ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: N0715A270014

Studijní obor: Materiálové inženýrství a výrobní technologie

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Korozní odolnost návarů připravených metodou laser cladding

Autor: **Bc. Luděk Vojta**

Vedoucí práce: **Prof. Ing. Ludmila Kučerová, Ph.D.**

Akademický rok 2023/2024

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta strojní

Akademický rok: 2023/2024

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	**Bc. Luděk VOJTA**
Osobní číslo:	**S21N0034K**
Studijní program:	**N0715A270014 Materiálové inženýrství a výrobní technologie**
Téma práce:	**Korozní odolnost návarů připravených metodou laser cladding**
Zadávající katedra:	**Katedra materiálu a strojírenské metalurgie**

Zásady pro vypracování

1. Technologie laserového navařování
2. Vlastnosti a využití laserových návarů
3. Koroze a typy protikorozní ochrany
4. Analýza laserově navařených přídavných materiálů na bázi Ni, Cr a Co
5. Diskuse výsledků
6. Závěr

Rozsah diplomové práce:	**50-70 stran**
Rozsah grafických prací:	**fotodokumentace, obrázky**
Forma zpracování diplomové práce:	**tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

KATAYAMA, Seiji. *Handbook of laser welding technologies*. Oxford: Woodhead Publishing, 2013. Woodhead publishing series in electronic and optical materials. ISBN 978-0-85709-264-9.

MAHAMOOD, Rasheedat Modupe. *Laser metal deposition process of metals, alloys, and composite materials*. Cham [Švýcarsko]: Springer, [2018]. Engineering materials and processes. ISBN 978-3-319-64984-9.

BIAN, Linkan, Nima SHAMSAEI a John M. USHER. *Laser-based additive manufacturing of metal parts: modeling, optimization, and control of mechanical properties*. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis Group, [2018]. Advanced and additive manufacturing series. ISBN 978-1-4987-3998-6.

ROBERGE, Pierre R. *Handbook of corrosion engineering*. Second edition. New York: McGraw-Hill, [2012]. ISBN 978-0-07-175037-0.

Vedoucí diplomové práce:	**Prof. Ing. Ludmila Kučerová, Ph.D.**
	Katedra materiálu a strojírenské metalurgie
Konzultant diplomové práce:	**Karel Brom**
	LaserTherm spol. s r.o.
Datum zadání diplomové práce:	**16. října 2023**
Termín odevzdání diplomové práce:	**24. května 2024**

L.S.

Doc. Ing. Vladimír Duchek, Ph.D.	**Prof. Ing. Ludmila Kučerová, Ph.D.**
děkan	vedoucí katedry

Prohlášení o autorství

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

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

V Plzni dne: ……. …….

podpis autora

ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

AUTOR	**Příjmení** Vojta	**Jméno** Luděk
STUDIJNÍ PROGRAM	N0715A270014 Materiálové inženýrství a výrobní technologie	
VEDOUCÍ PRÁCE	**Příjmení (včetně titulů)** Prof. Ing. Kučerová, Ph.D.	**Jméno** Ludmila
PRACOVIŠTĚ	ZČU - FST - KMM	

DRUH PRÁCE	**DIPLOMOVÁ**	~~**BAKALÁŘSKÁ**~~	**Nehodící se škrtněte**
NÁZEV PRÁCE	Korozní odolnost návarů připravených metodou laser cladding		

FAKULTA	strojní		**KATEDRA**	KMM	**ROK ODEVZD.**	2024

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	55		**TEXTOVÁ ČÁST**	41	**GRAFICKÁ ČÁST**	14

STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK) **ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY**	Předložená diplomová práce se zabývá technologií laserového navařování a korozními vlastnostmi laserových návarů. Teoretická část této práce popisuje princip laserového navařování a korozní problematiku kovových materiálů. V experimentální části jsou laserové návary analyzovány z hlediska korozní odolnosti, chemického složení, přítomnosti vnitřních vad. Výstupem práce je zhodnocení procesních parametrů a dalších vlivů na korozní chování vybraných přídavných materiálů.
KLÍČOVÁ SLOVA **ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE**	Laser, laser cladding, laserové navařování, koroze, korozivzdornost, pasivace, chrom, kobalt, nikl

SUMMARY OF DIPLOMA THESIS

AUTHOR	**Surname** Vojta	**Name** Luděk	
STUDY PROGRAMME	N0715A270014 Materials engineering and manufacturing technologies		
SUPERVISOR	**Surname (Inclusive of Degrees)** Prof. Ing. Kučerová, Ph.D..	**Name** Ludmila	
INSTITUTION	ZČU - FST - KMM		
TYPE OF WORK	**DIPLOMA**	~~**BACHELOR**~~	**Delete when not applicable**
TITLE OF THE WORK	Corrosion resistance of coatings prepared by the laser cladding method		

FACULTY	Mechanical Engineering		**DEPARTMENT**	Material Science and Technology		**SUBMITTED IN**	2024

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	55		**TEXT PART**	41		**GRAPHICAL PART**	14

BRIEF DESCRIPTION **TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS**	The presented diploma thesis deals with the technology of laser cladding and the corrosion properties of laser welding. The theoretical part of this thesis describes the principle of laser cladding and the corrosion problem of metal materials. In the experimental part, laser deposits are analyzed in terms of corrosion resistance, chemical composition, and the presence of internal defects. The output of the work is the evaluation of process parameters and other influences on the corrosion behavior of specific additive materials.
KEY WORDS	Laser, laser cladding, corrosion, corrosion resistence, passivation chrome, nickel, cobalt

Obsah

Přehled obrázků 9
Úvod 11
1 Laserové technologie 12
1.1 Vývoj laseru 12
1.2 Vlastnosti laserového záření 12
1.2.1 Princip stimulované emise 13
1.2.2 Monochromatičnost 15
1.2.3 Koherence 15
1.2.4 Divergence 15
1.2.5 Kvalita laserového svazku 15
1.3 Typy laserových zdrojů 17
1.3.1 Pevnolátkové lasery 17
1.3.2 Plynové lasery 18
1.3.3 Kapalinové lasery 18
1.3.4 Polovodičové lasery 18
1.3.5 Vláknové lasery 18
1.4 Laserové technologie ve strojírenství 20
2 Laserové navařování (laser cladding) 21
2.1 Princip laserového navařování 21
2.2 Způsob přivádění přídavného materiálu do tavné lázně 21
2.3 Práškové materiály pro laserové navařování 23
2.3.1 Slitiny na bázi Fe 23
2.3.2 Slitiny na bázi Ni 24
2.3.3 Slitiny na bázi Co 24
2.3.4 Slitiny na bázi Cu 24
3 Vlastnosti a využití laserových návarů 24
3.1 Procesní parametry laserového navařování 25
3.2 Pozitiva a negativa technologie laserového navařování 26
4 Koroze a protikorozní ochrana 27

4.1 Vnitřní mechanismy koroze ... 27
4.1.1 Chemická koroze ... 27
4.1.2 Elektrochemická koroze ... 27
4.2 Korozní prostředí ... 28
4.3 Protikorozní ochrana ... 29
4.4 Druhy korozního napadení ... 31
4.4.1 Rovnoměrná (plošná) koroze ... 31
4.4.2 Nerovnoměrná koroze ... 31
5 Experimentální část ... 32
5.1 Zařízení použitá pro zajištění technologické a analytické části experimentu ... 32
5.2 Zhotovení laserových návarů ... 33
5.2.1 Základní materiál ... 33
5.2.2 Přídavné materiály ... 33
5.2.3 Chemické složení přídavných materiálů ... 34
5.2.4 Procesní parametry laserového navařování ... 35
5.3 Příprava laboratorních vzorků ... 38
5.4 Analýza vzorků ... 41
5.4.1 Hodnocení reliéfu ... 41
5.4.2 Hodnocení příčného výbrusu ... 43
5.4.3 Měření průběhu mikrotvrdosti ... 45
5.4.4 Měření průběhu chemického složení ... 46
5.5 Korozní testy ... 48
5.6 Vyhodnocení korozních testů a analýz ... 51
5.6.1 Koroze vzorku 1525-30 SP 570 ... 53
5.6.2 Koroze vzorku Rockit 401 ... 56
5.6.3 Koroze vzorku Metco 51NS ... 59
6 Diskuse výsledků ... 62
Závěr ... 64
Seznam použité literatury ... 66

Přehled obrázků

Obrázek 1 - Schéma optického rezonátoru s aktivním mediem a buzením [3] 13

Obrázek 2 - a) absorpce, b) spontánní emise, c) stimulovaná emise záření [4] 14

Obrázek 3 – Elektromagnet. vlnění – Běžný světelný / tepelný zdroj v porovnání s laserem[2] 15

Obrázek 4 - Schéma pasu svazku [4] 16

Obrázek 5 - Nefokusovaný (vlevo) a fokusovaný laserový svazek (vpravo) [2] 17

Obrázek 6 - Princip aktivního vlákna vláknového laseru [5] 19

Obrázek 7 - Princip podávání přídavného materiálu; a) boční podávání drátu, b) laterální tryska, c) soustava několika trysek, d) koaxiální tryska [9] 22

Obrázek 8 - Chemické složení kobaltové slitiny Stellite 21 [11] 34

Obrázek 9 - Chemické složení niklové slitiny Inconel 625 [11] 34

Obrázek 10 - Chemické složení niklové slitiny 1525-30 SP 570 [11] 35

Obrázek 11 - Chemické složení slitiny Rockit 401 [11] 35

Obrázek 12 - Chemické složení slitiny METCO 51NS [12] 35

Obrázek 13 – Laserové návary – přehled všech 20 zkušebních vzorků 37

Obrázek 14 - Princip částečného obrobení návaru – spodní vyznačená část frézována, návar Stellite 21, 80 cm/min, 2 vrstvy 37

Obrázek 15 - Princip separace vzorků (vlevo), a princip vodotěsné ochrany vzorků pomocí PVC pásky (vpravo), vyznačená oblast bude korozně testována 38

Obrázek 16 - Průběh separace vzorků pro korozní test 39

Obrázek 18 - vzorky odebrané pro další analýzy (celkem odebráno 20 vzorků) 40

Obrázek 19 41

Obrázek 20 – Princip měření výškového profilu laserových návarů (konfokální mikroskop OLYMPUS) 42

Obrázek 21 42

Obrázek 22 - Princip analýzy vybrané oblasti – povrchová drsnost po obrobení vzorku 43

Obrázek 23 - Výstup analýzy povrchové drsnosti, vyznačena průměrná hodnota – Ra 43

Obrázek 24 – Analyzované metalografické výbrusy 43

Obrázek 25 – Metalografická analýza navařené vrstvy – přítomnost vnitřních vad, Rockit 401_40_2VR, neleptáno 44

Obrázek 26 - Metalografická analýza navařené vrstvy – výška návaru, Rockit 401_40_2VR_leptáno Vilella-Bain 44

Obrázek 27 – Rockit401_ 40_2VR, výškový profil světelná mikroskopie (nahoře) a konfokální sken (dole) 45

Obrázek 28 - Princip měření profilu mikrotvrdosti, vzorek Rockit401_40_2VR..... 46

Obrázek 29 - Princip měření průběhu chemické složení pomocí liniové analýzy 47

Obrázek 30 - Vzorek laserového návaru ochráněný PVC vodotěsnou páskou, červeně vyznačena oblast připravené kexpozici v koroznímu testu 48

Obrázek 31 - Uspořádání vzorků v solné komoře. Vzorky jsou ustaveny samostatně, nedotýkají se..... 49

Obrázek 32 - Spuštění korozního testu 49

Obrázek 33 - První kontrola korozního testu po uplynutí 70 hodin, přehled vzorků..... 50

Obrázek 34 - Ukončení korozních testů, přehled vzorků..... 51

Obrázek 35 - Výsledek korozního test 1525-30 SP 570 53

Obrázek 36 - Materiál 1525-30 SP 570, indikace mírné pórovitosti v návarové vrstvě 54

Obrázek 37 - 1525-30 SP570, průběhy chemického složení 55

Obrázek 38 - Výsledek korozního testu Rockit 401 56

Obrázek 39 - Materiál Rockit 401, bez indikace vnitřních vad, velikost ojedinělých pórů menší než 0,05 mm 57

Obrázek 40 - Rockit 401, průběh chemického složení..... 58

Obrázek 41 - Výsledek korozních testů, Metco 51NS 59

Obrázek 42 - Materiál Metco 51NS, indikace výrazného promíšení substrátu s přídavným materiálem..... 60

Obrázek 43 - Metco 51NS průběh chemického složení 61

Úvod

Laserové technologie jsou jedněmi z nevíce progresivních technologií poslední doby. V současné době je možné tuto technologii určitým způsobem implementovat takřka do každého výrobního procesu. Laserový svazek vyniká vysokou energetickou hustotou, a nejen díky této vlastnosti se stává významným zdrojem energie.

V průmyslové praxi nabízejí laserové technologie široké portfolio využití. Tato práce je zaměřena na využití laseru v oblasti technologie laserového navařování, laser cladding. Základní princip technologie laserového navařování spočívá ve vytváření povrchových vrstev specifických vlastností. Mezi zmíněné specifické vlastnosti laserových návarů patří především vysoká tvrdost, odolnost proti abrazi, erozi či kavitaci. Jelikož je navařování doménou zpravidla kovových materiálů, může návarová vrstva plnit funkci protikorozní ochrany.

Koroze je z hlediska užívání kovových komponent, zařízení či konstrukcí velice rizikovým faktorem. Odolnost vůči korozním napadení má zásadní vliv na provozuschopnost a životnost kovových zařízení a konstrukcí. V současné době existuje mnoho způsobů, jak řešit problematiku koroze a jak zvýšit korozní odolnost namáhaných povrchů. Jednou z variant je vytvoření povrchových korozivzdorných vrstev pomocí technologie laserového navařování. V rámci této práce budou analyzovány laserové návary vybraných přídavných materiálů. Tyto zkušební návary budou korozně testovány a následně budou vyhodnoceny jejich korozní vlastnosti.

1 Laserové technologie

V současnosti jsou laserové technologie implementovány v nejrůznějších odvětvích lidské činnosti. Progresivního rozvoje tyto technologie dosáhly v oblasti fyziky, medicíny, elektrotechniky, strojírenství a v nespočtu dalších oborů. I tak se portfolio dalšího možného využití laserových technologií neustále rozšiřuje.

1.1 Vývoj laseru

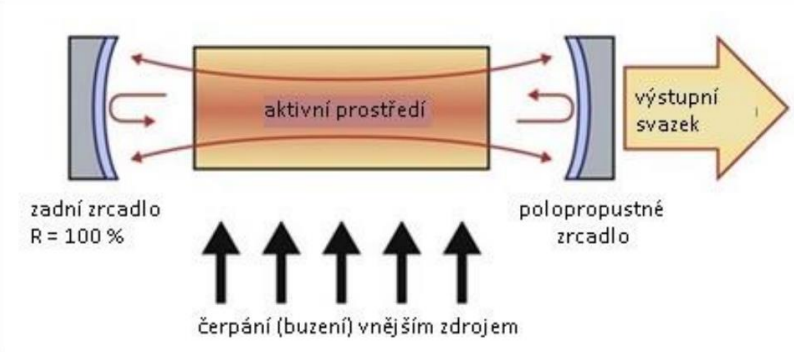
Počátek vývoje principu laseru lze datovat do 90. let 19. století, popř. začátku 20. století. V tomto období byla představena revoluční teorie Maxe Plancka. Ve své práci mimo jiné popsal světlo jako elektromagnetické záření a uvedl, že energie tohoto elektromagnetického záření může být emitována nebo absorbována pouze v určitých diskrétních množstvích, která označil jako kvanta. Planckovu teorii podpořil a dále rozvíjel Albert Einstein, který ve své práci uvedl myšlenku, že světlo svou energii transportuje ve formě dnes známe jako foton. V roce 1917 byl Einsteinem navržen teoretický proces stimulované emise. Předpokládal, že je možné stimulovat elektrony tak, aby emitovaly světlo o určité vlnové délce. Jeho práce poskytla teoretický základ principu fungování laseru. Teorie stimulované emise vysvětlila, jakým způsobem by bylo možné zesílit tuto stimulovanou emisi. Výsledná zesílená stimulovaná emise by měla stejnou frekvenci a fázi. Teoretický princip této práce byl později potvrzen řadou výzkumníků. Dalším vývojem bylo dosaženo vzniku tzv. maseru. Základním principem tohoto zařízení byl proces, při kterém je stimulovanou emisí zesilováno mikrovlnné záření. Od konstrukce tohoto zařízení scházel jen krůček k vytvoření optického maseru. Tento objev si nechali patentovat roku 1958 Arthur Schawlow a Charles Towner. Slovo laser bylo použito až roku 1959 Gordonem Gouldem a je používáno dodnes. I přes to, že byl laser vynalezen roku 1958, neexistovala v dané době žádná praktická aplikace pro toto zařízení. První fungující laser sestrojil a patentoval v roce 1960 Theodore Maiman. V následujících letech a desetiletích došlo k prudkému vzestupu vývoje v konstrukci a využití laserových zařízení. Tento trend přetrval dodnes. [1]

1.2 Vlastnosti laserového záření

Laser lze chápat jako zdroj světelného záření o specifických vlastnostech. Přesněji řečeno však slovo laser popisuje samotný fyzikální princip zesilování světla stimulovanou emisí záření. Světlo zde již není emitováno spontánně a náhodně pomocí atomů a molekul v excitovaném stavu. Namísto toho jsou atomy či molekuly stimulovány, aby následně došlo k požadované emisi fotonů. Výsledné elektromagnetické vlnění, nyní již nazývané jako laserový svazek, disponuje specifickými vlastnostmi a určitou kvalitou. [1; 2]

Pro vytvoření laserového svazku jsou zapotřebí dvě základní komponenty. Těmi jsou aktivní medium a rezonátor. Aktivním médiem je materiál, který je schopen produkovat fotony a zároveň vzniklé světlo nadále zesilovat. Aktivní médium je uloženo v optickém rezonátoru mezi dvěma zrcadly, přičemž jedno z nich je nepropustné a druhé polopropustné. Do aktivního

média je přivedena budící energie, aby byla zajištěna inverzní populace pro následnou stimulovanou emisi, tedy dostatečný přebytek atomů v excitovaném stavu. Proces zajištění inverzní populace je nazýván jako buzení, nebo také jako laserové čerpání. Pro zvýšení počtu buzených přechodů jsou emitované fotony pomocí zrcadel odráženy zpět do aktivního média, kde dochází k další stimulaci a světlo je takto nadále zesilované. Po dosažení požadované míry intenzity světelný paprsek opouští skrze polopropustné zrcadlo optický rezonátor. [1]

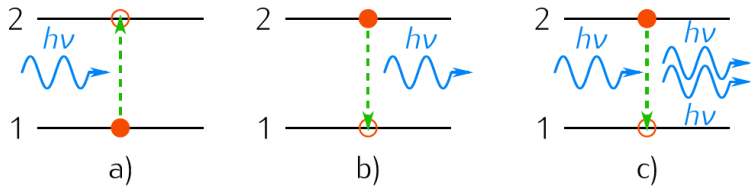


Obrázek 1 - Schéma optického rezonátoru s aktivním mediem a buzením [3]

1.2.1 Princip stimulované emise

Ke stimulaci dochází v případě, kdy foton narazí na atom v excitovaném stavu. Při takovém kontaktu dochází ke stimulaci elektronu a jeho poklesu na nižší energetickou hladinu. Při tomto ději dochází k uvolnění dalšího fotonu. Pro uskutečnění tohoto děje však musí příchozí foton disponovat správným množstvím vstupní energie. Toto množství energie se musí rovnat rozdílu excitované hladiny a nižší energetické hladiny, na kterou atom přechází. Jedná se o rezonanční proces, do kterého původně vstoupil jeden foton o určité frekvenci a fázi, nicméně výstupem tohoto procesu jsou již dva fotony o stejném směru, frekvenci a fázi. Tento jev je nazýván jako stimulovaná emise záření. Pokud tyto dva fotony narazí na další excitované atomy, dojde k další stimulaci a přechodu atomů na nižší energetické hladiny. Následně dojde k další emisi fotonů. [2]

Pro lepší představu lze děj popsat pomocí následujícího schématu. Mějme libovolný atom daného materiálu. Pro tento atom uvažujme energetické hladiny 1 a 2 s energiemi E_1 a E_2 za předpokladu, že hladina 1 je základní hladinou kvantového stavu s minimální energií. Platí, že $E_1 < E_2$.



Obrázek 2 - a) absorpce, b) spontánní emise, c) stimulovaná emise záření [4]

Atom se nachází na energetické hladině 1. Zde má tendenci setrvat, pokud mu není jistým stimulem dodána energie. Požadovaným stimulem pro změnu energetické hladiny v tomto případě bude foton. Pokud je energie stimulujícího fotonu rovna rozdílu energií $E_2 - E_1$, dojde k tzv. absorpci záření a atom přejde ze základní hladiny 1 na energetickou hladinu 2 (obr.1a). Za předpokladu, že si již atom nachází na energetické hladině 2, má tendenci dostat se do energeticky výhodnějšího stavu a přejít tak na energetickou hladinu 1 ($E_2 > E_1$). K tomuto přesunu však musí uvolnit energii o rozdílu $E_2 - E_1$. Pokud je tato energie uvolněna ve formě elektromagnetického záření, je tento jev nazýván jako spontánní emise (obr. 1b). Tato spontánní emise je charakterizována vyzářením fotonu s energií

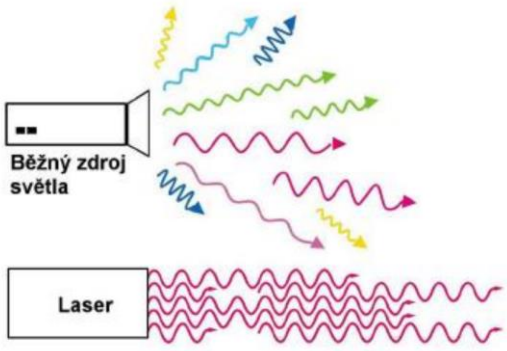
$$h\nu = E_2 - E_1 ,$$

kde h je Planckova konstanta a ν je frekvence uvolněného elektromagnetického vlnění. Frekvence takto uvolněného vlnění je následně charakterizována takto:

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

V případě, že se atom nachází na energetické hladině 2 a do tohoto systému je přivedeno elektromagnetické vlnění o frekvenci spontánní emise, může dojít k přechodu atomu na nižší energetickou hladinu za vzniku emitovaného vlnění o stejném směru, fázi a vlnové délce vlnění dopadajícího (obr. 1c). Pro kontinuální průběh stimulované emise je nutným předpokladem zajištění přebytku atomů na vyšších energetických hladinách. Následně dochází ke skládání dopadajícího a emitovaného vlnění a v konečném důsledku tak k zesilování světla. [4]

Takto vzniklý a zesílený proud světla je nazýván jako laserový paprsek, pokud se vyznačuje několika specifickými vlastnostmi. Disponuje jednotným směrem emitovaných fotonů, je monochromatický a je koherentní.



