

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: N 2301 Strojní inženýrství
Studijní zaměření: Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Zvýšení korozní odolnosti laserem navařeného prášku na bázi NiCrSiB
legováním práškové směsi antikorozními prvky

Autor: **Bc. Jakub Boček**
Vedoucí práce: **Ing. Ondřej Chochofatý, Ph.D.**

Akademický rok 2016/2017

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
Fakulta strojní
Akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Bc. Jakub BOČEK
Osobní číslo: S15N0102P
Studijní program: N2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie
Název tématu: Zvýšení korozní odolnosti laserem navařeného prášku na bázi NiCrSiB legováním práškové směsi antikorozními prvky
Zadávací katedra: Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

Osnova diplomové práce:

1. Popis technologie laserového navařování
2. Přídavné materiály pro laserové navařování na bázi NiCrSiB
3. Korozní odolnost slitin na bázi NiCrSiB
4. Metody testování korozní odolnosti
5. Experimentální program - legování práškové slitiny NiCrSiB antikorozními testy
6. Korozní testování laserem navařených slitin
7. Diskuze výsledků
8. Závěr

Rozsah grafických prací: fotodokumentace, obrázky

Rozsah kvalifikační práce: 50 - 70 stran

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

Toyserkani, E., Khajepour, A., Corbin, S. F., *Laser cladding* CRC Press 2004

Hemmati, I. *Laser-deposited metallic coatings* Zernike Institute PhD thesis series 2013-17

Němeček, S., *Laser metal deposition, In Využití laserů v průmyslu* Tribun EU, s.r.o. 2013

Roberge, P.R., *Handbook of corrosion engineering* McGraw-Hill Companies 2000

aktuální publikace z databáze SCOPUS - téma korozní odolnost slitin na bázi NiCrSiB (od roku 2005)

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Ondřej Chocholatý, Ph.D.

Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Konzultant diplomové práce:

Ing. Pavla Fišerová

Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Datum zadání diplomové práce:


19. září 2016

Termín odevzdání diplomové práce:

2. června 2017


Doc. Ing. Milan Edl, Ph.D.
děkan




Prof. Dr. Ing. Antonín Kříž
vedoucí katedry

V Plzni dne 19. září 2016

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 Boček	Jméno Jakub
STUDIJNÍ OBOR	3911T016 „Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie“	
VEDOUCÍ PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) Ing. ChochoLATý Ph.D.	Jméno Ondřej
PRACOVÍŠTĚ	ZČU - FST - KMM	
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ <input type="checkbox"/> Nehodící se <input checked="" type="checkbox"/>
NÁZEV PRÁCE	Zvýšení korozní odolnosti laserem navařeného prášku na bázi NiCrSiB legováním práškové směsi antikorozními prvky	

FAKULTA	strojní	KATEDRA	KMM	ROK ODEVZD.	2017
---------	---------	---------	-----	-------------	------

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	63	TEXTOVÁ ČÁST	63	GRAFICKÁ ČÁST	0
--------	----	--------------	----	---------------	---

<p>STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK)</p> <p>ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY</p>	<p>Diplomová práce se zabývá technologií laser cladding a její aplikací při navařování korozivzdorných povlaků. Dále se zabývá příčinou korozního napadení korozivzdorných vrstev a testování korozní odolnosti. V experimentální části je proveden výzkum vlivu legujícího molybdenu na NiCrSiB povlak.</p>
<p>KLÍČOVÁ SLOVA</p> <p>ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE</p>	<p>Laser cladding, NiCrSiB, korozní odolnost, antikorozní prvky, koroze, molybden, Lavesovy fáze</p>

SUMMARY OF DIPLOMA SHEET

AUTHOR	Surname Boček	Name Jakub
FIELD OF STUDY	3911T016 „Materials Engineering and Engineering Metallurgy“	
SUPERVISOR	Surname (Inclusive of Degrees) Ing. Chocholatý Ph.D.	Name Ondřej
INSTITUTION	ZČU - FST - KMM	
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR Delete when not applicable
TITLE OF THE WORK	Improving the corrosion resistance of laser cladded NiCrSiB powder by anticorrosion elements.	

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	KMM	SUBMITTED IN	2017
---------	------------------------	------------	-----	--------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	63	TEXT PART	63	GRAPHICAL PART	0
---------	----	-----------	----	----------------	---

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	The diploma thesis deals with laser cladding technology and its application in cladding of corrosion resistant coatings. It also deals with corrosion resistance of corrosion resistant layers and corrosion resistance testing. In the experimental part, the influence of alloying molybdenum on the NiCrSiB coating is investigated.
KEY WORDS	Laser cladding, NiCrSiB, corrosion resistance, corrosion, anticorrosion elements, molybdenum, Laves phase

Poděkování

Touto cestou bych rád poděkoval všem, kteří mi pomohli s realizací této práce. Poděkování patří především konzultantce diplomové práce Ing. P. Klufové za velmi cenné rady v oblasti technologie laser cladding, vedoucímu diplomové práce Ing. O. Chocholatému Ph.D. za pomoc s problematikou testování korozní odolnosti a velký dík patří určitě i mé rodině za trpělivost, kterou měli po celou dobu mého studia.

Dále bych chtěl poděkovat firmě MATEX PM s.r.o za možnost realizace laserových návarů a firmě Škoda JS a.s. za pomoc při mechanickém testování.

Tato diplomová práce a provedené analýzy realizovány na základě studentského projektu SGS – 2015-016 „Analýza povrchů konstrukčních celků a nástrojů metodou integrity povrchu a dopady na užité vlastnosti.

Obsah

Seznam použitých zkratk.....	3
1 Úvod.....	4
2 Technologie laserového navařování.....	5
2.1 Laser - Úvod.....	5
2.2 Základní princip laseru.....	5
2.3 Rozdělení laserů.....	7
2.3.1 Plynové lasery.....	7
2.3.2 Pevnolátkové lasery.....	7
2.3.3 Vláknové lasery.....	7
2.3.4 Chemické lasery.....	7
2.3.5 Polovodičové (Diodové) lasery.....	7
2.4 Laser cladding - úvod.....	8
2.4.1 Proces navařování.....	9
2.4.2 Přídavný materiál.....	9
2.4.3 Geometrie návaru.....	10
2.4.4 Druhy přídavného materiálu.....	11
3 Přídavné materiály pro laserové navařování na bázi NiCrSiB.....	12
3.1 Slitiny na bázi Ni.....	12
3.2 Vlastnosti NiCrSiB povlaku a jeho využití.....	12
3.3 Druhy NiCrSiB prášků.....	12
4 Korozní odolnost slitin na bázi NiCrSiB.....	14
4.1 Vliv chemického složení slitiny NiCrSiB na vlastnosti laserového návaru [13].....	14
4.2 Laser cladding NiCrSiB prášku pro zvýšení odolnosti proti koroznímu napadení a kavitační erozi [14].....	15
4.3 Laser cladding NiCrSiB prášku na substrát z ušlechtilé oceli CrNiMo [15].....	15
4.4 Laserové navařování slitiny NiCrSiB na substrát z hliníkové slitiny Al6061 [16]...	15
4.5 Koroze laserem navařeného NiCrSiB prášku na substrát z měkké oceli [17].....	16
5 Koroze.....	17
5.1 Chemická koroze.....	17
5.2 Elektrochemická koroze.....	17
5.3 Pasivita.....	18
5.4 Druhy koroze.....	18

5.5	Molybden jako antikoroziční prvek.....	20
5.6	Lavesovy fáze	21
6	Metody testování korozní odolnosti.....	22
6.1	Expoziční metody	22
6.1.1	Dlouhodobé atmosférické zkoušky	23
6.1.2	Zkouška úplným ponorem.....	23
6.1.3	Zkouška v korozní komoře.....	24
6.1.4	Zkouška v kondenzační komoře.....	24
6.2	Elektrochemické metody	24
6.2.1	Potenciodynamická zkouška	25
6.2.2	Potenciostatická zkouška.....	25
6.2.3	Galvanostatická zkouška	25
6.2.4	Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)	25
6.2.5	Měření polarizačního odporu	26
7	Úvod do experimentálního programu	28
7.1	Použité materiály	29
7.1.1	Eutroloy 16 494.....	29
7.1.2	Mo prášek	29
7.1.3	Základní materiál.....	30
7.2	Proces laserového navařování	32
7.3	Metalografie laserem navařené vrstvy.....	34
7.3.1	Metalografie celého návaru (makro)	34
7.3.2	Metalografie (mikro).....	38
7.4	Měření tvrdosti	41
7.4.1	Měření makrotvrdosti	41
7.4.2	Měření mikrotvrdosti.....	42
7.5	Měření korozní odolnosti.....	44
7.5.1	Elektrochemické měření.....	44
7.5.2	Měření v korozní komoře.....	49
8	Diskuse výsledků.....	51
9	Závěr.....	53
10	Literatura	54

Seznam použitých zkratk

TOO	Tepelně ovlivněná oblast
MoS ₂	Molybdenit (sulfid molybdeničitý)
R _p	Polarizační odpor [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
I _{corr}	Korozní proud [μA]
E _{corr}	Samovolný korozní potenciál [mV vs Ref]
SCE	Referenční nasycená kalomelová elektroda
HRC	Tvrdost dle Rockwella
HV	Tvrdost dle Vickerse
TEM	Transmisní elektronový mikroskop

1 Úvod

Laserové technologie se řadí k jednomu z nejvýznamnějších vynálezů 20. Století. Během několika let lasery prošly mnoha změnami. Vyvíjely se nové technologie a laser nacházel stále častěji své uplatnění v nových oborech. Nejvýznamnějším přínosem byl v oblasti strojírenství, kde se může využívat pro obrábění, řezání, povrchové kalení, nebo pro laserové navařování (laser cladding).

Technologie laser cladding je využívána především pro svoji dobrou adhezi a také kvůli dobré jakosti navařeného přídavného materiálu. Výhodou je možnost kombinace mnoha různých slitin a přídavných materiálů, které se přidávají nejčastěji ve formě prášku. Tyto prášky lze jednoduše modifikovat a tak upravovat jejich chemické složení.

Jedním z komerčně vyráběných přídavných materiálů jsou na bázi NiCrSiB, které se nejčastěji využívají pro svoji dobrou korozivzdornost. Při aplikaci prášků pro zlepšení korozivzdornosti není důležitá odolnost proti koroznímu napadení základního materiálu, jelikož vrstva návaru je velmi vysoká. Jedním z rizik při této technologii je možné popraskání návaru při špatně zvolených parametrech navařování. Důležité je dodržet správnou rychlost posuvu laserové hlavy s vhodně zvoleným predehřevem základního materiálu, aby nedocházelo k velkým vnitřním pnutím.

Ve světě již proběhlo mnoho zkoumání různých poměrů jednotlivých prvků v přídavných materiálech a jejich legování. Tato diplomová práce bude mít za cíl dosáhnout zlepšení korozivzdorných vlastností komerčně vyráběného NiCrSiB prášku přidáním různých koncentrací molybdenu, který by měl mít za následek i zvýšení tvrdosti. Nakonec bude vybrán interval hodnot, které tyto požadavky splňují.

2 Technologie laserového navařování

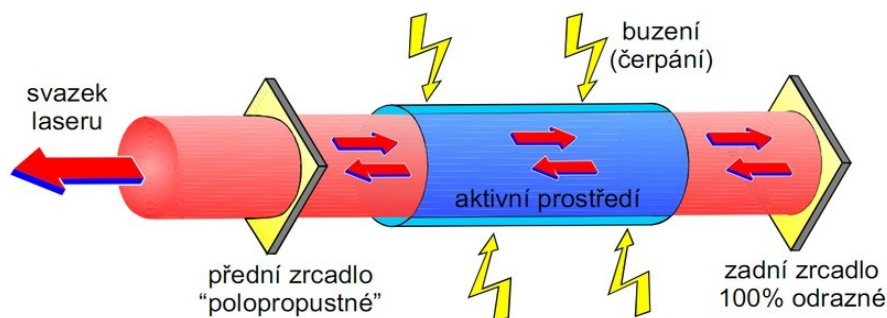
2.1 Laser - Úvod

Laser byl vynalezen ve dvacátém století a od prvního využití uplynulo již téměř šedesát let a i v posledních letech laserová technika zaznamenává stálý dynamický vývoj. Objevují se nová konstrukční provedení laserů a do praxe se začínají dostávat i takové systémy, které ještě před několika lety byly prakticky nevyrobitelné či pohybově nedokonalé. V souladu s požadavky na náročnější trendy průmyslové výroby je snaha o stále vyšší kvalitu laserového paprsku, a tím i jeho vyšší výkon. Jako přístroj se dnes využívá v medicíně, technologii, astronomii, geodézii, metrologii, chemii, biologii, spektroskopii, energetice, technice spojů, automatizaci, dálkovém řízení, ve výpočetní technice, vojenské technice, ale i při studiu a vývoji termojaderné fúze jako nového zdroje energie. V oblasti strojírenské výroby se laser stále ještě řadí mezi nekonvenční technologie. Jeho využití je však široké. Využívá se při měření, pozorování, tváření, nanášení materiálů, čištění, tepelném zpracování (svařování, zpevňování povrchů) a obrábění. Konfokální laserový mikroskop umožňuje 3D pozorování s vysokým rozlišením (zvětšení až 14400x), měření v reálném čase a měření profilu jemných povrchů. Při tváření za tepla s použitím laseru je dosaženo snížení požadavku na přetvárné síly. Používá se však také při mikrotváření a tváření za studena. Nanášením materiálu laserem lze vyrobit tvarově náročné kovové díly, kde odpadá investice do výrobních nástrojů a technologií. Lze také upravit či opravit povrchy již vyrobených součástí. Při kvalitním tepelném zpracování součástí laserem dochází k prodloužení jejich životnosti o 50 až 400 %. Při svařování je největší výhodou malé tepelně ovlivněné pásmo [1].

2.2 Základní princip laseru

Slovo **LASER** je akronymem pro „zesilování světla stimulovanou emisí záření“ z anglického *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*. Laser tak obecně označuje optický zesilovač, který generuje elektromagnetické záření (světlo) pomocí procesu stimulované emise fotonů, který vychází ze zákonů kvantové fyziky a termodynamiky.

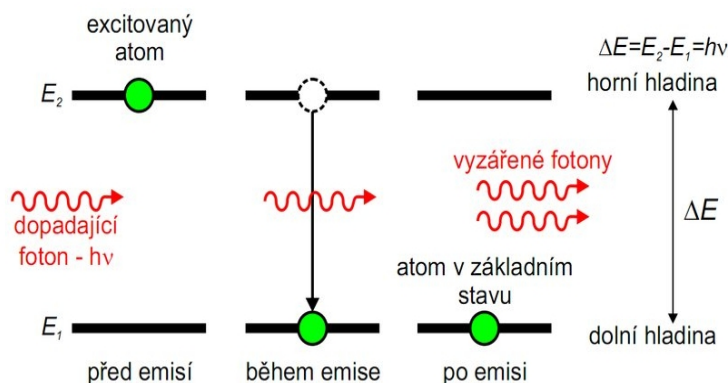
Obecné schéma laseru je zobrazeno na obr. 2.1. Základem laseru je aktivní prostředí, které je buzeno (opticky, elektricky apod.). Buzením je dodávána do laseru energie, která je následně pomocí procesu stimulované emise vyzářena v podobě laserového svazku. K tomu je zapotřebí ještě vytvořit tzv. optický rezonátor, který je nejčastěji tvořen odraznými zrcadly [2].



Obr. 2.1- Obecné schéma laseru [2]

Obecně lze říci, že aktivní prostředí vždy obsahuje element, který se může nacházet v základním stavu s nižší energií nebo v excitovaném (vybuzeném) stavu s vyšší energií. Tímto elementem je nejčastěji atom, ale není tomu tak vždy (může to být např. vibrační stav

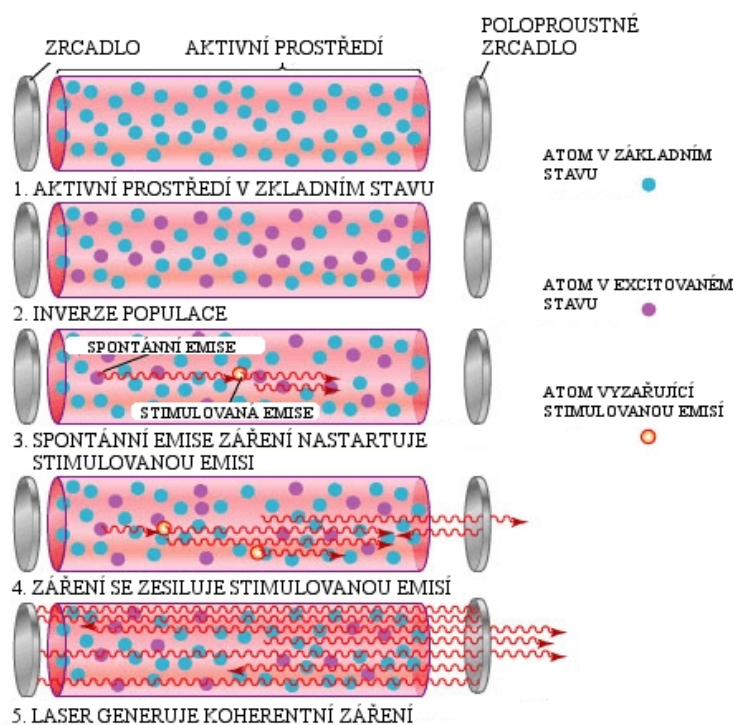
molekuly, chemická vazba apod.). Při přechodu z vyššího do nižšího energetického stavu tento element vyžáří foton (kvantum elektromagnetického záření). Tento zářivý přechod se děje spontánně a prostředí má vždy snahu být ve stavu s co nejnižší energií – ve stavu termodynamické rovnováhy. Právě díky buzení je tento stav porušen a aktivní prostředí je převedeno do excitovaného stavu, kdy je většina elementů ve stavu s vyšší energií [2].



Teprve v tuto chvíli lze energii dodanou aktivnímu prostředí přeměnit na laserový svazek (proud fotonů) pomocí procesu stimulované emise, který je zobrazen na Obr. 2.2. Jedná se v podstatě o lavinovitý efekt, kdy foton dopadající na excitovaný atom způsobí (stimuluje) jeho přechod z horní na dolní energetickou hladinu a při tom dojde k emisi dalšího fotonu [2].

Obr. 2.2- Proces stimulované emise [2]

Jak fotony putují rezonátorem od jednoho zrcadla k druhému, jejich počet rapidně narůstá a dochází k lavinovitému efektu a uvolnění energie v podobě proudu fotonů (svazek laseru) - viz Obr. 2.3. Vznikající záření bude koherentní a monochromatické. Směrnost záření se zajišťuje vhodným tvarem aktivního prostředí. Nejčastějším tvarem bývá dlouhý válec, který je umístěn uvnitř optického rezonátoru. Optický rezonátor svou konstrukcí, která se skládá nejčastěji z dvojice zrcadel, z nichž jedno je polopropustné, zajišťuje zesilování pouze rezonujících fotonů. Po dostatečném zesílení je laserový svazek z rezonátoru vyveden [2,3].



Obr. 2.3- znázornění stimulované emise a proudu fotonů

2.3 Rozdělení laserů

Různé typy laserů lze rozdělit na základě fyzikálních a provozních parametrů, které se podílejí na generování laserového paprsku. Existuje několik způsobů, jak třídit typy laserů, ale nejčastěji se rozdělují na základě jejich aktivního materiálu [4].

2.3.1 Plynové lasery

Aktivním prostředím je zde plyn, který lze budít různými způsoby – elektricky, radiofrekvenčními vlnami, opticky atd. Typickým představitelem je např. HeNe (helium neonový) a CO₂ laser, který je v průmyslu velmi dobře známý v řezacích aplikacích [2].

2.3.2 Pevnolátkové lasery

Aktivní prostředí je pevná látka, nejčastěji monokrystal. Buzení je nejčastěji optické a to buď výbojkami, nebo laserovými diodami. Typickým představitelem je Nd:YAG (prostředí je monokrystal ytrium aluminium granátu dopovaného atomy neodymu). Nd:YAG se v průmyslu používá hlavně pro laserové řezání, značení a svařování [2].

2.3.3 Vláknové lasery

Speciální typ pevnolátkových laserů, kde aktivní prostředí tvoří optické vlákno dopované nejčastěji atomy erbia (Er) nebo yterbia (Yr). Buzení je vyvoláno pomocí laserových diod, jejich záření je do aktivního vlákna přivedeno opět optickým vláknem. Jedná se o tzv. *vlákno-vlákno* architekturu a laser díky tomu neobsahuje žádné opto-mechanické prvky jako zrcadla apod. Výkony dnes dosahují až 40 kW. V dnešní době se jedná o nejmodernější technologii pro průmyslové řezání, svařování a značení a podíl vláknových laserů na trhu neustále stoupá [2].

2.3.4 Chemické lasery

Tyto lasery jsou buzeny chemickou reakcí a jsou schopny dodat velké množství energie v krátkém čase. Zájem o ně má především armáda pro vojenské účely [2].

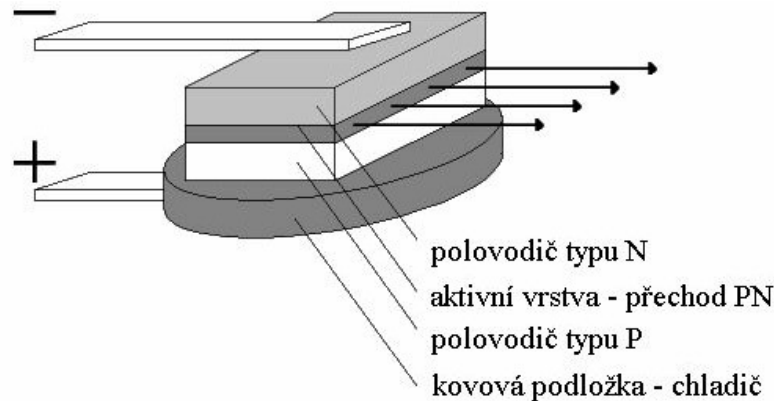
2.3.5 Polovodičové (Diodové) lasery

Polovodičové, neboli diodové lasery, jsou ve srovnání s historicky staršími CO₂ lasery rozměrově menší zařízení, která využívají poměrně malé množství energie. Aktivním materiálem je vlastní polovodič nebo příměsové polovodiče. Podle buzení lze zařízení rozdělit na lasery s elektronovým svazkem nebo buzené elektrickým proudem. Aktivním prostředím polovodičových laserů je polovodičový materiál, ve kterém jsou aktivními částicemi nerovnovážné elektrony a díry, to znamená volné nosiče náboje, které lze injektovat. Vyznačují se kompaktností a velkou účinností dosahující až 50 %. Předností je také spektrální přeladění v širokém pásmu (ve vlnových délkách od 0,3 μm do 30 μm). Nevýhodou je rozbíhavost generovaného paprsku a to hlavně na teplotě aktivního polovodičového materiálu. Tyto materiály jsou založeny na polovodičích skupiny III-V [4,5].

