

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: N2301

Strojní inženýrství

Studijní obor: 3911T016

Materiálové inženýrství a strojírenská
metalurgie

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vliv parametrů laserového navařování na korozní vlastnosti návaru

Autor: **Bc. Lukáš Fiedler**

Vedoucí práce: **Doc. Dr. Ing. Antonín Kříž**

Akademický rok 13/2014

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE
(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Bc. Lukáš FIEDLER
Osobní číslo: S12N0074P
Studijní program: N2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie
Název tématu: Vliv parametrů laserového navařování na korozní vlastnosti navařu
Zadávací katedra: Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Zásady pro vypracování:

1. Popis technologie laserového navařování
2. Protikoroze ochrana
3. Optimalizace technologie laserového navařování vybraných materiálů pro zaručení protikoroze ochrany
4. Experimentální porovnání protikoroze ochrany laserem navařených vrstev a některých konvenčních korozivzdorných materiálů
5. Diskuze výsledků
6. Závěr

Rozsah grafických prací: fotodokumentace, obrázky
Rozsah pracovní zprávy: 50-70 stran
Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická
Seznam odborné literatury:

- Toyserkani, E., Khajepour, A., Corbin, S. F.: Laser cladding. CRC Press 2004
- Ali Emamian, Stephen F. Corbin, Amir Khajepour: Development of Metal Matrix Composite Coating using Laser Cladding Process: Deposition of in-situ Fe-TiC using laser cladding process, LAP LAMBERT Academic Publishing 2012
- Pierre Roberge: Handbook of Corrosion Engineering 2/E, Mc Graw Hill 2012

Vedoucí diplomové práce: Doc. Dr. Ing. Antonín Kříž
Katedra materiálu a strojírenské metalurgie
Konzultant diplomové práce: Ing. Pavla Fišerová
Katedra materiálu a strojírenské metalurgie
Datum zadání diplomové práce: 23. září 2013
Termín odevzdání diplomové práce: 23. května 2014


Doc. Ing. Jiří Šašek, CSc.
děkan




Prof. Ing. Václav Měsíček, CSc.
vedoucí katedry

V Plzni dne 23. září 2013

ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

AUTOR	Příjmení Fiedler	Jméno Lukáš	
STUDIJNÍ OBOR	3911T016 Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie		
VEDOUcí PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) Doc. Dr. Ing. Kříž	Jméno Antonín	
PRACOVIŠTĚ	ZČU - FST - KMM		
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ	Nehodící se škrtněte
NÁZEV PRÁCE	Vliv parametrů laserového navařování na korozní vlastnosti návaru		

FAKULTA	strojí	KATEDRA	KMM	ROK ODEVZD.	2014
----------------	--------	----------------	-----	--------------------	------

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	85	TEXTOVÁ ČÁST	85	GRAFICKÁ ČÁST	0
---------------	----	---------------------	----	----------------------	---

STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK) ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY	<p>Diplomová práce řeší problematiku návrhu vhodných procesních parametrů technologie laser cladding pro navařování korozivzdorných materiálů. Cílem je stanovit vhodné procesní parametry, které zaručí korozní odolnost navařených korozivzdorných materiálů. Práce se dále zabývá příčinou korozního napadení korozivzdorných návarů.</p>
KLÍČOVÁ SLOVA ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE	<p>Laser cladding, koroze, korozní odolnost, korozivzdorné materiály, Inconel 625, Metco 41C, Stellite 21, korozní zkoušky, procesní parametry</p>

SUMMARY OF DIPLOMA SHEET

AUTHOR	Surname Fiedler	Name Lukáš	
FIELD OF STUDY	3911T016 Materials Engineering and Engineering Metallurgy		
SUPERVISOR	Surname (Inclusive of Degrees) Doc. Dr. Ing. Kříž	Name Antonín	
INSTITUTION	ZČU - FST - KMM		
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR	Delete when not applicable
TITLE OF THE WORK	Effect of laser cladding parameters on the corrosion properties of the cladding.		

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	KMM	SUBMITTED IN	2014
----------------	------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	85	TEXT PART	85	GRAPHICAL PART	0
----------------	----	------------------	----	-----------------------	---

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	This thesis is focused on finding the appropriate process parameters for cladding corrosion resistance coatings prepared by laser cladding technology. The aim is to determine the appropriate process parameters, which ensure corrosion resistance for cladded coatings. The thesis also observes mechanism of corrosion of the clads.
KEY WORDS	Laser cladding, corrosion, corrosion resistance, corrosion-proof material, Inconel 625, Metco 41C, Stellite 21, corrosion tests, process parameters

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

Poděkování

Touto cestou bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce Doc. Dr. Ing. A Křížovi a konzultantce Ing. P. Fišerové za jejich podporu, trpělivost a cenné rady při vypracování této diplomové práce.

