůstu proudové hustoty při potenciálu 500 mV je transpasivní rozpouštění chromu, ačkoli čisté železo si v této oblasti drží konstantní hodnotu proudové hustoty. Molybden i wolfram v této oblasti dosahují vysokých hodnot proudových hustot, pravděpodobně v důsledku snadného přechodu do šesti-



Obr. 4. Anodické polarizační křivky chromových ocelí v roztoku 0,1 mol/l NaOH
 Fig. 4. Anodic polarization curves of chromium steels in 0.1 mol/l NaOH solution

mocného oxidačního stavu. Podle E -pH diagramů dochází k rozpouštění ve stavu 6+ při pH -0,4 v hodnotě 1 185 mV (oproti ACLE) pro chrom, 248 mV pro molybden a -202 mV pro wolfram, což je v souladu s prudkými nárůsty proudových hustot na polarizačních křivkách čistých kovů.

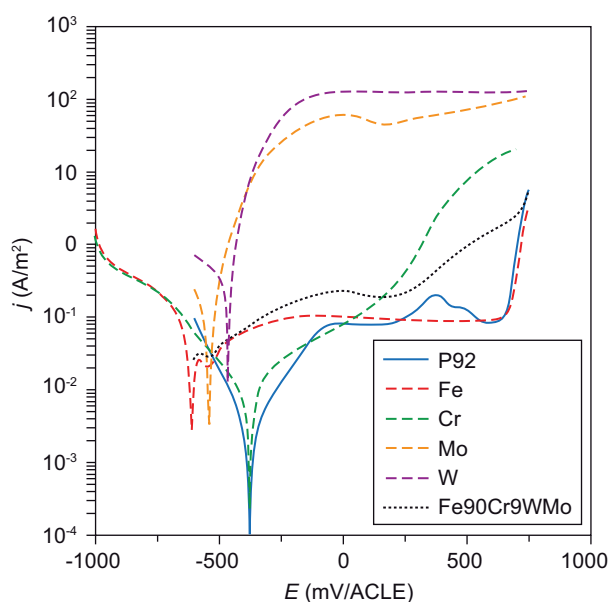


Obr. 5. Anodické polarizační křivky oceli P92, železa, chromu, molybdenu a wolframu a) v roztoku 0,5 mol/l H_2SO_4 , b) v roztoku Na_2SO_4 o pH 3,4

Fig. 5. Anodic polarization curves of P92, iron, chromium, molybdenum and tungsten a) in 0.5 mol/l H_2SO_4 solution, b) in Na_2SO_4 solution with pH 3.4

Velmi podobný vliv legujících prvků byl pozorován i v roztoku Na_2SO_4 o pH = 3,4. Z Obr. 5b je patrné, že transpasivní nárůst proudu je způsoben primárně rozpouštěním chromu. Při potenciálu maxima sekundárně pasivačního píku (1 000 mV) dochází k výraznému poklesu proudové hustoty čistého železa, což se projeví poklesem i na křivce oceli P92. Je tedy zřejmé, že hlavní příčinou sekundárního zapasivování chromových ocelí při velmi vysokých potenciálech je pasivace železa. Molybden i wolfram opět dosahují vysokých hodnot proudových hustot a přispívají k celkovému transpasivnímu rozpouštění materiálu. I v tomto případě se shodují hodnoty transpasivních potenciálů čistých kovů přibližně s hodnotami přechodu do šestimocného stavu při pH 3,4 z E -pH diagramů - pro chrom 794 mV (oproti ACLE), pro molybden -78 mV a pro wolfram -426 mV.

Zcela jednoznačný vliv legujících prvků na chování žárovevých ocelí je v alkalických roztocích. Jak je patrné z Obr. 6, železo zůstává v celé proměřované oblasti pasivní a k nárůstu proudové hustoty dochází až vlivem vývoje kyslíku. Lokální maximum na křivce je tedy způsobeno především transpasivním rozpouštěním chromu a v menší míře těž molybdenu a wolframu. Pokles proudové hustoty za lokálním píkem je přisuzován zvýšeným relativním obsahem železa (oproti chromu), které v této oblasti vykazuje pasivitu. Na Obr. 6 je též křivka pro hypotetickou slitinu Fe90Cr9WMo (obsahy jednotlivých prvků oceli P92 v atomových