Představitelem polovodičových laserů je laser buzený svazkem elektronů - nazývaný diodový laser, kde aktivní prostředí je tvořeno blokem polovodičů. Aktivní prostředí jsou arsenid galiitý (GaAs), sulfid kademnatý (CdS), selenid kademnatý (CdSe). Výstupní paprsek diodových laserů je obdélníkové plochy. K některým vlastnostem diodových laserů patří

velká divergence paprsku, nesymetrické vyzařování světla a nižší energetická náročnost v jednotlivých oblastech [4,5].

V dnešní době se využívají různé druhy diodových laserů, které se výrazně liší výkonem. Nejběžnější typy lze nalézt v laserových tiskárnách. Tyto laserové diody mají výkon okolo 3 – 5 mW. Nová generace vysokovýkonostních laserů (HPDD) může mít výkon okolo 6 kW. Tyto lasery jsou využívány k laserovému navařování, řezání nebo kalení [4].



Obr. 2.4- Schéma polovodičového laseru [28]

2.4 Laser cladding - úvod

Technologie laserového navařování (tzv. laser cladding) je známá již od 70. let 20. století. Největšího rozvoje však dosáhla teprve až v 80. a 90. letech, kdy se začaly objevovat první ověřené postupy, které umožnily využívat laserové navařování na skutečné strojní součásti. První doložená zmínka o aplikaci laser cladding vrstev pochází z roku 1981, kdy byla ve společnosti Rolls Royce navařena ochranná vrstva na spoje lopatek turbin s rotorem. Mezi aplikace technologie laser cladding patří navařování povrchů požadovaných vlastností (odolnost proti korozi, kavitaci, erozi, tepelnému namáhání, abrazivnímu a adhesivnímu opotřebením atd). Z průmyslové praxe se jedná o strojní součásti jako např. lopatky turbin, sedla ventilů, hřídele, součásti hydraulických čerpadel, formy pro tváření za tepla, formy pro vstřikování plastů, vrtací nástroje popř. vytváření kovových 3D modelů (tzv. rapid prototyping) atd. V dnešní době se laserové navařování může využívat i v oblastech medicíny, např. na kostní implantáty [6].

Obecně se vrstvy navařené laserem uplatňují ve dvou oblastech. První z nich je vytváření návarů na strojírenských součástech z důvodu ochrany povrchu základního materiálu před provozními podmínkami. Druhou oblastí aplikace laserových návarů je opravárenství. Korozi nebo opotřebením poškozené strojní součásti jsou pomocí technologie zrenovovány a není tudíž nutné zatěžovat provozovatele součásti finančními náklady spojenými s nákupem nového dílu. Náklady na opravy povrchu laserovým návarem jsou zanedbatelné, ve srovnání s náklady na pořízení nové součásti do provozu [6,7].

Předností laserového navařování je univerzálnost této technologie. Laserový paprsek dokáže natavit široké spektrum materiálů vhodných pro navařování. Díky pokročilé robotické

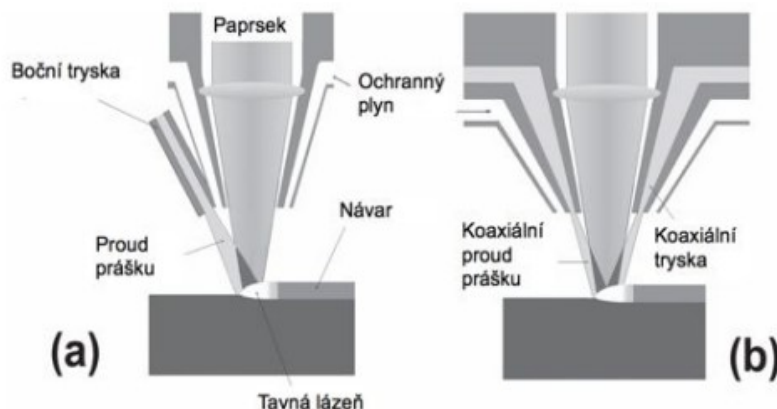
technice a velmi rychlému chlazení návaru, lze laserově navařovat také v polohách. Ačkoli je zmiňováno, že laserový paprsek vnáší do materiálu vysokou energii, tak v celkovém součtu vnesené energie je tato suma nižší než u jiných technologií navařování. Nízká celková vnesená energie oproti jiným navařovacím technologiím způsobuje jen velmi malé deformace součásti, což vede ke značnému snížení obráběcích operací po navařování. Kvalita návaru je vysoká. Má nízkou pórovitost a je-li proveden správně, tak ho neprovází vznik trhlin a jiných vad. Vysoká rychlost ochlazení a rychlé tuhnutí návaru vede k získání jemné mikrostruktury. Ta zlepšuje vlastnosti návaru, jako jsou například otěruvzdornost nebo mez pevnosti. Vysoká rychlost ochlazení zvyšuje citlivost návaru a TOO ke vzniku trhlin. Použití předehřevů a dohřevů substrátu a navařovaného materiálu je tak v některých případech nutností. Mezi základní procesní parametry technologie laser cladding patří výkon laseru P [W] (představuje intenzitu záření laserového paprsku). Pro kvantifikaci energie laserového paprsku vnesené do substrátu je zaveden parametr P/S , kde S [mm/s] představuje rychlost pohybu laserového paprsku po povrchu součásti. Dále je zaváděn parametr F/S , vyjadřující množství přídavného materiálu (F [mg/s]) na jednotku délky návaru [3,8].

2.4.1 Proces navařování

Technologie laser cladding využívá vysoké hustoty energie laserového paprsku k natavení jak základního, tak přídavného materiálu ve formě prášku, drátu nebo pasty. Během procesu navařování dochází mezi přídavným materiálem a základním materiálem k vytvoření úzké oblasti, ve které se oba natavené materiály metalurgicky spojí. Cílem laserového navařování je tedy vytvořit návar požadovaných vlastností a chemického složení na výchozím substrátu tak, aniž by došlo k výraznému promíšení (>10 %) mezi oběma kovy. Stupeň promíšení je jednou ze základních charakteristik navařeného povlaku [6].

2.4.2 Přídavný materiál

Jako přídavný materiál se využívají nejčastěji kovové prášky podávané do místa návaru tryskou - jedná se o tzv. „Laser cladding by powder injection“. Umístění trysky, podávající přídavný materiál, vůči poloze laserového paprsku může být boční nebo koaxiální viz Obr. 2.5. Boční uspořádání, tzv. „lateral cladding nozzle“, umožňuje přívod podávaného prášku do místa vznikajícího návaru tryskou, umístěnou z boku a zcela odděleně od laserové hlavy. V případě koaxiálního uspořádání obklopuje tryska v podobě mezikruží laserový paprsek. Každý z uvedených způsobů uspořádání navařovací hlavy laseru má svoje výhody a nevýhody. Obecně je koaxiální uspořádání vhodnější pro navařování tvarově složitých povrchů, kde pohyblivost navařovací hlavy laseru v prostoru není limitována přítomností přídavné trysky z boku laseru [6].



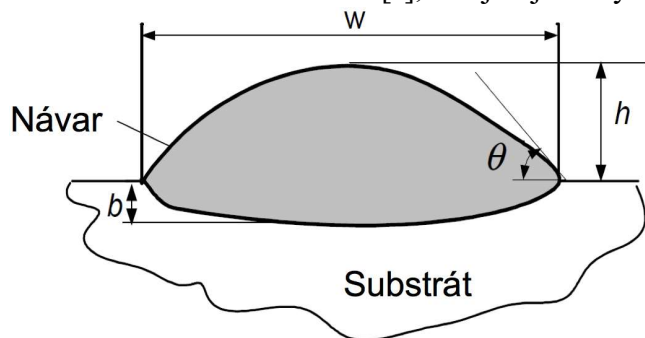
Obr. 2.5 Schéma laterálního (a) a koaxiálního (b) přívodu prášku [8]

Přídavný materiál ve formě prášku je při procesu unášen proudem ochranného plynu (nejčastěji argon, popř. helium, dusík) z podavače prášku do místa návaru. Jakmile částice prášku opustí trysku, vydají se na cestu směrem k povrchu materiálu. Během pohybu po této trajektorii dochází k interakci laserového paprsku s kovovými částicemi – výsledkem je změna pevného skupenství přídavného materiálu na kapalné. Kontinuálně probíhá i proces natavování základního materiálu. V místě dopadu přídavného prášku na povrch základního materiálu dochází ke spojení a promíšení obou materiálů. Vzniklá tavná lázeň je rovněž chráněna ochranným plynem nejčastěji stejného typu, kterým jsou unášeny částice přídavného materiálu do místa návaru [6].

2.4.3 Geometrie návaru

Plocha návaru vytvořeného technologií laser cladding se nejčastěji skládá z rovnoběžných housenek, které jsou skládány vedle sebe s daným přesahem. Tento postup je volen, protože maximální šířka paprsku laseru je omezena hustotou energie potřebnou pro natavení přídavného materiálu a substrátu. Linie jsou kladeny s přesahem přes sebe nejčastěji v rozmezí 10–30 % šířky housenky. Překryvem jednotlivých linií se vytvoří souvislý návar s požadovanou tloušťkou a jistou povrchovou vlnitostí.

Geometrie celého návaru je určena vlastnostmi jednotlivých housenek. Pro popis geometrie jsou zaváděny jednotlivé parametry šířky W [mm], výšky h [mm], hloubky b [mm] a úhlu smáčivosti návaru θ [°], tak jak jsou vyznačeny na obrázku 2.6. Plocha návaru udává



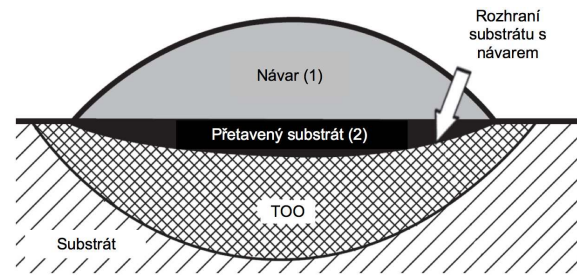
Obr. 2.6 Geometrie návaru v příčném průřezu [4]

tloušťku vrstvy promíšení substrátu s přídavným materiálem. Z těchto parametrů lze určit několik hodnot. Předně výška návaru je významným parametrem pro odhad nebo výpočet celkové tloušťky výsledného návaru. Z šířky linie lze výpočtem určit počet linií pro navaření plochy o určité velikosti. Velmi důležitým parametrem pro

výsledné vlastnosti návaru je hodnota promíšení navařeného materiálu se substrátem. Je-li tato hodnota nízká, má to vliv na adhezi navařeného materiálu a substrátu. Pokud je hodnota promíšení naopak příliš vysoká, dochází k degradaci vlastností navařeného materiálu, jako jsou snížení

korozivzdornosti, tvrdosti, mechanických vlastností nebo vznik křehkých fází. Výpočet promíšení je prováděn dle vztahů (1) nebo (2) [3].

a) geometrická definice (viz vztah 1) – poměr mezi natavenou plochou substrátu a celkovou natavenou plochou návaru i substrátu – viz Obr. 2.7



$$\text{promíšení} = \frac{\text{plocha 2}}{\text{plocha 1} + \text{plocha 2}} \quad (1)$$

Obr. 2.7- Schéma návaru- jednotlivé oblasti [9]

b) kompoziční definice – založena na koncentraci chemických prvků v návaru (dle vztahu 2).

$$\text{promíšení} = \frac{\rho_p(X_d - X_p)}{\rho_s(X_s - X_d) + \rho_p(X_d - X_p)} \quad (2)$$

Kde:

- ρ_p [g/mm³] – měrná hmotnost přídavného materiálu,
- ρ_s [g/mm³] – měrná hmotnost substrátu,
- X_d , X_p a X_s – procentuální hmotnost chemického prvku X v návaru (index d), přídavném materiálu (index p) a v substrátu (index s) [19].

Ideální hodnota promíšení, zajišťující laserovému návaru dostatečně pevné spojení se základním materiálem je okolo 5 % [1].

2.4.4 Druhy přídavného materiálu

Přídavné materiály pro technologii laser cladding mohou být charakterizovány různými vlastnostmi. Příkladem vhodných vlastností může být schopnost absorbovat energii z laserového záření nutnou pro natavení částic. Na druhou stranu nesmí docházet k signifikantnímu vypařování legur z materiálu. Vznikající fáze na rozhraní substrátu a návaru nesmějí vytvářet křehké fáze, které by oslabily adhezi návaru k substrátu. Jejich tepelná vodivost musí být dostatečná pro odvod tepla do substrátu. Tepelná roztažnost musí být podobná pro substrát i pro návar, aby nedocházelo ke vzniku trhlin. A konečně musí být také dostupné ke koupi v požadované formě (drát, prášek). Většina komerčních návarů může být rozdělena do čtyř kategorií: na slitiny na bázi - kobaltu, železa, niklu a karbidů (WC, TiC, SiC, atd.). Významnými dodavateli přídavných materiálů pro laser cladding jsou společnosti Höganäs (Švédsko), Sandvik (Švédsko), Sulzer (Švýcarsko), nebo Castolin Eutectik [3].

3 Přídavné materiály pro laserové navařování na bázi NiCrSiB

3.1 Slitiny na bázi Ni

Slitiny na bázi niklu běžně obsahují chrom, bor, uhlík, křemík a hliník. Matrice je tvořena tuhým roztokem Ni- γ . V matici jsou přítomny tvrdé částice karbidů chromu, boridy niklu a chromu. Křemík a bór navíc zlepšují zabíhavost natavené slitiny. Hliník kombinovaný s niklem vytváří tvrdé intermetalické fáze jako NiAl_3 a Ni_2Al_3 . Důležitou skupinou niklových slitin jsou Inconely. Niklové návary jsou v průmyslu používány pro tepelně exponované strojní díly, jako jsou kotle, sedla ventilů nebo formy pro sklářský průmysl. Dále se také návary na bázi niklu často používají k vyvařování licích vad na litinových formách [3].

3.2 Vlastnosti NiCrSiB povlaku a jeho využití

NiCrSiB povlaky jsou obvykle využívány pro zvýšení ořezavzdornosti, odolnosti proti koroznímu napadení a odolnosti proti oxidaci za zvýšených teplot dosahujících až 800 °C. Rozsah využívání těchto povlaků je široký. Od sklářského průmyslu, přes papírenský, petrolejový až k chemickému průmyslu. Jsou využívány např. na lopatky ventilátorů, razníky pro práci za tepla, pístní kroužky, ventily atd. Lze těmito povlaky nahrazovat technologii galvanického chromování, která je při výrobě zdraví škodlivá [10].

Díky unikátnímu složení prášku NiCrSiB lze vytvářet povlaky jak pro zvýšení funkčních vlastností, tak i pro zvýšení odolnosti proti koroznímu napadení. Zatímco chrom je zodpovědný za teplotní stabilitu a odolnosti proti koroznímu napadení a oxidaci, tak bor a křemík mají vliv na snížení teploty tavení. Odolnost proti ořezu má především spojitost s přítomností uhlíku a tím i vytváření karbidů, jejichž přítomnost je právě důležitá proti opotřebení povlaku. Pro nanášení přídavného materiálu se nejčastěji využívá natavení prášku v peci, technologie laserového navařování nebo žárových nástřiků. Přetavení prášku v peci má nevýhodu v natavení celého základního materiálu, jelikož se využívá teplot okolo 1050 °C. Nanášením povlaku pomocí laseru tyto nevýhody eliminuje [10].

3.3 Druhy NiCrSiB prášků

Jedním z nejvýznamnějších distributorů přídavných materiálů na českém trhu je firma Castolin Eutectic, která dodává i zařízení pro nanášení přídavných materiálů. Jedním z produktů firmy jsou i NiCrSiB prášky, které jsou uvedeny níže. Převážnou většinu produktů lze dodat ve 4 kg i 12,5 kg balení.

EuTroLoy 16496

Tento prášek je využíván při navařování tvrdých, ořezavzdorných a korozivzdorných vrstev. Výrobce deklaruje tvrdost nanášené vrstvy okolo 58 HRC.

EuTroLoy 16494

Tento niklový prášek je využíván pro navařování teplotně odolných vrstev s nízkým koeficientem tření a odolnosti proti oxidaci až do 800 °C. Výrobce deklaruje tvrdost navařeného povlaku 42 HRC.

EuTroLoy 19221

Tento niklový prášek se vyznačuje nejnižším obsahem chromu (4%), ale jako legující prvek se zde nachází 1% hliníku. Povlak by měl vykazovat také nejnižší tvrdost (30 HV) a nejnižší korozivzdornost.

EuTroLoy 19454

Tento niklový prášek obsahuje nevyšší obsah chromu a boru. Vlastnosti povlaku by měly dosahovat velmi dobrých hodnot z hlediska tvrdosti (53 HRC) a odolnosti proti koroznímu napadení díky zvýšenému obsahu chromu (13 %). Zvýšenou tvrdost lze přisoudit i 0,5 % uhlíku, kdy předpokládáme vznik karbidů při natavování.

Označení přídavného materiálu	Obsah chemických prvků [%]							tvrdost
	Ni	Cr	B	Si	C	Fe	Al	
Eutroloy 16496	Bal.	15	3,3	4,2	0,7	max 3		58 HRC
Eutroloy 16494	Bal.	10	1,8	2,7	0,4	max 2		42 HRC
Eutroloy 16221	Bal.	4	1	2,5	0,2	max 2	1	30 HRC
Eutroloy 16454	Bal.	13	2	4	0,5	max 4		53 HRC

Tab 3.3 porovnání deklarovaného chemického složení přídavných materiálů [11]

Jako přídavný materiál byl zvolen Eutroloy 16 494 z důvodu nižšího obsahu chromu (10 % Cr) a vhodném poměru Si/B (1,5), aby nedocházelo k vylučování boridů chromu a tím i k riziku popraskání navařené vrstvy po vychladnutí. Dále byl prášek zvolen pro svoji vyhovující tvrdost po navaření.

4 Korozní odolnost slitin na bázi NiCrSiB

Ni-Cr-Si-B slitiny patří mezi nejčastěji používané přídavné materiály pro navařování za účelem zlepšení odolnosti proti koroznímu napadení a opotřebení. K nanášení povlaků se využívá buď technologie žárových nástřiků, nebo laser cladding. Vrstvy mají dobré metalurgické propojení a výborné funkční vlastnosti. Přes rostoucí využití těchto slitin v technologii laser cladding a přes velké množství komerčních slitin NiCrSiB není k dispozici velké množství dat a článků, které by se zaměřovaly na vztah mezi složením slitiny a tvorbou nových fází a mikrostruktury výsledného návaru.

Základní údaje o vlastnostech korozní odolnosti slitin je možné odhadnout i na základě jejich orientačního chemického složení. Nejvýznamnějším prvkem slitin je chrom, který pasivuje jejich povrch (v určité koncentraci). Ostatní legující prvky mohou tento děj pouze ovlivnit.

Nejčastěji je vyhodnocena struktura jako dendritická s karbidy, které jsou umístěny v mezidendritických prostorech. Jedná se především o eutektika Ni-Ni₃B nebo Ni-Ni₃Si [12].

Předchozí studie autorů, zaměřujících se na laserové návary slitin NiCrSiB s vysokým obsahem Cr a B ukázaly, že tyto slitiny mají sklon k vytváření různých mikrostruktur za použití stejného přídavného materiálu. Rozdíl byl pouze v podmínkách navařování, jako je např. předehřev materiálu, nebo rychlost navařování. Jako klíčové prvky u této slitiny jsou Cr, Si a B a vlastnosti vrstvy jsou závislé na jejich poměru. Nižší uvedený současný stav poznání je převzat z databází Scopus a Web of Science a jsou především zaměřeny na testování odolnosti proti koroznímu napadení NiCrSiB povlaků.

4.1 Vliv chemického složení slitiny NiCrSiB na vlastnosti laserového návaru [13]

Na základní materiál S355 bylo provedeno navařování tří různých slitin NiCrSiB za pomoci technologie laser cladding. Slitiny se lišily především v obsahu chromu a v poměru boru a křemíku. Přesné chemické složení jednotlivých slitin je uvedeno v tab. 4.1. Návary byly provedeny rychlostmi 5, 10, 20 a 40 mm/s. Pro prevenci proti popraskání při navařování slitiny Colmonoy 69 byl předehřán základní materiál na teplotu 500 °C s následným pomalým dohřevem v peci na pokojovou teplotu. Při navařování ostatních slitin základní materiál předehřán nebyl.

Označení přídavného materiálu	Obsah chemických prvků [%]							
	Cr	B	Si	C	Fe	Mo	Cu	W
Colmonoy 69	14	3	4,5	0,7	4	2	2	
Colmonoy 33	6	1	4,3	0,2	1,8			
Nucalloy 488V	20,5	1	6	0,3	7,5			2

Tab. 4.1- chemické složení slitin [13]

Při vyhodnocování struktury byly zjištěny dendrity s precipitáty CrB, Cr₃B₃, Cr₇C₃. Dále bylo zjištěno, že u slitin Colmonoy 33 a Nucalloy 488V není rozdíl při navařování různými rychlostmi. Pouze u slitiny Colmonoy 69 bylo zjištěno časté popraskání návaru, pokud bylo navařováno rychlostí vyšší, než 5 mm/s.

Dále bylo dosaženo závěru, že při vyšším obsahu chromu a nízkém poměru Si vůči B (Si/B = 1,5) ve slitině Colmonoy 69 jsou ve struktuře tvořeny boridy chromu, které zaručují slitině vysokou tvrdost. Naopak ve slitině Colmonoy 33, kde je poměr Si vůči B vysoký, nenastává vznik boridů chromu a vrstva má nízkou tvrdost.

4.2 Laser cladding NiCrSiB prášku pro zvýšení odolnosti proti koroznímu napadení a kavitační erozi [14]

Na substrátu z materiálu Monel 400 (slitina niklu a mědi) bylo provedeno laserové navařování NiCrSiB prášku. Experiment byl proveden na Shenyangově univerzitě technologie v Číně v roce 2016 a byl zaměřený na zvýšení odolnosti proti kavitační erozi a koroznímu napadení. K vyhodnocování výsledků bylo použito SEM, EDS, XRD, tvrdoměr, ultrasonický vibrátor a potenciodynamické měření polarizace. Navařená vrstva měla tloušťku 1,1 mm a obsahovala převážně tuhý roztok γ -Ni, karbidy chromu (Cr₇C₃ a Cr₂₃C₆) a Ni₃B. Mikrostruktura byla vyhodnocena jako dendritická s eutektickou fází. Měření ukázalo, že tvrdost se zvýšila oproti substrátu 6,8x. Při porovnávání korozní proudové hustoty bylo zjištěno snížení z původní 11,12 na 1,95 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, tj. zvýšení korozní odolnosti až 5,7x.

4.3 Laser cladding NiCrSiB prášku na substrát z ušlechtilé oceli CrNiMo [15]

Na substrát z ušlechtilé oceli CrNiMo byl nanesen povlak z NiCrSiB prášku technologií laser cladding. Jednotlivé fáze povlaku byly zkoumány pomocí XRD, morfologie byla zkoumána pomocí SEM. Dále bylo použito k vyhodnocení výsledků ultrazvukového vibračního zařízení pro zkoumání kavitace. Výsledky ukázaly, že vrstva měla jemnou mikrostrukturu a dobrou adhezi. Kavitační eroze dosahovala u povlaku 3x lepších vlastností, než u substrátu. Zlepšení odolnosti proti koroznímu napadení bylo přisouzeno přítomnosti boridů, karbidu boru a také dobré adhezi. Tento experiment byl prováděn na Northeasternské Univerzitě v Číně v roce 2008.