Obrázek 3 – Elektromagnet. vlnění – Běžný světelný / tepelný zdroj v porovnání s laserem[2]

1.2.2 Monochromatičnost

Fotony jsou monochromatické v případě, že mají stejnou vlnovou délku. Jejich vlnová délka je přímo dána energetickým přechodem v aktivním prostředí, ve kterém jsou emitovány. [1]

1.2.3 Koherence

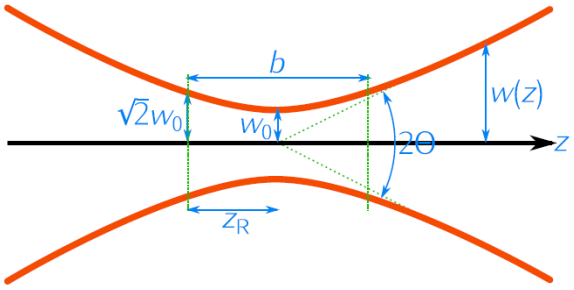
Koherencí laserového svazku je míněna jednotná vlnová délka, stejná fáze, frekvence a polarizace elektromagnetického kmitání.[1]

1.2.4 Divergence

Směrovost laserového svazku v praxi znamená, že trajektorie jednotlivých fotonů jsou téměř paralelní a v důsledku dochází pouze k minimální rozbíhavosti celého svazku. Tato vlastnost je též označována jako minimální divergence laserového svazku a je stěžejní pro následnou transformaci paprsku. Při soustředění energie laserového paprsku do pracovní oblasti o minimálním průměru lze následně docílit přenosu vysoké intenzity elektromagnetického vlnění. [2]

1.2.5 Kvalita laserového svazku

S ohledem na konkrétní aplikace laseru nelze opomenout další důležitou vlastnost, kterou je kvalita laserového svazku a možnost svazek fokusovat. I když je vytvořený laserový svazek směrově orientovaný, jednotlivé elektromagnetické vlny se nikdy nešíří zcela paralelně. Laserové svazky kruhového průřezu mají tzv. pas, ve kterém se vlnění sbíhá do nejužšího průřezu. Za touto oblastí následně dochází k opětovnému rozšiřování svazku. Tato vlastnost je vhodně definována veličinou BPP (Beam Parameter Product). [2]



Obrázek 4 - Schéma pasu svazku [4]

Parametr udávající poloměr pasu svazku je značen jako w_0 a polovina divergence (rozbíhavosti) svazku je Θ. Vztah lze zapsat následovně:

$$\text{BPP} = w_0 \,.\, ½\, \Theta$$

Divergence svazku je dále přímo úměrná vlnové délce λ a lze zapsat následovně:

$$\Theta = M^2 \frac{\lambda}{\pi w_0}$$

M^2 je zde faktor kvality svazku (též difrakční faktor) a u Gaussovských svazků je hodnota $M^2 = 1$. Pro ostatní svazky je $M^2 > 1$. Pomocí M^2 tedy lze určit kvalitu daného svazku jako poměr BPP tohoto svazku ku BPP gaussovského svazku o stejné vlnové délce. Zápis je možné provést takto,

$$M^2 = w_0 \,.\, ½\, \Theta \,.\, \frac{\pi}{\lambda}$$

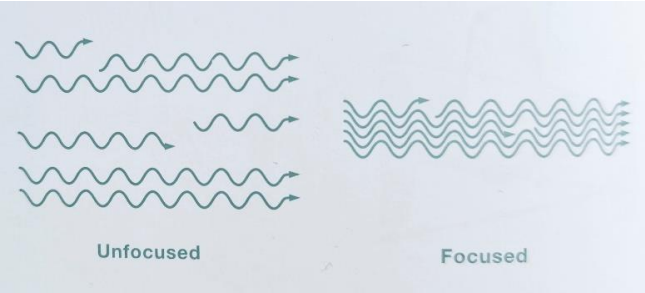
nebo následovně,

$$M^2 = \text{BPP} \,.\, \frac{\pi}{\lambda}$$

Jak bylo výše uvedeno, divergence svazku je přímo závislá na vlnové délce. S rostoucí vlnovou délkou elektromagnetického vlnění tedy dochází k růstu poměru BPP za přítomnosti větší divergence a snížení možnosti fokusace paprsku. V konečném důsledku dochází k poklesu kvality svazku. [2]

Energie laserového paprsku, výkon a intenzita dalším způsobem popisují vlastnosti laserového svazku. Energie fotonu je dána jeho frekvencí a vlnovou délkou. Jinými slovy čím větší frekvenci foton má, tím větší energií disponuje. Výkon je veličina definována jako množství práce vykonané za jednotku času. Jedná se tedy o energie všech fotonů laserového svazku, které proletí jedním bodem za jednu sekundu. Intenzita (hustota výkonu) je definována

jako výkon na jednotku plochy a vztahuje tak dodávaný výkon laserového svazku k ploše na kterou působí. Hustota výkonu je zásadním parametrem při zpracování materiálů. Její velikost přímo závisí na fokusaci svazku, přičemž v ohnisku paprsku je hustota výkonu o několik řádů vyšší než v optické cestě, kterou je svazek veden. [2]



Obrázek 5 - Nefokusovaný (vlevo) a fokusovaný laserový svazek (vpravo) [2]

1.3 Typy laserových zdrojů

V současné době lze lasery a laserová zařízení nalézt v nejširším spektru aplikací. S ohledem na specifické potřeby pro konkrétní využití laserového paprsku byl postupný vývoj této technologie v průběhu času rozštěpen do mnoha samostatných odvětví. Lasery, popř. laserové zdroje lze dělit dle mnoha kritérií. Těmito kritérii mohou být vlnová délka laserového paprsku, režim generovaného laserového paprsku (kontinuální, pulsní), způsob čerpání laserového zdroje, nebo např. typ aktivního prostředí. Členění dle typu aktivního prostředí je jedním z nejběžnějších způsobů a dle tohoto kritéria jsou laserové zdroje následně rozděleny na pevnolátkové, kapalinové, plynové, chemické, polovodičové (popř. diodové) a vláknové. [5]

1.3.1 Pevnolátkové lasery

Aktivní medium těchto laserů je za pokojové teploty v pevném stavu. Pevné medium je použito ve formě krystalu nebo ve formě skleněných tyčinek a může být dále dopováno ionty. Pevnolátkové lasery jsou běžně opticky čerpány pomocí záblesků světelné trubice anebo za pomoci jiného laseru, jehož vlnová délka je kratší než vlnová délka emitovaného výstupního laserového svazku. V aktivním mediu dochází v průběhu čerpání k excitaci atomů na vyšší energetické hladiny v důsledku absorpce dodávaných fotonů. Pevnolátkové lasery disponují produkcí vysokých výkonů v infračerveném světelném spektru. V průmyslové praxi jsou tyto laserové zdroje používány pro nejrůznější aplikace, lze zmínit např. řezání kovů, svařování kovů a jiných materiálů a dále například ve spektroskopii či pro čerpání jiných laserových zařízení. Obecně je u tohoto typu zařízení nevýhodou relativně vysoká teplota aktivního media. K nárůstu teploty dochází vlivem čerpání a v konečném důsledku dochází ke snižování

kvantové účinnosti. Z hlediska chemické konstituce aktivního prostředí je jedním z velice běžných a ve strojírenské praxi používaných pevnolátkových laserů Nd: YAG laser. Neodym (Nd) se v tomto případě používá k dopování krystalu Ytterium Aluminium Garnet (YAG). Existuje však velice široké spektrum dalších chemických konstitucí pevnolátkových laserů. [1]

1.3.2 Plynové lasery

U tohoto typu laseru je aktivním mediem plyn. Produkce stimulované emise spočívá u tohoto typu laseru v nízkoenergetických přechodech mezi vibračními a rotačními stavy molekulárních vazeb aktivního plynu. Za hlavní benefit použití tohoto typu zařízení v porovnání s ostatními je považována relativně nízká ekonomická zátěž. Aktivním mediem u tohoto typu laserů je např. směs helium-neon (HeNe – použito u prvního sestrojeného laseru tohoto typu). Jako další varianty aktivního prostředí lze použít směs plynu a odpařeného kovu, jako např. helium-stříbro (HeAg), neon-měď (NeCu). Dalšími variantami jsou lasery argonové, kryptonové, xenonové iontové, dusíkové, CO_2 lasery a další. [1]

1.3.3 Kapalinové lasery

Kapalinové lasery jsou zařízení, která jsou opticky čerpána. Využívá aktivního media, které je za pokojové teploty v kapalném stavu. Optické čerpání je zde zajištěno lampou nebo jiným typem laseru. Kapalinové lasery disponují širokým barevným spektrem možné světelné emise, tedy od blízkého ultrafialového záření až po blízké infračervené záření. V tomto typu laseru jsou jako aktivní medium použity tekuté krystaly dopované barvivem. Výhodou těchto laserů je vyšší účinnost a možnost pracovat při různých frekvencích. Z tohoto hlediska jsou ideální pro vědeckou, lékařskou a spektroskopickou činnost. Jako nevýhodu lze zmínit určitá nestabilita kapalného média, změna indexu lomu při jeho zahřívání a v samotném důsledku i degradace vlastností emitovaného paprsku.[2]

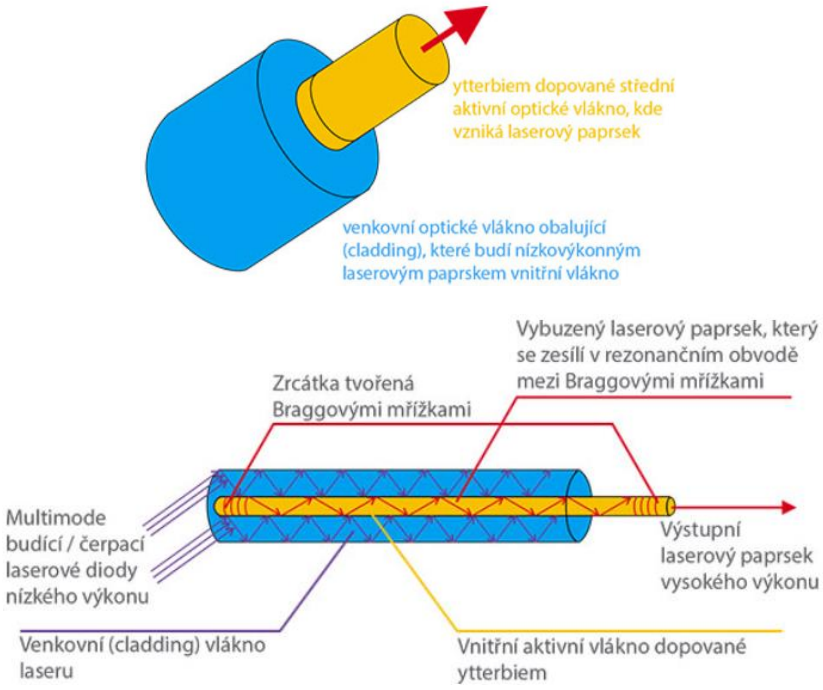
1.3.4 Polovodičové lasery

Polovodičové lasery jsou běžně buzeny za pomoci elektrického čerpání. Tento typ laseru je rovněž označován jako diodový laser. Díky přivedenému proudu dochází k rekombinaci párů elektron-díra a následné emisi elektromagnetického vlnění. Tento typ laserů je běžně implementován do laserových ukazovátek či CD/DVD mechanik. Pro průmyslové využití jsou dále aplikovány vysokovýkonné polovodičové/diodové lasery, u nichž je světelná emise zesilována rovněž pomocí rezonátorů. [2]

1.3.5 Vláknové lasery

Dalším specifickým typem laserů jsou vláknové lasery. Samotné optické vlákno slouží nejen k transportu laserového svazku, ale plní zde funkci samotného aktivního prostředí a rezonátoru zároveň. Tato aktivní vlákna jsou principiálně tvořena vnějším optickým

pláštěm, který plní funkci buzení/čerpání, a samotným jádrem/vnitřním vláknem, ve kterém dochází ke generování elektromagnetického vlnění. Světelný tok budících diod je veden vnějším pláštěm vlákna a je charakterizován odlišnou vlnovou délkou než laserový svazek na výstupu z vlákna. Aktivní prostředí zajišťuje samotné jádro vlákna, které je dopováno prvky ze skupiny lanthanoidů (zpravidla erbium, ytterbium, jejich kombinací či praseodym). Nezbytnou součástí aktivních vláken je vysoce výkonný optický zesilovač konvertující malý světelný signál z budících diod do vysoce výkonného paprsku. Místo zrcátek rezonátoru jsou u vláknových laserů přímo na aktivním jádře vlákna vytvořeny strukturní změny, které plní funkci optického rozhraní. Na tomto optickém rozhraní zvaném Braggovské mřížky dochází ke změně indexu lomu světla a dále jsou odrážena pouze vlnění určité vlnové délky.[1] [6]



Obrázek 6 - Princip aktivního vlákna vláknového laseru [6]

1.4 Laserové technologie ve strojírenství

V současné době je portfolio využití laserů velice široké a specifické laserové technologie je možné vhodným způsobem implementovat takřka do libovolného výrobního procesu. Ke značnému progresu a implementaci laserových zařízení došlo především ve vědeckovýzkumné oblasti, v oboru lékařství, elektrotechniky, metrologie, automotive a mnoha dalších odvětví. Neméně významnými oblastmi aktivního vývoje laserových technologií jsou vesmírné a armádní programy. S ohledem na zaměření této práce jsou rovněž zajímavým tématem implementace laserových technologií v průmyslové praxi.

Dle požadavků konkrétních technologických aplikací jsou využívány kontinuální či pulzní laserové zdroje. K běžně používaným průmyslovým aplikacím laserů patří laserové obrábění (např. vrtání), popř. mikro-obrábění. Dále je velice běžné dělení materiálů ve formě laserového řezání, spojování materiálu pomocí laserového svařování, či úpravy a tepelné zpracování povrchů kovových materiálů. Za technologie pro zpracovávání povrchu je vhodné zmínit laserové kalení a Laser Shock Peening. Mezi další nezřídka používané technologie pak lze jmenovat laserové značení (gravírování), strukturování a čistění povrchů, nebo např. laserové legování a přetavování povrchů. V neposlední řadě jsou v posledních letech populární aditivní formy výroby, zejména kovové 3D tisky a relativně široké možnosti využití nabízí technologie laserového navařování. Technologii laserového navařování bude podrobněji věnována další kapitola. Samotný proces laserového navařování dále tvoří podstatnou část experimentálního programu této práce.

2 Laserové navařování (laser cladding)

Samotná technologie laserového navařování, v zahraniční literatuře často označována jako laser cladding, není nikterak nově objevenou technologií. V průmyslové praxi byla tato technologie použita firmou Rolls-Royce již roku 1981. [7]

Pro technologii laserového navařování je nezbytné vhodně transformovat laserový svazek a fokusovat ho do požadované pracovní oblasti. Výstupním členem pro tuto transformaci laserového svazku je laserová procesní hlava. V současné době je možné tyto procesní hlavy implementovat na běžná CNC pracoviště, anebo procesní hlavu integrovat do víceosého robotického systému.

2.1 Princip laserového navařování

Základní princip této technologie spočívá ve vytváření povrchových, zpravidla kovových vrstev na konkrétním materiálovém základu (substrátu). Pomocí příslušné procesní hlavice a její optické soustavy dochází k transportu laserového svazku o vysoké energetické hustotě na povrch substrátu. V oblasti kontaktu fokusovaného laserového svazku se substrátem dochází ke vzniku tavné lázně. Do této tavné lázně je přiváděn přídavný materiál, který je zde rovněž roztaven a promíšen s taveninou substrátu. Po solidifikaci takto vzniklé taveniny následně vzniká metalurgická vazba mezi základním materiálem (tj. substrátem) a materiálem přídavným.

2.2 Způsob přivádění přídavného materiálu do tavné lázně

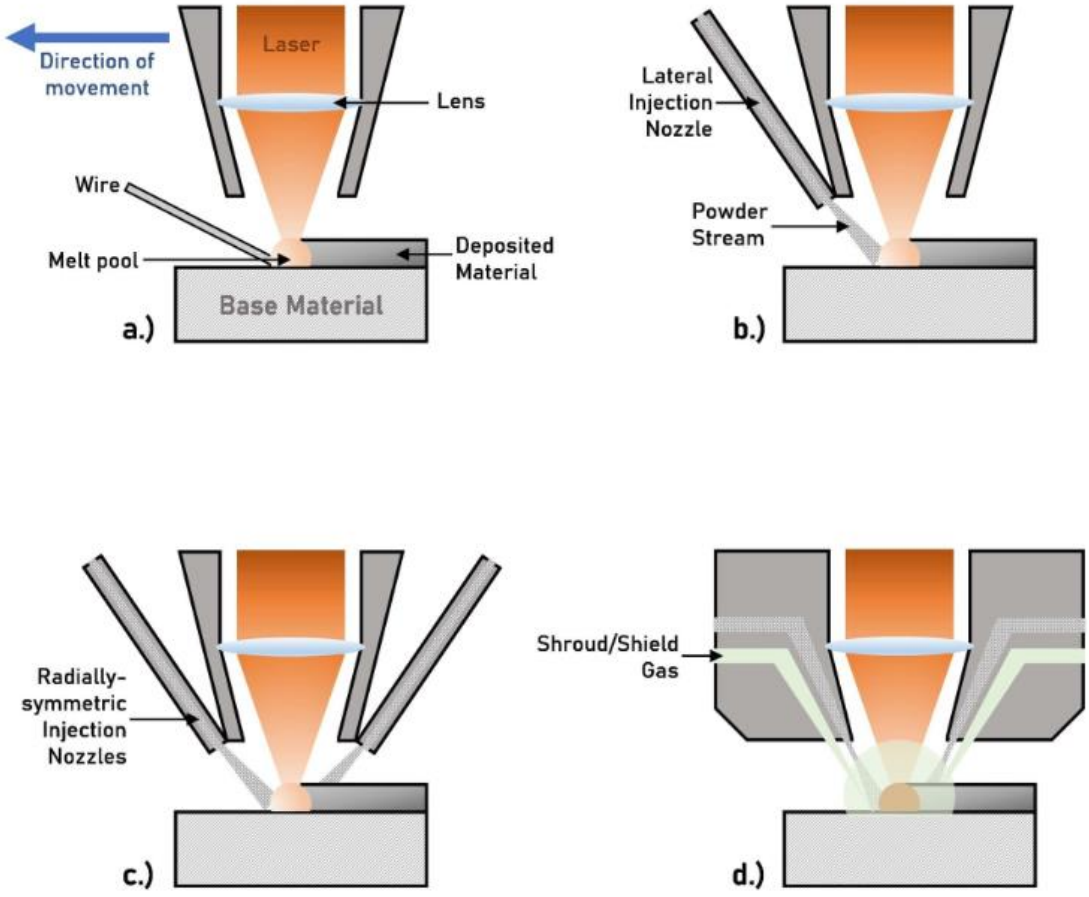
Obecně je přídavný materiál možné dodávat ve formě kovového prášku, anebo ve formě drátu. Tyto metody jsou v praxi běžně užívané. Zařízení pro laserové navařování přídavného materiálu ve formě drátu disponují běžným systémem podávání drátu odvíjeného z cívky.

Pro podávání přídavného materiálu ve formě prášku bylo designováno několik systémů, které jsou v současné době na trhu k dispozici. Prvním z těchto systémů podávání přídavného materiálu je laterální přístup, pomocí kterého je dodáván přídavný materiál do tavné lázně zboku samotné procesní hlavice. Tento princip bočního podávání je využíván jak pro práškový přídavný materiál díky laterální trysce, tak i pro podávání drátu. [8; 9]

Druhým způsobem přivádění prášku do tavné lázně je využití několika trysek umístěných po obvodu hubice procesní hlavy, přičemž laserový svazek prochází středem této procesní hlavy. Jednotlivé trysky mohou být umístěny jako soustava vnějších laterálních trysek po obvodu hubice procesní hlavy, anebo jsou již integrovány jako součást samotné hubice. Z hlediska transportu přídavného materiálu je objemový průtok nosného plynu pomocí určitých rozdělovacích systémů rovnoměrně distribuován do požadovaného počtu samostatných větví

a celkový objem transportovaného přídavného materiálu je do tavné lázně rovnoměrně dodáván jednotlivými tryskami z několika směrů zároveň. S ohledem na konstrukční řešení jsou v současné době běžně používány procesní hlavice se třemi, čtyřmi, anebo šesti tryskami. [1]

Koaxiální laserové hlavy jsou z hlediska přívodu prášku do taveniny třetím konstrukčním řešením. Hubice procesní hlavy je soustavou dvou až třech kuželových plášťů, přičemž mezi jednotlivými plášti proudí nosná složka plynu unášející přídavný materiál, popř. tímto mezikružím proudí složka formovací/ochranná. Přídavný materiál je rovnoměrně unášen po kuželové ploše procesní hubice a po výstupu z hubice je nosným plynem transportován na substrát do oblasti dopadu fokusovaného laserového svazku. Samotný laserový svazek prochází středem procesní hlavy. [7]



Obrázek 7 - Princip podávání přídavného materiálu; a) boční podávání drátu, b) laterální tryska, c) soustava několika trysek, d) koaxiální tryska [10]

2.3 Práškové materiály pro laserové navařování

Přídavný materiál ve formě prášku je pro technologii laserového navařování nejrozšířenější alternativou. Při porovnání s přídavným materiálem ve formě drátu kovové prášky vynikají zejména lepší tavitelností a tím i vyšší kvalitou návarové vrstvy. Z hlediska chemického složení dostupných přídavných materiálu je možné navařovat jak čisté kovy, tak široké portfolio slitin. Z obecného hlediska jsou nejběžněji používanými přídavnými materiály slitiny na bázi železa, niklu a kobaltu, pro specifické aplikace je možné využít titanových slitin. Jako kluzné vrstvy je možné navařovat i slitiny na bázi cínu a pro namáhané třecí mezivrstvy pak slitiny mědi (bronzy). S ohledem na zaměření praktické části této práce budou blíže specifikované vybrané skupiny materiálů.

2.3.1 Slitiny na bázi Fe

Tyto slitiny lze dále dělit s ohledem na obsah dalších austenitotvorných a feritotvorných prvků (zejména podíl Ni a Cr) na slitiny austenitické, feritické, popř. martenzitické. S ohledem na procentuální zastoupení dalších chemických prvků je možné slitiny třídit podrobněji. V experimentální části budou blíže specifikovány zejména korozivzdorné slitiny na bázi Ni, Co, martenzitická slitina s vysokým obsahem Cr a slitina CuAl.