Obr. 6. Anodické polarizační křivky oceli P92, železa, chromu, molybdenu a wolframu v roztoku 0,1 mol/l NaOH

Fig. 6. Anodic polarization curves of P92, iron, chromium, molybdenum and tungsten in 0.1 mol/l NaOH solution

procentech, tzn. 90,1 % Fe, 9,3 % Cr, 0,2 % Mo a 0,5 % W), která je vytvořena kombinací křivek jednotlivých čistých kovů. U této křivky je jednoznačně patrné, že v oblasti potenciálů -100 až 150 mV má převažující

vliv železo (konstantní hodnota proudové hustoty), poté začíná hrát významnou roli rozpouštění chromu a dochází k nárůstu křivky. Molybden a wolfram se v této oblasti rozpouštějí o několik řádů vyšší rychlostí, proto i přes malé obsahy ve slitině významně posouvají křivku slitiny Fe90Cr9WMo do vyšších hodnot proudových hustot. Podle E -pH diagramů by se při pH 12,9 měl chrom transpasivně rozpouštět při potenciálu asi -91 mV (oproti ACLE), což je v souladu s naměřenou křivkou pro čistý Cr. Transpasivní rozpouštění molybdenu a wolframu začíná již při potenciálech pod -1 000 mV, v proměřované oblasti se tyto prvky tedy transpasivně rozpouštěly.

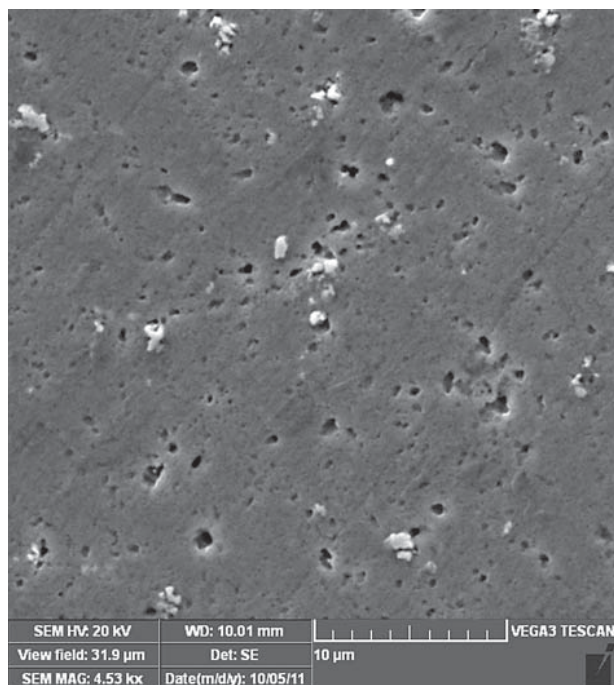
Pro bližší studium fází, které podléhají transpasivnímu rozpouštění, byla provedena prvková analýza pomocí analyzátoru EDS. Pro chemickou analýzu byly

použity vzorky oceli P92 po dlouhodobém provozním ohřevu (650 °C / 20 000 h) [2], u kterých je předpokládán vyšší stupeň rozvoje strukturní nestability. Tvar křivek a polohy píků jsou shodné s výsledky naměřenými u tepelně zpracovaných vzorků. Na Obr. 7 jsou snímky fází vzniklé ve struktuře dlouhodobě provozně exponovaného vzorku oceli P92, které byly naleptány při potenciálech ve vrcholech píků (viz křivky na Obr. 3a resp. Obr. 4). V Tab. 2 je uvedeno chemické složení těchto fází. Je zřejmé, že fáze, které se přednostně rozpouštějí v lokálních maximech křivek (tzn. při $E = 1\ 200$ mV v roztoku H_2SO_4 a $E = 450$ mV v roztoku NaOH), se obohacují o legující prvky, především pak o wolfram. Stechiometricky jsou tyto fáze nejbližší wolframem bohaté Lavesově fázi $(FeCr)_2(MoW)$ [16], jejíž výskyt v dlouhodobě provozně ohříváných žárovevých ocelích je dobře znám [1]. Velikost těchto fází dosahuje stovek nanometrů, což odpovídá metalografickým snímkům (Obr. 7).