4.4 Laserové navařování slitiny NiCrSiB na substrát z hliníkové slitiny Al6061 [16]

NiCrSiB prášek byl nanesen na zdrsňený substrát ze slitiny hliníku Al6061 pomocí Nd-YAG laseru. Bylo zjištěno dobré metalurgické propojení návaru a hliníkového substrátu. Nanesená vrstva vykazovala jistou pórovitost bez trhlin. Mikrostruktura povlaku byla dendritická s intermetalickými fázemi Ni-Al s tvrdostí 900 HV. Odolnost proti koroznímu napadení byla oproti substrátu výrazně zvýšena. U vibračního testu kavitační eroze v 3,5 % roztoku NaCl byla zjištěna poloviční ztráta materiálu oproti hliníkové slitině Al6061. Tento test byl prováděn v roce 2001 na univerzitě Polytech v Hong kongu.

4.5 Koroze laserem navařeného NiCrSiB prášku na substrát z měkké oceli [17]

Na substrát z uhlíkové oceli AISI 1050 (Fe; 0.2 % Cr; 0.4 % Mn; 0.5 % C) bylo provedeno navaření niklového prášku NiCrSiB (Ni; 16.5 % Cr; 15.5 % Fe; 3.5 % Si; 3.8 % B; 1 % C) dvoustupňovým procesem. Nejprve byl prášek nanesen na substrát pomocí žárového nástříku a následně byl přetaven pomocí 2 kW Nd-YAG laseru. Odolnost proti koroznímu napadení a kavitační erozi byla testována v 3,5 % roztoku NaCl při pokojové teplotě. Při porovnávání výsledků bylo využito potenciostatu a 20 kHz ultrazvukové lázně. Odolnost proti kavitační erozi se oproti měkké oceli zlepšila 8,9 x. Odolnost proti koroznímu napadení se také zlepšila, což se projevilo snížením proudové hustoty o jeden řád. Zlepšení odolnosti proti kavitační erozi je přisuzováno dobrým mechanickým vlastnostem Ni-Cr matrice, boridům a boro-karbidům, které zvyšují tvrdost vrstvy. Odolnost proti koroznímu napadení je přisuzována přítomnosti zvýšeného obsahu niklu a chromu v návaru. Tento experiment byl prováděn v roce 2001 na univerzitě Polytech v Hong Kongu.

5 Koroze

Koroze představuje chemické nebo elektrochemické porušování, převážně kapalnými nebo plynnými látkami, heterogenní reakcí kovů nebo slitin, při níž přecházení v oxidovaný stav. Oxidací v širším slova smyslu je každá reakce, při níž kov ztrácí elektrony. Většina kovů a slitin je v podstatě nestálá a samovolně přechází do oxidovaného stavu s různou možností míry přechodu. Přejít je charakterizován snížením volné entalpie soustavy ΔG . Změna volné entalpie (zvaná též termodynamický nebo chemický potenciál), kterou je možné definovat jako rozdíl chemických potenciálů konečných a výchozích látek, představuje veškerou energii, kterou 1 mol sloučeniny přijme nebo odevzdá do okolí při svém vzniku z prvků za konstantní teploty a tlaku [18].

5.1 Chemická koroze

Chemická koroze je samovolná interakce kovu s korozním prostředím, při které probíhá oxidace kovu a redukce oxidující složky současně. Jedná se o reakci v nevodivém prostředí. Základní příčinou je termodynamická nestálost kovů v různých prostředích, spojená s přechodem kovu do stabilnějšího stavu zplodin koroze. Nejrozšířenější je chemická koroze v plynech za zvýšené teploty. V jejím průběhu dochází v prostředích obsahujících kyslík, oxidy uhlíku, síry nebo i dusíku halogenidů [19].

5.2 Elektrochemická koroze

I za normální teploty se na mnoha kovech tvoří velmi tenké vrstvičky korozních zplodin, které mají vliv na charakter i rychlost korozního napadení. Z elektrochemické řady napětí vyplývá v souvislosti se vztahem volné entalpie reakce k elektrochemickému potenciálu V pro průběh elektrochemické reakce,

$$-\Delta G = z \cdot F \cdot V \quad (1)$$

F = Faradayův náboj (94484 C)

z = počet vyměněných elementárních nábojů

že největší pravděpodobnost koroze je u hořčíku, hliníku, manganu, chrómu apod. Některé z těchto kovů jsou však v mnoha prostředích podstatně odolnější než je třeba železo. Je to právě způsobeno ochrannými vlastnostmi vytvořením velmi tenké povrchové vrstvy, které je např. na hliníku a především chrómu podstatně výhodnější než u železa.

Elektrochemická koroze probíhá dvěma na sobě závislými reakcemi - anodickou a katodickou, které mohou být od sebe místně odděleny. Anodická reakce je zdrojem elektronů, zatímco katodická reakce stejné množství elektronů spotřebovává, a to buď vybíjením iontů vodíkem, nebo redukcí kyslíku rozpuštěného v elektrolytu. Pro tyto reakce se rovněž používá názvu depolarizace vodíková nebo kyslíková. V závislosti na složení slitiny, prostředí a na potenciálu mohou vznikat při korozi nejen rozpustné jednoduché nebo komplexní ionty kovů, ale i tuhé korozní produkty, které jsou podle své povahy schopny potlačovat průběh dílčího anodového děje a tím učinit povrch pasivním proti další korozi [18,20].

5.3 Pasivita

Korozní odolnost korozivzdorných ocelí a mnohých slitin spočívá především v jejich schopnosti se pasivovat. Pasivita je velmi složitý jev, který lze dosud jen obtížně definovat. Důležité však je, že pasivita podstatně omezuje chemickou reaktivitu kovů a slitin a ty se pak chovají jako imunní. Z teorií pasivity je nejvíce uznávána teorie oxidových filmů, podle které jsou kov nebo slitina v pasivním stavu pokryty velmi tenkým neviditelným povlakem oxidu, tvořícím se reakcí s okolním prostředím.

Pasivita korozivzdorných slitin je dána vznikem těchto ochranných povlaků, které jsou velmi tenké a ani neodpovídají svým složením stechiometrickému poměru, ani jednoduše adsorpci kyslíku, ale spíše chemisorpci. Vzniká postupně vrstva, jejíž ionty nebo zlomky molekul jsou vázány na povrchu nenasycenými vazbami kovu. Ve slitinách železa s chromem přispívá chrom k pasivitě železa vzhledem k silné tendenci absorbovat elektrony. Železo se může naopak stát pasivní ztrátou alespoň jednoho elektronu na atom. Chrom s pěti volnými místy v hladině 3d atomu může absorbovat 5 elektronů pocházejících z hladiny 3d atomu železa, tj. pasivovat 5 atomů tohoto kovu. Tento poměr odpovídá 15,7 hm. % chromu, což je celkem v dobré shodě a minimálním obsahem chromu, který dává korozivzdorným ocelím uspokojivou korozní odolnost.

Tento ochranný film působí jako bariéra se zanedbatelnou rychlostí rozpouštění mezi kovem a prostředím. Na kovovém povrchu však musíme stále uvažovat dva děje, a to anodový odpovídající korozi, který je vyvážen katodovým dějem depolarizačním. Ten je redukcí oxidačních látek přítomných v prostředí, jako je např. atmosférický kyslík rozpuštěný v elektrolytu, ionty trojmocného železa nebo kyselina dusičná apod.

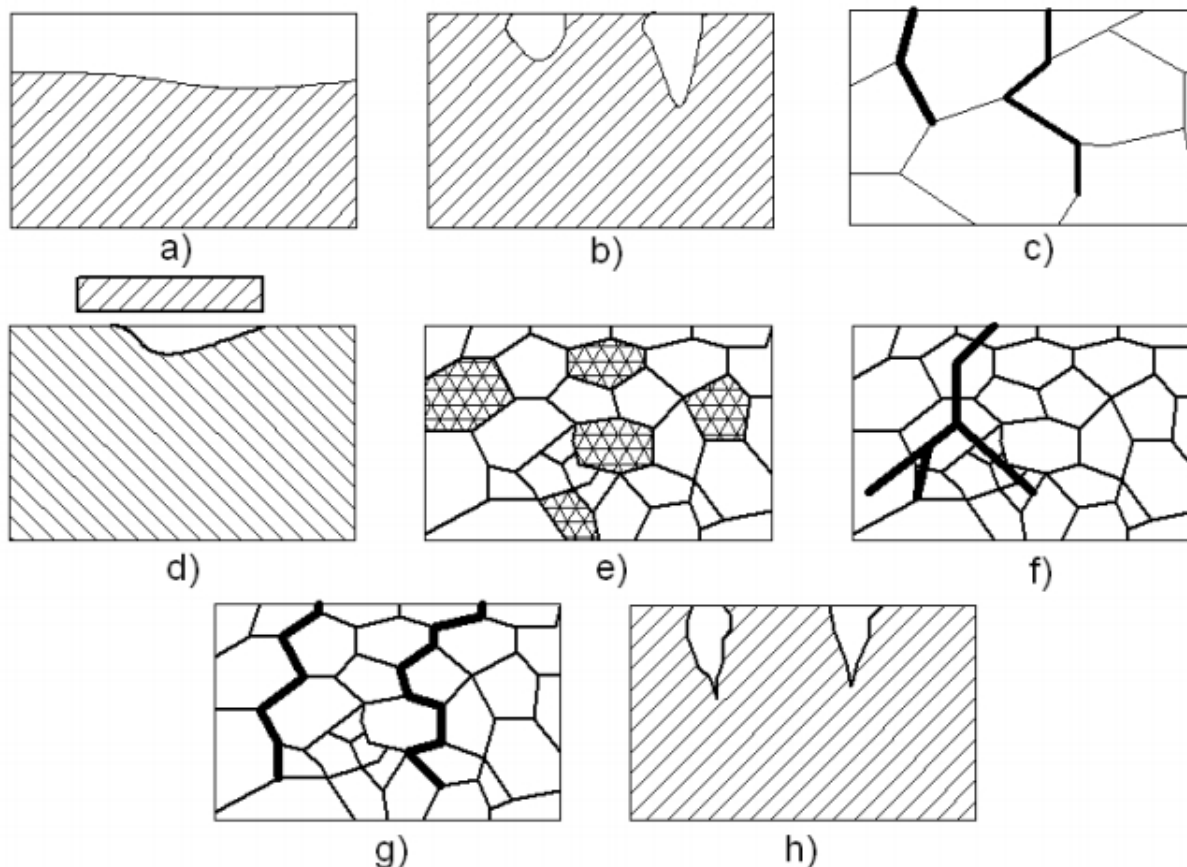
Pasivní film korozivzdorných ocelí a slitin je velmi tenký, 100 až 500 μm , a je obvykle tvořen hydratovanými oxidy. V porovnání se základním složením matrice je film obohacený chromem, molybdenem, popř. křemíkem. I v případě, že film je prostý pórů, může být jeho stabilita místně znatelně zeslabena. Může mít odlišné vlastnosti především tam, kde povrch matrice je nehomogenní, nebo je poškozen, což je například v místech vměstků, intermetalických sloučenin, karbidů chromu precipitujících na hranici zrn.

V některých elektrolytech, obecně v těch, které obsahují halogenidy, jako jsou chloridy, může být stabilita pasivního filmu znatelně snížena. Schopnost k pasivaci korozivzdorných ocelí a slitin je jejich velkou předností, tu je však třeba patřičně a zodpovědně ošetřovat použitím pasivačních přípravků [20].

5.4 Druhy koroze

V mnoha prostředích dává pasivita ocelím a slitinám vynikající odolnost proti celkové korozi. Za zvláštních podmínek může však být pasivita místně porušena a potom velká katodová pasivní plocha bude naopak urychlovat korozi malých anodových míst, což se projeví některým z místních druhů koroze – štěrbinovou, bodovou, mezikrystalovou a korozním praskáním. Každý z těchto druhů koroze se projevuje svou vlastní povahou a probíhá často za zvláštních podmínek. Znalosti o těchto druzích koroze jsou významné při uplatnění korozivzdorných ocelí, zvláště pak austenitických, které stále dominují v konstrukcích a zařízeních různých průmyslových odvětví a musí odolávat zvláště kyselým kapalným elektrolytům, popř. i zvýšeným teplotám a tlakům. Korozní odolnost feritických ocelí je dána obsahem chromu a molybdenem a při jejich dostatečném obsahu může dosahovat

odolnosti některých ocelí austenitických. Pro martenzitické a precipitačně vytvrditelné oceli je mnohem obtížnější předvídat korozní odolnost na základě chemického složení, neboť tyto oceli vyžadují předepsané tepelné zpracování za účelem dosažení optimálních mechanických vlastností a korozní odolnosti. Tepelné zpracování vyvolává i precipitaci fází obsahující chróm a molybden. Důsledkem je pak jejich ochuzení v matici a snížení korozní odolnosti [20].



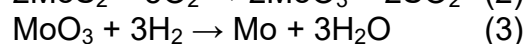
Obr. 5.1 Schémata typů koroze kovových materiálů – a) rovnoměrná, b) bodová, c) mezikrystalová, d) štěrbinová, e) selektivní, f) transkrystalické korozní praskání, g) mezikrystalické korozní praskání, h) korozní únava [20].

5.5 Molybden jako antikoroziční prvek

Molybden (Mo): obecné informace	
Relativní atomová hmotnost	95,96
Teplota tavení	2622,85 °C
Hustota	10,28 g/cm ³
Protonové číslo	42
Atomový poloměr	139 pm

Tab. 5.5 molybden- obecné informace [21,22]

Je to stříbrolesklý kov, který se vyznačuje vysokým bodem tání. Je značně odolný vůči působení kyselin, protože se snadno pasivuje. Molybden a stejně tak i wolfram se v přírodě vyskytují podstatně vzácněji než chrom. Molybden se vyrábí ze své nejvýznamnější rudy molybdenitu (MoS₂) jehož ložiska se nacházejí především v Coloradu v USA. Nejdříve se tato ruda převede pražením na oxid molybdenový (MoO₃), který se dále redukuje vodíkem za vzniku molybdenu a vody [21,22].



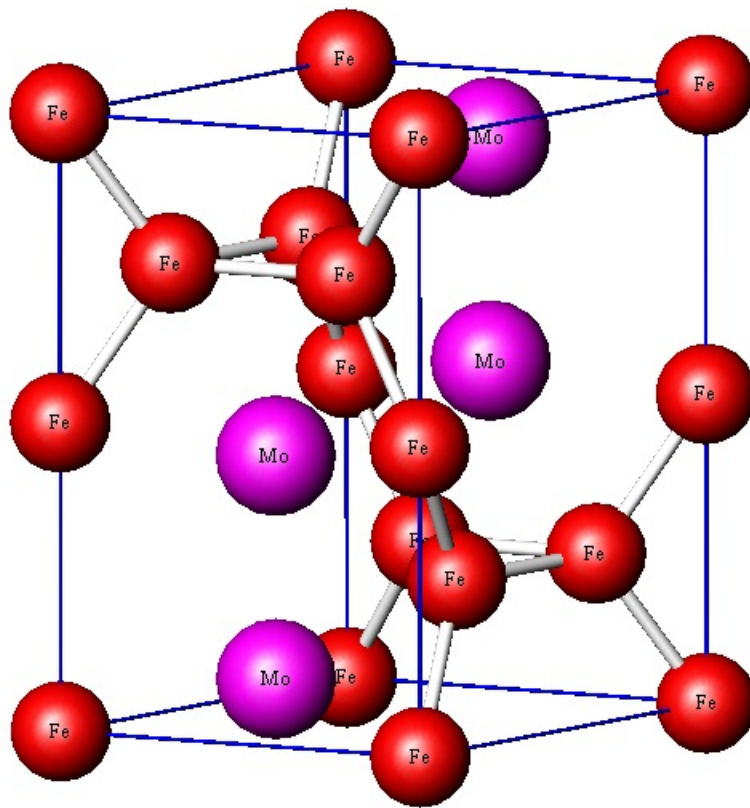
Základní praktické využití nalézá molybden v metalurgii při výrobě speciálních ocelí. Již poměrně malé množství molybdenu ve slitině výrazně zvyšuje její tvrdost, mechanickou a korozní odolnost, především pokud se jedná o bodovou korozi. Proto se z molybdenových ocelí vyrábějí silně mechanicky namáhané součásti strojů jako například hlavně děl, geologické vrtné hlavice a nástroje pro kovoobrábění. Také se z molybdenu dělá povrchová vrstva pístních kroužků. V chemickém průmyslu je materiálem pro reaktory, pracující v silně korozivním prostředí za vysokých tlaků a teplot [22].

Molybden obsažený v chromniklových ocelích se hromadí v ochranné povrchové vrstvičce a tím zvyšuje odolnost ocelí proti korozi v aktivním i pasivním stavu. Legování molybdenem se používá zejména proti bodové korozi. Část molybdenu je rozpuštěna v matici, část tvoří karbid (Fe, Cr, Mo)₂₃C₆, ve kterém se může rozpustit 3,5 až 10 % Mo. Protože je molybden feritotvorný prvek, musí mít tyto oceli vyšší obsah niklu, aby se netvořil delta ferit. Při zvýšeném obsahu molybdenu i niklu, se oceli používají na výrobu kondenzátorových trubek chlazených mořskou vodou, kde nahrazují slitiny titanu a mosaz. Oceli s přísadou molybdenu se tepelně zpracovávají rozpouštěcím žíháním na teplotě 1100 až 1150 °C s následným ochlazením do vody. Po tepelném zpracování zůstávají v matici nerozpuštěné karbidy, takže oceli mají nižší vrubovou houževnatost. Karbidy však naopak zpomalují růst zrna. Tyto oceli se mohou také stabilizovat titanem. Při obsahu molybdenu nad 2,5 % se používají na zařízení na výrobu celulózy sulfidovým způsobem a tlakové nádoby pro teploty 400 až 550 °C. Jsou také vhodné na součástky pracující v chemickém, gumárenském a textilním průmyslu [23].

Molybden má výrazně větší atomový poloměr oproti železu a díky tomu značně zpevňuje tuhý roztok. Úroveň zpevnění tuhého roztoku je však omezena rozpustností tohoto prvku v matici. Při překročení meze rozpustnosti molybdenu dochází k vylučování, na tento prvek bohatá, Lavesovy fáze, příp. M₆C a úroveň zpevnění se snižuje [24].

5.6 Lavesovy fáze

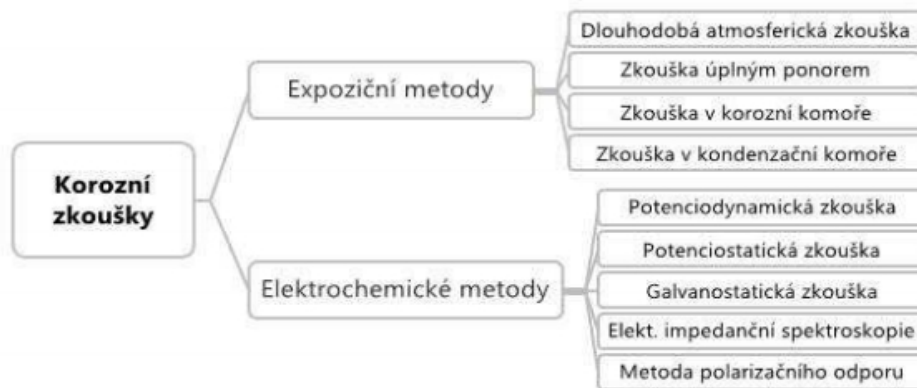
Lavesovy fáze vznikají mezi prvky s většími rozdíly v atomových poloměrech. Je to intermetalická sloučenina obecného typu AB₂, která existuje ve dvou typech krystalové mřížky – kubické a hexagonální. Obecně platí, že atomy A jsou uspořádány jako v diamantu nebo hexagonálním diamantu a atomy B tvoří tetraedr kolem atomů A. Charakteristickým znakem je téměř dokonalá elektrická vodivost. Může se objevit ve vysokochromových ocelích s vyšším obsahem Mo nebo W a to jako fáze Fe₂W nebo Fe₂Mo. Lavesovu fázi mohou tvořit jakékoli prvky periodického systému za předpokladu dodržení poměru atomových poloměrů $r_A : r_B$ v rozmezí 1,09 až 1,34. Na obr. 5.6 je znázorněna struktura Lavesovy fáze Fe₂Mo. Jedná o typ C14. [25, 26].



Obr. 5.6- Struktura Fe₂Mo [26]

6 Metody testování korozní odolnosti

V dnešní době existuje široké spektrum korozních zkoušek, což se odvíjí od velkého počtu existujících materiálů. Nejlepší výsledky o korozním chování materiálu podávají zkoušky dlouhodobé, které jsou prováděny za provozních podmínek. Nedostatek času v mnoha případech vede k tomu, že je nutné korozní zkoušky simulovat. To provádíme zpravidla upravením zásadních vlivů, kdy jejich účinek zesilujeme. Korozních zkoušek se využívá hlavně pro hodnocení jakosti ochranných povlaků a nátěrů [27].



Obr. 6.1 Rozdělení korozních zkoušek [28]

6.1 Expoziční metody

Principem expoziční metody je přímé vystavení výrobků, nebo vzorků koroznímu prostředí. Jedná se o zkoušky dlouhodobé, proto se obvykle provádí urychleně pomocí modelového řešení s využitím simulací vlivů, které mají pravděpodobně největší vliv na korozní proces. Při těchto urychlených zkouškách se využívá umělých atmosfér, např. zvýšená koncentrace prostředí, nebo zvýšená teplota. Jestliže je přibližně známá rychlost koroze materiálu, lze délku testu odhadnout na základě rovnice (4). Tento vztah však neplatí např. v případech pasivity či inhibice.

τ : doba testu [h],

v : korozní rychlost [mm/rok].

$$\tau = \frac{5}{v} \quad (4)$$

Všeobecné zásady pro korozní zkoušky se řídí normou ČSN ISO 11845. Jedná se o zkoušky srovnávací, tzn. v daných zkušebních podmínkách jsou porovnávány určité materiály nebo korozní prostředí. V průběhu zkoušek se zaznamenává stupeň napadení v závislosti na čase. U většiny typů zkoušek je obvyklé stanovit kromě výchozího stavu alespoň tři další časy v průběhu napadení.

Výsledky často vykazují značný rozptyl, a proto norma předepisuje alespoň tři zkušební vzorky a za výslednou hodnotu se považuje průměr z těchto tří měření. Pro dosažení relevantních výsledků je však vhodné použít min. šest zkušebních vzorků.

V případě zkoušení odolnosti vůči atmosférické korozi je snahou napodobit co nejpřesněji podmínky, ve kterých budou materiál a korozní prostředí v praxi používány. Jedná

se o tvar vzorku, stav povrchu, mikrostrukturu, koncentraci korozního prostředí, jeho teplota atd.

Naproti tomu, cílem krátkodobých zkoušek je získání použitelných výsledků v co možná nejkratším čase. Krátkodobé zkoušky se provádí např. při zvýšené teplotě nebo koncentraci korozního prostředí. Tyto výsledky proto nelze považovat za přímou informaci o odolnosti materiálů proti korozi v praxi [19].