Austenitické slitiny jsou obecně určeny pro aplikace do 900°C. Z hlediska využití nabízí tento materiál široké portfolio možných aplikací od těžkého strojírenství, vysoce namáhaných strojních součástí, přes obor lékařství a implantáty, až po nádobí do kuchyně. Primárními vlastnostmi těchto materiálů je zejména odolnost proti korozi (popř. mezikrystalové korozi) s dobrou odolností v agresivních prostředích za přítomnosti chloridů. Dalšími výhodnými mechanicko-fyzikálními vlastnostmi jsou vysoká houževnatost a odolnost proti tečení. Po stránce chemického složení je základem těchto slitin Fe s různým poměrem Cr a Ni. Běžně udávané rozsahy koncentrace chemických prvků uvádějí cca 16 – 22 % Cr, 8 – 40 % Ni a koncentrace uhlíku se pohybuje pod 0,1 %. V koncentracích do 5 % je běžnou příměsí Mo, v malých až stopových koncentracích se mohou vyskytovat další prvky jako Ti, Nb, Cu, Si, apod. Korozní vlastnosti jsou pozitivně ovlivněny zejména objemovou koncentrací prvků Cr a Mo. [11]

Martenzitické slitiny s obsahem uhlíku do 1,5 % a s obsahem Cr 12-18 % jsou běžně kalitelné a s ohledem na jejich požadovanou aplikaci je dále možné je žíhat nebo zušlechťovat. Při obsahu uhlíku do koncentrace 0,1 % je možné tyto oceli legovat Mo, popř. Al, Cu, Ti, Nb. S ohledem na dobrou korozní odolnost a zachování mechanických vlastností jsou z hlediska chemického složení nejběžněji používány martenzitické oceli o koncentraci C do 0,15 %, Cr do 13,5 %. Pro výrobu nožů se pak používají koncentrace C 0,2 – 0,4 % a Cr do 14,5 %. Vynikají dostatečnou tažností a zároveň vysokou tvrdostí. [11; 12]

2.3.2 Slitiny na bázi Ni

Nikl a niklové slitiny mají široké využití v oblasti elektroniky, elektrotechniky nebo např. v chemickém průmyslu. Hlavním benefitem niklových slitin je vysoká korozivzdornost, dobré mechanické vlastnosti a odolnost v agresivních prostředích. S ohledem na specifické chemické složení niklové slitiny mohou vynikat chemickou odolností, žárupevností a žáruvzdorností. Díky své stálosti a zachování mechanických vlastností i za vysokých teplot jsou niklové superslitiny používány v energetickém průmyslu. Z hlediska složení jsou nejběžněji používanými legujícími prvky niklových slitin zejména Cr, Mo, Fe, Ti, Nb, Al. [13; 14]

2.3.3 Slitiny na bázi Co

Kobaltové slitiny vynikají svou vysokou odolností vůči abrazi, erozi a kavitaci. S ohledem na tyto vlastnosti jsou kobaltové slitiny často využíváno v energetickém průmyslu při navařování funkčních vrstev na ventilové segmenty, pístnice či náběžné hrany turbínových lopatek. Z hlediska chemického složení je v kobaltovém základu těchto slitin vysoké procento Cr (běžně přes 20 %), dále Mo, Ni, Mn, Fe, Si, popř C a W. Koncentrace Mo má pozitivní vliv na zvyšování odolnosti vůči mezikrystalové korozi. [11; 12]

2.3.4 Slitiny na bázi Cu

Z hlediska chemického složení existuje mnoho komerčně používaných slitin mědi. Dvě základní skupiny slitin mědi jsou mosazi a bronzy. Mosazi jsou slitinou mědi (cca 80 %) a zinku, popř. dalších prvků. Dvousložkové mosazi jsou pak triviálně označovány jako tombaky.

Bronzy zpravidla odvozují svůj název od nejvíce zastoupeného přísadového prvku. V rámci experimentální části této práce byl testován hliníkový bronz (CuAl), proto bude obecný popis směřován k tomuto typu materiálu. Hliníkové bronzy s obsahem min 5 % Al jsou známy jako pevné materiály, které odolávají vysokým teplotám (až do cca 800 °C) a korozivnímu či jinak chemicky agresivnímu prostředí. Při koncentraci nad 9 % Al již může docházet ke křehnutí materiálu z důvodu vzniku fáze Cu_9Al_4. S ohledem na chemické složení jsou dalšími přísadovými prvky hliníkových bronzů Ni, Mn a Fe. Mn primárně zvyšuje pevnost a korozní odolnost. Ni a Fe precipitačně vytvrzují matrici a zvyšují tak mechanické vlastnosti slitiny. Z hlediska výborných mechanických vlastností jsou hliníkové bronzy často využívány pro třecí spoje či konstrukční prvky podléhající významnému opotřebení či únavě a kavitaci. [15; 13]

3 Vlastnosti a využití laserových návarů

Z hlediska využití laserového navařování je v současné době technologie nejčastěji aplikována při vytváření povrchových vrstev požadovaných specifických vlastností. Zmíněnými specifickými vlastnostmi může být tvrdost, odolnost vůči, abrazi, erozi, kavitaci či korozi. Z hlediska alternativy vytváření takovýchto vrstev jsou přímou konkurencí navařovaných vrstev žárové nástřiky. Zásadním rozdílem ovšem zůstává způsob, jakým vzniká vazba mezi přídavným materiálem a substrátem. U laserového navařování vzniká pevná

metalurgická vazba, přičemž výsledná navařená vrstva je po solidifikaci kompaktní a prakticky bez pórů. Povrchové vrstvy vytvořené žárovým nástřikem nedisponují metalurgickou vazbou, ani promíšenou oblastí. Nedochází tedy k tepelnému ovlivnění samostatného substrátu, což může být v určitém směru vnímáno jako výhoda. Adheze mezi přídavným materiálem a substrátem je zajištěna určitou formou difuzní vazby. Vrstvy žárových nástřiků jsou však porézní, tedy i více náchylné k případné korozi. Adhezní síly mezi vrstvou a substrátem jsou u žárových nástřiků podstatně nižší než u laserových návarů. [16]

Další aplikací technologie laserového navařování je oblast opravárenství. Pomocí této technologie lze opravovat, upravovat či repasovat nevyhovující komponenty. Pro repase je možné použít stejného typu materiálu jako substrát, anebo využít materiálu s výhodnějšími mechanicko-fyzikálními vlastnostmi. Jako zajímavý příklad je vhodné zmínit repasování opotřebených turbínových lopatek. Vedle opravy opotřebených komponent parních turbín v současné době probíhá i proces vytváření funkčních návarových vrstev z kobaltových slitin na náběžné hrany nových turbínových lopatek za účelem prodloužení jejich životnosti. [14][17]

3.1 Procesní parametry laserového navařování

Samotný proces navařování je ovlivněn několika faktory zároveň a kombinace těchto faktorů má zásadní vliv především na kvalitu navařené vrstvy, velikost vneseného tepla, z toho vyplývající šířku TOO, možný vznik výrazných deformací a v neposlední řadě nežádoucí strukturní a fázové změny v bezprostředním okolí návaru.

Základními procesními faktory, které přímo ovlivňují kvalitu návaru a výsledný stav substrátu jsou:

- Dodaný výkon
- Rychlost navařování
- Množství přídavného materiálu dodaného do lázně
- Objemový průtok ochranného plynu
- Orientace procesní hlavy vůči povrchu substrátu
- Dodržení ideální pracovní vzdálenosti
- Překryv navařovaných housenek

Z hlediska sekundárních, ale rovněž podstatných vlivů je potenciálním rizikem akumulace tepelní energie během procesu navařování. V určitých případech může docházet k přehřívání materiálu a k jeho degradaci.

3.2 Pozitiva a negativa technologie laserového navařování

Laserové navařování jakožto technologický proces nabízí mnoho benefitů ve srovnání s konvenčními technologiemi používanými pro vytváření povrchových vrstev. Jelikož jsou tyto systémy zpravidla integrovány do částečně či plně automatizovaných výrobních pracovišť, je zajištěna opakovatelnost a udržitelnost technologických postupů a v konečném důsledku i kvalita výrobní produkce. Nemalou výhodou takto automatizovaných pracovišť je možnost plynulé změny technologických parametrů během probíhajícího procesu. Konkrétním příkladem může být plynulá změna množství dodávaného přídavného materiálu společně s úpravou výkonu laserového zdroje, popř. se změnou rychlosti navařování. Kombinace těchto parametrů v konečném důsledku zásadním způsobem ovlivňuje výšku navařené vrstvy, efektivitu tavení přídavného materiálu, charakter tavné lázně a v neposlední řadě i hloubku promíšení přídavného materiálu se substrátem (popř. i šířku TOO). Doménou technologie laserového navařování je právě zmíněná minimalizace TOO a hloubky promíšení s cílem vytváření povrchových vrstev požadovaných specifických vlastností. Tyto vrstvy je možné vytvářet od tlouštěk několika desetin mm, přes vícevrstvé návary v tloušťkách několik mm, až v podstatě do podoby 3D tisku tvarových elementů a kovových komponent.[17; 5][5]

Avšak jako každá technologie, ani laserové navařování nenabízí pouze výhody bez existence potenciálně negativních stránek. Za nevýhodu mohou být vnímány relativně vysoké pořizovací náklady těchto komplexních systémů. Pro efektivní výrobní proces je mimo laserový zdroj a procesní hlavu nutné investovat i do robotického pracoviště, polohovacích systému, popř. příslušných SW pro vyšší úroveň automatizace procesu. Po technologické stránce laserového navařování je samotný proces určitou fúzí mnoha procesních parametrů při jejichž nevhodném nastavení může docházet ke vzniku nežádoucích vad návarů, a to jak povrchových, tak objemových. Při neuvažování zmíněných negativ zde sále hraje roli určitá míra tepelného ovlivnění substrátu, vznik zbytkových napětí, či přítomnost strukturních změn v oblasti ztavení. V neposlední řadě je vhodné zmínit i nemalou energetickou náročnost této technologie.

4 Koroze a protikorozní ochrana

Korozi je možné definovat jako samovolnou degradaci materiálu, ke které dochází v důsledku interakcí daného materiálu s okolním prostředím. K degradaci materiálu dochází zejména vlivem chemických, elektrochemických či biologických procesů. Obecně lze korozi kategorizovat dle vnitřního mechanismu korozního napadení, dále podle charakteru korozního prostředí, nebo dle typu výsledné korozní degradace materiálu. V závislosti na průvodních projevech korozního napadení lze vyhodnotit a navrhnout vhodná protikorozní opatření.

4.1 Vnitřní mechanismy koroze

Korozi je možné dle vnitřních mechanismů dělit na korozi chemickou a korozi elektrochemickou.

4.1.1 Chemická koroze

Chemická koroze u kovových materiálů probíhá pouze na základě chemických, velice často oxidačních procesů bez působení elektrického proudu (v elektricky nevodivých prostředích). Hnací silou těchto reakcí je do určité míry difuzní tok atomů kovu směrem k fázovému rozhraní. Na rozhraní **kov – prostředí** dochází u atomu kovu ke ztrátě elektronů za vzniku korozních produktů (korozních zplodin). Postupným nárůstem vrstvy korozních produktů může dojít k vytvoření dostatečné bariéry pro zásadní omezení difuzního toku atomů kovu směrem k fázovému rozhraní. Takto vzniklá vrstva může v určitý okamžik plnit funkci zmíněné bariérové ochrany. Další chemické procesy na povrchu kovu může tato vrstva v podstatě zastavit, nebo alespoň významným způsobem zpomalit. Obecným příkladem chemické koroze může být expozice kovových součástí v prostředí plynu za zvýšených teplot.[18; 19]

4.1.2 Elektrochemická koroze

Elektrochemická koroze probíhá v elektricky vodivém prostředí v tzv. elektrolytu. K průchodu elektrického proudu elektrolytem dochází za předpokladu přítomnosti alespoň dvou elektrod. Zároveň může být elektrický proud do systému dodáván nuceně pomocí vnějšího zdroje stejnosměrného elektrického proudu, anebo k průchodu proudu dochází samovolně. Při nuceném dodávání elektrického proudu vnějším zdrojem hovoříme o elektrolytickém článku. V případě samovolného průchodu proudu se jedná o článek galvanický, či koncentrační.

Z hlediska principu elektrochemického článku existuje několik možných variant konstituce tohoto systému. Elektrická vodivost je zajištěna proudem elektronů, z toho důvodu může být elektroda ve formě pevné látky, či kapaliny. Přenos el. náboje je zajištěn pomocí kladných a záporných iontů, proto musí být elektrolytem iontově vodivá pevná, nebo kapalná fáze. Jako elektrodu lze použít dva různé kovy, anebo kov a el. vodivou nekovovou látku (např. uhlíkovou elektrodu). Takovýto systém lze označit jako **makročlánek**. Ke korozi však může docházet i v důsledku chemické heterogenity na úrovni mikrostruktury materiálu. Elektrolytem

v těchto systémech bývá většinou voda či vodné roztoky o různém chemickém složení a koncentraci. Takovéto systémy jsou pak označovány za korozní **mikročlánky**. [20]

Při elektrochemické korozi dochází ke dvěma souběžným procesům. Jsou jimi anodická oxidace a katodická redukce. Při anodické oxidaci dochází ke ztrátě elektronů a tím i k vlastní korozi, při které je kovová elektroda rozpouštěna. Katodická redukce je pak depolarizačním procesem, při kterém dochází k jakési spotřebě rozpuštěné oxidační látky. Touto oxidační látkou je velice často vodíkový ion či rozpuštěný kyslík. [18]

Náchylnost kovu ke vzniku koroze (k rozpouštění v prostředí elektrolytu) je určena tzv. elektrodovým potenciálem. Absolutní hodnota elektrodového potenciálu není známá, z toho důvodu byla smluvně stanovena vodíková elektroda jako elektroda s nulovým potenciálem. Po termodynamické stránce je elektrochemická stabilita kovů popsána jako ochota poskytovat elektrony a přecházet tak do stavu iontu. Se vzrůstajícím kladným elektronovým potenciálem je tedy kov méně ochotný uvolňovat elektrony. Naopak čím je hodnota elektronového potenciálu nižší, tím snadněji kov do ionizovaného stavu přechází. Posloupnost standardních elektrodových potenciálů kovových látek byla shrnuta tzv. Beketovou řadou. Kovy s kladným redoxním potenciálem, tzn. od smluvní nulové vodíkové elektrody vpravo jsou označovány jako kovy ušlechtilé. S ohledem na vzrůstající potenciál jsou to prvky Cu, Ag, Hg, Pt, Au. Kovy se záporným redoxním potenciálem jsou označovány jako kovy neušlechtilé. [20; 16]

4.2 Korozní prostředí

Iniciace korozního procesu, rychlost koroze, průběh i charakter výsledného korozního napadení přímo závisí na současném působení vnějších a vnitřních vlivů. Vnitřními vlivy jsou zejména chemická konstituce slitiny, její homogenita, její chemické, popř. fázové složení, z hlediska povrchu je to dále způsob zpracování povrchu, jeho drsnost a v neposlední řadě i čistota. Dalším neméně významným vlivem jsou stavy vnitřního napětí a deformace. Mezi vnější vlivy je následně řazeno chemické složení okolního prostředí, jeho pH, teplota, popř. rychlost proudění tohoto prostředí. Právě rychlost proudění má v určitých situacích zásadní vliv na průběh korozních procesů, jelikož častým jevem je v těchto případech vznik kavitačního, erozivního či abrazivního narušení povrchu. [20]

Mezi nejběžnější korozní prostředí patří atmosféra. Vliv atmosféry na vznik tzv. atmosferické koroze je přímo závislý na její vlhkosti. Při relativní vlhkosti do cca 20 % nelze mluvit o nulových korozních účincích, nicméně naprostá většina konstrukčních materiálu při této relativní vlhkosti koroduje zanedbatelnou korozní rychlostí. Za kritické jsou pak považovány podmínky, kdy dojde k překročení 60 – 80 % relativní vlhkosti vzduchu. Dalším negativním vlivem je koncentrace chemických látek v atmosféře, zejména v oblasti průmyslových zón nebo přímořských oblastí. [19]

Druhým nejběžnějším korozním prostředím je voda. Korozní působení zcela čisté vody bez volného kyslíku je u kovových materiálů téměř nulová. Agresivita prostředí vody je však významně ovlivněna koncentrací kyslíku, množstvím rozpuštěných solí a dalších chemických látek, teplotou, hodnotou pH, rychlostí proudění či přítomností pevných částic, které by měli vliv na případné rozrušování povrchu kovů. V neposlední řadě je vhodné zmínit přítomnost organických látek a mikroorganismů, které rovněž mohou mít nemalý vliv na vznik korozního napadení – biokoroze (vznik koncentračního článku, chemické či elektrochemické působení metabolitů atd.) [19]

Půdní koroze se vyznačuje vysokou heterogenitou prostředí. Z hlediska složení je půda tvořena pevnými látkami, částicemi různých velikostí a chemického složení, množstvím plynných látek a v neposlední řadě i množstvím různých elektrolytů na bázi jak organické, tak anorganické. Principy půdní koroze jsou vlivem vstupních činitelů významně komplikovanější, o to víc, kdy částečně může docházet i ke korozi mikrobiální. Tímto typem koroze jsou nejvíce zatěžovány základy konstrukcí a inženýrské sítě. [20]

4.3 Protikorozní ochrana

Protikorozní ochranou je obecně míněn princip úpravy korozního systému, který vede ke snížení vlivu daného prostředí na korozní degradaci součásti či celé konstrukce. Korozímu působení jsou vystaveny všechny konstrukční materiály a v závislosti na intenzitě působení daného prostředí následně může docházet k omezení použitelnosti, zkrácení životnosti, selhání funkce dané součásti či selhání celého systému. Úpravu korozního systému je možné provést několika způsoby:

- Volbou použitého materiálu
- Vhodným konstrukčním řešením
- Úpravou korozního prostředí
- Elektrochemickou ochranou
- **Povrchovou úpravou**

Z hlediska volby efektivních protikorozních opatření je vždy nutné adekvátně vyhodnotit vliv korozního prostředí, navrhnout vyhovující konstrukční materiál, popř. jeho povrchovou úpravu. V kontextu korozního procesu jsou úpravy korozního prostředí a elektrochemická ochrana vnímány spíše jako doplňkové či podpůrné postupy. [19]

U kovových materiálů ze skupiny korozivzdorných ocelí je vítaným fenoménem tvorba povrchové pasivní vrstvy, tzv. schopnost pasivace. Jedná se o složitý proces, jehož efektem je omezení reaktivity kovového povrchu s okolním prostředím. Pasivní vrstva je tvořena velice tenkým oxidickým filmem. Ve slitinách železa s chromem právě chrom významně přispívá

k tendencím vytvářet povrchovou pasivní vrstvu. Minimální potřebná koncentrace pro iniciaci vzniku pasivní vrstvy je u těchto slitin udávána hranicí cca 12 % Cr, přičemž uspokojivá korozní odolnost je udávána ve spojení s 15,7 % Cr. Vznik pasivní vrstvy bývá popisován jako proces vytváření vazeb mezi nenasycenými kovovými vazbami povrchu kovu a okolními ionty či molekulami. Tyto principy jsou označovány jako chemisorpce. Tloušťky pasivních vrstev jsou udávány c rozsahu cca 100 – 500 μm. I u pasivovatelných materiálů však existují okolnosti, při kterých může docházet k narušení pasivní vrstvy a následně k aktivaci kovového povrchu následným rozvojem korozního napadení. K narušení pasivního povrchu může dojít mnoha způsoby, nejčastěji však změnou chemického složení okolního prostředí (popř. změnou proudové hustoty v elektrolytu), dále v důsledku změny pH prostředí, anebo změnou teploty okolního prostředí. [11]

Principů protikorozní ochrany je mnoho. S ohledem na praktické zaměření této práce bude dále přiblížena zejména protikorozní ochrana pomocí povlaků. Ochranné povlaky primárně slouží jako bariérová ochrana. Účinek těchto vrstev může být inhibiční, destimulační či elektrochemický. Efektivita ochrany kovových povrchů pomocí těchto povlaků přímo závisí na odolnosti tohoto povlaku vůči okolnímu prostředí a dále na míře adheze mezi tímto povlakem a povrchem kovu. Eventuální pórovitost ochranného povlaku zvyšuje prostupnost korozivního prostředí.

Organické povlaky jsou velice častým řešením ochrany povrchu před vnějšími vlivy. Aplikace organických povlaků velice často bývá ve formě nátěrových hmot. Samotná kvalita nátěrové hmoty však nebývá jediným faktorem ovlivňující dostatečnou ochranu povrchu. Stěžejní roli hraje příprava kovového povrchu před samotnou aplikací nátěrové hmoty, a to zejména strukturování povrchu (jeho drsnost) a také jeho čistota (odstranění cizích částic, mastnot či dalších chemických látek). [20]

Dobrým bariérovým účinkem z oblasti organických materiálů se vyznačují polymery. Ze skupiny anorganických povlaků byly dříve velice používanými povrchovými úpravami smalty.

Mezi inhibitory koroze byly v minulosti velice populární sloučeniny Pb_3O_4 a šestimocného chromu (Cr^{6+}). S ohledem na ekologii bylo již v roce 2007 upuštěno od jejich dalšího využívání s výjimkou vystavení dočasných povolenek pro společnosti, které se touto technologií dlouhodobě zabývají a přeorientování jejich výroby vyžaduje značné prostředky. Alternativně byly tyto povrchové úpravy nahrazeny chemickými sloučeninami na bázi fosforečnanů, molybdenanů, olovičitanů, oxidu zinečnatého apod. Efektivita těchto povlaků je však podstatně nižší. Z hlediska aplikace ochranných kovových povlaků je využíváno zejména žárového zinkování, žárových nástřiků a laserových návarů. [19]

4.4 Druhy korozního napadení

Projevy korozního napadení mohou být různé, ale nejčastěji se objevují jako důsledek koroze elektrochemické. Dle charakteru je možné korozi dělit na rovnoměrnou (plošnou) a korozi nerovnoměrnou. Rovnoměrná koroze je většinou způsobena vznikem korozních mikročlánků, tedy zejména heterogenitou chemického složení materiálu. Korozi nerovnoměrnou převážně iniciují korozní makročlánky.

4.4.1 Rovnoměrná (plošná) koroze

Tento druh korozního napadení je charakterizován rovnoměrným korodováním kovového povrchu v prostředí elektrolytu. Korozní rychlosti mohou být u tohoto typu korozního napadení vysoké, nicméně i tak je tento druh koroze považován za méně nebezpečný než korozní napadení místního typu. Napadení materiálu je rozprostřeno po celém povrchu a následný průběh koroze je možné do určité míry předpovídat.

4.4.2 Nerovnoměrná koroze

Nerovnoměrná koroze je z hlediska oslabování materiálu a konstrukcí více rizikovou variantou nežli koroze rovnoměrná. Tento typ koroze může oslabovat matriál až na strukturní úrovni a zásadním způsobem tak mění jeho mechanické charakteristiky. Vysoce riziková jsou tato korozní napadení zejména kvůli minimálním doprovodným optickým projevům vzniku koroze. Nezřídka se nerovnoměrný typ koroze objevuje u materiálů, které jsou v pasivním stavu odolné vůči plošné korozi. Lokální narušení pasivační vrstvy je způsobeno zejména agresivními průmyslovými činidly s depasivačním účinkem (např. chloridové anionty). Mezi časté typy nerovnoměrného korozního napadení můžeme řadit následující typy koroze:

- Bodová koroze
- Štěrbinová koroze
- Mezikrystalová koroze
- Koroze pod napětím
- Vibrační koroze

K dalším vlivům, které úzce souvisejí s korozním napadením kovových materiálů lze uvést vodíkovou křehkost, která postupně může vyvolávat poškození krystalové mřížky za rozvoje vodíkové koroze. Dalším typem je kavitační poškození, které leží v oblasti přechodu mechanického poškození materiálu a oblastí korozního degradace. Ke kavitačnímu poškození dochází vlivem tlakových rázů v kapalině. Rázy vznikají v důsledku vzniku bublin a jejich následnému zániku (implozi) v bezprostřední blízkosti kovového povrchu. Dalším specifickým typem korozního napadení může být extrakční koroze. U tohoto typu dochází přednostně ke korozní degradaci jedné složky slitiny. Tento korozní princip je patrný u plošného napadení kovových povrchů s rovnoměrným pronikáním koroze pod povrch, nicméně může vytvářet i místní korozní iniciace, korozní důlky, nebo prostupovat materiálem po hranicích zrn. Za určitých podmínek tento typ koroze může rozvíjet proces koroze pod napětí. [21]

5 Experimentální část

5.1 Zařízení použitá pro zajištění technologické a analytické části experimentu

Zhotovení laserových návarů proběhlo ve výrobní divizi firmy LASERTHERM s.r.o. Úprava povrchu polotovarů před laserovým navařováním byla provedena na zařízení FANUC ROBODRILL D21LiB5. Pracoviště, na kterém proběhla realizace laserových návarů, sestává z laserového zdroje LASERLINE LDF 10 000-100. Laserová procesní hlava pro navařování vychází z vlastní koncepce firmy LASERTHERM s.r.o. Výstupním členem procesní laserové hlavy byla koaxiální hubice. Procesní hlava je nesena šestiosým robotem FANUC M-710ic uloženým na lineárním pojezdu. Přídavný materiál ve formě prášku byl dodáván diskovým podavačem GTV PF 2/2. Frézování povrchu laserových návarů proběhlo rovněž ve firmě LASERTHERM s.r.o. na zařízení DOOSAN DNM 750L.