V neposlední řadě bych rád poděkoval mé rodině za trpělivost, lásku a podporu, kterou mi poskytovala během studií.

Velký dík patří panu Ing. Václavovi Ocelíkovi z Univerzity v Groningenu, který posunul autorovo vědění o laserových technologiích.

Diplomová práce, především její experimentální část, by nemohla vzniknout bez podpory společnosti MATEX PM s.r.o., Katedry materiálů a strojírenské metalurgie na Západočeské univerzitě a Katedře aplikovaných věd na Univerzitě v Groningenu.

Tato diplomová práce vznikla v rámci řešení projektu SGS-2013-030.

Tato diplomová práce vznikla za podpory projektu ESF OP VpK „Posílení spolupráce mezi vysokými školami, výzkumnými ústavy a průmyslovými partnery v Plzeňském kraji - CZ.1.07/2.4.00/17.0052“. Tento projekt napomohl při propojení výstupů diplomové práce mezi aplikačním a akademickým prostředím.

Tato diplomová práce byla řešena v rámci projektu ESF OPVK „Systém vzdělávání pro personální zabezpečení výzkumu a vývoje v oblasti moderního trendu povrchového inženýrství – integrity povrchu“, reg.č. CZ.1.07/2.3..00/20.0037.

Obsah

Přehled použitých zkratk	10
Úvod	11
1 Laserové technologie	12
1.1 Princip laserové technologie	12
1.1.1 Princip stimulované emise	12
1.1.2 Vlastnosti laserového záření	14
1.1.3 Rozdělení laserů	14
1.2 Aplikace laserů ve strojírenství	14
1.2.1 Řezání laserem (Laser cutting)	14
1.2.2 Laserové svařování (Laser welding)	15
1.2.3 Laserové ohýbání (Laser bending)	15
1.2.4 Laserové přetavování povrchu (Laser melting)	15
1.2.5 Laserové legování povrchu (Laser surface alloying)	15
1.2.6 Laserové mikro-obráběn	15
1.2.7 Laserové gravírování	16
1.2.8 Laser shot peening	16
1.2.9 Laserové povrchové kalení (Laser surface hardening)	16
2 Laserové navařování (Laser cladding)	17
2.1 Technologie laser cladding	18
2.1.1 Charakteristika laser cladding	18
2.1.2 Použití technologie laser cladding	18
2.1.3 Parametry technologie Laser cladding	19

2.1.4 Používané lasery.....	21
2.1.5 Geometrie návaru.....	21
2.1.6 Používané energie.....	23
2.1.7 Solidifikace návaru.....	24
2.2 Přívádění přídavného materiálu.....	25
2.2.1 Predepozice přídavného materiálu.....	26
2.2.2 Kodepozice přídavného materiálu.....	26
2.2.3 Kodepozice prášku laterální tryskou.....	26
2.2.4 Kodepozice prášku koaxiální tryskou.....	27
2.2.5 Kodepozice přídavného materiálu formou drátu.....	28
2.2.6 Parametry podávaných prášků.....	28
3 Porovnání vybraných technologií povrchového navařování.....	29
3.1.1 Porovnání HVOF s laser cladding.....	30
3.1.2 Porovnání plazmového nástřiku s laser cladding.....	30
4 Materiály pro laser cladding.....	32
4.1 Substrát.....	32
4.2 Druhy přídavného materiálu.....	32
4.2.1 Slitiny Fe.....	33
4.2.2 Slitiny Ni.....	33
4.2.3 Slitiny Co.....	34
5 Protikoroziční ochrana materiálů.....	35
5.1 Postupy protikoroziční ochrany.....	35
5.1.1 Úprava korozičního prostředí.....	36
5.1.2 Elektrochemická protikoroziční ochrana.....	38

5.1.3 Protikoroziční ochrana konstrukčními úpravami.....	39
5.1.4 Protikoroziční ochrana volbou materiálu.....	40
5.1.5 Vybrané korozivzdorné oceli a slitiny.....	42
5.1.6 Protikoroziční ochrana povlaky.....	48
6 Experimentální program diplomové práce.....	52
6.1 Popis experimentu.....	52
6.2 Použitý laser pro navařování.....	53
6.3 Materiály v experimentálním programu.....	53
6.3.1 Metco 41C.....	53
6.3.2 Inconel 625 ALLOY.....	53
6.3.3 Stellite 21.....	53
6.3.4 316L.....	54
6.3.5 S355J2.....	54
6.4 Používané metody hodnocení.....	55
6.4.1 Metalografie a optická mikroskopie.....	55
6.4.2 Elektronová mikroskopie a EDS analýza.....	55
6.4.3 Korozní zkoušky v korozní komoře.....	55
7 Vyhodnocení korozivzdorných návarů (Experiment 1).....	56
7.1 Hodnocení parametrů návarů.....	56
7.1.1 Vyhodnocení korozní zkoušky Experimentu 1.....	56
7.1.2 Vyhodnocení parametrů návarů.....	58
7.1.3 Identifikace příčiny koroze materiálů.....	63
8 Proces odladění procesních parametrů navařování.....	65
8.1.1 Výběr a aplikace procesních parametrů.....	65