6.1.1 Dlouhodobé atmosférické zkoušky

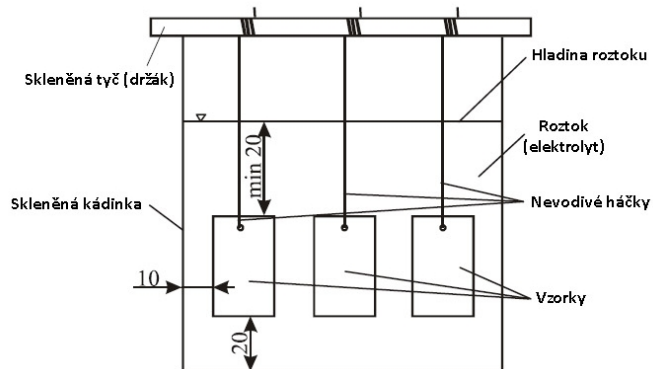
Při snaze napodobit co nejpřesněji podmínky, ve kterých bude materiál využíván v praxi, se využívá dlouhodobé atmosférické zkoušky. Při této zkoušce je materiál vystavován atmosférickému prostředí minimálně po dobu 6 měsíců, ideálně však 3 roky. Materiál, kromě atmosférického prostředí, může být vystavován i vodě, roztokům kyselin, alkáliím, solím atd. Prostředí je děleno do pěti stupňů dle jeho agresivity.

Zkušební vzorky jsou ploché a jsou uchyceny do rámečků z nekorodujících materiálů, které jsou umístovány do stojanů v nakloněné poloze tak, aby vlhkost mohla ze vzorku stékat a netvořili se na něm kapky. Tyto sběrné plochy jsou následně umístovány do různých znečištěných prostředí, např. centrum města, příroda, nebo loděnice.

Vzorky jsou vyhodnocovány většinou metalograficky, ale mohou se využívat i přepočty na korozní rychlost, nebo hmotnostní úbytky. Z těchto výsledků lze přibližně stanovit, jakému času expozice odpovídá doba vystavení vzorku při zrychlených zkouškách [19].

6.1.2 Zkouška úplným ponořením

Jednou z nejjednodušších zkoušek pro zjišťování korozní odolnosti je zkouška úplným ponořením. Vzorky jsou ponořeny do zkušebního prostředí tak, aby nedošlo ke vzájemnému ovlivnění korozních procesů. Musí být zavěšeny na nevodivých materiálech (např. skleněné háčky) při dodržení vzdálenosti od dna a krajů nádoby. Hladina roztoku nesmí klesnout pod 20 mm od vrchních okrajů vzorků (viz. Obr. 6.2). Dále se musí dodržet testování stejných materiálů v nádobě, popř. stejných povlaků nanesené na stejném základním materiálu. Zkouška obvykle trvá od 4 do 32 dnů.

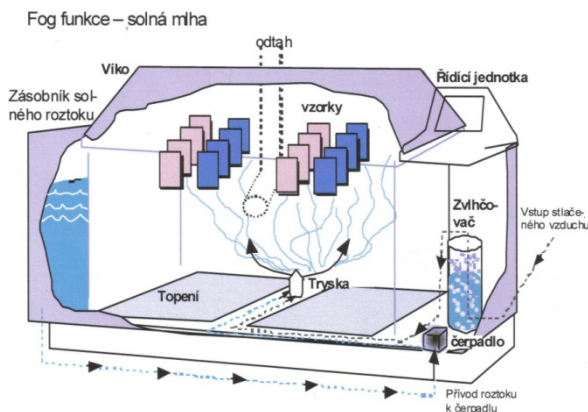


Obr. 6.2 znázornění umístění vzorků v průběhu zkoušky ponořením [19]

Po vyjmutí vzorku z korozního prostředí nádoby se musí nejprve opláchnout proudem pitné vody a následně destilovanou vodou. Pokud voda neodstraní veškeré korozní zplodiny, musí se vzorek umístit do exsikátoru [19].

6.1.3 Zkouška v korozní komoře

V korozní komoře se provádějí zkoušky solnou mlhou a jsou řízeny normou ČSN EN 9227.



Obr.6.3 schéma vnitřku korozní komory [19]

Doba trvání se pohybuje dle požadavků od 2 do 1000 hodin. Výhodou této zkoušky je rychlé zjištění nespojitosti, pórů a defektů u povrchových úprav. Pro zajištění úspěchu zkoušky nesmí být rozprašování solné mlhy přerušeno. Jsou však přípouštěny krátkodobé otevření komory pro rychlé vizuální kontroly a pro doplňování zásobníku zkušební roztoku, pokud to nelze provést mimo komoru. Solná komora musí být konstruována tak, aby kapky kondenzující na horní části komory nestékaly na zkušební vzorky.

Pro zajištění homogenity a rovnoměrné distribuce solné mlhy se komory konstruují o objemu min. $0,4 \text{ m}^3$.

Využívá se třech korozních prostředí:

- v mlze neutrálního roztoku chloridu sodného (NSS),
- v mlze okyseleného roztoku chloridu sodného (AASS),
- v mlze okyseleného chloridu sodného a chloridu měďnatého (CASS) [19].

6.1.4 Zkouška v kondenzační komoře

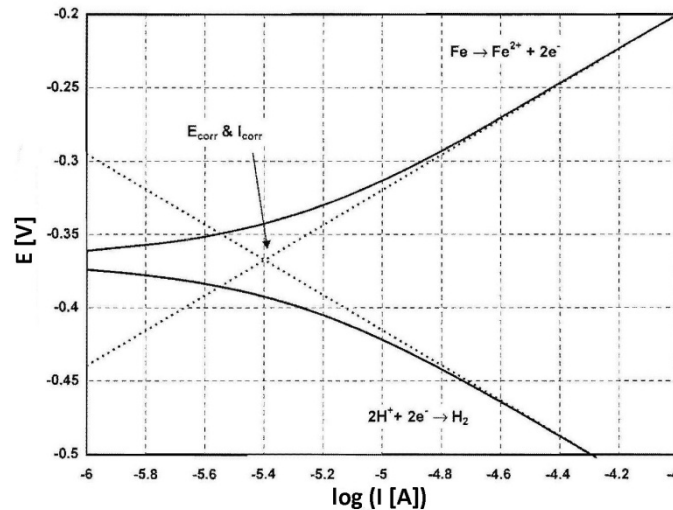
V kondenzační komoře se provádějí zkoušky ve vlhkých, čistých nebo průmyslově znečištěných atmosférách a jsou řízeny normou ČSN 03 8131. Je vhodná k posuzování odolnosti proti atmosférické korozi kovových materiálů a ochranných povlaků. Vzorek je vystaven hlavním činitelům atmosférické koroze, tj. kondenzaci vodních par za zvýšené teploty. Může být zahrnuto spolupůsobení znečištění prostředí oxidem siřičitým. Stejně jako u zkoušky v korozní komoře nesmí docházet ke skapávání zkondenzované vody na vzorky. Doba trvání zkoušky se volí z řady 1, 2, 3, 7, 10, 14, 16, 21, 28 dnů a dále násobky 7 dnů. Teplota v komoře je $35 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$ při 100 % relativní vlhkost vzduchu. Na vyjmutých vzorcích se provádí metalografie a vyhodnocení hmotnostních úbytků [19].

6.2 Elektrochemické metody

Elektrochemické metody jsou založené na teorii elektrochemické koroze ve vodivých prostředích. Tyto metody jsou využívány pro zjištění elektrochemických charakteristik v různých prostředích. Na základě těchto výsledků lze predikovat korozní rychlost a typ koroze, ke kterému je materiál náchylný [19].

6.2.1 Potenciodynamická zkouška

Při potenciodynamické zkoušce se měří závislost proudové hustoty na potenciálu testovaného vzorku vůči referenční elektrodě. Potenciál vzorku je postupně anodickým nebo katodickým směrem tak, aby se vzorek choval jako anoda a katoda. Polarizační charakteristika se měří tak, že se zjišťuje proudová hustota v závislosti na vloženém potenciálu. Vynesením hodnot do grafu se získá potenciodynamická polarizační křivka. Na Obr. 6.4 je polarizační křivka železa měřená v roztoku s pH 5 při teplotě 25°C [19].



Obr. 6.4 příklad polarizační křivky železa [19]

Této metody testování se většinou využívá na vzorcích bez povrchové úpravy a v dobře vodivých elektrolytech, kde je zajištěna dobrá elektrická vodivost [19].

6.2.2 Potenciostatická zkouška

Potenciostatická zkouška se provádí obdobně, jako zkouška potenciodynamická, jen s jedním rozdílem. Časová závislost proudové hustoty vůči referenční elektrodě je udržována na konstantní hodnotě [19].

6.2.3 Galvanostatická zkouška

Galvanostatická zkouška určuje závislost elektrodového potenciálu na proudové hustotě při udržování konstantní proudové hustoty, která vzorek polarizuje (anodicky nebo katodicky). Výsledkem zkoušky je časová závislost elektrodového potenciálu, který se mění s polarizací vzorku. Hodnota ustálení potenciálu vzorku odpovídá polarizaci vzorku [19].

6.2.4 Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)

Elektrochemická impedanční spektroskopie umožňuje měřit i na vzorcích s elektricky nevodivým nátěrem nebo na i na materiálech, které vytvářejí pasivní vrstvu s velkým polarizačním odporem, a není třeba zajistit elektrolyt s velkou vodivostí, což předchází metody neumožňovaly. Principem této metody je přivádění střídavého napětí do měřicího obvodu, čímž je do měření zapojena i frekvence f .

Výstupem měření je logaritmická frekvenční charakteristika korozního systému [19].

6.2.5 Měření polarizačního odporu

Elektrochemickou korozi můžeme popsat dvěma rovnicemi, tj. oxidací kovu na anodě a redukcí složky prostředí na katodě. Obě tyto reakce probíhají rychlostí podle následujících rovnic:

$$j_k = -j_0 \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \cdot \eta} \quad (5)$$

$$j_A = j_0 \cdot e^{\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \cdot \eta} \quad (6)$$

Kde J_A je proudová hustota na anodě a J_k je proudová hustota na katodě, j_0 je výměnná proudová hustota a α je koeficient přenosu náboje. Tyto reakce probíhají za podmínky elektroneutality ($j_A + j_k = 0$).

Tím jsou rychlosti obou rychlostí vázány a reakce se označují jako „reakce spřažené“. Ustaví se tzv. korozní potenciál E_{corr} , za ustálené rychlosti obou reakcí. Požitím závislosti potenciálu E na přepětí $\eta = E - E_{corr}$ a rovnic (5), (6) získáme Butlerovu-Volmerovu rovnici udávající závislost rychlosti elektrodové reakce na potenciálu.

$$j = j_0 \cdot \left\{ e^{\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T}} - \left[\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \right] \right\} \quad (7)$$

Polarizační křivka je součástí korozního diagramu, je to vyjádření závislosti potenciálem elektrody E a rychlostí reakce, vyjádřené proudovou hustotou j . Princip metody polarizačního odporu je založen na předpokladu, že střední část polarizační křivky je v okolí korozního potenciálu E_{corr} lineární. Směrnice této lineární části křivky je vždy charakteristická pro zkoušený korozní systém. Vztah mezi korozní proudovou hustotou j_{corr} a přepětím η je dán rovnicí Butler-Volmerovou:

$$j_{corr} = \frac{b_a \cdot b_k}{2,3 \cdot (b_a + b_k)} \cdot \frac{dj}{dE} = \frac{b_a \cdot b_k}{2,3 \cdot (b_a + b_k)} \cdot \frac{1}{R_p} \quad (8)$$

j_{corr} :	korozní proudová hustota,
η :	přepětí,
b_a :	konstanta pro anodickou reakci,
b_k :	konstanta pro katodickou reakci,
$\frac{dj}{dE} = \frac{1}{R_p}$:	vyjadřuje směrnici polarizační křivky v lineární části polarizační křivky,
R_p :	měrný polarizační odpor [Ωm^2].

Parametry b_a a b_k jsou vždy charakteristické pro zkoumaný korozní systém, můžeme je zahrnout do parametru B a vztah mezi j_{corr} a R_p tak zjednodušit na:

$$j_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (9)$$

B je tabelovaná hodnota parametrů b_a a b_k .

$$B = \frac{b_a \cdot b_k}{2,3 \cdot (b_a + b_k)} \quad (10)$$

Míru koroze můžeme dále určit ze vztahu:

$$CR = \frac{j_{corr} \cdot EW}{S \cdot \rho} \quad (11)$$

CR: míra koroze [cm/rok],

EW: hmotnostní ekvivalent [g/eq],

S: plocha [cm²],

ρ : hustota [g/cm³] [29].

Obtížnost průběhu anodického nebo katodického děje popisují Tafelovy směrnice (b_a a b_k). Jsou určovány z polarizační křivky. K odečtení Tafelových směrnic je potřebná vyšší polarizace, než je tomu u měření polarizačního odporu. Polarizace je požadována větší než 100 mV. Tím je docílena minimalizace anodického nebo katodického děje pro umožnění odečtení Tafelových směrnic z anodické příp. katodické části polarizační křivky. Z naměřených hodnot lze následně přímo určit proudovou hustotu a určit směrnice, odpovídající polarizaci potřebné pro navýšení proudové hustoty [30].

Pro výpočet polarizačního odporu potenciodynamickou polarizací je nutné dodržet několik podmínek:

- rovnoměrné korozní napadení,
- korozní potenciál stálý nebo s malými změnami,
- neměnný korozní mechanismus,
- jedinou anodickou reakcí je korozní rychlost,
- ohmický odpor nižší než polarizační odpor.

7 Úvod do experimentálního programu

Experimentální program této diplomové práce je zaměřen na zkoumání a testování laserových návarů. Práce navazuje na bakalářskou práci, ve které byl zkoumán NiCrSiB prášek jako náhrada za chromovou vrstvu. Jako přídatný materiál je zde použit NiCrSiB prášek, který byl legován molybdenem. Molybden by měl mít za následek zvýšení korozní odolnosti bez výrazné ztráty mechanických vlastností.

Cílem této práce je prokázat pozitivní vliv legujícího molybdenu na korozní vlastnosti navařené vrstvy. Dále je nutné zjistit maximální možnou koncentraci molybdenu, která je pro materiál ještě přínosem, jelikož od určité koncentrace je riziko vzniku Lavesových fází, které mohou zhoršovat mechanické vlastnosti i korozní odolnost. Měření korozní odolnosti bude provedeno dvěma způsoby. Nejprve bude provedeno testování korozní odolnosti na potenciostatu, kde bude hodnocen polarizační odpor a korozní rychlost v závislosti na obsahu molybdenu. Zároveň je možné zkoumat vliv roztoku solné mlhy v korozní komoře na korozní odolnost povlaku. Z mechanických vlastností bude měřena tvrdost a mikrotvrdost povlaku.

7.1 Použité materiály

7.1.1 Eutroloy 16 494

Jako přídavný materiál byl zvolen prášek Eutroloy 16 494. Jedná se o kovový prášek pro vytváření tvrdých návarů pomocí technologie laser cladding.

Deklarováno od výrobce:

- odolnost proti oxidaci až do teploty 800 °C,
- korozivzdornost,
- nízký koeficient tření,
- vysoká adheze,
- Chemické složení (v tab. 7.1).

Označení přídavného materiálu	Obsah chemických prvků [%]					Tvrdost
	Cr	B	Si	C	Fe	
Eutroloy 16 494	10,0	1,8	2,7	0,4	max 2	42 HRC

Tab 7.1- deklarované chemické složení přídavného materiálu Eutroloy 16 494 [11]

Příklady využití:

- plynovod zemního plynu,
- ropné potrubí,
- povrchy slévárenských nástrojů,
- rotory čerpadel.

Doporučený postup navařování:

- odstranění poškozeného materiálu a okují,
- očištění základního materiálu v místě navařování,
- doporučeno předeřtí základního materiálu (300-600°C),
- proces navařování,
- pomalé dochlazení součásti na vzduchu.

Pro potřeby experimentu bylo využito 8 kg prášku Eutroloy 16 494.

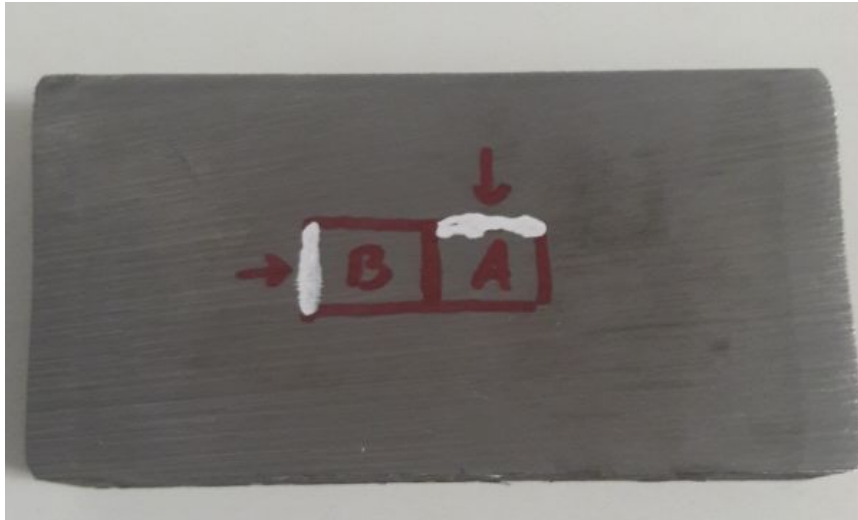
7.1.2 Mo prášek

Jedná se o šedý, jemně disperzní prášek od firmy Alfa Aesar s obsahem molybdenu 99,95 % a zrnitostí 3-7 μm. Používá se jako katalyzátor, slouží jako základ pro polovodičové součástky a využívá se jako legující prášek pro superslitiny. Dále se prášek využívá pro výrobu kompaktního molybdenu a pro práškovou metalurgii [31].

7.1.3 Základní materiál

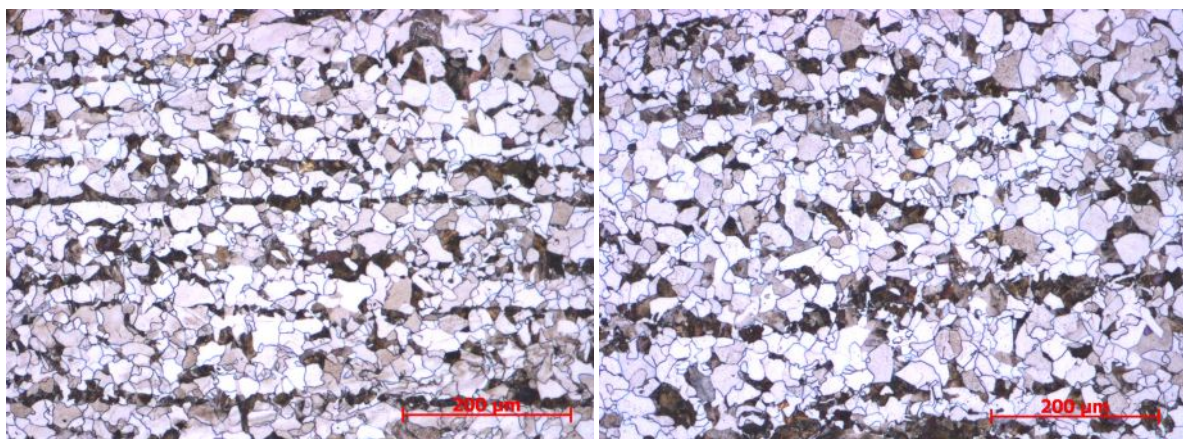
Jako substrát pro navařování byla zvolena ocel S355J2 (1.0577) dle EN 10025-2 ve stavu válcovaném za tepla. Jedná se o nelegovanou konstrukční jemnozrnnou jakostní ocel vhodnou ke svařování. Tento materiál byl zvolen pro jeho dobrou dostupnost, příznivou cenu (polotovary 100 x 50 x 1000 mm; 29,50 Kč/kg) a dobrou svařitelnost ($C_{ekv} < 0,45 \%$).

Z polotovaru byly na metalografické pile Struers - Discotom 6 vyříznuty 2 vzorky A a B (viz obr. 7.1), které byly následně vybroušeny a vyleštěny na automatické brusce a leštiče Struers Tegramin – 20. Odebrané vzorky s vyznačenými plochami výbrusu jsou znázorněny na obr. 7.1.1

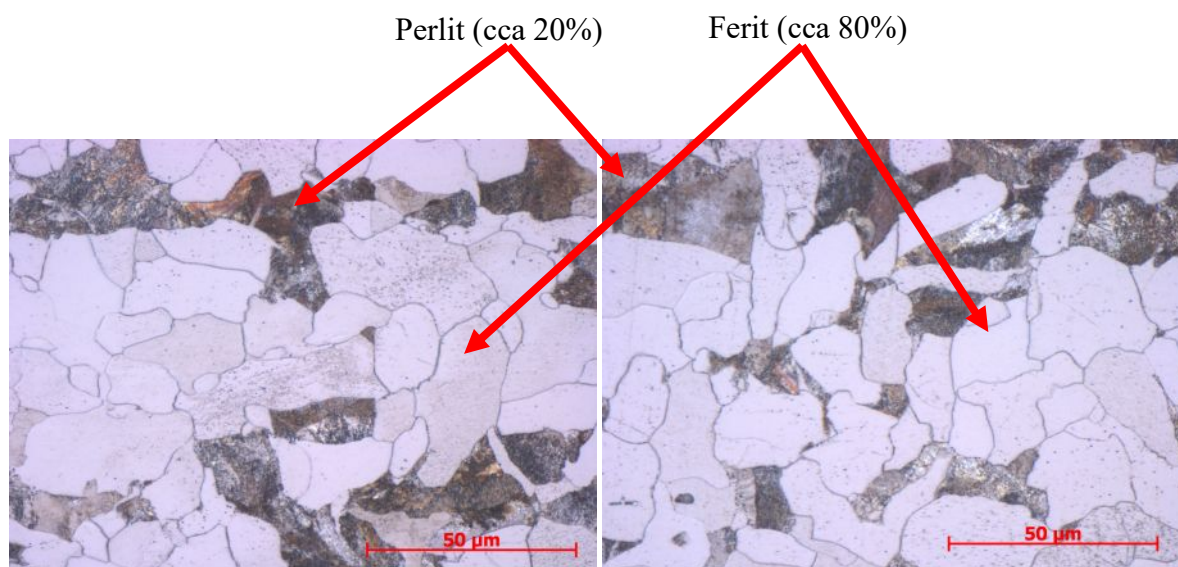


Obr. 7.1.1- Polotovar z oceli S355J2 – Vyznačení odebraných vzorků A (v příčném směru) a B (v podélném směru)

Následovalo leptání v leptadle Nital 3%. Vzorky byly zkoumány v příčném a podélném směru na optickém mikroskopu Carl Zeiss Z1M. Mikrostruktura dané oceli byla vyhodnocena jako feriticko-perlitická (cca 80% feritu, 20% perlitu), jak je patrné z obr. 7.1.2



Obr. 7.1.2 řádkovitost feriticko-perlitické struktury, zv. 100x, vlevo vzorek A, vpravo vzorek B



Obr. 7.1.3 feriticko-perlitická struktura, zv. 500x, vlevo vzorek A, vpravo vzorek B

Deklarované chemické složení oceli je uvedeno v tab. 7.2.