Korozní testy proběhly formou expozice obrobených vzorků laserových návarů v solné mlze. Použitým zařízením byla korozní komora Q-FOG-CCT 600.

Separace vzorků pro přípravu metalografických výbrusů proběhla na metalografická pile Struers Secotom 50, zalisování vzorků bylo provedeno na metalografickém lisu Struers CitoPress 10, příprava metalografických výbrusů byla provedena na metalografické brusce/leštičce Struers Discotom. Analýzy reliéfu a povrchové drsnosti frézovaných ploch laserových návarů byly provedeny na konfokálním mikroskopu OLYMPUS Lext OLS 5000. Analýza příčných výbrusů v leptaném a neleptaném stavu byla provedena na světelném mikroskopu ZEISS. Analýza průběhu mikrotvrdosti byla provedena na mikrotvrdoměru Struers DuraScan. Liniové měření průběhu chemického složení navařených vrstev bylo provedeno na elektronovém mikroskopu TESCAN Vega 3.

Materiály naplikované pro vytvoření laserových návarů byly dodány společnostmi Höganäs a Castolin Eutectics.

Tabulka 1 - Dodavatelé přídavného materiálu

Přídavný materiál	Základ	Dodavatel
Stellite 21	Co	Höganäs
Inconel 625	Ni	Höganäs
1525-30 SP 570	Ni	Höganäs
Rockit 401	Fe	Höganäs
Metco 51 NS	CuAl	Castolin

Pro účely experimentálního programu této práce bylo pomocí technologie laserového navařování vytvořeno 20 zkušebních vzorků laserových návarů. Koncept této práce je primárně zacílen na posouzení korozního chování těchto návarů s ohledem na použitý přídavný materiál,

procesní parametry laserového navařování a morfologii navařených vrstev v prostředí solné mlhy.

Struktura experimentální části této práce odpovídá posloupnosti průběžných kroků v přípravě a zpracování zkušebních vzorků. Jednotlivé kroky budou podrobněji popsány.

- Dělení a příprava polotovarů
- Navaření zkušebních vzorků
- Částečná úprava povrchu navařených vzorků – frézování
- Separace vzorků pro korozní testy a pro metalografické analýzy
- Spuštění korozního testu
- Příprava metalografických vzorků
- Analýza metalografických vzorků
- Analýza vzorků po korozních testech
- Vyhodnocení výsledků

5.2 Zhotovení laserových návarů

5.2.1 Základní materiál

Základním materiálem (substrátem) pro vytvořením laserových návarů je běžná konstrukční ocel S235JRC+C. Tato ocel je charakteristická dobrou tvařitelností a houževnatostí, je zaručeně svařitelná, ze strukturního hlediska se jedná o ocel feriticko perlitickou. Chemické složení a mechanické vlastnosti jsou podloženy materiálovou specifikací.

C12 $R_{m\,[MPa]}$	C11 $R_{e\,[MPa]}$	C13 $A5_{\%}$
560	529	19,0

C71 C	C72 Mn	C73 Si	C74 P	C75 S	C76 Cr	C77 Ni	C78 Mo	C79 Cu	C80 Sn	C85 Al	C91 Ti
0,170	0,840	0,220	0,011	0,016	0,120	0,050	0,010	0,120	0,008	0,016	0,009

C87 V	C88 Nb	C89 B	C92 Ca				C93 N	C94 $O_{2\,[ppm]}$	C95 $H_{2\,[ppm]}$		C96 CEV
0,002	0,001	0,0000									0,35

Z této oceli byly na pásové pile nařezány a následně upraveny polotovary pro zhotovení laserových návarů. Polotovary byly připraveny ve formě hranolů čtvercové podstavy o rozměrech 70 x 70 mm a výšce 20 mm. Povrch těchto polotovarů byl jednotným způsobem frézován a následně odmaštěn a vysušen.

5.2.2 Přídavné materiály

Pro zhotovení laserových návarů bylo vybráno pět typů přídavných materiálů. Všechny přídavné materiály byly ve formě kovového prášku:

- Stellite 21 (kobaltová slitina)
- Inconel 625 (niklová slitina)
- 1525-30 SP 570 (niklová slitina)
- Rockit 401 (martenzitická slitina s vysokým obsahem chromu)
- Metco 51NS (slitina CuAl)

Chemické složení a mechanické vlastnosti jednotlivých přídavných materiálů jsou deklarovány materiálovou specifikací a atestem. [13][12]

5.2.3 Chemické složení přídavných materiálů

	Compt	MIN	MAX
CHEMICAL PROPERTIES			
Carbon	0.26 %	0.20	0.30 %
Molybdenum	5.4 %	5.0	6.0 %
Nickel	2.4 %	1.8	3.3 %
Cobalt is BALANCE			
Iron	0.2 %		2.0 %
Manganese	0.70 %	0.50	0.80 %
Chromium	26.5 %	26.0	29.0 %
Silicon	0.80 %	0.80	1.00 %

Obrázek 8 - Chemické složení kobaltové slitiny Stellite 21 [12]

	Unit	MIN	MAX
CHEMICAL PROPERTIES			
Carbon	0.01 %		0.03 %
Molybdenum	9.2 %	8.0	10.0 %
Nickel is BALANCE			
Iron	0.64 %		1.50 %
Manganese	0.42 %	0.20	0.50 %
Chromium	21.6 %	20.0	23.0 %
Silicon	0.42 %	0.30	0.50 %
Oxygen	0.05 %		0.07 %
Nitrogen	0.10 %		0.14 %
Aluminum	0.03 %		0.10 %
Titanium	0.00 %		0.10 %
Niobium	3.56 %	3.15	3.85 %

Obrázek 9 - Chemické složení niklové slitiny Inconel 625 [12]

	Unit	MIN	MAX
CHEMICAL PROPERTIES			
Carbon	0.14 %	0.08	0.18 %
Nickel is BALANCE			
Iron	1.88 %	1.50	2.20 %
Chromium	3.28 %	2.90	3.55 %
Silicon	2.57 %	2.30	2.80 %
Boron	1.08 %	0.85	1.20 %
Oxygen	0.018 %		
Aluminum	0.41 %	0.35	0.45 %

Obrázek 10 - Chemické složení niklové slitiny 1525-30 SP 570 [12]

	Unit	MIN	MAX
CHEMICAL PROPERTIES			
Phosphorous	0.008 %		0.040 %
Sulfur	0.007 %		0.030 %
Nickel	2.42 %	1.00	4.00 %
Iron is BALANCE			
Chromium	18.20 %	17.00	20.00 %

Obrázek 11 - Chemické složení slitiny Rockit 401 [12]

Metco 51NS	Bal.	8.5 – 10.75	0.5 – 2.0	0.5	---

Obrázek 12 - Chemické složení slitiny METCO 51NS [13]

5.2.4 Procesní parametry laserového navařování

S ohledem na možnosti pozdější komparace výsledků dílčích analýz a s ohledem na snahu omezit rozmanitost vstupních, potenciálně negativních vlivů při navařování jednotlivých přídavných materiálů, převládala u procesu navařování vzorků snaha o zachování určité uniformity procesních parametrů. Pro možnost přímého srovnání vlivu konkrétních technologických parametrů na charakter návarové vrstvy byly od každého druhu přídavného materiálu zhotoveny 4 typy návaru, a to vždy principiálně takto:

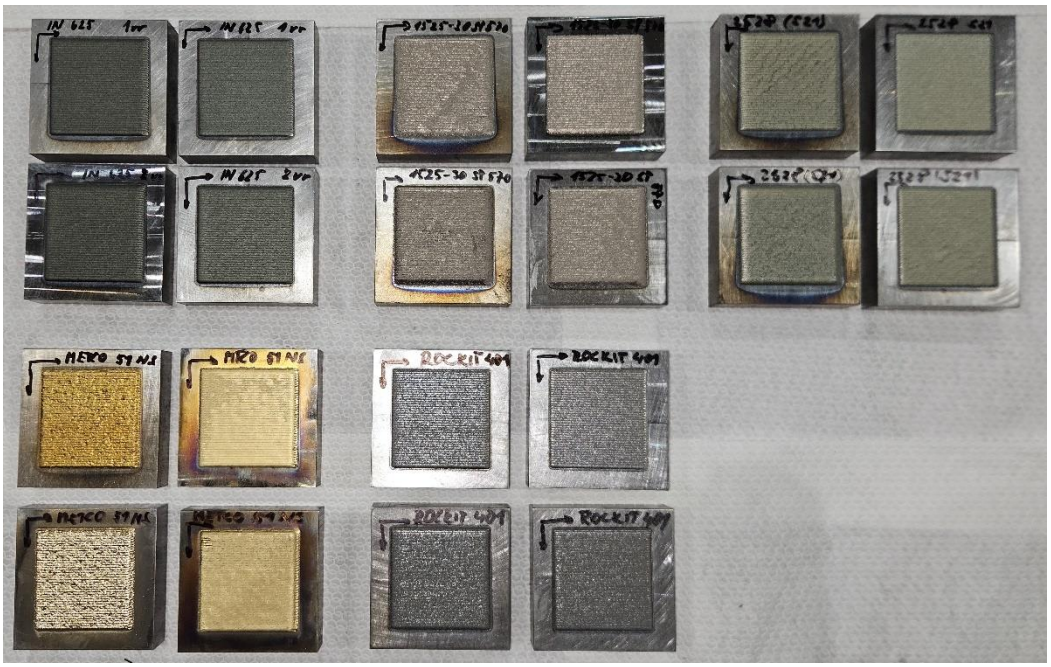
- Vzorek 1: jednovrstvý návar, technologické parametry A)
- Vzorek 2: dvouvrstvý návar, technologické parametry A)
- Vzorek 3: jednovrstvý návar, technologické parametry B)
- Vzorek 4: dvouvrstvý návar, technologické parametry B)

Celkový souhrn informací o jednotlivých vzorcích a použitý technologických parametrech poskytuje následující tabulka:

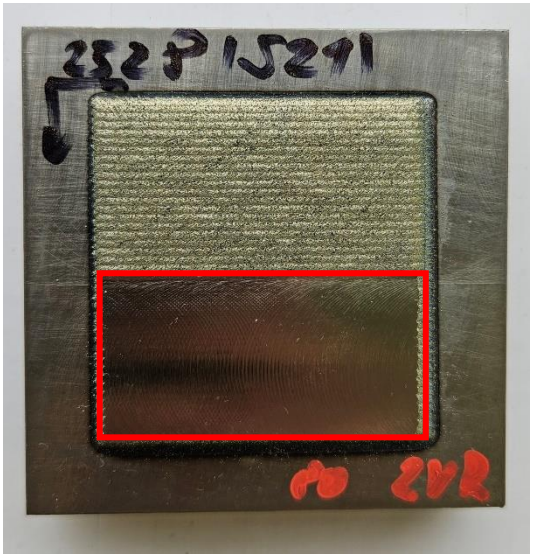
Tabulka 2 – Technologické parametry laserových návarů

Materiál	počet vrstev	Výkon [W]	Rychlost [cm/min]	Podavač [ot/%]	Teplota po navaření [°C]	poznámka
Stellite 21	1	1200	40	3,0/30	180	
	2	1200	40	3,0/30	200	
	1	1200	80	4,5/30	120	
	2	1200	80	4,5/30	150	
IN 265	1	1000	40	3,0/30	160	
	2	1000	40	3,0/30	180	
	1	1200	80	4,5/30	130	
	2	1200	80	4,5/30	140	
1525-30	1	1200	40	3,0/30	180	
	2	1400	40	3,0/30	200	
	1	1500	80	4,5/30	140	
	2	1500	80	4,5/30	140	
Rockit 401	1	1000	40	3,0/30	150	
	2	1000	40	3,0/30	160	
	1	1100	80	4,5/30	130	
	2	1100	80	4,5/30	150	
Metco 51NS	1	1000	40	3,0/30	170	kuličky na povrchu
	2	1200	80	3,0/30	190	přežehleno 1000 W
	1	1100	50	3,0/30	160	přežehleno 1000 W
	2	1200	50	3,0/30	220	přežehleno 1000 W

Na připravené polotovary z oceli S235 byla navařena vždy přibližně stejně velká plocha návaru o rozměru cca 50 x 50 mm. Na vzorcích byl vždy vyznačen počátek navařování. Teplota vzorků před navařením vrstvy byla cca 20 °C a po dokončení návarové vrstvy byla opět změřena zaznamenána. Po vychladnutí vzorků byla polovina vytvořeného návaru frézována za účelem odstranění povrchových heterogenit a vytvoření kompaktního a hypoteticky funkčního ploch.



Obrázek 13 – Laserové návary – přehled všech 20 zkušebních vzorků

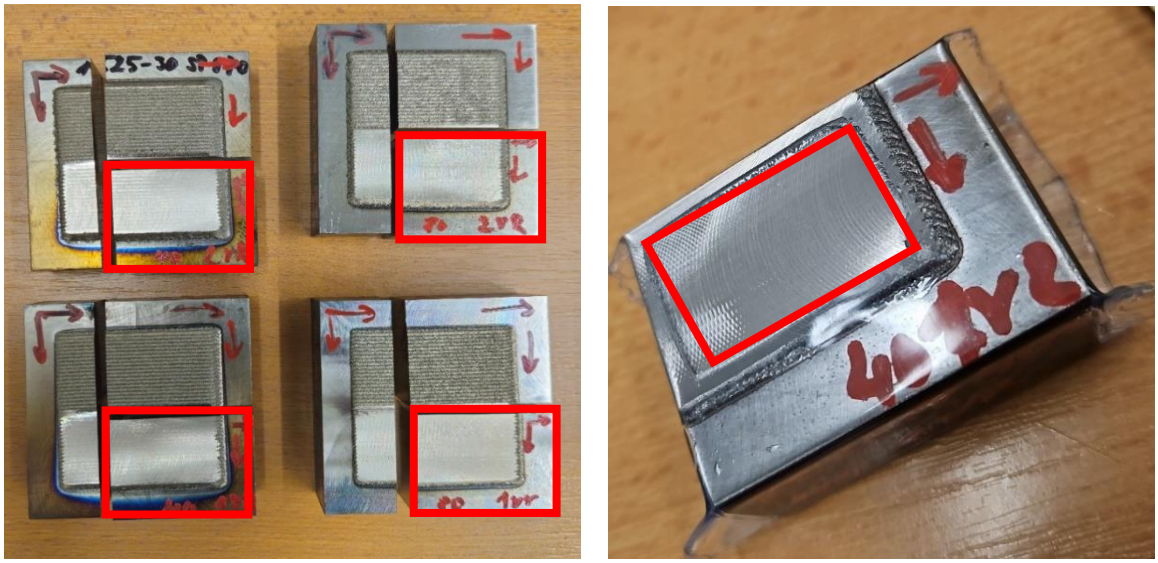


Obrázek 14 - Princip částečného obrobení návaru – spodní vyznačená část frézována, návar Stellite 21, 80 cm/min, 2 vrstvy

5.3 Příprava laboratorních vzorků

Před separací laboratorních vzorků byly laserové návary nejprve očištěny a pomocí konfokální mikroskopie byl zdokumentován reliéf navařené a frézované vrstvy. Podrobněji v kapitole Analýza vzorků.

Dělení navařeného vzorku probíhalo na metalografické pile, proces oddělování vzorku byl po celou dobu chlazen chladícím médiem. Ze zkušebního návaru byly odebrány dva vzorky pro další analytickou činnost. Separace vzorků proběhla následovně:

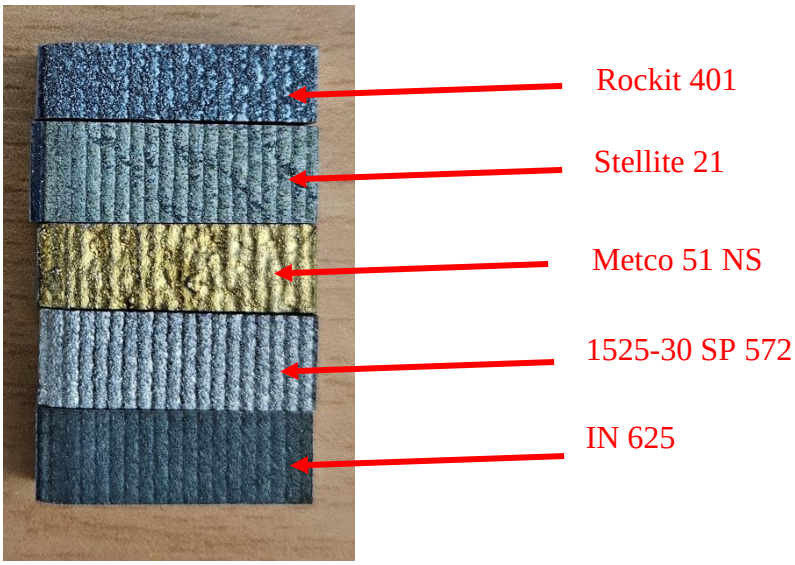


Obrázek 15 - Princip separace vzorků (vlevo), a princip vodotěsné ochrany vzorků pomocí PVC pásky (vpravo), vyznačená oblast bude korozně testována

1. V prvním kroku byl oddělen vzorek frézovaného povrchu pro následný korozní test. Jelikož byla u tohoto typu vzorku hlavní oblastí zájmu frézovaná plocha a tento vzorek měl být následně vystaven koroznímu testu v prostředí solné mlhy, bylo nezbytné boky vzorku vodotěsně zakrýt. Pro zakrytí těchto oblastí byla použita PVC páska přímo určená pro opravu vodotěsných spojů a pro aplikaci pod vodou.

Obrázek 16 - Průběh separace vzorků pro korozní test

2. V druhém kroku byl u každého z 20 laserových návarů odebrán segment za účelem přípravy metalografických výbrusů. Separace vzorku proběhla ve směru příčném vůči směru navařování povrchové vrstvy. Každý zorek byl standardním způsobem zalisován do metalografické, elektricky vodivé hmoty a dle běžných metalografických postupů byl připraven metalografický výbrus. Tyto vzorky byly připraveny za účelem následného měření profilů mikrotvrdosti, provedení analýz chemického složení a metalografického hodnocení charakteru navařené vrstvy. Postup přípravy metalografických vzorků byl následující:



Obrázek 17 - vzorky odebrané pro další analýzy (celkem odebráno 20 vzorků)

Tabulka 3 - Příprava a značení metalografických vzorků

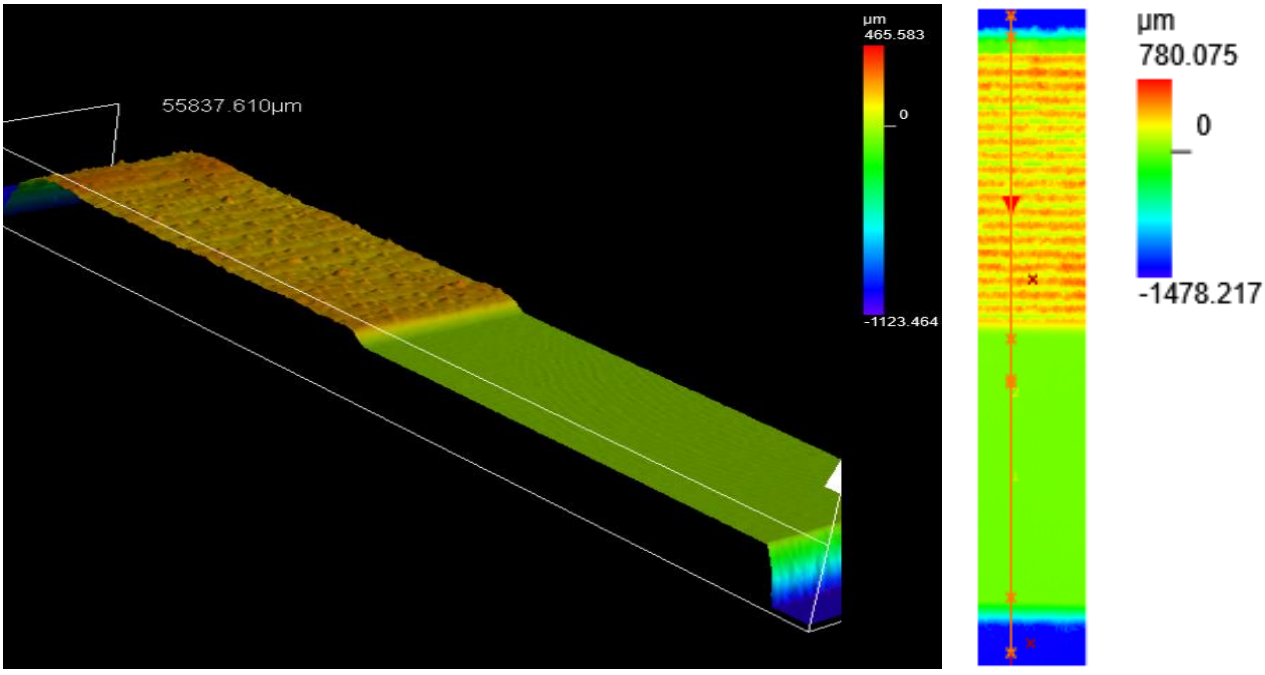
Materiál	Rychlost navařování [cm/min]	Počet vrstev	Značení vzorku	Broušení [drsnost brusného disku]	Leštění [velikost částic emulze]
Stellite 21	40	1	S21_40_1VR	500 - 1200 - 2000	9 µm - 3 µm - 1 µm
	40	2	S21_40_2VR		
	80	1	S21_80_1VR		
	80	2	S21_80_2VR		
IN 265	40	1	IN625_40_1VR	500 - 1200 - 2000	9 µm - 3 µm - 1 µm
	40	2	IN625_40_2VR		
	80	1	IN625_80_1VR		
	80	2	IN625_80_2VR		
1525-30	40	1	1525_40_1VR	500 - 1200 - 2000	9 µm - 3 µm - 1 µm
	40	2	1525_40_2VR		
	80	1	1525_80_1VR		
	80	2	1525_80_2VR		
Rockit 401	40	1	Rockit_40_1VR	500 - 1200 - 2000	9 µm - 3 µm - 1 µm
	40	2	Rockit_40_2VR		
	80	1	Rockit_80_1VR		
	80	2	Rockit_80_2VR		
Metco 51NS	40	1	51NS_40_1VR	500 - 1200 - 2000	9 µm - 3 µm - 1 µm
	80	2	51NS_80_2VR		
	50	1	51NS_50_1VR		
	50	2	51NS_50_2VR		

5.4 Analýza vzorků

Analýza vzorků byla rozdělena do několika fází. V první fázi byl dokumentován a měřen reliéf navařených a následně obrobených vzorků. V druhé fázi byly připraveny metalografické výbrusy a na nich byla provedena metalografická analýza v neleptaném a v leptaném stavu. Ve třetí fázi bylo provedeno měření profilů mikrotvrdosti. Ve čtvrté fázi byl pomocí liniové analýzy zdokumentován průběh chemického složení.