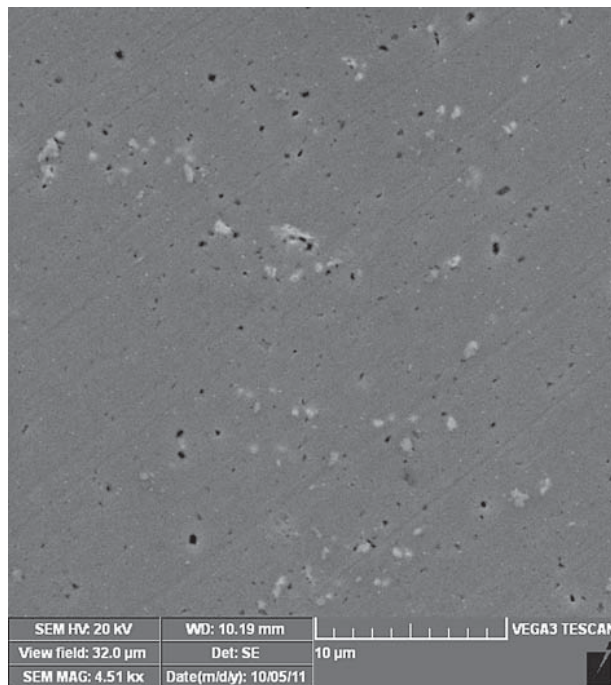
V předešlých pracích [17, 18] byla zjišťována možnost využití měření potenciodynamických křivek pro detekci strukturních změn, které v materiálech probíhají. Ukázalo se, že poloha lokálního maxima v oblasti sekundární pasivity se mění v závislosti na způsobu tepelného zpracování, popř. délce provozního ohřevu. Výsledky této práce ukazují, že anodické křivky použitých slitin v oblasti transpasivity a sekun-

Tab. 2. Průměrná chemická složení naleptaných fází (viz Obr. 6) / Average chemical composition of etched phases (see Fig. 6)

Leptací roztok	Průměrné chemické složení naleptaných fází (hm. %)			
	Fe	Cr	Mo	W
H_2SO_4	52	8	6	34
NaOH	69	7	2	16



a) 0,5 mol/l H_2SO_4



b) 0,1 mol/l NaOH

Obr. 7. Zviditelnění fází v matrici oceli P92 po dlouhodobém ohřevu (650 °C / 20000 h) po potenciostatickém leptání, a) v 0,5 mol/l H_2SO_4 , $E = 1200$ mV; b) v 0,1 mol/l NaOH, $E = 450$ mV

Fig. 7. Emphasizing of phases in matrix of P92 after long-term heating (650 °C / 20000 h) after potentiostatical etching, a) in 0.5 mol/l H_2SO_4 solution, $E = 1200$ mV; b) in 0.1 mol/l NaOH solution, $E = 450$ mV

dární pasivity lze částečně odhadnout z průběhů křivek jednotlivých čistých legujících kovů. Jelikož se předpokládá, že v průběhu tepelného zpracování nebo provozního ohřevu dochází ke vzniku fází obohacených o tyto legury, ukazuje se elektrochemická potenciodynamická metoda jako velmi jednoduchý způsob zjišťování strukturních změn v žárovevných ocelích s vysokým obsahem chromu a dalších legujících prvků. Zároveň tato metoda poskytuje možnost studia procesu přechodu legovaných ocelí do transpasivity při nízkých teplotách. Děje probíhající v transpasivitě jsou navíc blízké pochodům, ke kterým dochází během vysokoteplotní oxidace v energetických provezech.

ZÁVĚR

Chování vysoce legovaných chromových ocelí lze částečně odvodit z chování jejich komponent. Z polarizačních křivek čistých kovů vyplývá, že transpasivní rozpouštění těchto ocelí je primárně dáno přechodem chromu do šestimocného stavu, menší význam má i rozpouštění molybdenu a wolframu. Sekundární pasivace je způsobena obohacením vnější oxidické vrstvy o železo v důsledku rozpouštění legujících prvků. Bylo zjištěno, že fáze, které se přednostně rozpouští v oblasti přechodu transpasivita/sekundární pasivita, jsou obohaceny o legující prvky, především o wolfram. Vzhledem k velikosti těchto fází (stovky nm) jde pravděpodobně o wolframem bohaté Lavesovy fáze. Blížší studium dějů probíhající v transpasivitě umožňuje porozumění degradačních pochodů v prostředí přehřáté páry a vody nadkritických parametrů.