Obsah chemických prvků [%] oceli S355J2				
C	Mn	Si	P	S
max. 0,20	max. 1,60	max. 0,55	max. 0,025	max. 0,025

Tab 7.2 Chemické složení oceli S355J2 [32]

Na základním materiálu bylo provedeno měření tvrdosti dle Vickerse (ČSN 42 0374) při zatížení 300 N. Hodnoty měření jsou znázorněny v tab. 7.3.

	Vzorek A [HV]	Vzorek B [HV]
1. měření	161	163
2. měření	163	161
3. měření	169	162
4. měření	160	165
5. měření	167	163
Aritmetický průměr z měření + směrodatná odchylka měření	164±4	163±2

Tab. 7.3 Tvrdosti základního materiálu

7.2 Proces laserového navařování

Pro samotný proces laserového navařování bylo potřeba připravit základní materiál i přídavný prášek. Základní materiál byl zbroušen na magnetické brusce a dále byl nařezán na pásové pile na 10 částí (100x100x50 mm).

Příprava přídavného materiálu spočívala ve smíchání molybdenového prášku s práškem Eutroloy 16 494. Míchání probíhalo ručně v plastových nádobách. Bylo namícháno 10 různých přídavných materiálů, každý s jiným obsahem molybdenu (viz. Tab. 7.2.1).

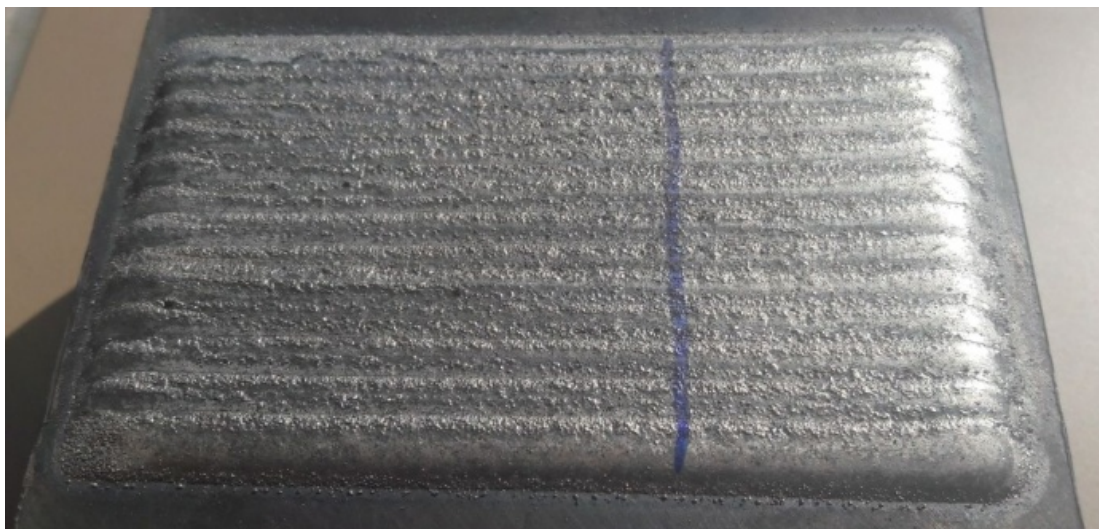
číslo vzorku	obsah molybdenu hm [%]
1	0 %
2	0,5 %
3	1 %
4	1,5 %
5	2 %
6	2,5 %
7	3 %
8	3,5 %
9	4 %
10	4,5 %

Tab. 7.2.1- obsah molybdenu v jednotlivých vzorcích

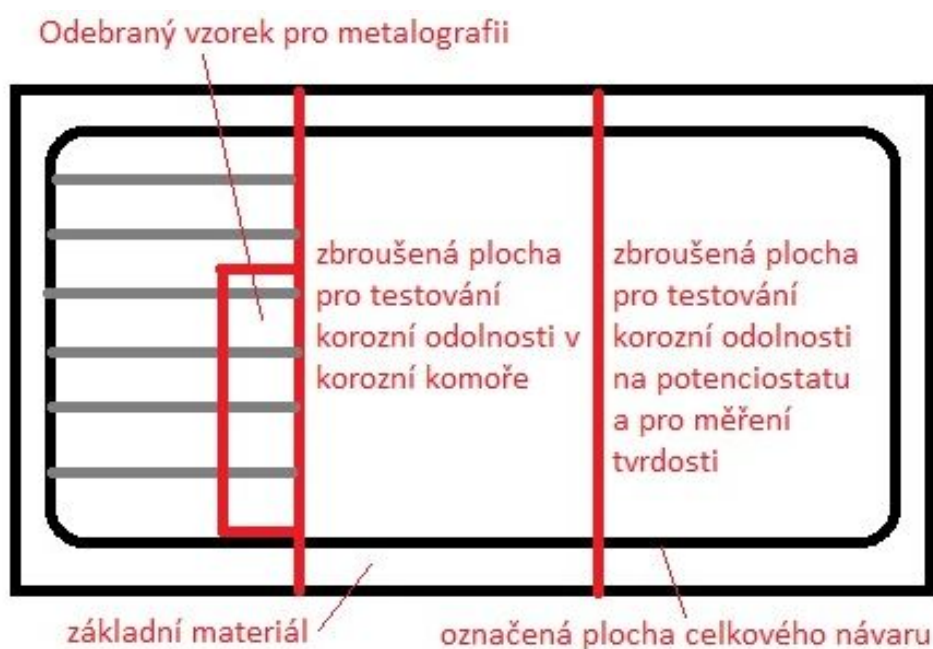
Proces laserového navařování byl proveden ve společnosti Matex PM s.r.o. v Plzni. Parametry procesu laserového navařování jsou uvedeny v tab. 7.2.2. Pro zvýšení jakosti návaru a pro zabránění popraskání navařené vrstvy byly vzorky zabaleny do termovaty pro zajištění postupného ochlazování.

Parametry laserového navařování	
Předehřev základního materiálu	200 °C
Zařízení	LaserLine- LDM 3000-100
Výkon zařízení	3 kW
Rychlost navařování	6,66 mm/s
Ochranný plyn	Argon (čistoty 4,6)
Podavač prášku	TwinSystem 10-C, fy Plasma

Tab. 7.2.2- parametry procesu laserového navařování



Obr. 7.2.1- Laserový návar vzorku č. 1



Obr. 7.2.2- Schéma odběru vzorku pro jednotlivé měření

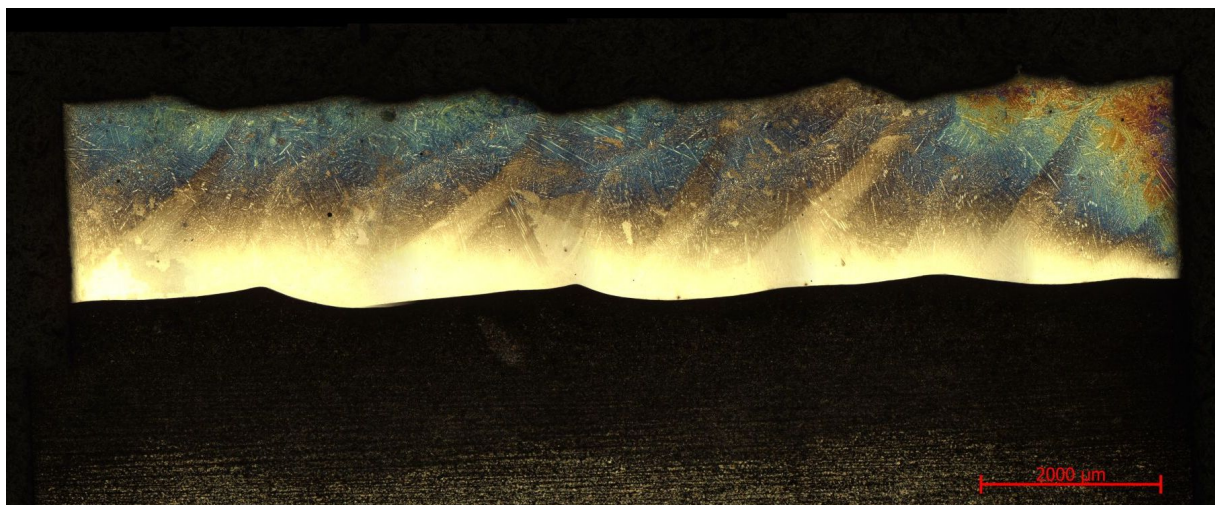
Na obr. 7.2.1 a 7.2.2 je zachycena navařená vrstva přídavného materiálu. Tyto vzorky byly rozděleny na 3 části. 2 byly zbrúšeny na magnetické brusce pro zkoušku v korozní komoře, elektrochemickou zkoušku na potenciostatu a pro měření makrotvrlosti. Nezbrúšená část byla použita pro metalografii a pro měření mikrotvrlosti návaru. Z obr. 7.2.2 je patrné, že v návaru nevznikly žádné povrchové trhliny, což bylo potvrzeno při zbrúšení materiálu a při korozních testech.

7.3 Metalografie laserem navařené vrstvy

Vzorky pro metalografické výbrusy byly nařezány na metalografické pile Struers Discotom 6. Odběr vzorků byl proveden tak, aby byl vidět průřez minimálně přes 4 navařené housenky. Broušení a leštění bylo provedeno na automatické brusce a leštičce Struers Tegramin 20. Leptání bylo provedeno v leptadle Adler (150 ml HCl, 45 ml FeCl₃ x H₂O, 9 g NH₄NO₃). Pro pozorování mikrostruktury byl použit optický mikroskop Carl Zeiss Z1M.

7.3.1 Metalografie celého návaru (makro)

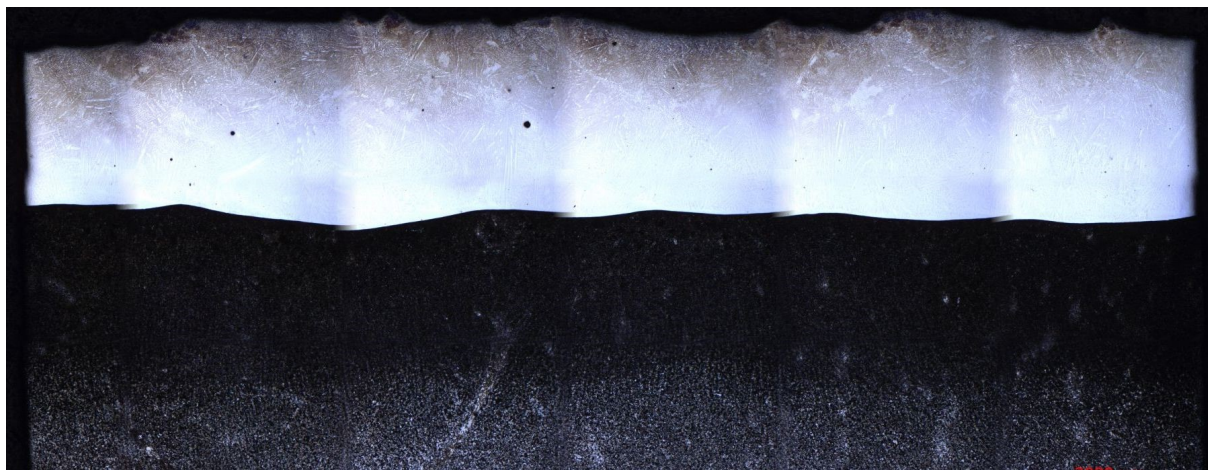
Pro pořízení snímků celého návaru při zvětšení 25x bylo využito schopnosti mikroskopu Carl Zeiss Z1M vytvářet makro snímky díky automatickému posuvnému stolu a funkce softwaru skládat dohromady více snímků.



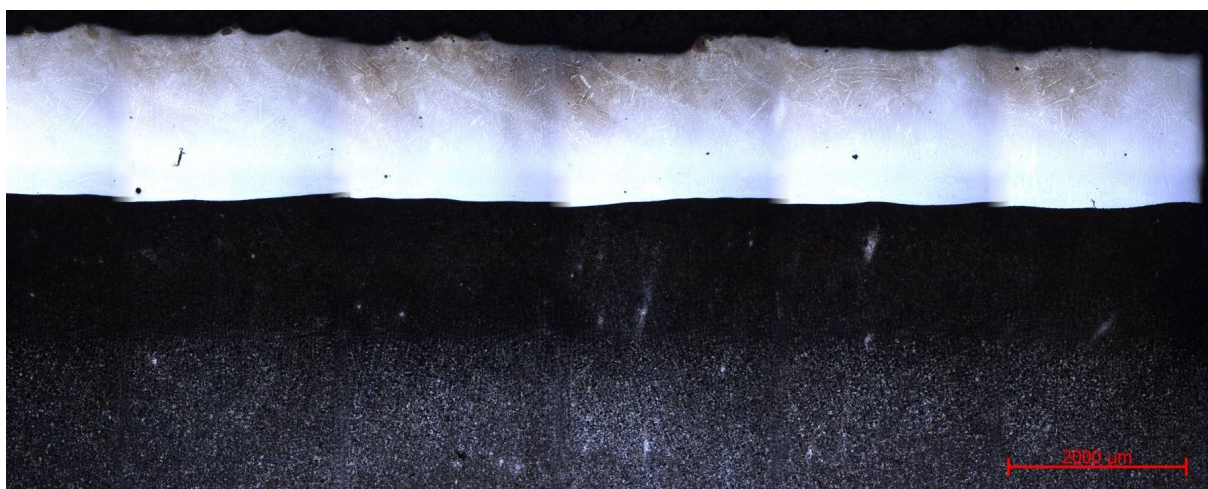
Obr. 7.3.1- vzorek s 0 hm. % Mo, leptadlo Adler, zv. 25x



Obr. 7.3.2- vzorek s 0,5 hm. % Mo, leptadlo Adler, zv. 25x



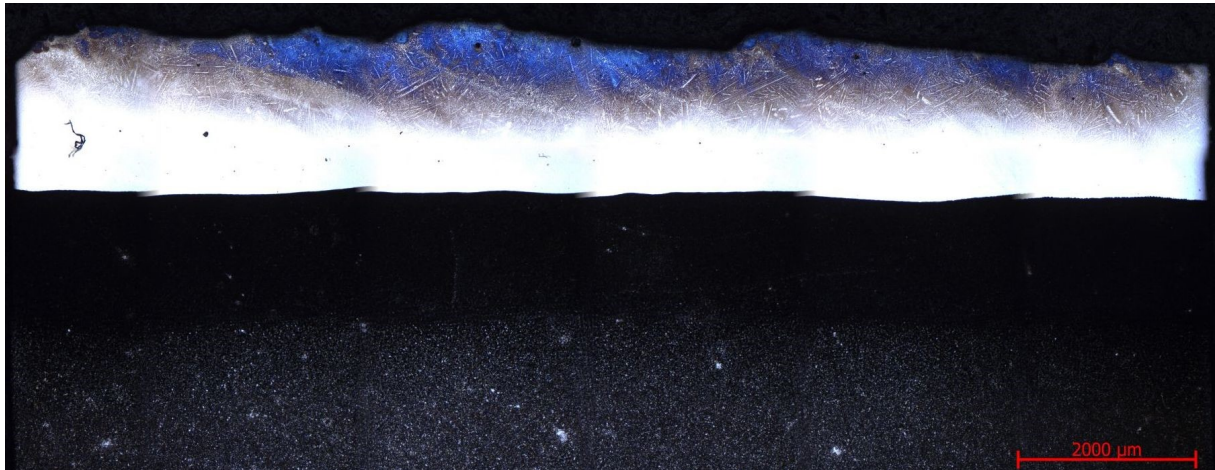
Obr. 7.3.3- vzorek s 1 hm. % Mo, Adler, zv. 25x



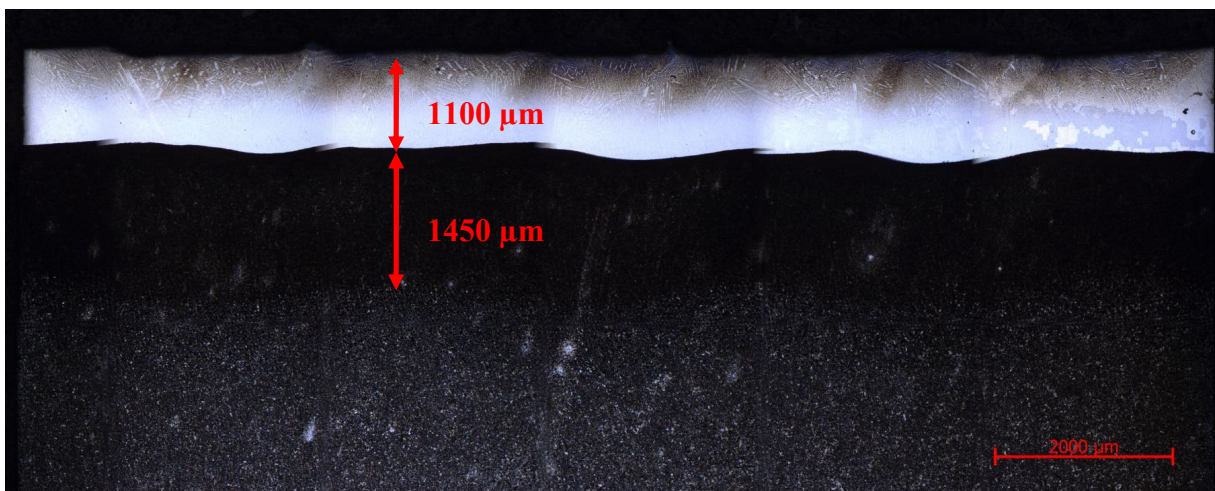
Obr. 7.3.4- vzorek s 1,5 hm. % Mo, leptadlo Adler, zv. 25x



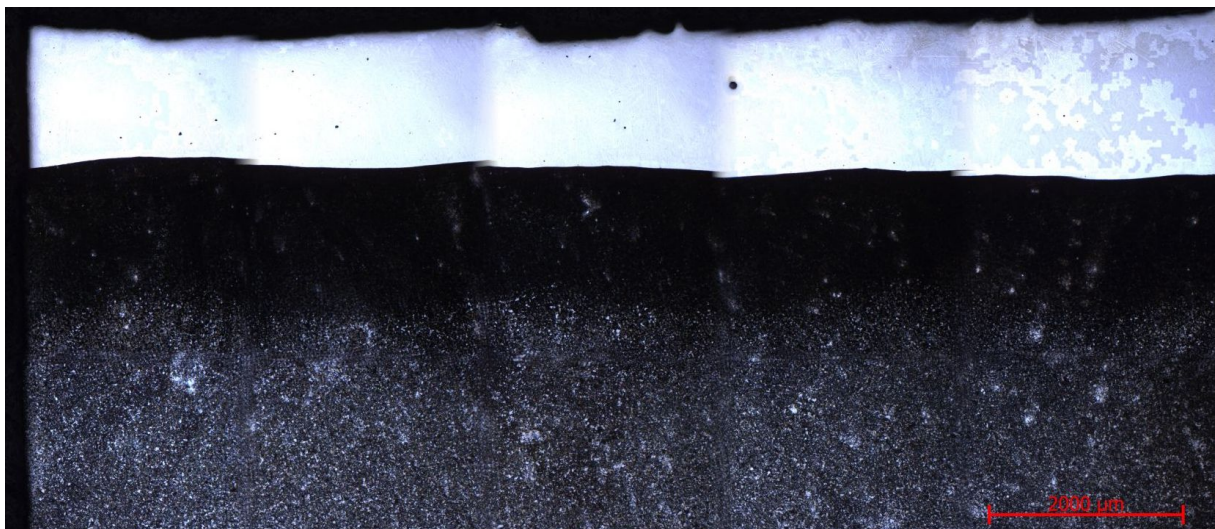
Obr. 7.3.5- vzorek s 2 hm. % Mo, leptadlo Adler, zv. 25x



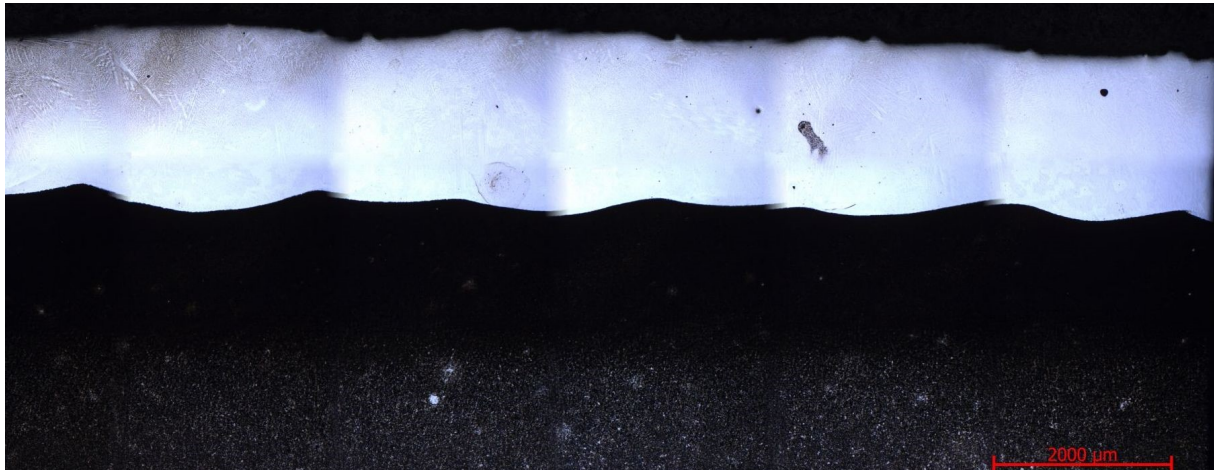
Obr. 7.3.6- vzorek s 3,5 hm. % Mo, leptadlo Adler, zv. 25x



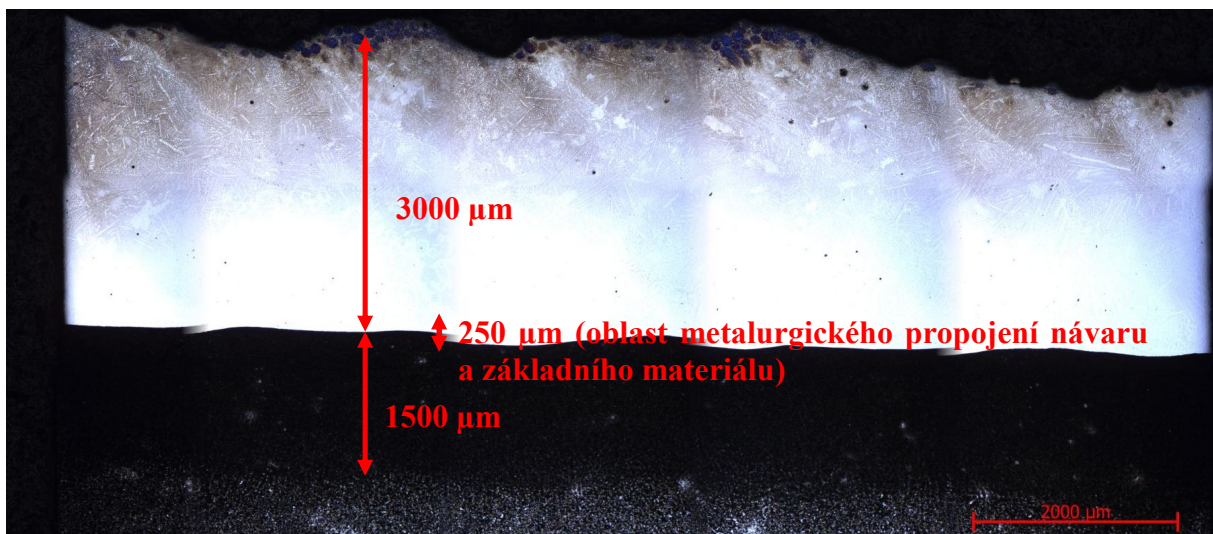
Obr. 7.3.7- vzorek s 3 hm. % Mo, leptadlo Adler, zv. 25x