5.4.1 Hodnocení reliéfu

Po zhotovení laserových návarů a následném vychladnutí vzorků byla polovina vytvořeného návaru frézována za účelem odstranění povrchových heterogenit a vytvoření kompaktního a hypoteticky funkčního povrchu. Frézování probíhalo ve směru navařování jednotlivých housenek. Primárním požadavkem na proces frézování byl postupný minimální úběr materiálu návaru až do fáze, kdy bude po vizuální stránce obráběný povrch čistý, rovnoměrný, bez přítomnosti pozůstatku případných povrchových pórů. Takto připravené laserové návary byly pomocí laserové konfokální mikroskopie naskenovány za účelem dokumentace reliéfu vytvořeného procesem laserového navařování a za účelem dokumentace výsledné povrchové drsnosti frézované plochy návaru.

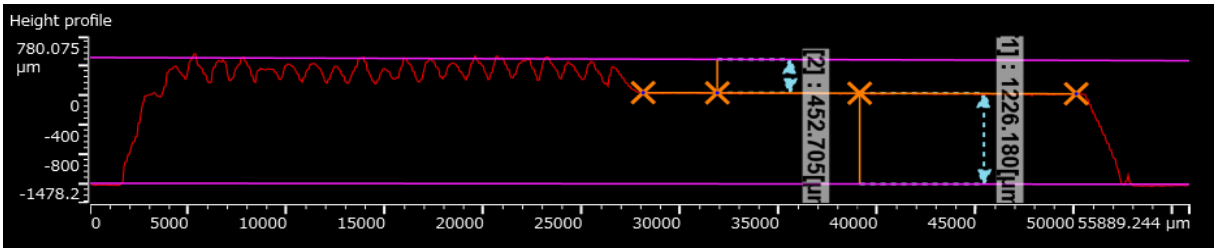


Obrázek 18

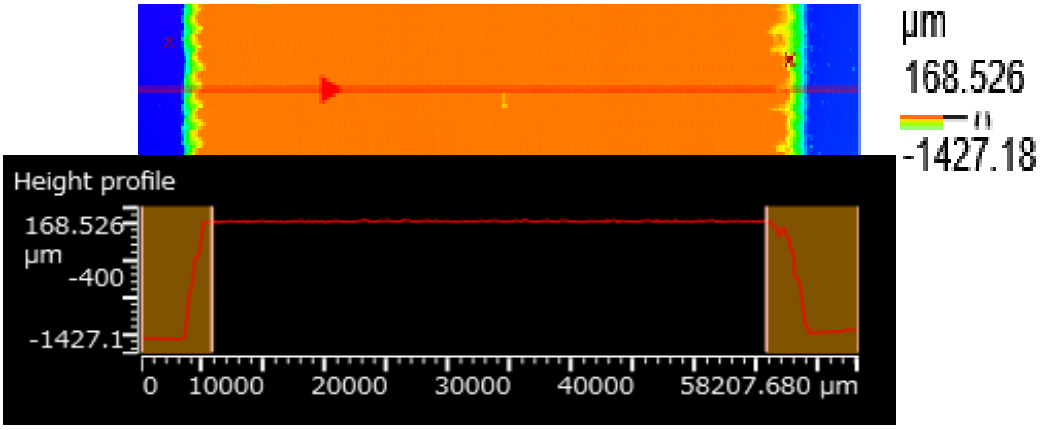
Princip skenování reliéfu laserových návarů vlevo,

Princip stanovení linie měření vpravo (konfokální mikroskop OLYMPUS)

Pomocí nasnímaných 3D dat bylo rovněž možné ověřit původní výšku navařené vrstvy a poté i výšku funkční frézované vrstvy. Tato data budou později použita k vyhodnocení experimentu. Zmíněná frézovaná část návaru bude následně exponována v solné mlze. Jelikož byla u jednotlivých vzorků po obrobení zaznamenána rozdílná drsnost povrchu, je předpokládáno, že tato vlastnost bude mít částečný vliv na výsledek korozního testu. Očekávaným efektem je nižší míra korozního napadení u vzorků s nižší hodnotou drsnosti povrchu (Ra).



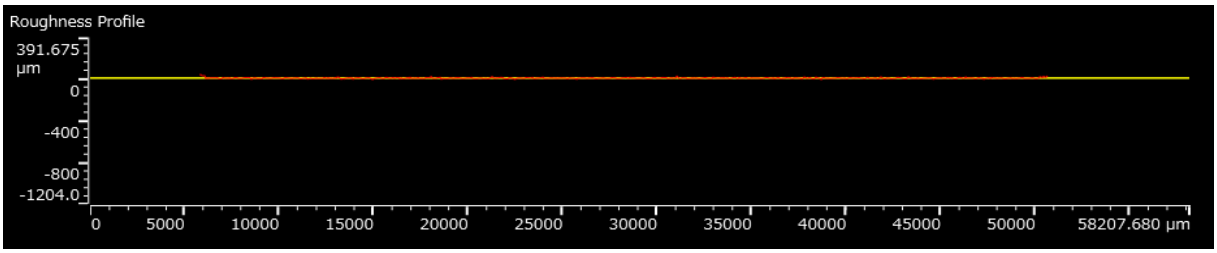
Obrázek 19 – Princip měření výškového profilu laserových návarů (konfokální mikroskop OLYMPUS)



Obrázek 20

Princip stanovení linie měření (nahoře)

Princip separace nevhodných dat pro měření povrchové drsnosti (dole)



Obrázek 21 - Princip analýzy vybrané oblasti – povrchová drsnost po obrobení vzorku

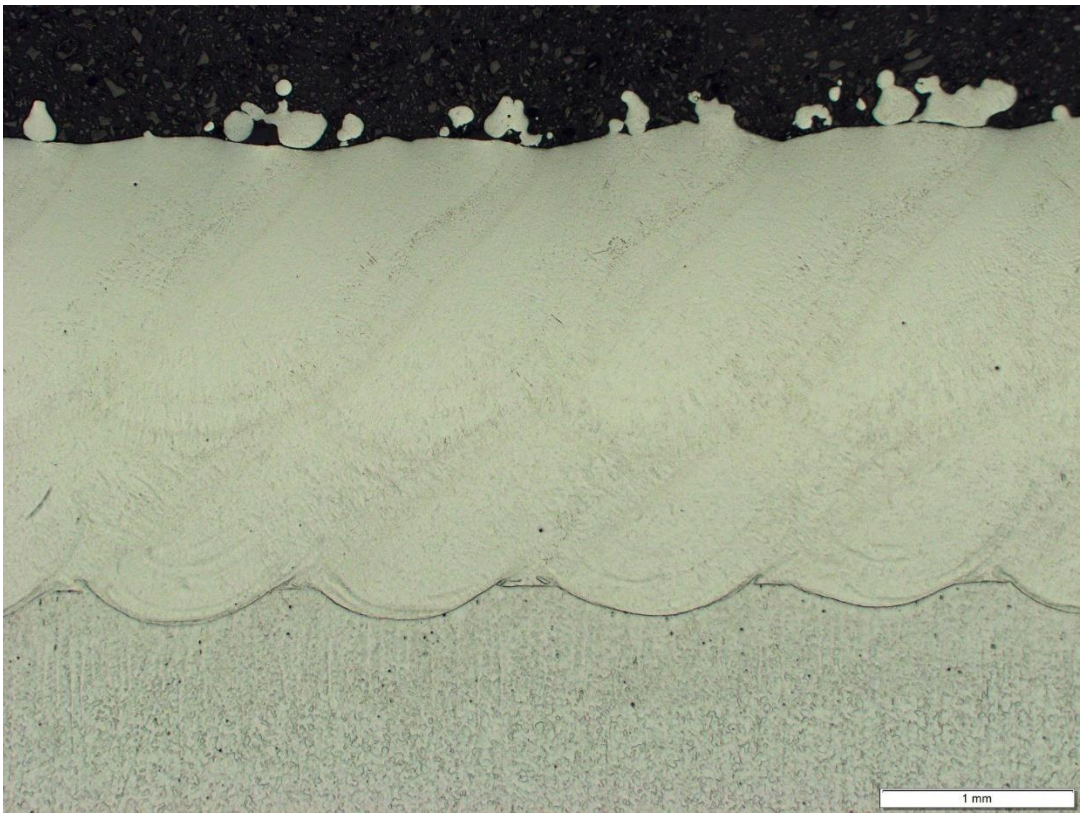
Result	Rp[µm]	Rv[µm]	Rz[µm]	Rc[µm]	Rt[µm]	Ra[µm]	Rq[µm]	Rsk	Rku
	12,111	13,262	25,373	13,895	116,22	2,692	3,564	-0,137	3,887

Obrázek 22 - Výstup analýzy povrchové drsnosti, vyznačena průměrná hodnota Ra

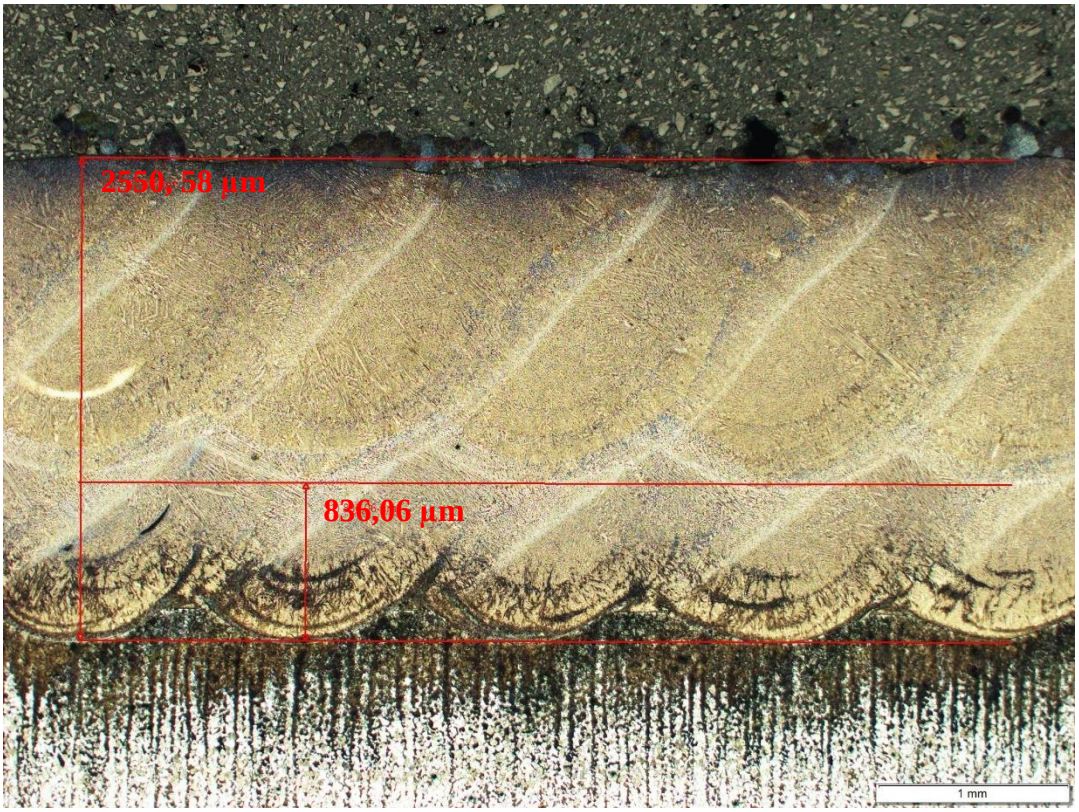
5.4.2 Hodnocení příčného výbrusu

Metalografické výbrusy byly pozorovány pomocí světelné mikroskopie. U vzorků byl zaznamenán stav vyleštěného povrchu v nenaleptaném a poté i v naleptaném stavu. Primárním cílem zájmu tohoto pozorování u **nenaleptaného** metalografického výbrusu byla oblast ztavení, a oblast navařené vrstvy. Hledanými anomáliemi byly především vnitřní vady ve formě trhlin, pórů a výrazných heterogenit v oblasti návarového kovu. V druhé fázi pozorování vzorků v **naleptaném** stavu při dostatečně zviditelněné struktuře kovu byl pozorován zejména charakter promíšení přídavného materiálu se substrátem v oblasti ztavení a první vrstvě návaru a následně promíšení druhé návarové vrstvy s vrstvou první. Sekundární oblastí pozorování byla TOO substrátu. Pomocí měřících SW nástrojů byla na pořízených snímcích zakótována přibližná výška návaru, včetně oblasti promíšení. U dvouvrstvých návarů byla přibližně zaznamenána výška druhé vrstvy návaru včetně oblasti promíšení s první vrstvou návaru. Tyto snímky s kótovanými tloušťkami vrstev nabízejí možnost přímého srovnání skutečné vrstvy návaru včetně oblasti promíšení se snímky reliéfu navařených vrstev (tj. 3D reliéf zachycený konfokálním mikroskopem).

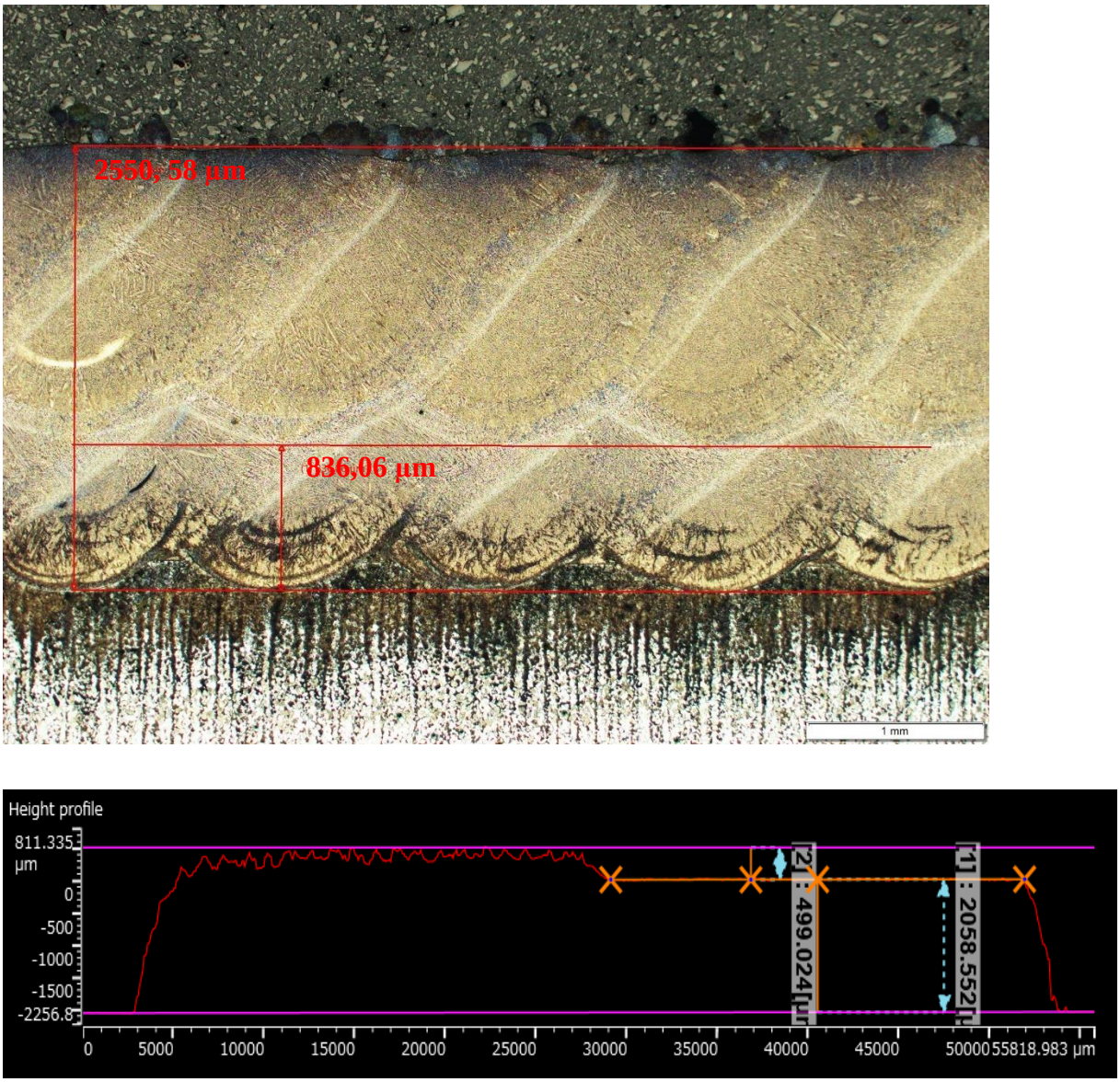
Obrázek 23 – Analyzované metalografické výbrusy



Obrázek 24 – Metalografická analýza navařené vrstvy – přítomnost vnitřních vad, Rockit 401_ 40_2VR, neleptáno



Obrázek 25 - Metalografická analýza navařené vrstvy – výška návaru, Rockit 401_ 40_2VR_leptáno Vilella-Bain

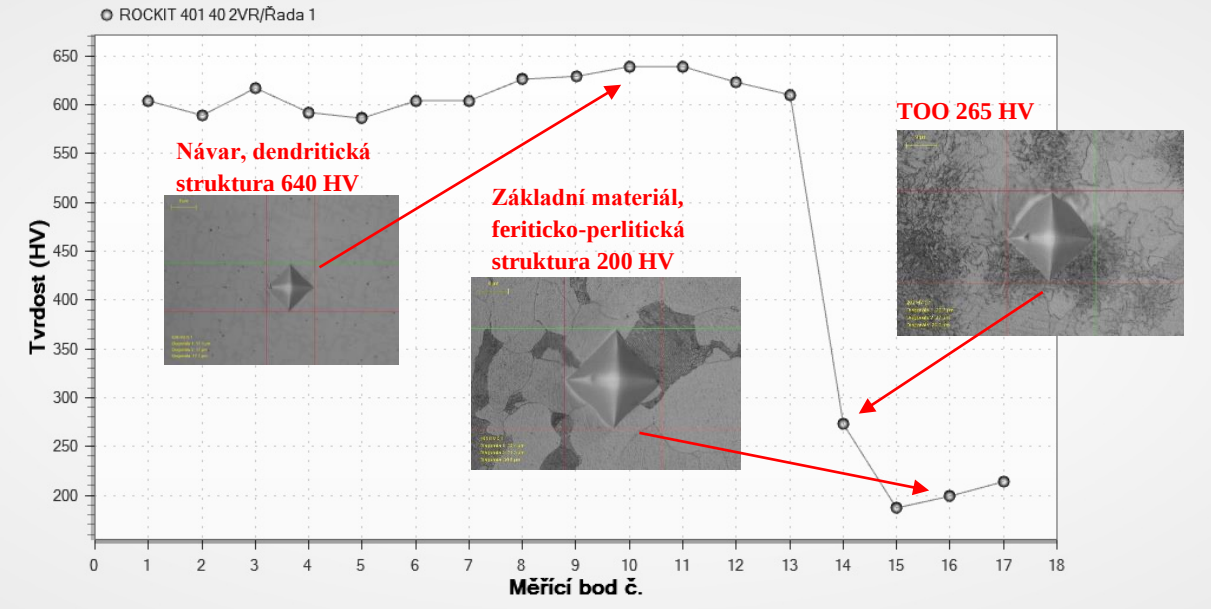


Obrázek 26 – Rockit401_ 40_2VR, výškový profil světelná mikroskopie (nahoře) a konfokální sken (dole)

5.4.3 Měření průběhu mikrotvrdosti

Na metalografických výbrusech bylo provedeno měření průběhu mikrotvrdosti metodou HV_0.1. Měřícím zařízením byl automatický mikrotvrdoměr Struers Durascan. Průběh měření byl u všech vzorků koncipován jednotným způsobem takto:

- Pro měření průběhu mikrotvrdosti byla zvolena jedna linie vtisků
- Směr linie vtisků byl stanoven od povrchu návarové vrstvy směrem k substrátu
- První vtisk linie umístěn cca 0,1 – 0,2 mm pod povrchem
- Poslední vtisk linie umístěn v základním materiálu (substrátu)
- Vzdálenost mezi jednotlivými vtisky 0,2 mm



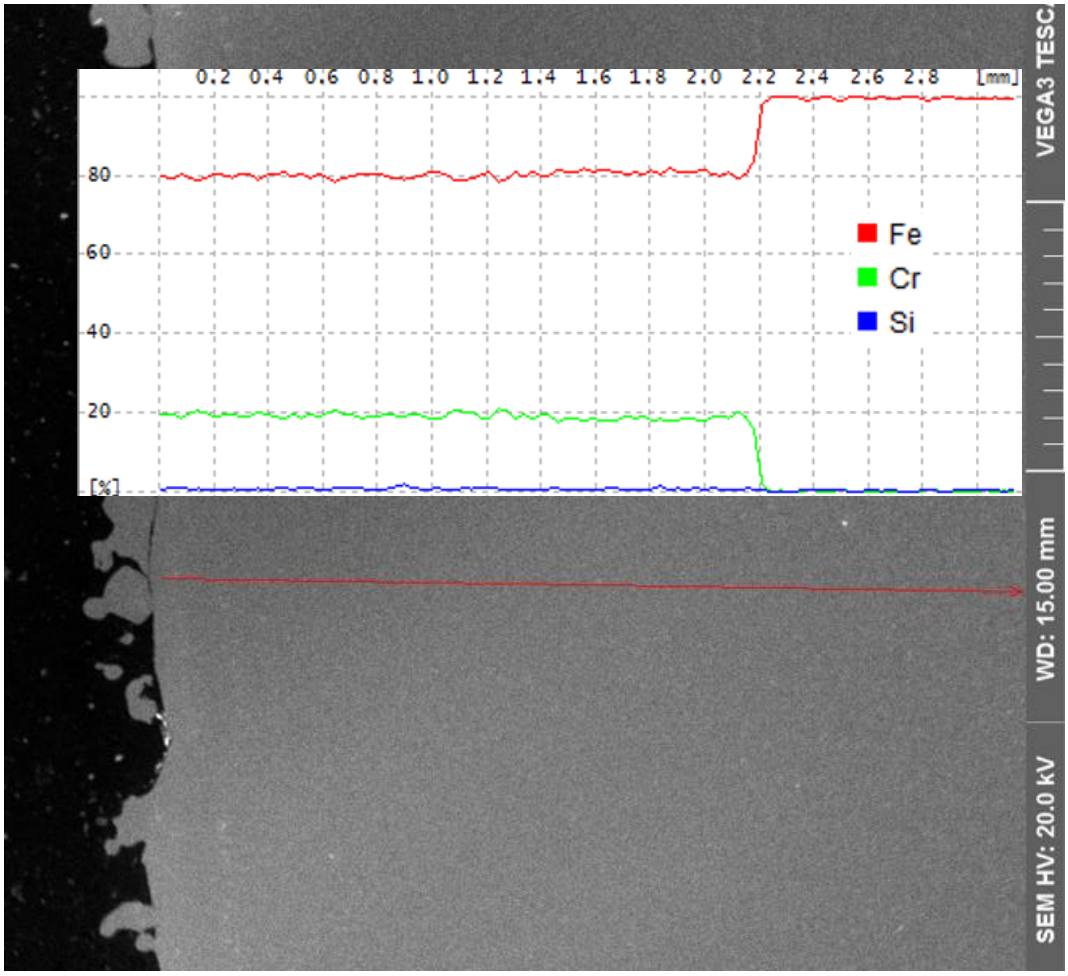
Obrázek 27 - Princip měření profilu mikrotvrdosti, vzorek Rockit401_40_2VR

Primárním cílem byla identifikace trendu průběhu mikrotvrdosti, tzn. zda je tvrdost lineární, stoupá, klesá, zda dochází k fluktuaci anebo k lokálním odchylkám. Z obecného hlediska převažoval trend fluktuace hodnot tvrdosti kolem očekávané hodnoty HV s ojedinělými výkyvy. Tvrdost základního materiálu mimo TOO odpovídala typu oceli a jejímu zpracování. Tvrdost základního materiálu v oblasti TOO dle naměřených hodnot u většiny vzorků odpovídala tvrdosti zákalné struktury (300 HV a více).