Poděkování

Práce prezentované v tomto příspěvku vznikly s finanční podporou MPO FR-TII/086, 2A-ITP1/057 a MŠMT VZ 02-60461373.

Použitá literatura

1. Vodárek, V. Fyzikální metalurgie modifikovaných ocelí (9-12)% Cr ocelí. Vysoká škola báňská - technická univerzita Ostrava, 2003.
2. Svobodová, M., et al. Rozdíly v chování ocelí P91 a P92 během dlouhodobé teplotní expozice. In KOTLE A ENERGETICKÁ ZAŘÍZENÍ 2010, Brno, Czech republic; 2010.
3. Jonšta, Z.; et al. *Žárovevné oceli a slitiny*; Vydavatelstvo ZUSI: Žilina, 2002.
4. Bojinov, M.; Fabricius, G.; Laitinen, T.; Saario, T. Transpassivity mechanism of iron-chromium-molybdenum alloys studied by AC impedance, DC resistance and RRDE measurements. *Electrochimica Acta* **1999**, 44 (24), 4331-4343.
5. Bojinov, M.; Betova, I.; Raicheff, R. Transpassivity of molybdenum in H₂SO₄ solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, 381 (1-2), 123-131.
6. Armstrong, R. D.; Bell, M. F.; Metcalfe, A. A. The anodic dissolution of molybdenum in alkaline solutions - electrochemical measurements. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1977**, 84 (1), 61-72.
7. Betova, I.; Bojinov, M.; Laitinen, T.; Mäkelä, K.; Pohjanne, P.; Saario, T. The transpassive dissolution mechanism of highly alloyed stainless steels: II. Effect of pH and solution anion on the kinetics. *Corrosion Science* **2002**, 44 (12), 2699-2723.
8. Hull, M. N. On the anodic dissolution of molybdenum in acidic and alkaline electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1972**, 38 (1), 143-157.
9. Johnson, J. W.; Wu, C. L. The Anodic Dissolution of Tungsten. *Journal of The Electrochemical Society* **1971**, 118 (12), 1909-1912.
10. Beck, F.; Kaus, R.; Oberst, M. Transpassive dissolution of iron to ferrate(VI) in concentrated alkali hydroxide solutions. *Electrochimica Acta* **1985**, 30 (2), 173-183.
11. Fattah-alhosseini, A.; Saatchi, A.; Golozar, M. A.; Raeissi, K. The transpassive dissolution mechanism of 316L stainless steel. *Electrochimica Acta* **2009**, 54 (13), 3645-3650.
12. Song, G., Transpassivation of Fe-Cr-Ni stainless steels. *Corrosion Science* **2005**, 47 (8), 1953-1987.
13. Betova, I.; Bojinov, M.; Laitinen, T.; Mäkelä, K.; Pohjanne, P.; Saario, T. The transpassive dissolution mechanism of highly alloyed stainless steels: I. Experimental results and modelling procedure. *Corrosion Science* **2002**, 44 (12), 2675-2697.
14. Bojinov, M.; Betova, I.; Fabricius, G.; Laitinen, T.; d, R. R.; Saario, T. The stability of the passive state of iron-chromium alloys in sulphuric acid solution. *Corrosion Science* **1999**, 41 (8), 1557-1584.
15. Cubicciotti, D. Potential-pH diagrams for alloy-water systems under LWR conditions. *Journal of Nuclear Materials* **1993**, 201, 176-183.
16. Maile, K. Evaluation of microstructural parameters in 9-12% Cr-steels. *International Journal of Pressure Vessels and Piping* **2007**, 84 (1-2), 62-68.
17. Rapouch, J.; et al. Detekce strukturních změn ve vysoce legovaných žárovevných ocelích. *Koroze a ochrana materiálů* **2010**, 54 (4), 160-165.
18. Rapouch, J.; Bystrianský, J.; Svobodová, M. Detection of structural changes in chromium martensitic steels using electrochemical methods. In *Metal 2011*, Brno, Czech republic; 2011.