Obr. 7.3.8- vzorek s 3,5 hm. % Mo, leptadlo Adler, zv. 25x



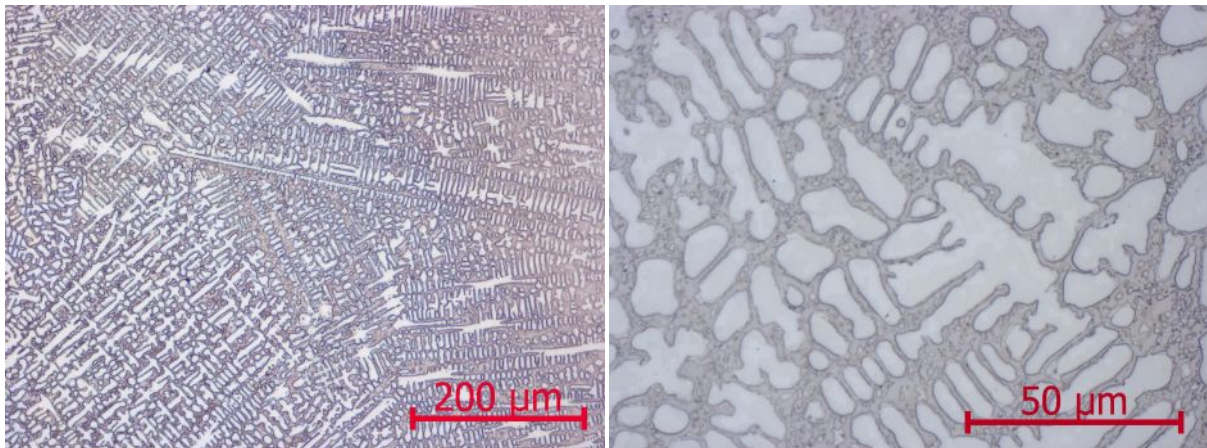
Obr. 7.3.9- vzorek se 4 hm. % Mo, leptadlo Adler, zv. 25x



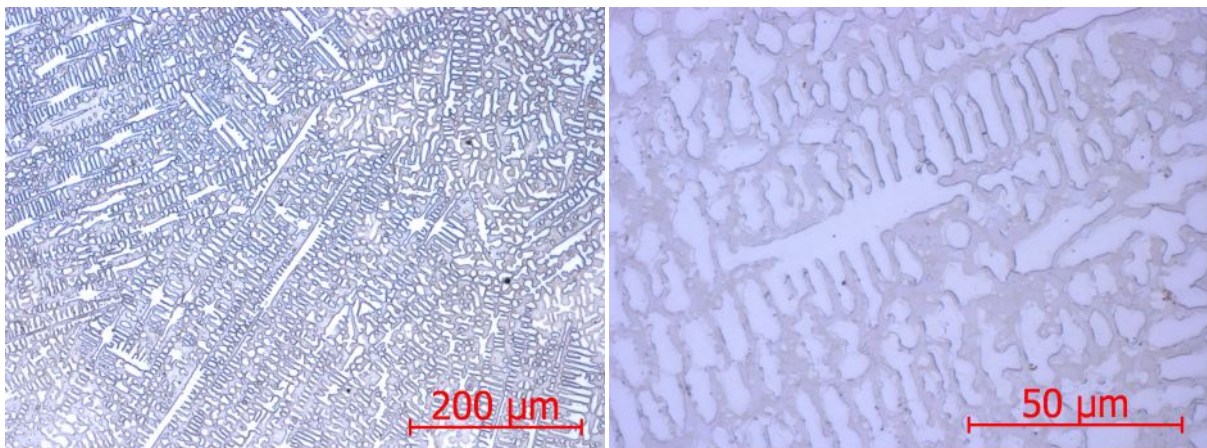
Obr. 7.3.10- vzorek se 4,5 hm. % Mo, leptadlo Adler, zv. 25x

Na Obr. 7.3.1 – 7.3.10 je znázorněna makrostruktura celého návaru. Na snímcích je zachycena i TOO (hrubá tmavá oblast pod návarem). TOO byla u všech návarů přibližně stejná a pohybovala se od 1450 μm do 1550 μm . Jediný výrazný rozdíl ve vzorcích byl ve tloušťce návaru. Největší tloušťky laserového návaru dosahoval vzorek se 4,5 hm. % Mo (přibližně 3000 μm). Naopak nejnižších hodnot dosahoval vzorek s 3 hm. % Mo (přibližně 1100 μm). Tyto rozdíly nejsou způsobeny obsahem molybdenu, ale sypkostí jednotlivých prášků, kde došlo u vzorku s 3 hm. % Mo k navlhnutí a tím pádem i ke zhoršení sypkosti. Příkladný materiál nebyl přiváděn do místa návaru dostatečně rychle a došlo k natavení pouze malého množství prášku. Pro odstranění této různorodosti návarů by bylo dobré zařadit před proces laserového navařování proces vysoušení prášku na stejnou hodnotu vlhkosti. Pro vzorek se 4,5 hm. % Mo byla vypočtena hodnota promíšení (7,69 %). Nejedná se o přesnou hodnotu, protože je těžké přesně identifikovat oblast metalurgického propojení návaru a základního materiálu. Nicméně je důležité, že hodnota se pohybuje mezi 5 a 10 %, což zaručuje dobrou adhezi návaru.

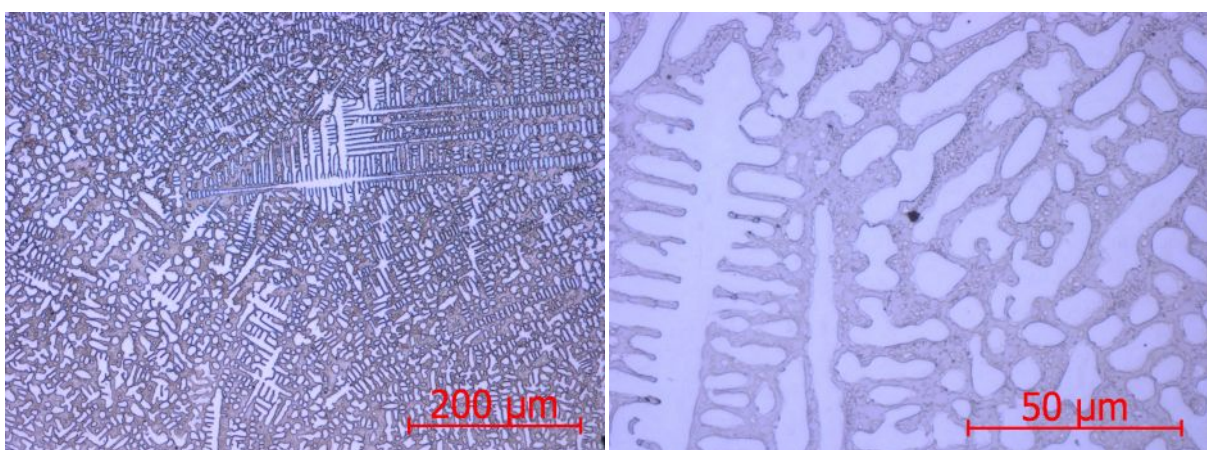
7.3.2 Metalografie (mikro)



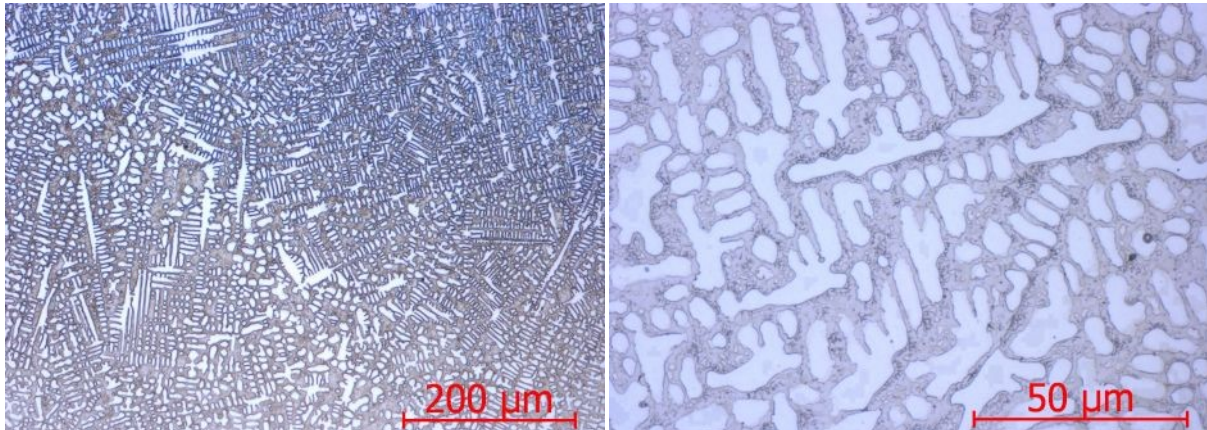
Obr. 7.3.11- vzorek s 0 hm. % Mo, leptadlo Adler, zv.100x (vlevo), 500x (vpravo)



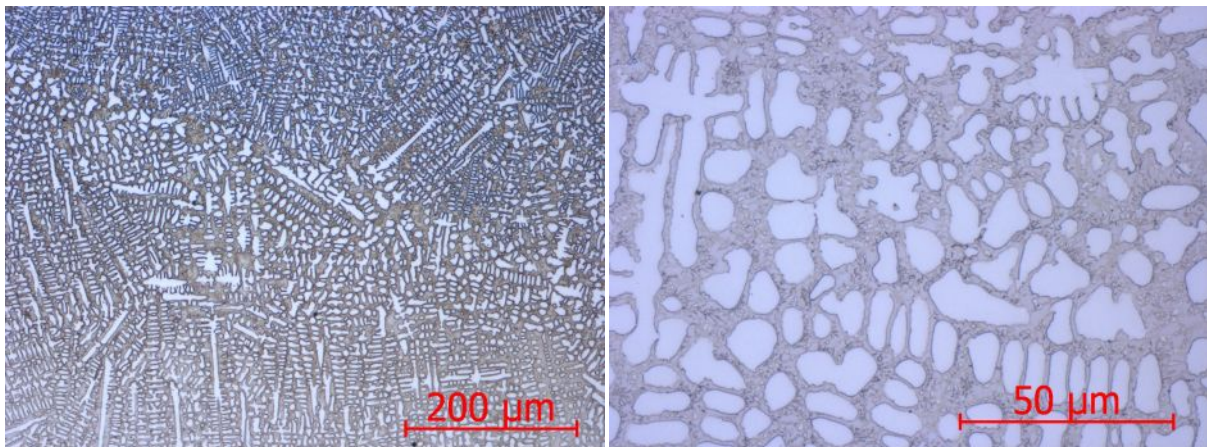
Obr. 7.3.12- vzorek s 0,5 hm. % Mo, leptadlo Adler, zv.100x (vlevo), 500x (vpravo)



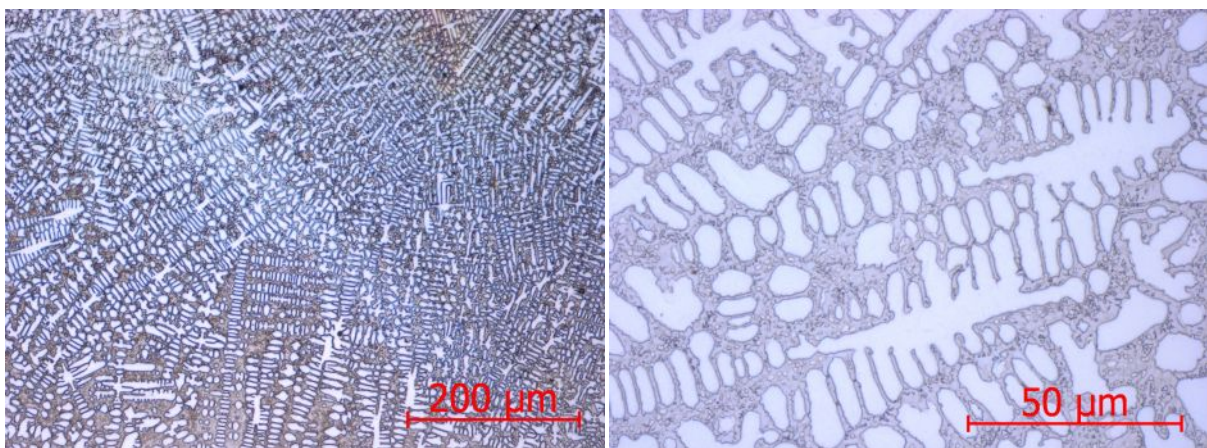
Obr. 7.3.13- vzorek s 1 hm. % Mo, leptadlo Adler, zv.100x (vlevo), 500x (vpravo)



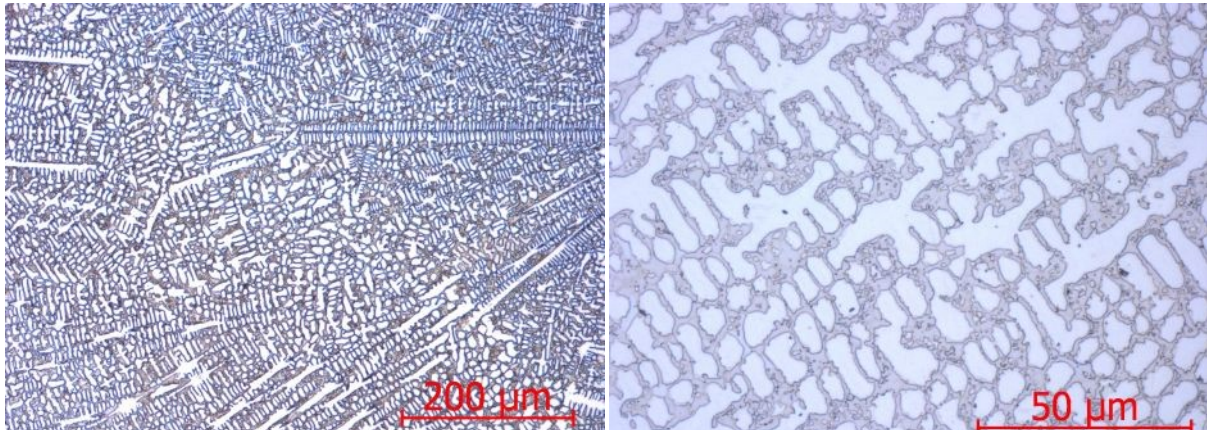
Obr. 7.3.14- vzorek s 1,5 hm. % Mo, leptadlo Adler, zv.100x (vlevo), 500x (vpravo)



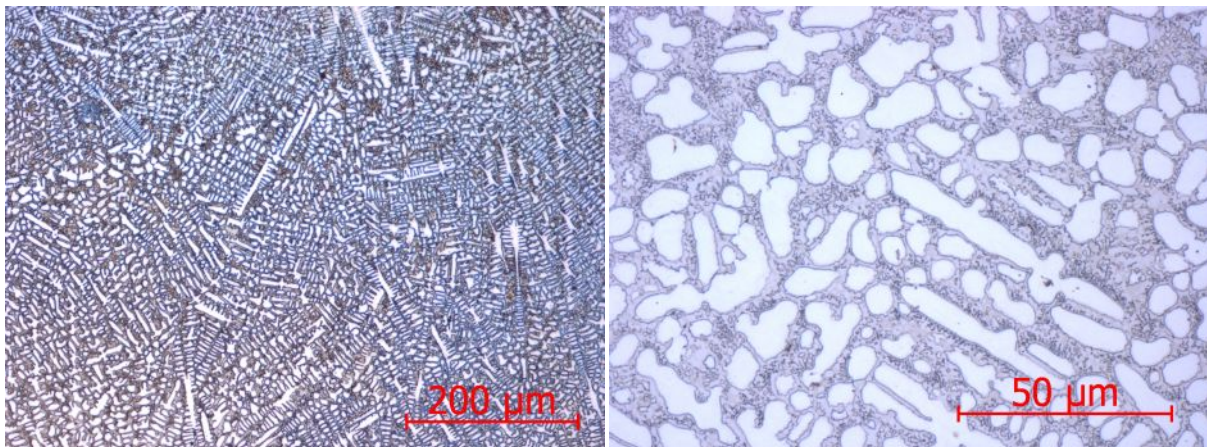
Obr. 7.3.15- vzorek s 2 hm. % Mo, leptadlo Adler, zv.100x (vlevo), 500x (vpravo)



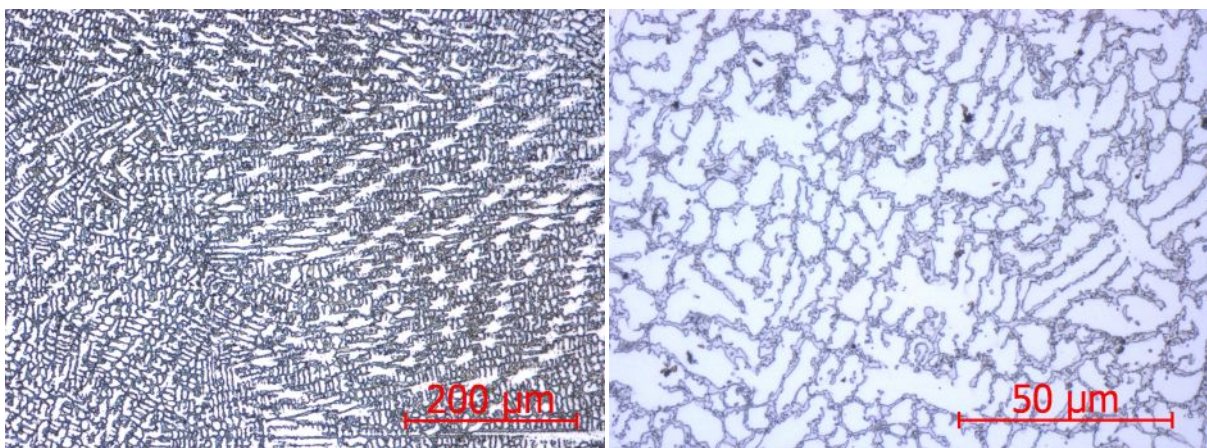
Obr. 7.3.16- vzorek s 2,5 hm. % Mo, leptadlo Adler, zv.100x (vlevo), 500x (vpravo)



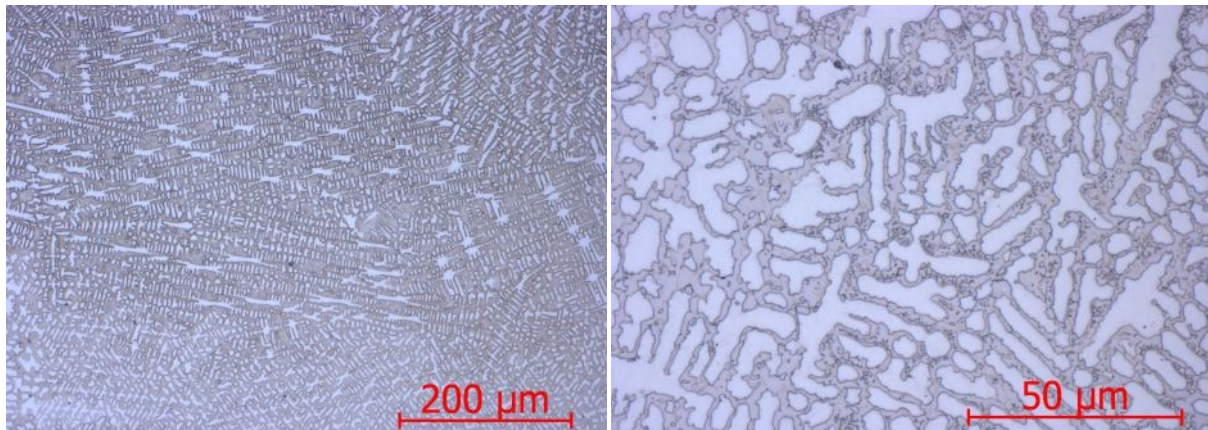
Obr. 7.3.17- vzorek s 3 hm. % Mo, leptadlo Adler, zv.100x (vlevo), 500x (vpravo)



Obr. 7.3.18- vzorek s 3,5 hm. % Mo, leptadlo Adler, zv.100x (vlevo), 500x (vpravo)



Obr. 7.3.19- vzorek se 4 hm. % Mo, leptadlo Adler, zv.100x (vlevo), 500x (vpravo)



Obr. 7.3.20- vzorek se 4,5 hm. % Mo, leptadlo Adler, zv.100x (vlevo), 500x (vpravo)

Provedení metalografie neprokázalo vliv obsahu molybdenu na strukturu návaru. Ani v jednom případě nebyl prokázán obsah Lavesových fází v návaru. Všechny vzorky obsahovaly dendritickou strukturu. Dendrity rostou postupně v na sobě kolmých osách. Poslední tuhnoucí složka je vytlačována mezi jednotlivé dendrity. Zde je pravděpodobné, že se nachází jednotlivé karbidy legujících prvků.



Obr. 7.3.21- dendrit [33]

7.4 Měření tvrdosti

7.4.1 Měření makrotvrdosti

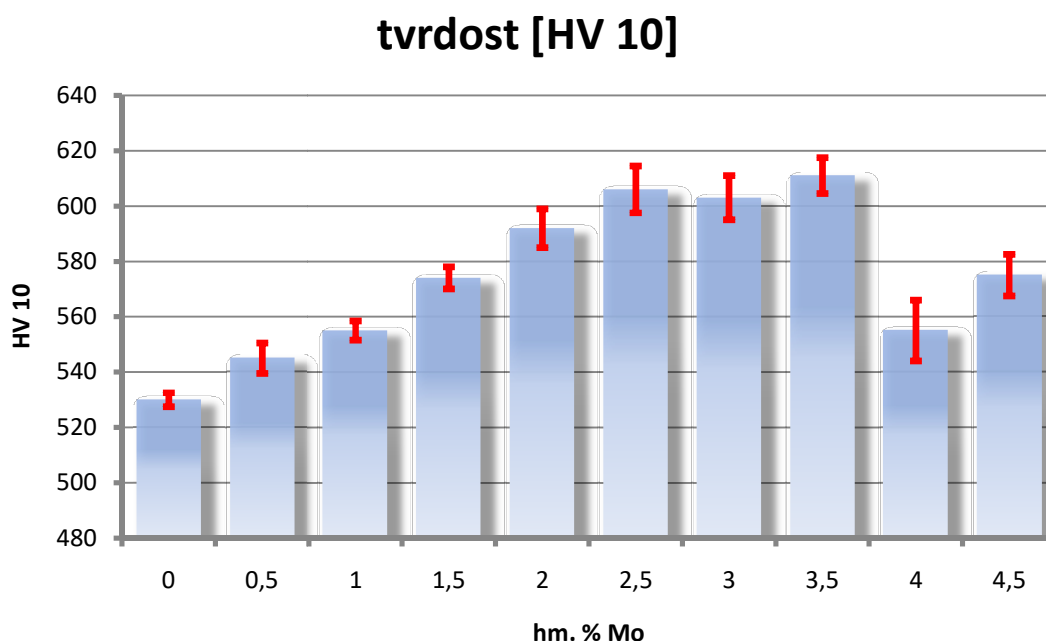
Měření makrotvrdosti laserem navařené vrstvy bylo provedeno dle Vickerse (ČSN 42 0374) při zatížení 100 N. Na každém vzorku bylo provedeno 5 měření. Výpočet tvrdostí byl proveden dle vztahu (1).

$$HV = 0,189 \times \frac{F}{d^2} \quad (1)$$

Vypočtené hodnoty tvrdostí jsou uvedeny v tab. 7.4.1. V tabulce jsou zahrnuty i směrodatné odchylky.