5.4.4 Měření průběhu chemického složení

Měření průběhu chemického složení bylo provedeno na elektronovém mikroskopu TESCAN Vega 3. Zvolenou metodou měření byla liniová analýza od povrchu návary směrem k substrátu. Systém měření průběhu chemického složení principiálně odpovídal metodice měření mikrotvrdosti, tzn. počátek liniového měření je situován cca 0,2 mm pod povrchem návaru. Mírná odlišnost spočívala ve stanovení počtu bodů měření, popř. v jejich rozestupech. Pro liniovou analýzu chemického složení byla definována přímka napříč návarovou vrstvou, jež končila v základním materiálu. Po délce stanovené přímky bylo automaticky rovnoměrně rozloženo 100 analyzovaných lokalit. Vzdálenost mezi jednotlivými lokalitami se tedy v závislosti na délce přímky u dílčích vzorků liší. U této analýzy bylo primárním cílem zaznamenat případnou změnu chemického složení v návarové vrstvě. Tento trend byl prokázán zejména u dvouvrstvých návarů. Ve většině případů došlo k výrazné změně chemického složení v oblasti přechodu mezi první a druhou vrstvou návarového kovu. Ze získaných grafů je možné s přibližnou přesností určit v jaké hloubce ke zmíněným změnám dochází, v jaké hloubce se nachází oblast přechodu z návaru do základního materiálu a dále je možné přibližně stanovit

procentuální změnu koncentrace příslušných chemických prvků. Tato měření poskytují možnost přímého srovnání linie chemického složení s příslušnými profily mikrotvrdosti, popř. s konfokálními skeny vytvořených návarových vrstev.



Obrázek 28 - Princip měření průběhu chemické složení pomocí liniové analýzy

vzorek Rockit401_40_2VR (el. mikroskop TESCAN)

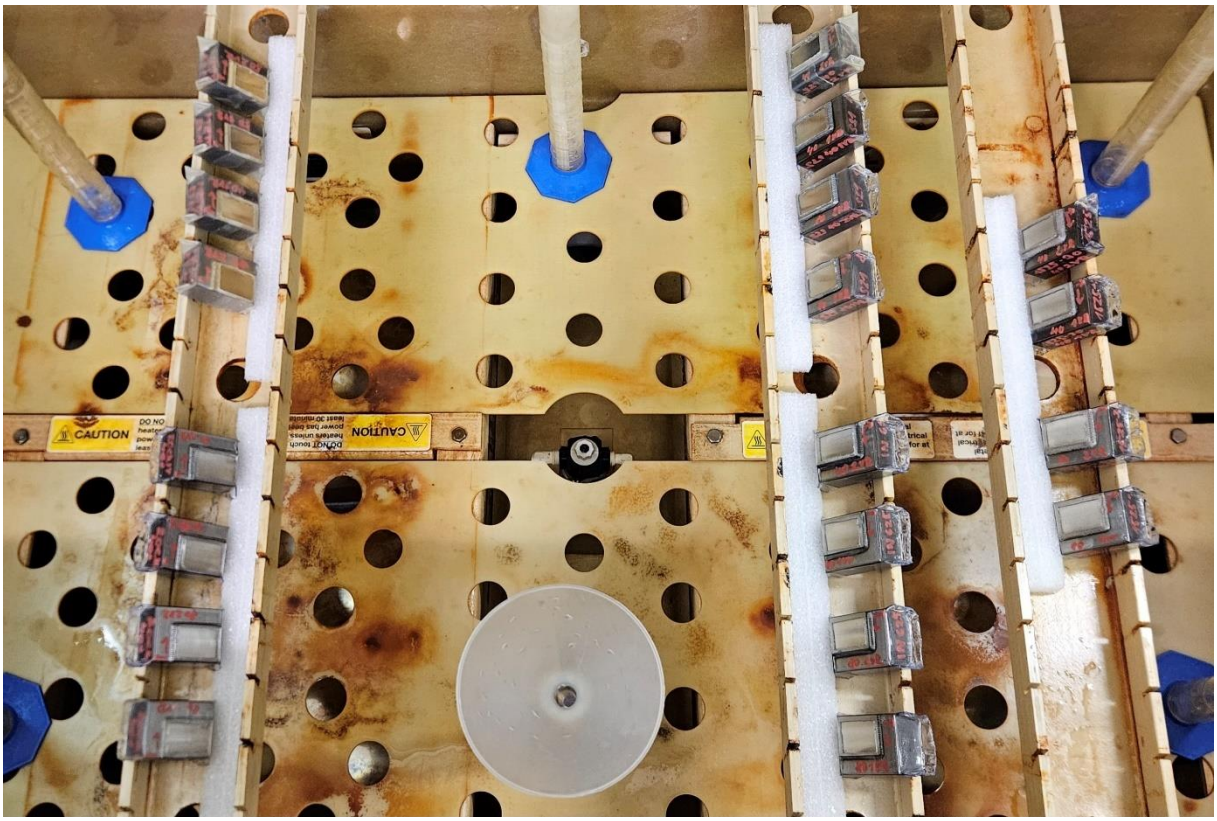
5.5 Korozní testy

Korozní testy byly provedeny v korozní komoře Q-FOG-CCT 600. Zvolenou metodou korozních testů byla expozice laserově navařených vzorků v prostředí solné mlhy. Metodika a podmínky korozního testu byly stanoveny s přihlédnutím k normě ČSN EN ISO 9227 následovně:

Příprava vzorků

- Sjednocení povrchu navařených vzorků frézováním
- Očištění, odmaštění a vysušení vzorků
- Ochrana vzorku vodotěsnou PVC páskou mimo oblast návaru
- Upořádání vzorků v komoře
- Spuštění korozního testu

Obrázek 29 - Vzorek laserového návaru ochráněný PVC vodotěsnou páskou, červeně vyznačena oblast připravené kexpozici v koroznímu testu



Obrázek 30 - Uspořádání vzorků v solné komoře. Vzorky jsou ustaveny samostatně, nedotýkají se

Podmínky korozního testu

- Solná mlha o koncentraci roztoku 3,5 % NaCl
- Teplota prostředí expozice 35 °C
- Tlak cca 15 psi
- Délka expozice 504 h

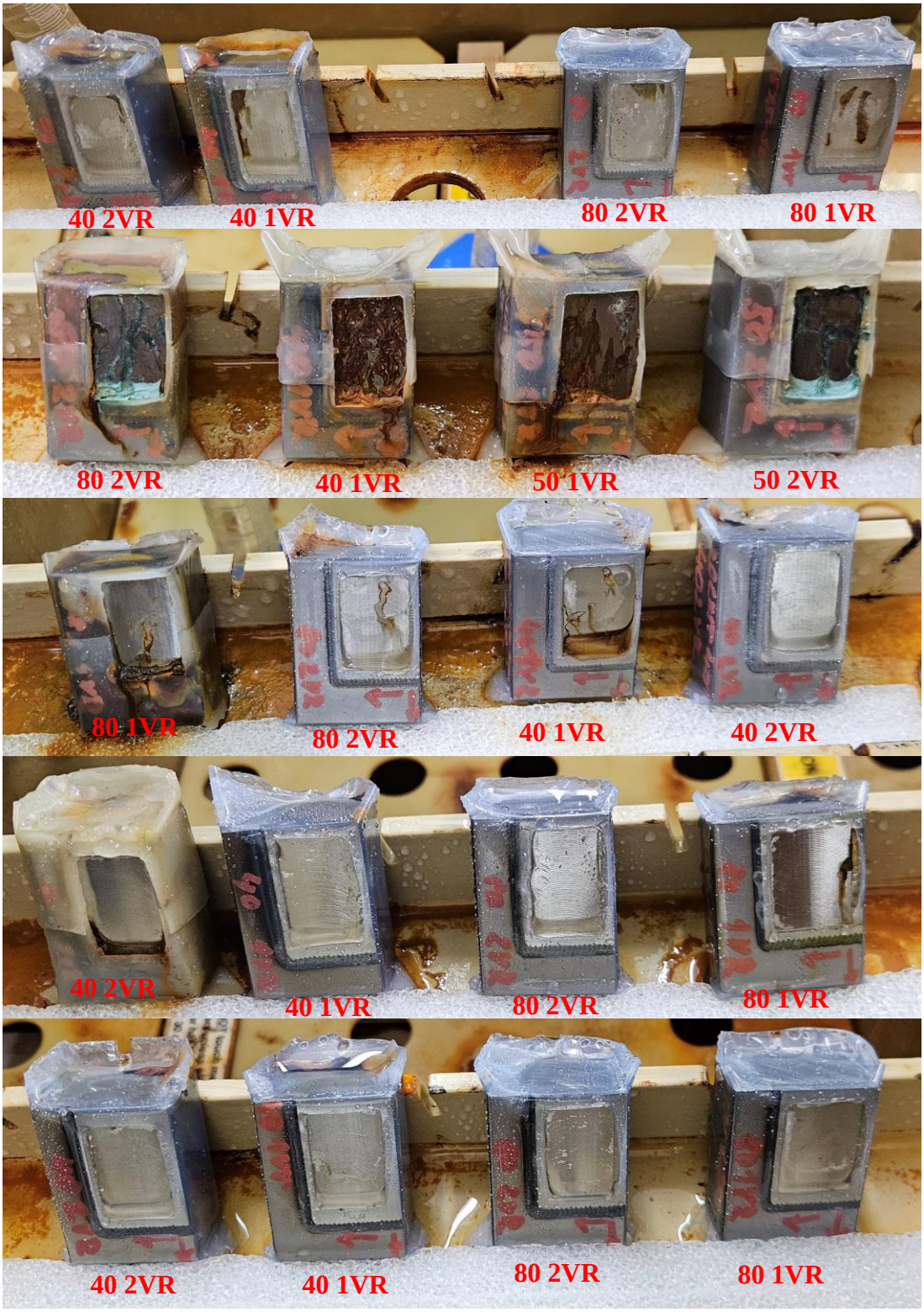
Obrázek 31 - Spuštění korozního testu

Průběh korozního testu byl pravidelně kontrolován a dokumentován, roztok NaCl byl průběžně doplňován. Vývoj korozního napadení byl specifický pro jednotlivé typy přídavných materiálů a bude blíže popsán v diskusi výsledků. Stav vzorků po prvních 70 hodinách korozního testu je zřejmý z následujících snímků. Vzorky jsou rozděleny do skupin dle typu přídavného materiálu. Z popisu jednotlivých snímků je zřejmé, jako rychlostí byly navařovány 40 nebo 80 cm/min) a v kolika vrstvách byl proveden návar (1VR nebo 2VR).

Obrázek 32 - První kontrola korozního testu po uplynutí 70 hodin, přehled vzorků

5.6 Vyhodnocení korozních testů a analýz

Po ukončení expozice vzorků v solné mlze proběhlo vizuální hodnocení korozního napadení jednotlivých vzorků. Z hlediska rozvoje koroze byl porovnán stav vzorků při první kontrole (tj. po uplynutí 70 hodin) s konečným stavem vzorků po ukončení testu.



Obrázek 33 - Ukončení korozních testů, přehled vzorků

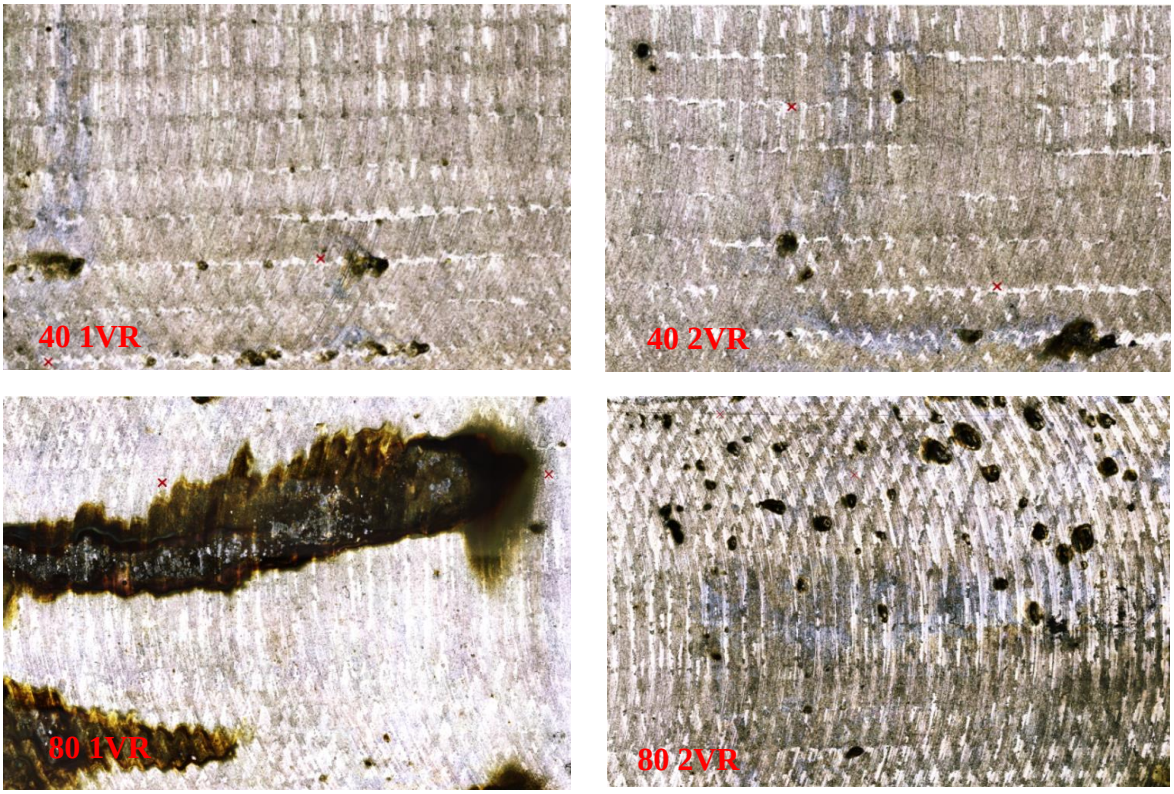
Během expozice vzorků v solné mlze došlo vlivem nedokonalého přilnutí ochranné pásky u několika vzorků k částečnému odlehnutí PVC ochrany od povrchu návaru (zejména zboku vzorku). V místě odlehnutí pásky následně došlo ke kontaktu roztoku NaCl se základním materiálem vzorku (S235). V těchto oblastech došlo k primární iniciaci korozního napadení a následnému vyplavení korozních produktů na povrch vzorku. Druhou oblastí, která byla z hlediska průběhu koroze ovlivněna byla spodní část vzorku, konkrétně oblast kontaktu hrany ochranné pásky a návaru. Zde docházelo k zachycování solného roztoku a v několika případech rovněž došlo k odlehnutí ochranné pásky. Jmenovitě došlo k pěti takovýmto lokálním selhání. Oblasti vzorku, které byly takto ovlivněny nebyly z hlediska korozního napadení hodnoceny. Pro hodnocení koroze byla stanovena oblast horní poloviny vzorku vyjma bezprostředního okolí ochranné PVC pásky. U všech vzorků tak byla hodnocená stejná oblast nezatížená selháním ochranné pásky.

Z kontrolních snímků je patrné, že první zaznamenané korozní iniciace po uplynutí 70 hodin expozice v solné mlze se svým charakterem shodují se stavem koroze po ukončení testu. Konečný stav vzorků je z hlediska korozního napadení do jisté míry výraznější a množství korozních zplodin je po vizuální stránce větší. Při přímém srovnání jednotlivých vzorků je patrné, že v průběhu korozního testu zpravidla nedocházelo k iniciaci korozního napadení v nových lokalitách, pouze docházelo k rozvoji koroze zaznamenané již při první kontrole. Možnou příčinou tohoto jevu může být lokální oslabení protikorozní ochrany např. v důsledku změny chemického složení, nebo přítomností vady. Tato skutečnost bude ověřena pomocí analýzy metalografických výbrusů.

Dále je z porovnávacích snímků patrné, že ke vzniku koroze došlo pouze u 3 z 5 typů přídavných materiálů. Laserové návary přídavných materiálů Stellite 21 a Inconel 625 byly po ukončení korozního testu bez známek korozního napadení, anebo se jednalo pouze o kontaminaci povrchu vzorku v důsledku odlehnutí ochranné pásky (okraje vzorků Stellite 21). K výraznému koroznímu napadení došlo u přídavného materiálu Metco 51NS (CuAl), 1525-30 SP570 (slitina Ni) a u slitiny Rockit 401 (Fe slitina s vysokým obsahem Cr). Možné příčiny vzniku koroze těchto materiálů budou diskutovány dále.

5.6.1 Koroze vzorku 1525-30 SP 570

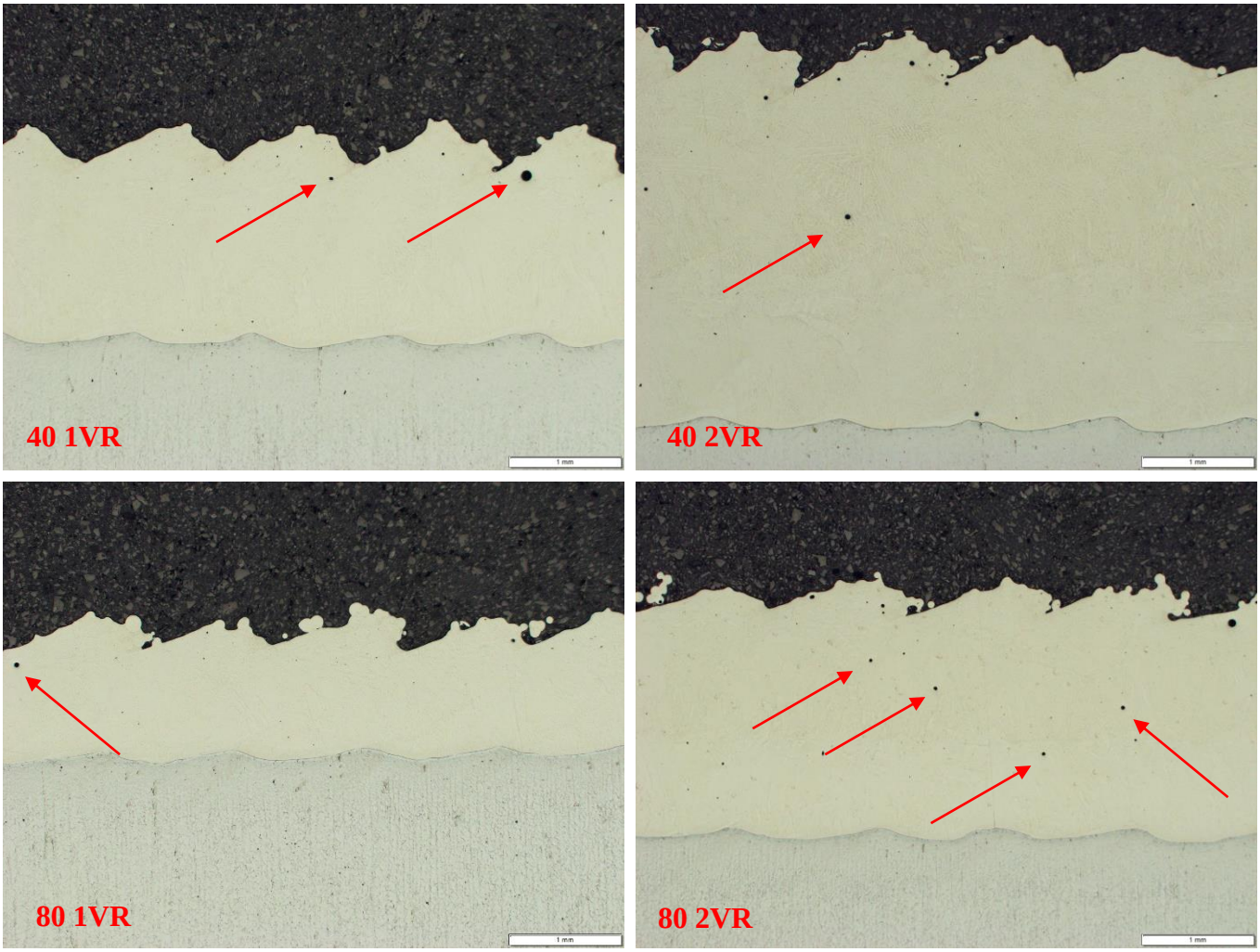
Materiál 1525-30 SP570 je niklová slitina s obsahem Cr a Si. U tohoto typu přídavného materiálu došlo ke vzniku místního napadení. Svým charakterem toto napadení připomíná korozní důlky a je lokalizované. V jednom případě (vzorek 80_1VR) se koroze vyskytuje na větší ploše, nicméně se s největší pravděpodobností nejedná o plošnou korozi. Při porovnání přehledového snímku, orientace tohoto vzorku v korozní komoře a detailního snímku povrchu vzorku lze předpokládat, že k iniciaci korozního napadení došlo u tohoto vzorku rovněž lokálně. Vlivem stékajícího roztoku NaCl v korozní komoře s největší pravděpodobností došlo k rozplavení korozních produktů, následné kontaminaci dalšího povrchu vzorku a ulpívání korozních zplodin.



Obrázek 34 - Výsledek korozního test 1525-30 SP 570

Z analýzy metalografického výbrus je patrné, že u laserových návarů přídavného materiálu 1525-30 SP570 jsou napříč celou návarovou vrstvou patrné vnitřní póry. Velikost těchto póru není velká, dle zdokumentovaných oblastí jsou tyto póry menší než 0,1 mm.

Tyto póry sice nemají z hlediska mechanických vlastností návarové vrstvy významný vliv, nicméně při obrobení povrchu a následném odhalení těchto pórů mohou být místem iniciace korozního napadení.