Makrotvrdost laserového návaru HV 10										
Hm. % Mo	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5
1. měření	521	561	545	569	579	608	601	630	564	576
2. měření	531	545	563	579	593	593	614	598	582	579
3. měření	531	544	557	582	595	632	589	619	557	566
4. měření	537	526	563	580	577	584	594	614	530	563
5. měření	529	548	550	560	616	616	615	594	525	596
Aritmetický průměr	530	545	555	574	592	606	603	611	552	576
směrodatná odchylka	±5	±11	±7	±8	±14	±17	±10	±13	±21	±12

Tab. 7.4.1- naměřené hodnoty tvrdosti



Graf 7.4.1- tvrdost jednotlivých vzorků

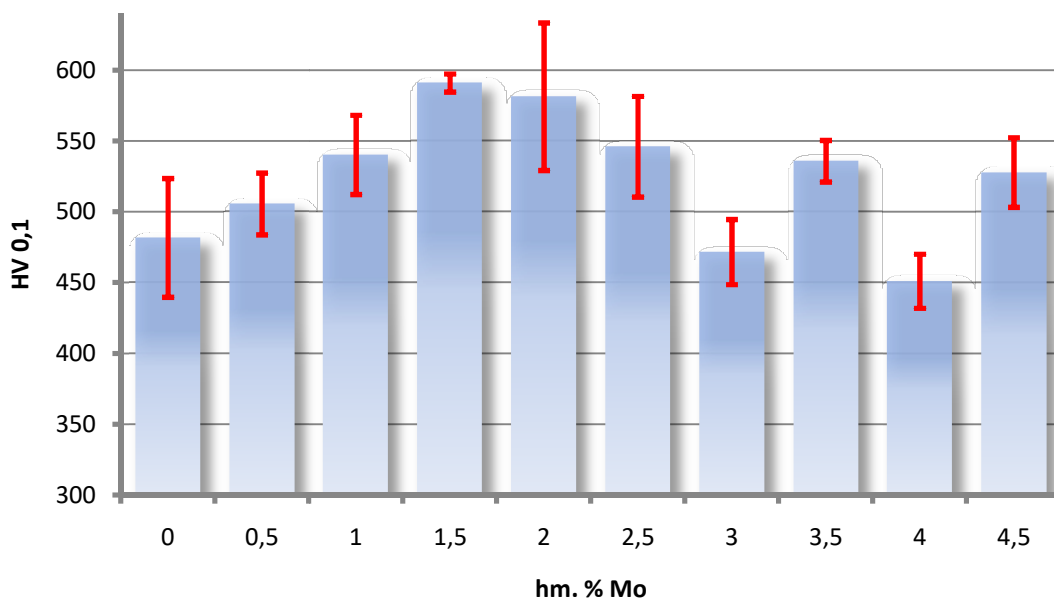
Z grafu 7.4.1 je patrné, že se zvyšujícím se obsahem molybdenu v přídatném materiálu se zvyšuje tvrdost, až do obsahu 3,5 % Mo, kdy dosahuje nejvyšších hodnot (611±13 HV 10). Po překročení hranice 3,5 % Mo tvrdost výrazně klesá. Může to být v důsledku vzniku Lavesových fází, jejichž přítomnost narušuje mechanické vlastnosti ocelí a slitin.

7.4.2 Měření mikrotvrdosti

Měření mikrotvrdosti laserem navařené vrstvy bylo provedeno se spoluprací se společností Škoda JS a.s. Na každém vzorku bylo provedeno 5 měření při zatížení 1 N.

Mikrotvrdość laserového návaru HV 0,1										
Hm. % Mo	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5
1. měření	542	524	548	588	625	561	445	551	475	531
2. měření	433	493	566	584	526	531	503	546	454	492
3. měření	496	477	546	587	538	484	482	513	422	524
4. měření	435	497	555	594	660	584	445	545	438	569
5. měření	502	537	486	602	558	570	483	524	466	523
Aritmetický průměr	482	506	540	591	581	546	472	536	451	528
Směrodatná odchylka	±42	±22	±28	±6	±52	±36	±22	±14	±19	±24

Tab. 7.4.2- mikrotvrdości jednotlivých vzorků



graf 7.4.2- mikrotvrdość jednotlivých vzorků

Při měření mikrotvrdości dosahoval nejvyšších hodnot vzorek s 1,5 a 2 hm. % Mo. Při tomto testu docházelo k velkým rozdílům tvrdości mezi jednotlivými oblastmi měření. To mělo za následek i velké směrodatné odchylky. Tyto rozdíly způsobuje velká nehomogenita návaru, která vzniká jak při navařování, tak při svařování materiálů. Tyto nehomogenity lze pozorovat i při studiu mikrostruktury, kdy je při zvětšení 100x vidět rozdílná velikost a tloušťka dendritů.

7.5 Měření korozní odolnosti

7.5.1 Elektrochemické měření

Pro měření odolnosti proti koroznímu napadení byl použit potenciostat SP-150 od společnosti Bio logic (obr. 7.5.1). Jedná se o univerzální měřicí zařízení, využívané pro měření korozní odolnosti, energie povrchů a povlaků. Hodnocení naměřených výsledků bylo provedeno v programu EC-Lab. Pro měření výsledků bylo nutné zjistit hustotu a ekvivalentní hmotnost povrchu. Jelikož se jedná o niklovou slitinu, hodnoty byly nastaveny jako pro čistý nikl ($\rho=8,908 \text{ g/cm}^3$, $m_{\text{eq}}=28 \text{ g}$). Plocha, na které bylo provedeno měření, měla velikost $1,77 \text{ cm}^2$.

Pro potřeby experimentu byly vzorky zbrušeny na magnetické brusce a následně bylo provedeno podříznutí návaru na pásové pile pro lepší upnutí do měřicího zařízení. Následně byly vzorky přebroušeny brusným papírem o zrnitosti 600, odmaštěny, upnuty do měřicího zařízení, které následně bylo zapojeno k potenciostatu (viz. Obr. 7.5.2). Pro lepší vodivost byly vzorky umístěny na měděný plíšek. Jako korozní prostředí byl zvolen roztok 3,5 % NaCl s neutrálním pH.

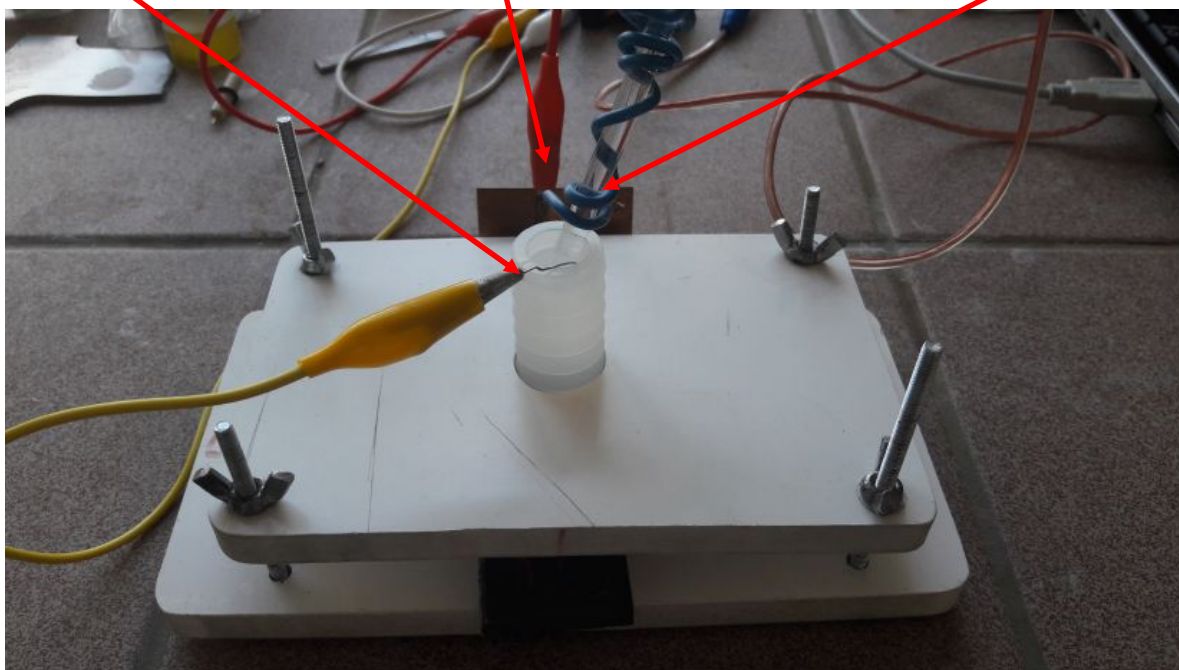


Obr. 7.5.1- potenciostat SP-150 Bio logic

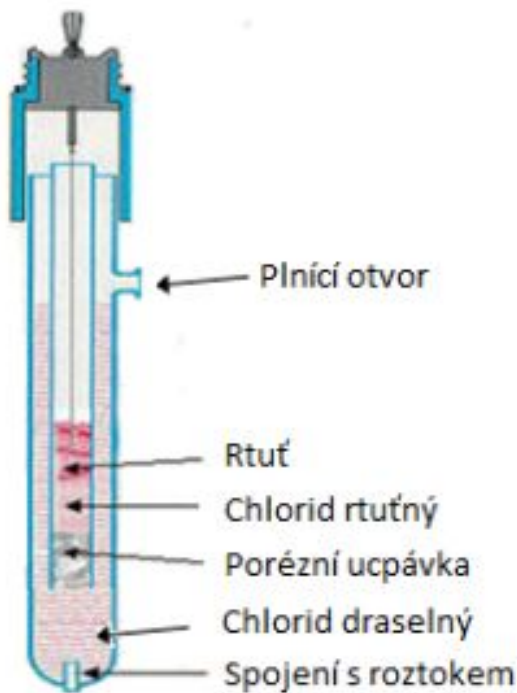
Platinový drátek

Zapojení vzorku

Kalomelová elektroda



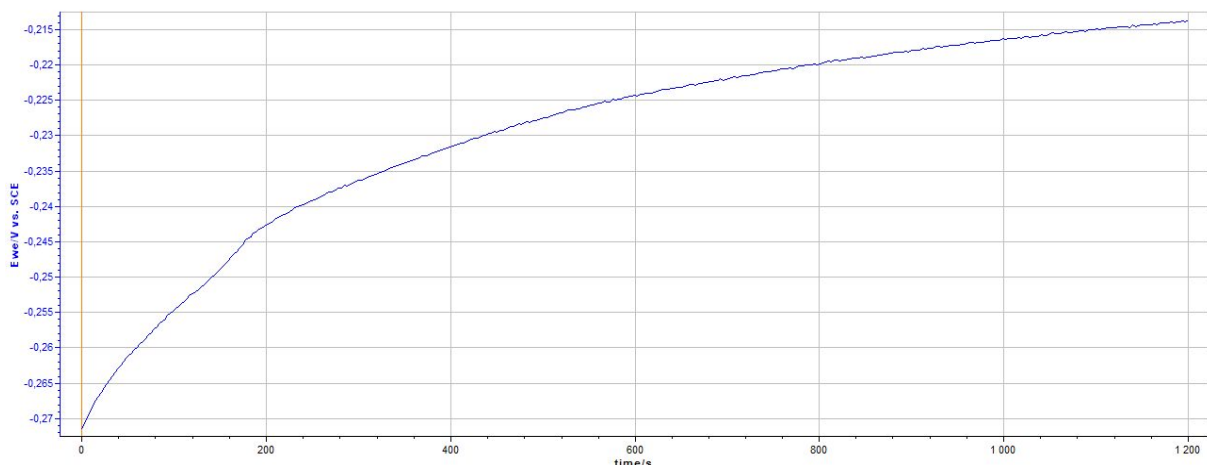
Obr. 7.5.2- zapojení potenciostatu



Vzorek byl zapojen jako pracovní elektroda (WE) a jako referenční elektroda (RE) byla použita kalomelová elektroda. Kalomelovou elektrodu obvykle tvoří roztok chloridu draselného, ve kterém je ponořena rtuť pokrytá chloridem rtuťným, který se ve formě minerálu nazývá kalomel. Elektroda i roztok jsou umístěny ve skleněné baňce, která je uzavřena gumovou čepičkou. Ta je zde proto, aby se zabránilo vytékání a vysychání roztoku. Jako protielektróda (CE) je platinový drátek, přes který je do elektrolytu pouštěn proud, který způsobuje změnu napětí mezi vzorkem a referenční kalomelovou elektrodou [30].

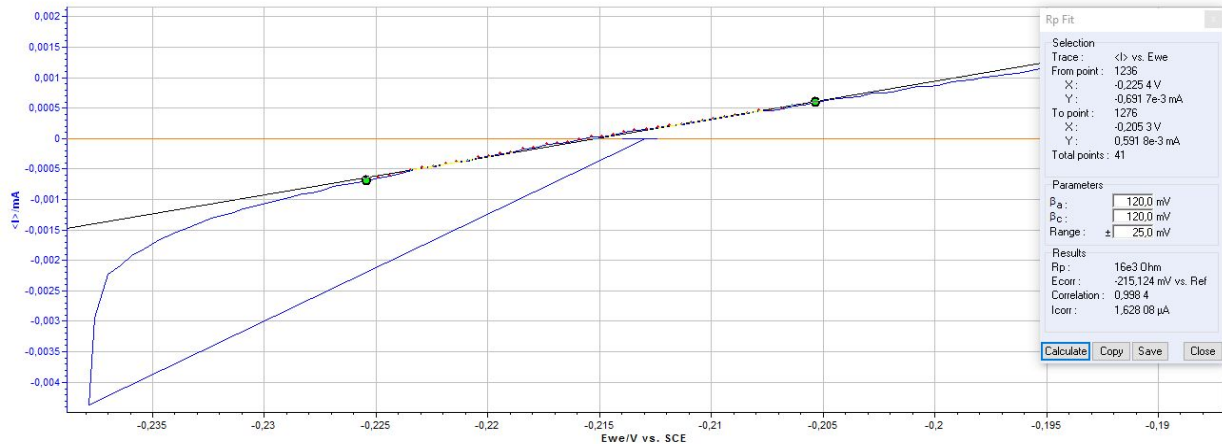
Obr. 7.5.3- kalomelová elektroda [34]

Na každém vzorku bylo provedeno nejprve měření samovolného elektrochemického potenciálu. Během tohoto měření docházelo k ustavování elektrochemického potenciálu vůči referenční elektrodě. Ustavovací čas byl zvolen 1200 vteřin. Na obr. 7.5.4 je znázorněn průběh ustavování vzorku s 0 hm. % Mo v programu EC-Lab. Vertikální osa znázorňuje hodnotu ustálení elektrochemického potenciálu vůči referenční elektrodě. Horizontální osa znázorňuje čas měření [s]. Před dalším měřením byla zařazena pauza 2 minuty.



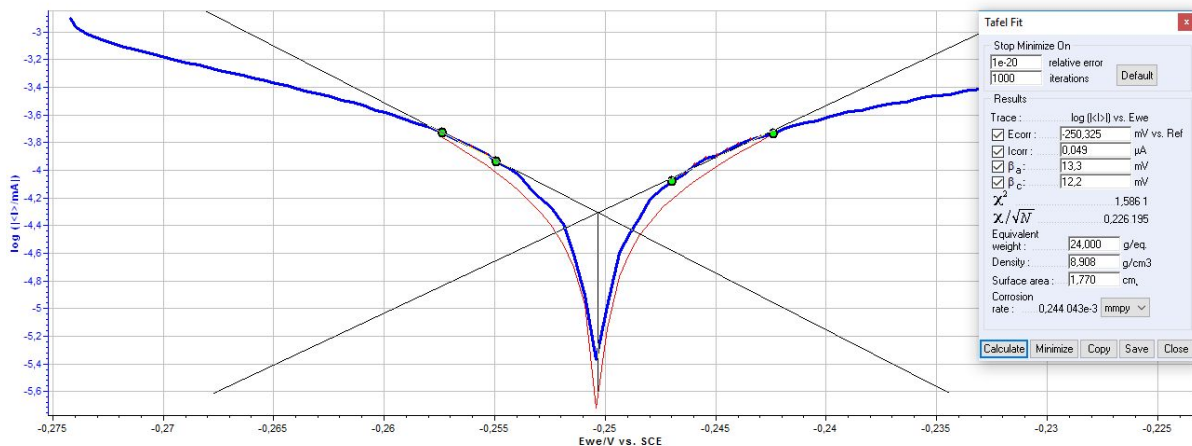
obr. 7.5.4- Graf ustálení elektrochemického potenciálu vůči referenční elektrodě vzorku 1

Graf na obr. 7.5.5 slouží pro výpočet elektrochemického potenciálu, polarizačního proudu a korozního proudu. Křivka v grafu je získána lineární polarizací a znázorňuje závislost elektrochemického potenciálu na procházejícím elektrickém proudu.



Obr. 7.5.5- graf závislosti elektrochemického potenciálu vůči elektrickému proudu vzorku č. 1

Pro výpočet korozní rychlosti je nutné graf přepnout do logaritmických souřadnic. Využívá se tzv. Tafelových směrnic. Na obr. 7.5.6 je znázorněno měření korozní rychlosti vzorku s 2 hm. % Mo. Tafelovy směrnice jsou vyznačeny červenou barvou. Závislost elektrochemického potenciálu a proudu je vyznačena modrou barvou.

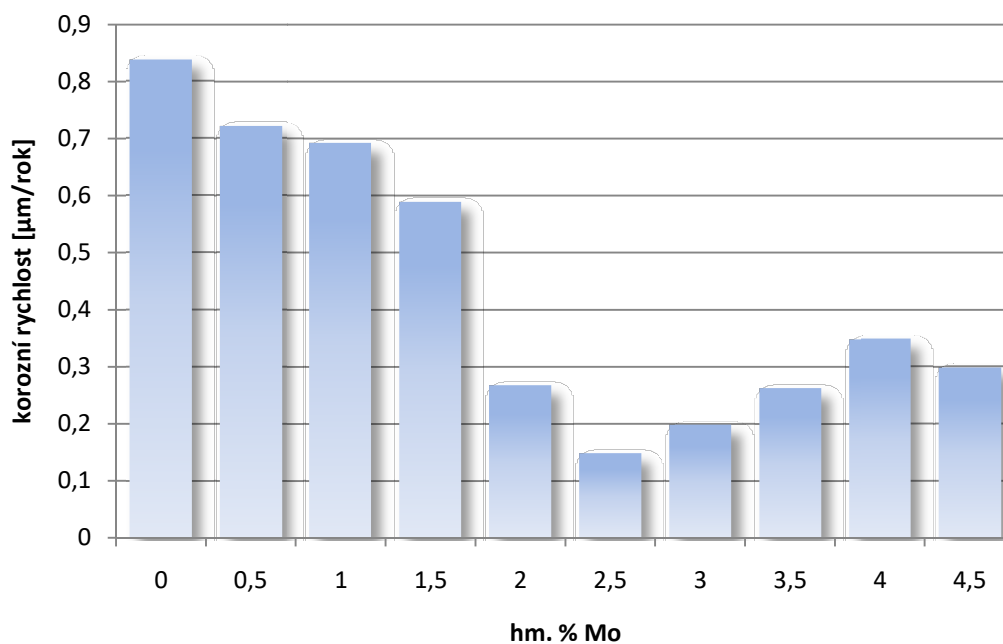


Obr. 7.5.6- graf závislosti korozního potenciálu na logaritmu procházejícího proudu

Při měření korozních vlastností byly provedeny minimálně 2 měření na každém vzorku. Výsledky měření jsou uvedeny v tab. 7.5.1. Nejlepší odolnosti proti koroznímu napadení, a tudíž i nejnižší korozní rychlosti, dosahoval vzorek s 2,5 hm. % Mo. Vypočtené hodnoty polarizačního odporu jsou $R_p=132334 \Omega \cdot \text{cm}^2$, korozního potenciálu $E_{\text{corr}} = -215,307 \text{ mV/SCE}$ a korozní rychlosti $0,149 \mu\text{m/rok}$. Naopak nejnižších hodnot, co se týče odolnosti proti koroznímu napadení, dosahoval vzorek, který legován molybdenem nebyl. Vypočtené hodnoty polarizačního odporu jsou $R_p=24279 \Omega \cdot \text{cm}^2$, korozního potenciálu $E_{\text{corr}} = -206,876 \text{ mV/SCE}$ a korozní rychlosti $0,837 \mu\text{m/rok}$. Z toho vyplývá, že obsah molybdenu má výrazný vliv na korozní odolnost. Od obsahu molybdenu 3,5 % a výše se korozní odolnost zhoršovala. Může to mít za následek vznik Lavesových fází Fe_2Mo .

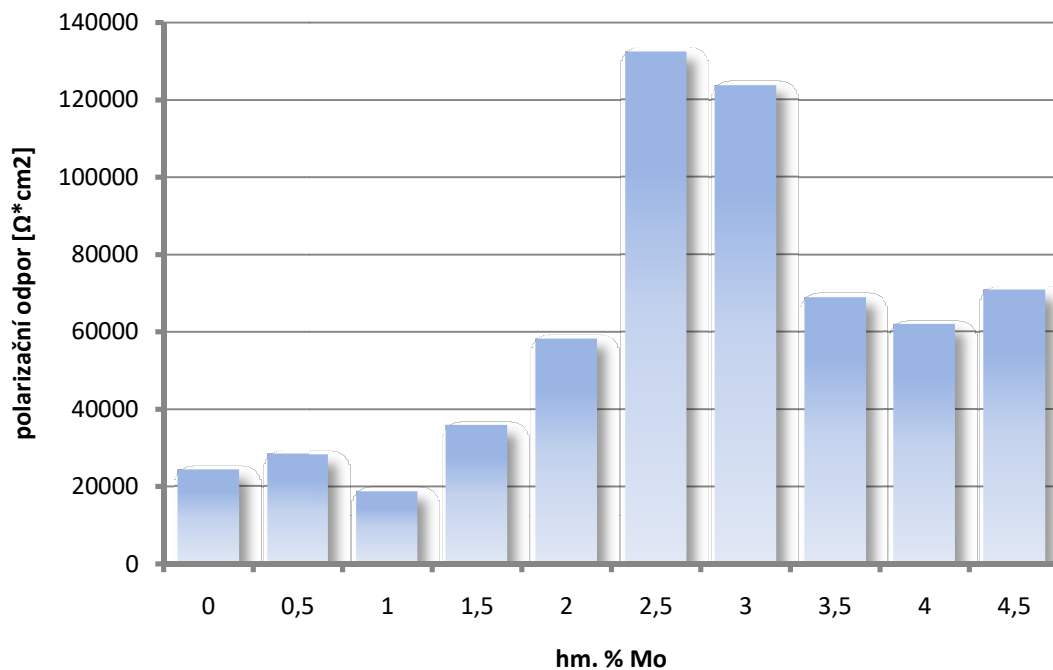
číslo vzorku	korozní rychlost [$\mu\text{m}/\text{rok}$]	Rp [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	Ecorr [mV/SCE]	Icorr [μA]
1	0,837	24279	-206,876	1,901
2	0,721	28320	-214,784	1,628
3	0,692	18843	-224,269	2,45
4	0,589	35947	-212,210	1,284
5	0,268	58235	-228,767	0,792
6	0,149	132334	-215,307	0,348
7	0,199	123663	-188,835	0,373
8	0,263	68926	-233,726	0,669
9	0,348	61950	-183,511	0,745
10	0,298	70800	-227,095	0,652

Tab. 7.5.1 naměřené hodnoty z testování odolnosti proti koroznímu napadení



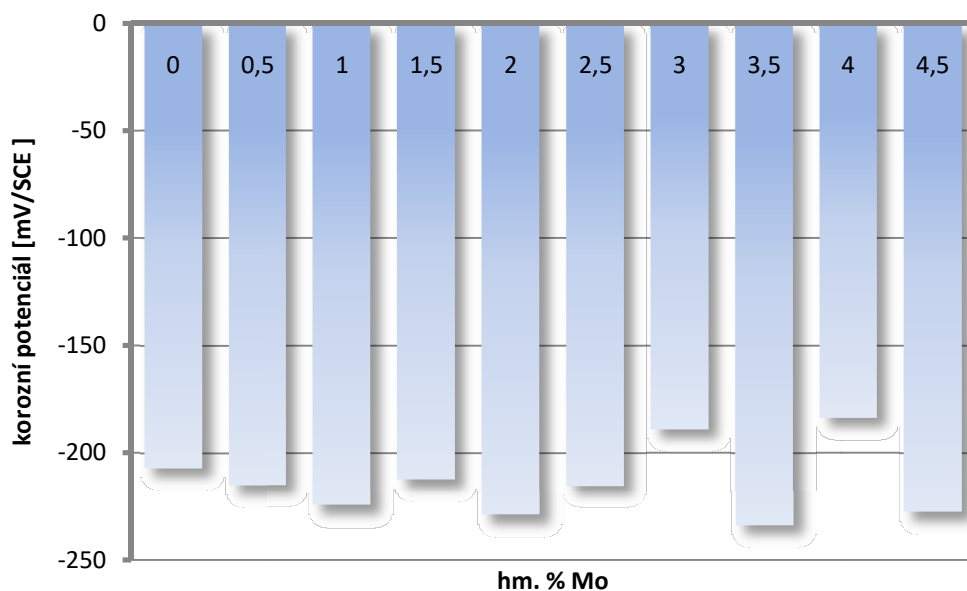
Graf 7.5.1 závislost obsahu molybdenu na korozní rychlosti

Z grafu 7.5.1 je patrný rozdíl korozních rychlostí, kde vzorek bez molybdenu dosahuje nejvyšší korozní rychlosti a naopak vzorek, který byl legován 2,5 % Mo, dosahuje nejnižší korozní rychlosti a tudíž má i nejlepší korozivzdorné vlastnosti. Dále je patrné zvýšení korozní rychlosti od vzorku s 3,5 hm. % Mo, kde se předpokládá vznik Lavesových fází.

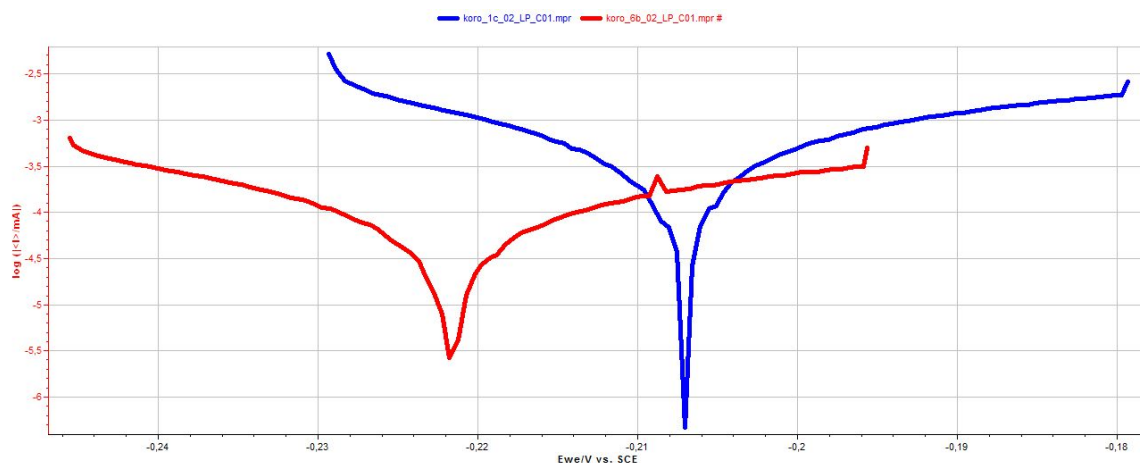


Graf 7.5.2 závislost polarizačního odporu na obsahu molybdenu

Z grafu 7.5.2 je patrný nejvyšší polarizační odpor u vzorku s 2,5 a 3 hm. % Mo, což dokazuje nejlepší korozivzdorné vlastnosti. Je tím i potvrzena správnost měření korozní rychlosti, kde bylo dosaženo stejného závěru, že do obsahu molybdenu 3 % je odolnost proti koroznímu napadení zlepšována a s dalším zvyšováním podílu molybdenu korozivzdornost klesá.



Graf 7.5.3- závislost korozního potenciálu na obsahu molybdenu



Obr. 7.5.7- porovnání křivek korozního potenciálu vzorku s nejnižší a nejvyšší korozní rychlostí: vzorek s 2,5 hm. % Mo- červená křivka, vzorek s 0 hm. % Mo- modrá křivka

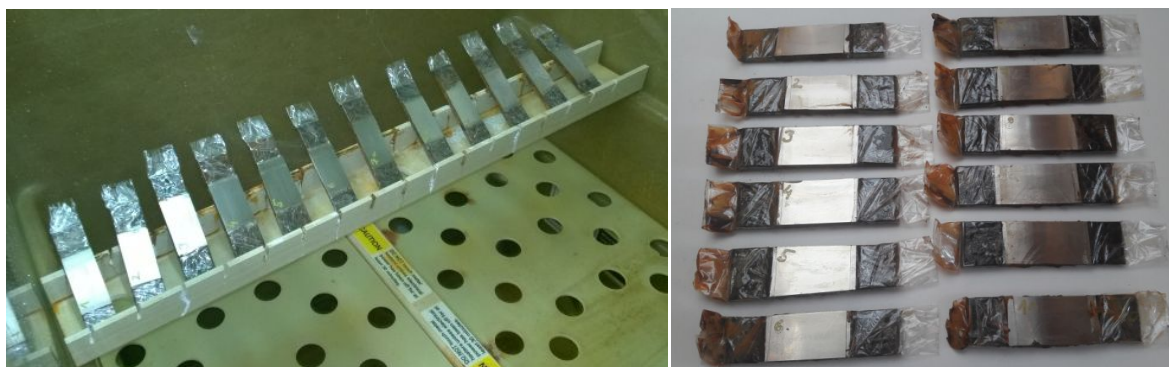
Na obr. 7.5.7 jsou znázorněny křivky korozního potenciálu. Pro lepší přehlednost jsou porovnány pouze vzorky s nejvyšší (modrá křivka) a nejnižší (červená křivka) korozní rychlostí.

7.5.2 Měření v korozní komoře

Korozní zkouška probíhala v korozní komoře Q-FOG CCT 600, která pracuje na principu rozprašování jemné mlhy korozního roztoku do komory, ve které jsou vzorky umístěny. Parametry testování v solné mlze jsou uvedeny v tab. 7.5.2.

Koncentrace solného roztoku	5±1%
Hodnota pH solného roztoku	pH 6,5 – 7,2
Teplota ve zkušební komoře	35±2°C
Spad roztoku (sběrač 80cm²)	1,5 ml/h
Doba testu	320 hod

Tab 7.5.2- podmínky testování v solné mlze



Obr. 7.5.2 a obr. 7.5.3- vizuální porovnání vzorků v korozní komoře; Vlevo vzorky před spuštěním testu, vpravo vzorky po ukončení testu

Na obr. 7.5.2 a 7.5.3 je porovnání vzorků před a po testu v korozní komoře. Po vyjmutí nebylo na vzorcích patrné žádné korozní napadení. Vyhodnocování testu bylo provedeno vizuálně s přihlédnutím k normě EN ISO 10289. Dle této normy byl zjištěn u všech vzorků stupeň ochrany proti korozi č. 9 a vyšší.



Obr. 7.5.4- vzorek bez přidaného molybdenu po provedení testu v solné mlze



Obr. 7.5.4- vzorek s 2,5 hm. % Mo po provedení testu v solné mlze

Na obr. 7.5.4 a obr. 7.5.5 je porovnání vzorku bez přidaného molybdenu (nejhorší korozivzdorné vlastnosti dle měření na potenciostatu) a vzorku s 2,5 hm. % Mo (nejlepší korozivzdorné vlastnosti dle měření na potenciostatu). Ani na jednom nebylo zjištěno korozní napadení a tudíž tento test neprokázal vliv obsahu molybdenu na korozivzdornosti laserem navařené vrstvy.

8 Diskuse výsledků

Cílem experimentu bylo zvýšení korozní odolnosti laserem naneseného přídavného materiálu ve formě prášku, který byl legován molybdenem.

Jako základní materiál byla vybrána jemnozrnná konstrukční ocel S355J2 (1.0577) dle EN 10025-2, která je vhodná ke svařování. Ocel byla zvolena pro její dobrou dostupnost a příznivou cenu (29,50,- Kč/kg). Jako přídavný materiál byl vybrán NiCrSiB prášek Eutroloy16 494 od firmy Castolin Eutectic. Prášek byl vybrán z důvodu vhodného poměru jednotlivých složek a zaručené tvrdosti výsledné vrstvy. Tento prášek byl legován molybdenovým práškem o složení 99,95 % Mo. Mísení probíhalo ručně v plastových nádobách, kde každý vzorek obsahoval jiné hmotnostní % molybdenu. U každého vzorku vzrůstal obsah molybdenu o 0,5 %, přičemž první vzorek molybdenem legován nebyl.

Samotný proces laserového navařování byl proveden ve společnosti Matex PM s.r.o v Plzni. Laserové návary byly prováděny rychlostí 6,66 mm/s pomocí HPDD laseru na předehřátý základní materiál o teplotě 200 °C s následným ochlazováním v termovatě. Na vzorcích nebylo patrné žádné popraskání návaru.

Pro metalografii byly vzorky nařezány na metalografické pile Struers Discotom 6 a následně zbrušeny a vyleštěny na automatické brusce a leštičce Struers Tegramin 20. Pro zviditelnění struktury bylo použito leptadlo Adler. Pro pozorování mikrostruktury byl použit mikroskop Carl Zeiss Z1M. Struktura byla vyhodnocena jako dendritická. Při pozorování makrostruktury celého návaru byla zjištěna odlišná výška navařené vrstvy, kterou zapříčinilo navlhnutí prášku a následné pomalý přívod přídavného materiálu do místa návaru.

Měření tvrdosti probíhalo dle Vickerse (ČSN 42 0374) při zatížení 100 N. Na každém vzorku bylo provedeno 5 měření. Z naměřených výsledků bylo zjištěno, že zvyšující obsah molybdenu zvyšuje tvrdost pouze do koncentrace 3,5 % Mo. Vyšší obsah legujícího prvku měl pravděpodobně za následek vznik Lavesových fází, které zhoršují mechanické vlastnosti. Tyto Lavesovy fáze však nebyly dokázány při metalografii. Pro jisté zjištění Lavesových fází by bylo nutné provést pozorování na TEM, které z časových důvodů provedeno být nemohlo.

Měření mikrotvrdosti bylo provedeno ve společnosti Škoda JS. Na každém vzorku bylo provedeno 5 měření. Výsledky měření se v každém návaru výrazně lišily. Bylo to zapříčiněno nehomogenitou návaru, kde v každém místě se mohla tvrdost lišit až o 50 HV 0,1.

Měření odolnosti proti koroznímu napadení bylo provedeno na potenciostatu SP 150 Biologic. Na každém vzorku bylo provedeno měření polarizačního odporu, korozního potenciálu a korozní rychlosti. Nejlepší odolnosti proti koroznímu napadení, a tudíž i nejnižší korozní rychlosti, dosahoval vzorek, který obsahoval 2,5 % molybdenu.

Vypočtené hodnoty polarizačního odporu jsou $R_p = 132334 \Omega \cdot \text{cm}^2$, korozního potenciálu $E_{\text{corr}} = -215,307 \text{ mV/SCE}$ a korozní rychlosti $0,149 \mu\text{m/rok}$. Naopak nejnižších hodnot, co se týče odolnosti proti koroznímu napadení, dosahoval vzorek, který legován molybdenem nebyl. Vypočtené hodnoty polarizačního odporu jsou $R_p = 24279 \Omega \cdot \text{cm}^2$, korozního potenciálu $E_{\text{corr}} = -206,876 \text{ mV/SCE}$ a korozní rychlosti $0,837 \mu\text{m/rok}$. Z toho vyplývá, že obsah molybdenu má výrazný vliv na korozní odolnost. Od obsahu molybdenu 3,5 % a výše se korozní odolnost zhoršovala. Může to mít za následek vznik Lavesových fází Fe_2Mo .

Měření korozní odolnosti v korozní komoře Q-FOG CCT 600 bylo provedeno v solné mlze. Testování probíhalo 320 hodin při teplotě $35\pm 2^{\circ}\text{C}$. Při vyhodnocování bylo přihlíženo k normě EN ISO 10289. Dle této normy byl zjištěn u všech vzorků stupeň ochrany proti korozi č. 9 a vyšší. Nebyla zjištěna závislost obsahu molybdenu na korozivzdornosti, jelikož všechny vzorky dosahovali velmi dobré odolnosti proti koroznímu napadení.

9 Závěr

Experimentální program diplomové práce byl proveden ve spolupráci se společností Matex PM s.r.o. Cílem bylo zjištění vlivu obsahu molybdenu v NiCrSiB prášku, který byl nanesen na základní materiál S355J2 pomocí HPDD laseru. Byl zkoumán vliv na tvrdost návaru a především na odolnosti proti koroznímu napadení.

- Při hodnocení metalografie byla struktura vyhodnocena jako dendritická. Při měření tloušťky návaru byly rozdílné hodnoty, které měl za následek navlhnutí prášku. Při metalografii nebyly prokázány Lavesovy fáze. Pro jejich zjištění by bylo potřeba provést další testování (TEM).
- Při měření tvrdosti byl dokázán výrazný vliv molybdenu na tvrdost návaru. Bylo dokázáno, že do obsahu 3,5 hm. % Mo se tvrdost zvyšuje. Po překročení této hodnoty se tvrdost výrazně snižuje. Pravděpodobně v důsledku vzniku Lavesových fází.
- Při testování korozní odolnosti byl prokázán také výrazný vliv obsahu molybdenu na korozní odolnost. Měření probíhalo na potenciostatu SP 150. Bylo zjištěno, že nejlepších korozivzdorných vlastností mají vzorky s obsahem molybdenu 2,5 – 3 hm. %. Při vyšších koncentracích se korozní odolnost skokově zhoršila.
- Při testování vzorků v korozní komoře nebyl prokázán vliv molybdenu na korozní odolnost návaru, jelikož ani za 320 hodin v solné mlze se ani na jednom vzorku neobjevily stopy korozního napadení.

Experiment byl vyhodnocen jako úspěšný, jelikož se prokázal výrazný vliv legujícího prvku (molybdenu) na korozní odolnost slitiny NiCrSiB, kde při určitém obsahu legujícího prvku se korozní odolnost zlepšila až 5x oproti slitině bez přidaného molybdenu.

10 Literatura

- [1] ZETEK, Miroslav, *Obrábění laserem kaleného povrchu*. V Plzni: Západočeská Univerzita v Plzni, 2011; [cit. 2017-05-25] Dostupné z: <http://www.sjf.tuke.sk/>
- [2] KOŘÁN, Pavel, *Základní princip laserů a jejich dělení*. 2011; [cit. 2017-05-25]; Dostupné z: <http://www.lao.cz/lao-info-49/serial-na-tema-lasery---zakladni-princtip-laseru-127>
- [3] FIEDLER, Lukáš, *Vliv parametrů laserového navařování na korozní vlastnosti návaru*; ZČU v Plzni, 2014.
- [4] TOYSERKANI, Ehsan., Amir. KHAJEPOUR a Stephen. CORBIN. *Laser cladding*. Boca Raton, Fl.: CRC Press, 2005. ISBN 0849321727.
- [5] Leonardo technology s.r.o. - *Automatizace průmyslového značení*. Leonardo technology, [online]; [cit. 2017-04-27]; Dostupné z: <http://www.lt.cz/cs/znaceni-laserem-solaris/lasery-info-learning?start=5>
- [6] FIŠEROVÁ, Pavla; *Odolnost proti degradaci laserem navařených austenitických vrstev*; Rigorózní práce; Západočeská univerzita v Plzni; Plzeň 2014
- [7] HEMMATI, I. *Laser-deposited metallic coatings*, Zernike Institute PhD thesis series 2013-17, ISBN 978-90-77172-94-0
- [8] ION, John C. *Laser processing of engineering materials: principles, procedure and industrial application*. Amsterdam: Elsevier/Butterworth-Heinemann, 2005. ISBN 07-506-6079-1.
- [9] Fišerová, Pavla; *Laser cladding- zvýšení korozní odolnosti průmyslově vyráběných a dodávaných kovových prášků METCO 41C, Stellite 21 a Inconel 625*; Západočeská univerzita v Plzni; Plzeň
- [10] HOUDKOVÁ, Šárka; *Comparison of NiCrBSi coatings, HVOF sprayed, re-melted by flame and by high-power laser*; Západočeská univerzita v Plzni; Plzeň 2013
- [11] Castolin Eutectic, *Materiálové listy*; [cit. 2017-02-21]; Dostupné z <https://www.castolin.com/cs-CZ/taxonomy/term/all>;

- [12] Hemmati, I; *Evolution of microstructure and properties in laser cladding of a Ni-Cr-B-Si hardfacing alloy*; University of Groningen, The Netherlands; 2011
- [13] Hemmati, I; *Effects of the alloy composition on phase constitution and properties of laser deposited NiCrBSi coatings*; University of Groningen, The Netherlands; 2013
- [14] Zhang, C.-H., Wu, C.-L., Zhang, S., Jia, Y.-F., Guan, M., Tan, J.-Z., Lin, B. *Laser cladding of NiCrSiB on Monel 400 to enhance cavitation erosion and corrosion resistance*; (2016) Rare Metals
- [15] Zhang, X.-B., Zang, C.-F., Chen, S.-Y., Liu, C.-S. Cavitation erosion behaviour of NiCrSiB coatings on CrNiMo stainless steel by laser cladding. (2008) *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao/Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 18 (6), pp. 1064-1069
- [16] Man, H.; *Laser surface alloying of NiCrSiB on Al6061 aluminium alloy*; Hong Kong Polytech Univ, Dept Mfg Engr, Kowloon, Hong Kong; 2001
- [17] Kwok, C.; *Cavitation erosion-corrosion behaviour of laser surface alloyed AISI 1050 mild steel using NiCrSiB*; Hong Kong Polytech Univ, Dept Mfg Engr, Kowloon, Hong Kong; 2001
- [18] ČÍHAL, Vladimír. *Korozivzdorné oceli a slitiny*. Praha: Academia, 1999. Česká matice technická (Academia). ISBN 80-200-0671-0.
- [19] Podklady pro výuku [online]. Brno: Ústav materiálových věd a inženýrství [cit. 2016-12-01]. Dostupné z: <http://ime.fme.vutbr.cz/>
- [20] CHOTĚBORSKÝ, Rostislav. *Nauka o materiálu*. V Praze: Česká zemědělská univerzita, 2011. ISBN 978-80-213-2236-3.
- [21] Periodická tabulka prvků: Molybden - Verze pro tisk. Periodická tabulka prvků [online]. Copyright © 1998 [cit. 29.05.2017]. Dostupné z: <http://www.tabulka.cz/prvky/tisk.asp?id=42>
- [22] Molybden – Wikipedie. [online]; [cit. 2017-05-17]; Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Molybden>
- [23] Vykoukalová T; *Korozní poškození austenitických ocelí*; VUT Brno; Brno 2010

[24] ŠOHAJ Pavel; *Strukturní stabilita žárovečných ocelí a jejich svarů*; Diplomová práce; VUT Brno; Brno 2009

[25] JECH David; *Struktura a vlastnosti svarového spoje rotorových ocelí*; Diplomová práce; VUT Brno; Brno 2012

[26] Crystal Structure; Laves phase; Fe₂Mo structures; [cit. 2017-05-22]; Dostupné z: http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html

[27] HRUBÝ, Vojtěch a Jaromír TULKA. *Koroze a ochrana materiálů*; 1997. Učební text pro obor Materiálové a technologické inženýrství. Brno:Vojenská akademie.

[28] MICHAL, Lukáš; <http://www.elektrorevue.cz> [online]. [cit. 2017-04-28]. Dostupný na WWW: <http://www.elektrorevue.cz/clanky/01043/index.html>

[29] VLASÁK, Jan. *Testování korozních vlastností tenkých povlaků pro implantáty pomocí elektrochemických metod*; V Praze: České vysoké učení v Praze, 2011. [cit. 2016-12-03].

[30] NOVÁKOVÁ, Michaela; *Vliv deformace na korozní vlastnosti materiálu*. Západočeská univerzita v Plzni, Plzeň 2016

[31] Electrovek oceli; *prášek molybdenu*; Evek [online]. [cit. 2017-05-27]. Dostupné z: <http://www.eveks.cz/molibdenovyij-poroshok.html>

[32] Bolzano; Úvod [online]; [cit. 2016-11-25]; Dostupné z: <http://www.bolzano.cz/cz/technicka-podpora/technicka-prirucka>

[33] VYSLOUŽIL, Z., ZELKO, J. *Meranie v strojárstve*. 2. přepracované vydání. Bratislava: Alfa, 1962. ISBN 63-036,73

[34] ŠMEJDA, Vojtěch; *Potenciometrická měření chemických roztoků*; Bakalářská práce; Univerzita Pardubice; Pardubice 2010