Obrázek 35 - Materiál 1525-30 SP 570, indikace mírné pórovitosti v návarové vrstvě

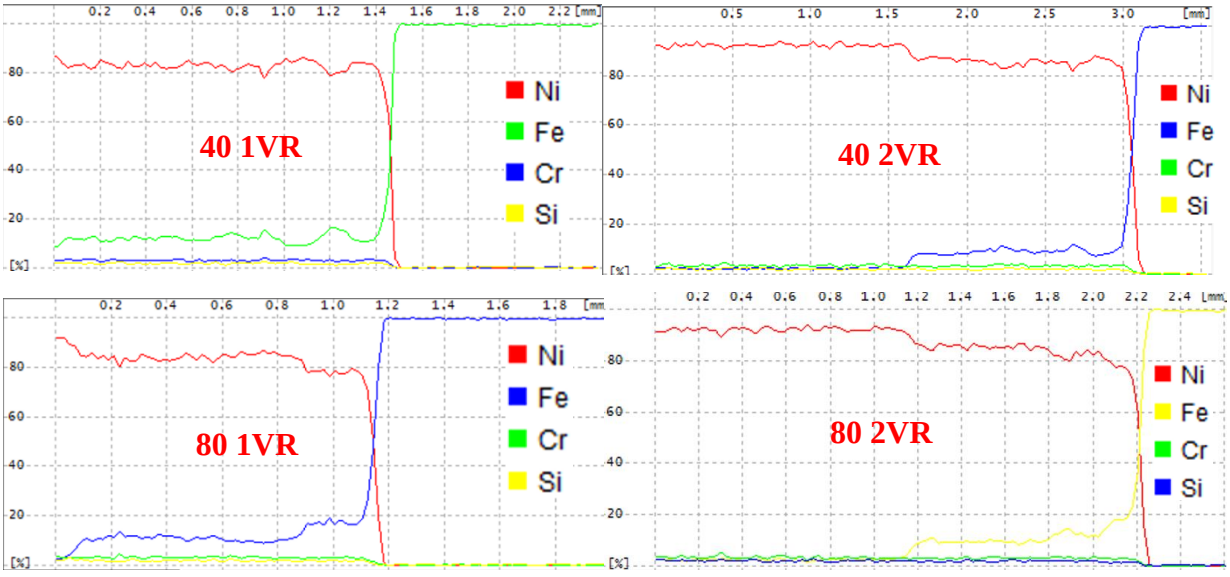
Po vizuální stránce byly vzorky tohoto typu přídavného materiálu bezprostředně po navaření hodnoceny jako nejhorší, co se týče integrity povrchu. Toto subjektivní hodnocení je podloženo i metalografickým výbrusem, kdy je ze snímku patrné výrazné převýšení mezi jednotlivými housenkami.

Potenciálním vlivem na korozní odolnost těchto vzorků mohl být stav povrchu po obrobení. Primárním požadavkem při obrábění byl minimální úběr materiálu návaru pro dosažení souvislé a potenciálně funkční plochy. Mohlo tedy dojít k nedostatečnému obrobení povrchové vrstvy. Určitá míra pórovitosti povrchu mohla přispět k rozvoji koroze. Toto tvrzení je nicméně subjektivní. Z hlediska měření povrchové drsnosti byly naměřené hodnoty následující:

*Tabulka 4 - 1525-30 SP570, Měření drsnosti povrchu po obrobení, sledovaná hodnota **Ra***

40_1VR	Rp[µm]	Rv[µm]	Rz[µm]	Rc[µm]	Rt[µm]	Ra[µm]	Rq[µm]
	12,111	13,262	25,373	13,895	116,22	2,692	3,564
40_2VR	Rp[µm]	Rv[µm]	Rz[µm]	Rc[µm]	Rt[µm]	Ra[µm]	Rq[µm]
	10,966	15,137	26,104	18,304	215,83	2,379	3,574
80_1VR	Rp[µm]	Rv[µm]	Rz[µm]	Rc[µm]	Rt[µm]	Ra[µm]	Rq[µm]
	18,492	18,712	37,204	12,537	147,64	3,251	5,121
80_2VR	Rp[µm]	Rv[µm]	Rz[µm]	Rc[µm]	Rt[µm]	Ra[µm]	Rq[µm]
	11,506	14,126	25,632	13,954	139,11	2,576	3,463

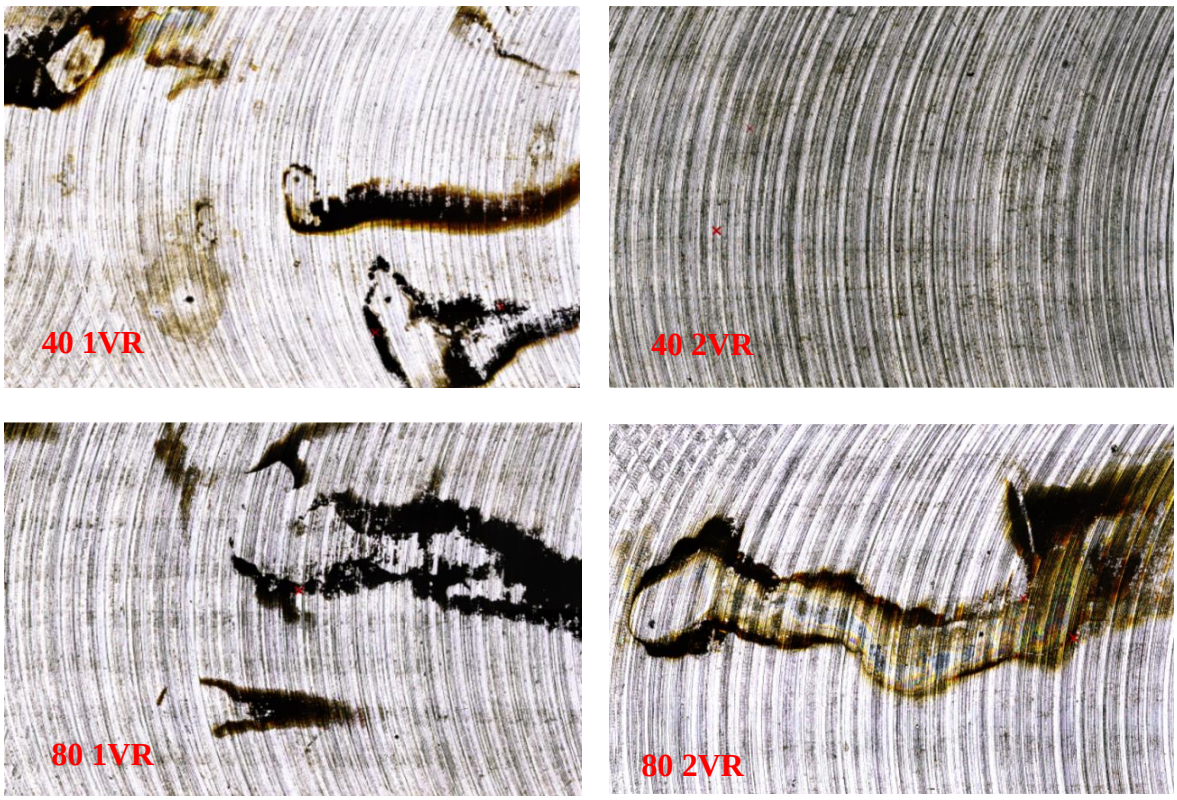
Z hlediska průběhu chemického sležení u těchto návarů bylo identifikováno několik oblastí s výraznými změnami chemického složení. U jednovrstvých návarů je zřejmé určité kolísání chemického složení kolem deklarované koncentrace jednotlivých prvků. Výrazná změna koncentrace chemických prvků je patrná v oblasti přechodu z návaru do substrátu, v oblasti promíšení. U dvouvrstvých návarů je patrná změna koncentrace i mezi první a druhou vrstvou návaru.



Obrázek 36 - 1525-30 SP570, průběhy chemického složení

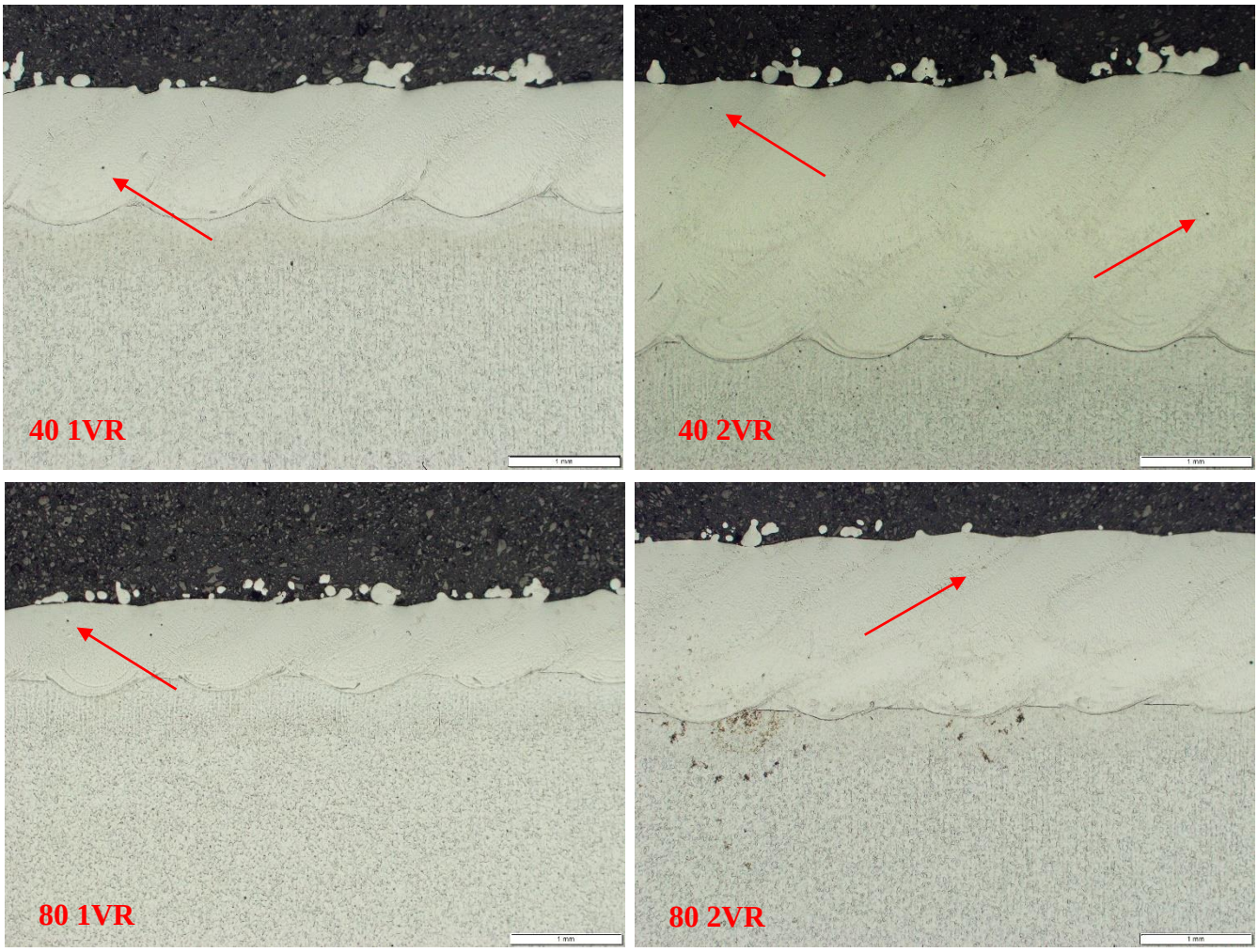
5.6.2 Koroze vzorku Rockit 401

Rockit 401 je přídavný materiál se základem Fe, cca 18 % Cr a cca 2,5 % Ni. Po korozním testu došlo ke koroznímu napadení u 3 vzorků ze 4. Po šetrném oplachu vzorků a následném vysušení povrchu byla provedena vizuální kontrola a povrch vzorků byl nasnímán pomocí konfokálního mikroskopu. Dle charakteru korozního napadení proběhla iniciace a následné šíření korozních zplodin obdobným principem jako u materiálu 1525-30 SP 570. Na povrchu vzorku byla lokalizována místní koroze charakterem připomínající korozní důlky. Oblasti, které se zprvu jevily zasažené plošnou korozí byly ve skutečnosti pouze shluky rozplavených korozních produktů, které pocházely z lokálních iniciačních ložisek. Ani v tomto případě nebyly vzorky zasaženy plošným typem koroze. Jediným vzorkem, který nebyl korozně napaden, byl dvouvrstvý návar 40_2VR.



Obrázek 37 - Výsledek korozního testu Rockit 401

Z hlediska přítomnosti vnitřních vad byly vzorky návarů Rockit 401 bez významných indikací. Objemově v těchto návarech nebyly nalezeny trhliny, cizí částice, vady charakteru studených spojů, nedostatečně roztavených částic apod. Ojediněle byly identifikovány póry, nicméně jejich velikost byla menší než 0,05 mm. Jejich vliv na korozní odolnost povrchu vzorku není nulový, ale i tak je hodnocen jako zcela minimální.



Obrázek 38 - Materiál Rockit 401, bez indikace vnitřních vad, velikost ojedinělých pórů menší než 0,05 mm

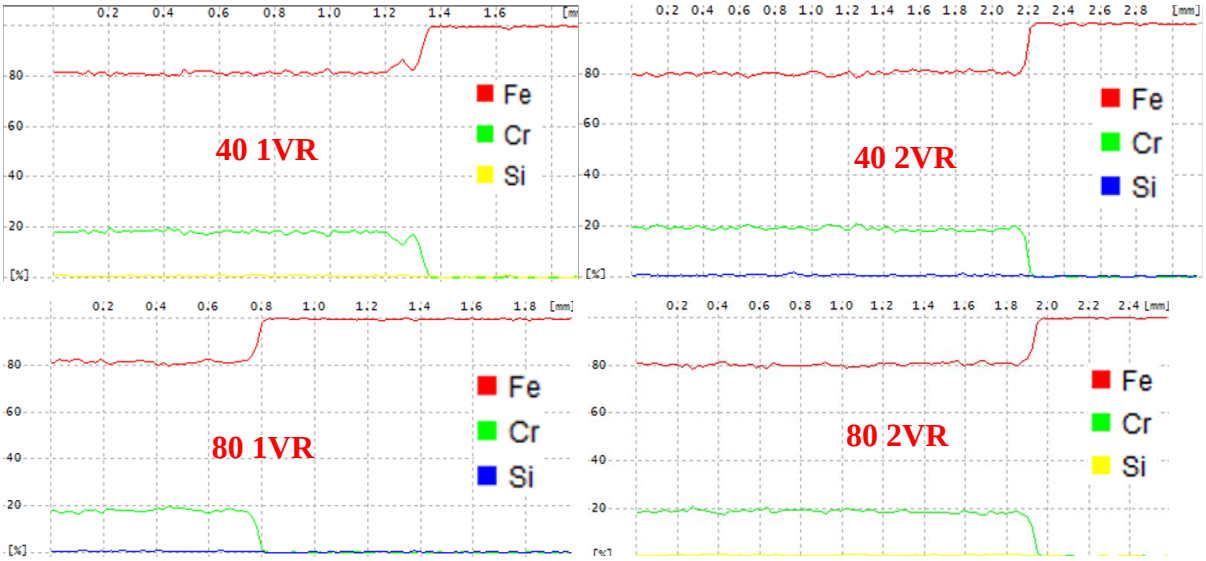
Z metalografických výbrusů je patrný relativně rovnoměrný reliéf povrchu návarů bez výrazných převýšení mezi jednotlivými housenkami. Na linii ztavení základního a přídavného materiálu nejsou patrné vnitřní vady, vrstva návaru je pravidelná a relativně homogenní.

Povrchová drsnost frézovaných vzorů je specifikována v následující tabulce. Sledovanou hodnotou je průměrná drsnosti Ra:

Tabulka 5 - Rockit 401, povrchová drsnost

40_1VR	Rp[µm]	Rv[µm]	Rz[µm]	Rc[µm]	Rt[µm]	Ra[µm]	Rq[µm]
	14,394	16,497	30,891	15,781	86,885	3,223	4,341
40_2VR	Rp[µm]	Rv[µm]	Rz[µm]	Rc[µm]	Rt[µm]	Ra[µm]	Rq[µm]
	19,879	19,377	39,256	25,085	214,08	3,791	5,627
80_1VR	Rp[µm]	Rv[µm]	Rz[µm]	Rc[µm]	Rt[µm]	Ra[µm]	Rq[µm]
	13,161	13,85	27,011	13,848	71,322	2,856	3,688
80_2VR	Rp[µm]	Rv[µm]	Rz[µm]	Rc[µm]	Rt[µm]	Ra[µm]	Rq[µm]
	16,023	17,912	33,935	18,276	142,2	3,556	4,948

Průběh chemického složení je u tohoto typu přídavného materiálu odlišný v porovnání s materiálem 1525-30 SP570. U všech návarových vrstev je patrná oblast promíšení, popř. přechod z přídavného materiálu do materiálu substrátu. Co se týče změny koncentrace v oblasti přechodu mezi první a druhou vrstvou návaru u vzorků 40_2VR a 80_2VR, není zde prokazatelně zaznamenán případný pokles v koncentraci Cr. K místnímu projevu povrchové koroze (korozní důlky) může docházet při změně chemického složení, konkrétně poklesem obsahu Cr pod hranici 12 %. Tato tendence však liniovým měřením chemického složení prokázána nebyla. S největší pravděpodobností bude příčinou lokální změna koncentrace chemických prvků, eventuelně vznik elektrochemického mikročlánku.



Obrázek 39 - Rockit 401, průběh chemického složení

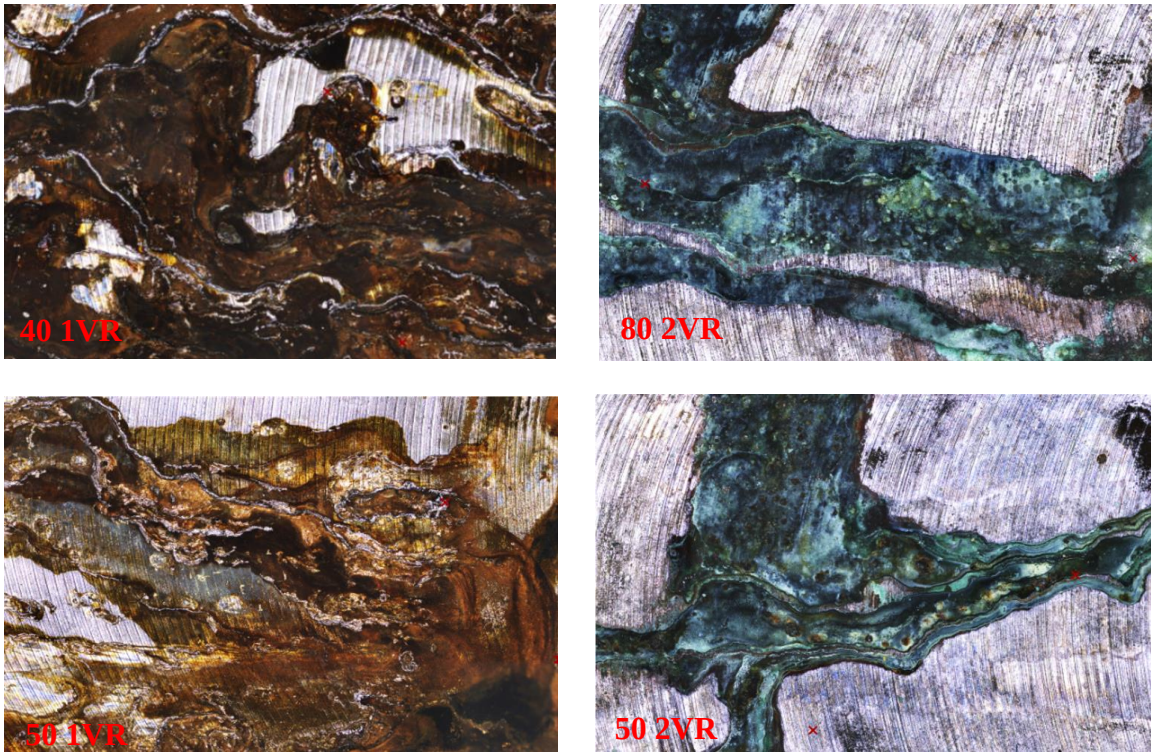
5.6.3 Koroze vzorku Metco 51NS

Metco 51NS je hliníkový bronz. Z hlediska charakteru korozního napadení došlo u tohoto typu přídavného materiálu ke vzniku plošné koroze. Při porovnání jednotlivých vzorků mezi sebou byly pozorovány tendence ke vzniku červené a zelené koroze.

- U projevů červené koroze je předpokládaným vlivem tohoto jevu vysoká koncentrace Fe v povrchových vrstvách návaru, díky čemuž dochází ke vzniku příslušných oxidů železa.

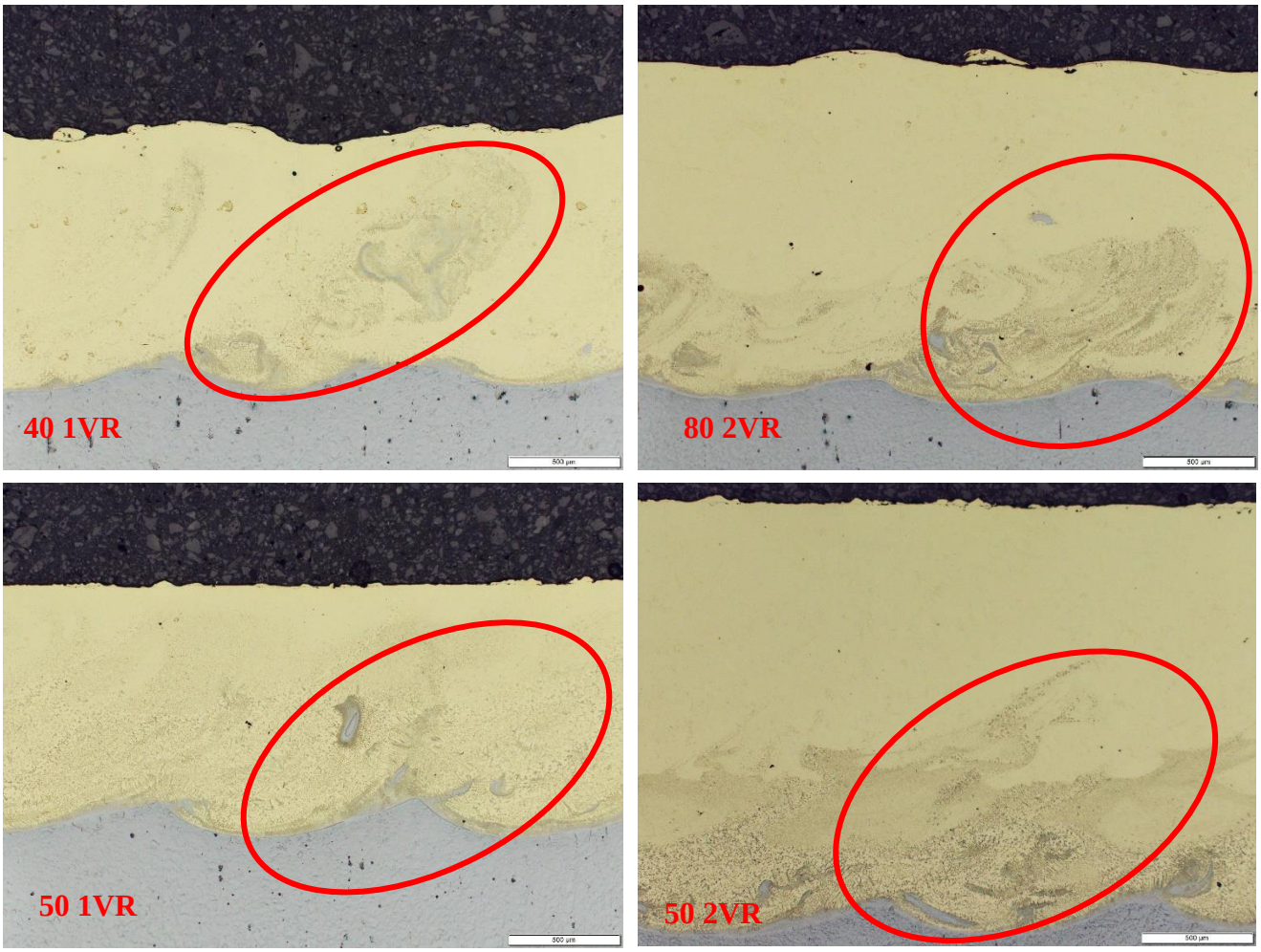
- U vzorků se zelenou korozí je pravděpodobným činitelem Cu. Měď za působení kyslíku, oxidu uhličitého a vzdušné vlhkosti běžně vytváří vrstvu povrchového uhličitanu ($CuCO_3$. $Cu(OH)_2$). Tato pasivační vrstva má zelenou barvu a plní funkci ochrany před další korozí povrchu.

U čisté mědi je tato vrstva pozorovatelná běžně a zpravidla rovnoměrně pokrývá celý povrch součásti. V rámci tohoto experimentu je nerovnoměrné pokrytí povrchu pasivní vrstvou spojováno s relativně vysokou mírou heterogenity chemického složení návarové vrstvy, popř. sekundárně s faktem, že návar není proveden čistou mědí, nýbrž slitinou CuAl.



Obrázek 40 - Výsledek korozních testů, Metco 51NS

Ze snímku metalografického výbrusu je zmíněná hypotéza potvrzena zřetelně viditelnými oblastmi, kde substrát proniká až k povrchu návaru. U jednovrstvých návarů jsou tyto tendence zřejmé a vysvětlují tak vznik červené koroze na povrchu vzorků. U návarů dvouvrstvých již nedochází k viditelnému promíchání substrátu s návarovým kovem do vyšších hladin.



Obrázek 41 - Materiál Metco 51NS, indikace výrazného promíšení substrátu s přídavným materiálem

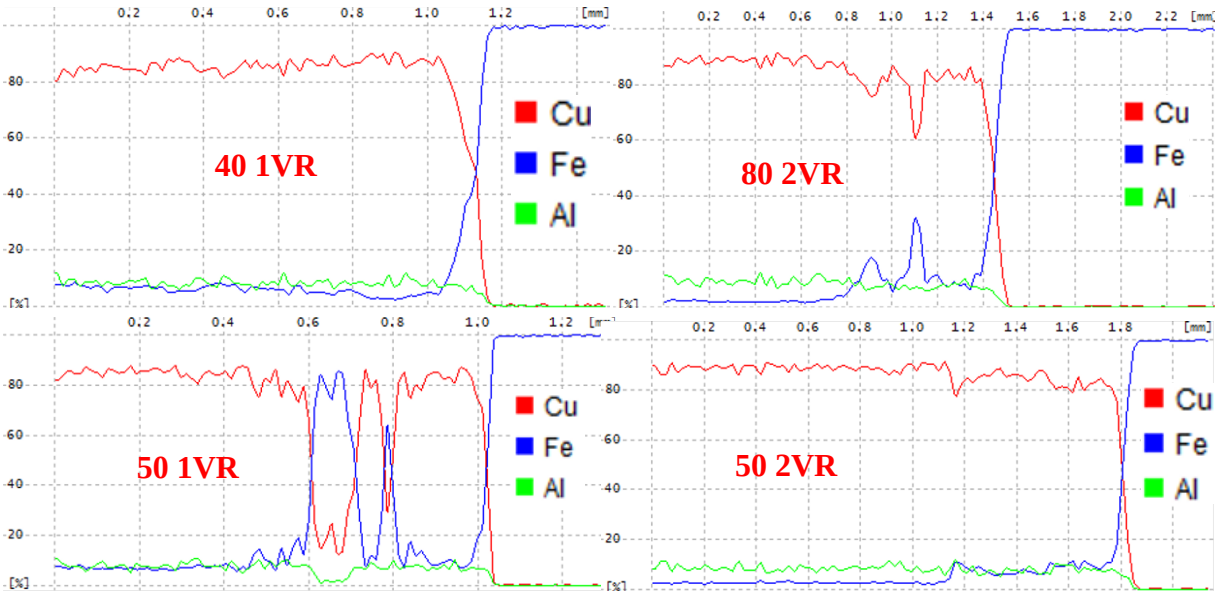
Z hlediska přítomnosti vnitřních vad ve formě studených spojů, neroztavených částic, cizích částic či pórů nedošlo k žádné významné indikaci. Při navařování jednotlivých vrstev však tento materiál vykazoval výrazné tendence k vytváření kuliček na povrchu. Při navařování druhé vrstvy byl tento povrch zcela nevyhovující a z technologického hlediska rizikový ve smyslu předpokladů pro vznik vnitřních vad. Po zhotovené návaru byl tedy povrch vždy pomocí drátěného kartáče zbaven povrchových heterogenit (kuliček). Následně byl takto očištěný povrch přežehlen laserovým svazkem bez přídavného materiálu, pouze pod ochranou inertního plynu. Na takto připravený povrch byla kladena další vrstva návaru. Konečná vrstva návaru byla ošetřena totožným způsobem.

Drsnost povrchu vzorků patrně neměla primární vliv na iniciaci korozního napadení. Naměřené hodnoty jsou souhrnně zaznamenány v následující tabulce:

Tabulka 6 - Metco 51NS, povrchová drsnost

40_1VR	Rp[µm]	Rv[µm]	Rz[µm]	Rc[µm]	Rt[µm]	Ra[µm]	Rq[µm]
	19,183	18,351	37,533	16,329	122,66	3,105	4,257
80_2VR	Rp[µm]	Rv[µm]	Rz[µm]	Rc[µm]	Rt[µm]	Ra[µm]	Rq[µm]
	18,206	19,751	37,957	17,447	178,01	3,071	4,351
50_1VR	Rp[µm]	Rv[µm]	Rz[µm]	Rc[µm]	Rt[µm]	Ra[µm]	Rq[µm]
	15,344	13,688	29,031	13,051	100,4	2,54	3,464
50_2VR	Rp[µm]	Rv[µm]	Rz[µm]	Rc[µm]	Rt[µm]	Ra[µm]	Rq[µm]
	21,902	23,208	45,11	21,908	187,3	4,301	5,898

Průběh chemického složení potvrzuje hypotézu o značné chemické heterogenitě napříč návarovým kovem. U dvouvrstvých návarů je na křivce grafu výrazně viditelná změna mezi první a druhou návarovou vrstvou. Mimo to je u vzorku 80_2VR patrné výrazné zakolísání v oblasti přechodu návarů, kdy dochází lokálnímu nárůstu koncentrace Fe a poklesu Cu. U jednovrstvých návarů je vysoká míra heterogenity pozorovatelná u průběhu chemického složení vzorku 50_1VR. Po obrobení návaru je vysoce pravděpodobné, že se tyto heterogenity vykytují přímo na exponovaném povrchu a jsou tak iniciačním místem pro vznik koroze.



Obrázek 42 - Metco 51NS průběh chemického složení

6 Diskuse výsledků

Při porovnání stavu vzorků po první kontrole průběhu testu (po 70 hodinách) a srovnání příslušných snímků se stavem vzorků po ukončení korozního testu je zřejmé, že v průběhu korozního testu zpravidla nedocházelo k iniciaci korozního napadení v nových lokalitách, pouze docházelo k rozvoji koroze zaznamenané již při první kontrole. Předpokládanými příčinami tohoto korozního chování by mohly být lokální změny chemického složení či přítomnost vad návaru. Jelikož byl povrch návarů frézován, mohlo dojít k obnažení případných vnitřních vad a tyto oblasti tak mohli tvořit iniciační místa vzniku koroze.

Z porovnávacích snímku je dále patrné, že u dvou skupin přídavných materiálů, konkrétně u kobaltové slitiny Stellite 21 a Inconel 625 nebyly pozorovány projevy korozního napadení. Problematikou korozní odolnosti laserových návarů materiálů Stellite 21 a Inconel 625 se zabýval L. Fiedler ve své diplomové práci [22]. Jeho práce je zaměřena na optimalizaci procesních parametrů laserového navařování za účelem vytvoření vyhovujících protikorozních návarů pro průmyslovou praxi. V práci zmiňuje mimo jiné vliv procesních parametrů na promíšení přídavného materiálu se substrátem a degradaci protikorozních vlastností návarového kovu.

V rámci této práce byly pro vytvoření laserových návarů použity pro všechny vzorky takřka jednotné procesní parametry. Vliv těchto parametrů na promíšení přídavného materiálu se substrátem a na průběh chemického složení napříč návarovou vrstvou byl analyzován u všech vzorků. U slitin Stellite 21 a Inconel 625 nedošlo v důsledku procesních parametrů k významnému promíšení substrátu s přídavným materiálem a koncentrace Cr, Ni, popř. Co zachovala u těchto vzorků dostatečné protikorozní vlastnosti. Z hlediska korozní odolnosti byly známky korozního napadení patrné u vzorků niklové slitiny 1525-30 SP 570, u vzorků hliníkového bronzu Metco 51NS a vysoce chromové slitiny Rockit 401.

Korozní napadení niklové slitiny 1525–30 SP 570 svým charakterem připomíná korozní důlky. Na jednom ze vzorků se koroze vyskytuje na větší ploše, nicméně se pravděpodobně nejedná o plošnou korozi. S ohledem na orientaci tohoto vzorku v korozní komoře a kontrolu povrchu vzorku lze předpokládat, že k iniciaci korozního napadení došlo rovněž lokálně. Vlivem stékajícího roztoku NaCl v korozní komoře s největší pravděpodobností došlo k rozplavení korozních produktů po povrchu vzorku. Z metalografické analýzy vzorku byla patrna přítomnost vnitřních pórů. Obrobením povrchu došlo k obnažení těchto vnitřních pórů, které se takto mohly stát místem iniciace korozního napadení. Z hlediska průběhu chemického složení u tohoto vzorku nebyl pozorován významný vliv promíšení na degradaci protikorozních vlastností, nicméně u dvouvrstvých návarů je změna koncentrace chemických prvků patrná v oblasti promíšení první návarové vrstvy s druhou návarovou vrstvou. Při aplikaci niklových slitin v prostředí slané vody byla přítomnost korozního napadení dále spojována s procentuálním obsahem Fe a oblastmi se zvýšeným obsahem molybdenu [23]. Výsledným projevem korozního napadení byly zmíněné korozní důlky.

Projevy korozního napadení u skupiny návarů z vysoce chromové slitiny Rockit 401 měly po vizuální stránce obdobný projev. Na povrchu vzorků bylo patrné místní korozní napadení připomínající důlkovou korozi. Z hlediska metalografické analýzy však tyto vzorky nevykazovaly přítomnost vnitřních vad, k jejímž obnažení by došlo v důsledku obrábění. Po liniovém měření chemického složení bylo rovněž potvrzeno, že nedochází k degradaci protikorozních vlastností vlivem promíšení substrátu a přídavného materiálu. K místnímu korozním napadení tohoto typu může docházet vlivem lokálního poklesu koncentrace chromu pod 12 %, popř. vlivem vzniku korozního mikročlánku. [24]

K výraznému promíšení substrátu a přídavného materiálu však došlo u návarů hliníkového bronzu Metco 51NS. U jednovrstvých návarů docházelo k vyplavování substrátu o vysoké koncentraci Fe až k povrchu návarové vrstvy. V konečném důsledku tak docházelo ke vzniku plošného korozního napadení povrchu těchto vzorků. U dvouvrstvých návarů byla koncentrace Fe na povrchu vzorku nižší, nicméně i tak zde docházelo ke vzniku koroze. Určitá rozdílnost v projevu korozního napadení byla pozorována v oblasti zbarvení korozních produktů. U jednovrstvých návarů dominovala červená koroze, které je zde spojována s vysokou koncentrací Fe a se vznikem příslušných oxidů železa. U návarů dvouvrstvých za vznikem zeleně zbarvených produktů patrně stojí Cu. Měď za působení kyslíku, oxidu uhličitého a vzdušné vlhkosti běžně vytváří vrstvu povrchového uhličitanu ($CuCO_3 . Cu(OH)_2$). Tato pasivační vrstva má zelenou barvu a plní funkci ochrany před další korozí povrchu.

Z pohledu vlivu drsnosti povrchu jednotlivých návarů na iniciaci a rozvoj korozního napadení nebyl v rámci tohoto experimentu potvrzen přímý vliv. Všechny zkušební vzorky byly obrobeny stejným nástrojem, z hlediska obrobitelnosti jednotlivých povrchů byly měněni pouze procesní parametry. Po vizuální kontrole obrobených povrchů lze připustit určitou nedokonalost obrobených vzorků niklové slitiny 152530- SP 570. Tyto návary byly povrchově velice hrubé a převýšení mezi jednotlivými navařenými housenkami bylo značné. Po odfrézování svrchního reliéfu návaru určitá míra pórovitosti povrchu mohla přispět k rozvoji koroze. Toto tvrzení je nicméně subjektivní. Z hlediska měření povrchové drsnosti naměřené hodnoty nikterak nenaznačovaly zhoršenou kvalitu povrchu. Obecně se drsnost povrchu pohybovala v cca rozsahu $Ra = (2,5 \div 3,5)$. Výjimkou bylo jedno měření návaru hliníkového bronzu Metco 51 NS s hodnotou $Ra = 4,3$.

Závěr

Koroze je z hlediska užívání kovových komponent, zařízení či konstrukcí velice rizikovým faktorem. Odolnost vůči korozním napadení má zásadní vliv na provozuschopnost a životnost těchto zařízení a konstrukcí. V současné době existuje mnoho způsobů, jak řešit problematiku koroze a jak zvýšit korozní odolnost namáhaných povrchů.

V experimentální části této práce byly pomocí technologie laserového navařování vyhotoveny zkušební návary vybraných přídavných materiálů. Tyto zkušební laserové návary byly částečně obrobeny a následně z nich byly separovány vzorky pro korozní testy a metalografické analýzy. Korozní testy proběhly formou expozice vzorků v solné mlze. Po ukončení korozních testů bylo provedeno vizuální hodnocení rozvoje korozního napadení jednotlivých vzorků. Pozornost při vyhodnocování dosažených výsledků byla zaměřena na vzorky návarů, které korozním napadení podléhaly. U těchto vzorků byly dále analyzovány metalografické vzorky. Na těchto vzorcích byla pozorována přítomnost vnitřních vad, plošné či lokální heterogenity, popř. oblasti promíšení. Již na těchto snímcích byly identifikovány pravděpodobné vlivy výsledných korozních napadení. Metalografické analýzy byly následně doplněny měřením průběhu tvrdosti, měřením průběhu chemického složení, světelnou a konfokální mikroskopií.

Z diskuse výsledků a bližšího rozboru souvislostí pravděpodobné iniciace a následného rozvoje korozního napadení vyplývá, že primární podíl na vzniku a rozvoji koroze u zkušebních vzorků má zejména chemická heterogenita a dále přítomnost vnitřních vad ve formě pórů. Sekundárním činitelem pravděpodobně může být i kvalita obrobeného povrchu, nicméně tato hypotéza v rámci práce nebyla dostatečně ověřena a potvrzena.

Korozní chování laserových návarů vybraných přídavných materiálů bylo v rámci této práce ověřeno a souvislosti vzniku korozního napadení byly pomocí dílčích analýz přiblíženy. Z hlediska konečného hodnocení korozními testy úspěšně prošly vzorky návarů niklové slitiny Inconel 625 a vzorky návaru kobaltové slitiny Stellite 21. U těchto vzorků nebyla pozorována iniciace a rozvoj korozního napadení. U vzorků niklové slitiny 1525-30 SP570, Rockit 401 a Metco 51NS došlo ke vzniku a rozvoji korozního napadení. U niklové slitiny 1525-30 SP570 a u slitiny Rockit 401 byla pozorována místní koroze charakterem připomínající korozi důlkovou. V okolí těchto iniciačních míst byly pozorovány plochy pokryté korozními produkty, nicméně po bližší analýze vzorků bylo zjištěno, že se jedná pouze o vyplavené korozní zplodiny z míst lokálního korozního napadení. Tyto zplodiny vlivem stékání solného roztoku po povrchu vzorku byly pouze rozplaveny a zachyceny v okolí korozní iniciace. U vzorku Metco 51NS vznik korozního napadení souvisel s vysokou mírou heterogenity chemického složení návarového kovu. Po bližší analýze metalografického výbrusu bylo potvrzeno, že materiál substrátu se během procesu navařování vyplavil do vyšší hladiny návarové vrstvy a zde ztuhnul. Vysoká koncentrace Fe u povrchu návarové vrstvy zásadním způsobem ovlivnila korozní chování návaru.

Z hlediska použitých technologických parametrů je vhodné zmínit několik souvislostí. Použité přídavné materiály se významně liší z hlediska chemického složení, což má přímý vliv na řadu mechanicko-fyzikálních vlastností, mimo jiné i na tepelnou vodivost, která má podstatný vliv na tavitelnost slitiny. Procesní parametry laserového navařování byly záměrně stanoveny pro všechny typy přídavných materiálů v podstatě stejné, pouze s minimální korekcí výkonu a s korekcí rychlosti u materiálu Metco 51NS. Určitá uniformita procesu nabízí v některých ohledech možnost transparentního srovnání vzorků mezi sebou a vyhodnotit konečný dopad procesních parametrů na morfologii návarové vrstvy. Negativním aspektem takto stanovených podmínek však zůstává fakt, že ideální procesní parametry pro navaření konkrétního materiálu se mohou významně lišit od podmínek, které byly v rámci experimentu jednotně stanoveny. V konečném důsledku lze předpokládat, že přítomnost heterogenit a případných vnitřních vad návarových vrstev jsou způsobeny právě neideálními procesními parametry. Pro ověření této hypotézy by bylo v budoucnu vhodné definovat více variant procesních parametrů pro vybraný typ přídavného materiálu, vytvořit zkušební návary a dle navržené metodiky zpracované v experimentální části této práce opětovně vzorky zanalyzovat.

Seznam použité literatury

[1] MAHMOOD, R. M. *Laser Metal Deposition Process of Metals, Alloys, and Composite Materials*. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2018. ISBN 9783319649849.

[2] *The Laser as a Tool*. Würzburg: Vogel Buchverlag, 2007. ISBN 978-3-8343-3072-7.

[3] *Vybrané výsledky aplikované optiky v průmyslové praxi*. Online. 2021. Dostupné z: https://indico.fzu.cz/event/61/contributions/137/attachments/67/143/Chmelíčková_06_10_2021.pdf. [cit. 2024-05-23].

[4] *Laserové technologie v praxi*. Online. 2010. Dostupné z: https://adoc.pub/laserove-technologie-v-praxi.html. [cit. 2024-05-23].

[5] DAHOTRE, Narendra B. *Lasers in Surface Engineering*. Ohio: ASM International, 1998. ISBN 0-87170-665-2.

[6] *Princip vláknového fiber laseru*. Online. Dostupné z: https://www.lt.cz/e-learning/laser/princip-vlaknoveho-fiber-laseru. [cit. 2024-05-14].

[7] OCELÍK, V. a DE HOSSON, J. T. M. *Thick metallic coatings by coaxial and side laser cladding: processing and properties. In Advances in laser materials processing technology*. Online. Advances in Laser Materials Processing. Oxford (UK)-West Palm Beach (USA): Woodhead Publishing Ltd. and CRS Press, 2010, s. 426-458. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9781845694746500147. [cit. 2024-05-23].

[8] BIAN, L.; SHAMSAEI, N a USHER, J. M. *Laser-Based Additive Manufacturing of Metal Parts*. Tylor and Francis Group, 2018. ISBN 9781498739986.

[9] *Plunging method for Nd : YAG laser cladding with wire feeding*. Online. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0143816600000464. [cit. 2024-05-23].

[10] *All About Laser Metal Deposition 3D Printing*. Online. 2021. Dostupné z: https://www.thomasnet.com/articles/custom-manufacturing-fabricating/all-about-laser-metal-deposition-3d-printing/. [cit. 2024-05-23].

[11] ČÍHAL, Vladimír. *Korozivzdorné oceli a slitiny*. Česká matice technická (Academia). Praha: Academia, 1999. ISBN isbn80-200-0671-0.

[12] *Höganäs*. Online. Dostupné z: https://www.hoganas.com/en/powder-technologies/additive-manufacturing-metal-powders/. [cit. 2024-05-23].

[13] *Oerlikon*. Online. Dostupné z: https://mymetco-europe.oerlikon.com/en-us. [cit. 2024-05-23].

[14] Effect of Fe content on microstructure and corrosion resistance of Ni-based alloy formed by laser cladding. Online. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S025789722200682X?via%3Dihub. [cit. 2024-05-23].

[15] *Metalurgie neželezných slitin*. Online. 2004. Dostupné z: https://ust.fme.vutbr.cz/slevarenstvi/sites/default/files/clanky/metalurgie-nezeleznych-kovu/metalurgienezeleznychkovu-skripta.pdf. [cit. 2024-05-23].

[16] FRAUNHOFER. *Laser Cladding: Effective Coatings for Wear and Corrosion Protection*. Online. Dostupné z: https://www.ipk.fraunhofer.de/en/expertise-and-technologies/production-processes-and-facilities/what-is-laser-cladding/laser-cladding-effective-coatings-for-wear-and-corrosion-protection.html. [cit. 2024-05-23].

[17] INJEGOV MECHANICAL SERVICES AND SPARES. *Laser cladding*. Online. Dostupné z: https://injegov.gr/services/laser-cladding/. [cit. 2024-05-23].

[18] JONES, Denny A. *Principles and prevention of corrosion*. Seccond edition. Pearson, 2014. ISBN 978-1-292-04255-8.

[19] MAKHLOUF, Abdel S.,H. *Handbook of Smart Coatings for Materials Protection*. Cambridge: Elsevier, 2014. ISBN 978-0-85709-680-7.

[20] *Protikorozní ochrana*. TESYDO, 2017. ISBN 978-80-87102-18-3.

[21] KLUFOVÁ, Pavla. *Odolnost proti degradaci laserem navařených austenitických vrstev*. Disertační práce. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2018.

[22] FIEDLER, L. *Vliv parametrů laserového navařování na korozní vlastnosti návaru*. Diplomová práce. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2014.

[23] *Effect of Iron Content on the Pitting Corrosion Behavior of Laser-Cladded Ni-Cr-Mo Alloy Coating in a Simulated Seawater Environment*. Online. 2024. Dostupné z: https://www.mdpi.com/2079-6412/14/4/459. [cit. 2024-05-23].

[24] Microstructures and corrosion behaviors of nickel-based coating prepared by laser cladding and electroplated hard chromium coating. Online. *Engineering Failure Analysis*. 2022, č. 104. Dostupné z: https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2022.106612. [cit. 2024-05-23].