8.1.2 Vytvoření diagramů závislostí procesních parametrů na vlastnostech geometrie návaru.	65
8.1.3 Ověření procesních parametrů navařování.....	71
9 Vyhodnocení odladěných návarů (Experiment 2).....	73
9.1 Hodnocení parametrů návarů.....	73
9.1.1 Vyhodnocení korozní zkoušky.....	73
9.1.2 Vyhodnocení parametrů návaru.....	74
10 Diskuze výsledků.....	78
10.1 Diskuze výsledků Experimentu 1.....	78
10.1.1 Korozní zkouška (Experiment 1).....	78
10.1.2 Chemického promíšení a identifikace příčin koroze.....	78
10.2 Diskuze výsledků odladění procesních parametrů laserového navařování.....	79
10.3 Diskuze výsledků Experimentu 2.....	80
10.3.1 Korozní zkouška (Experiment 2).....	80
10.3.2 Vyhodnocení parametrů návaru.....	80
11 Závěr.....	81
11.1 Závěry korozních zkoušek.....	82
11.2 Závěry odladění procesních parametrů.....	82
Seznam použité literatury.....	83

Přehled použitých zkratk

P – výkon [W]

F – množství přidávaného prášku [cm^3/s]

S – rychlost posuvu [m/min]

p – překryv [mm]

D – promíšení [%]

EDS – energiově disperzní elektronová mikroanalýza

ESEM – enviromentální řádkovací elektronová mikroskopie

Chemické prvky:

Cr – chrom

Ni – nikl

Mo – molybden

D – dusík

Fe - železo

Úvod

Laserové technologie patří k jedněm z nejprogresivnějších technologií dnešní doby. Vysoký potenciál laserového paprsku je předurčen jeho specifickými vlastnostmi, jež mají široké využití. Dnes už si ani nevšimneme, kde všude se s lasery a s nimi spojenými technologiemi setkáváme. Využití laserů se stalo doslova součástí života moderní doby. Takto utvořené partnerství se bude stále více prohlubovat, jak bude lidstvo schopno využít více a více tohoto specifického zdroje světla a energie.

Tato diplomová práce se zabývá využitím laseru ve strojírenské praxi a přesněji jeho využitím v technologii laser cladding. Právě ve strojírenství našly lasery nejširší využití. Dovolují provádět přesná měření, dělit materiál, přetvářet povrchy a mnoho dalšího. A přesto, že jsou lasery dnes tolik rozšířené, je stále velmi pravděpodobné, že jejich rozšíření se bude stále zvyšovat.

Laser cladding tedy technologie laserového navařování materiálů patří do rodiny laserových technologií. Principem technologie je vytváření nových funkčních povrchů na jiných materiálech. Taková změna povrchu může vést k získání zcela nových vlastností navařené součásti. Je to totiž právě povrch, jehož prostřednictvím interaguje součást s okolím. Proto jsou vlastnosti povrchu tak důležitými v životním cyklu součásti a věnuje se jim taková pozornost. Technologie laser cladding právě umožňuje tyto fascinující změny vlastností povrchu, kdy z obyčejné součásti může vytvořit laserovým navařem součást s perfektními vlastnostmi povrchu pro danou aplikaci.

Smyslem této diplomové práce bude posunout poznání a zkušenosti s technologií laser cladding zase o malý krůček dál, který bude snad jeden z mnoha na cestě k dokonalému pochopení této technologie. Práce si klade za cíl propojit příčiny korozního napadení korozivzdorných navařů s procesními parametry laserového navařování. Využívat při tom bude moderních vědeckých přístrojů a systematický přístup k řešení problematiky.

Práce bude rozdělena do dvou oddílů. V prvním oddílu bude formou rešerše zpracován stav poznání technologie laser cladding a způsob protikorozní ochrany materiálů. V druhém oddílu se práce bude věnovat experimentálnímu programu, v jehož rámci budou hledány vhodné procesní parametry laserového navařování protikorozních materiálů tak, aby byly protikorozní vlastnosti těchto materiálů zachovány i po navaření.

1 Laserové technologie

Laserové technologie znamenají v dnešní době již celkem široký pojem a hledali bychom těžce odvětví lidské činnosti, do kterých laserové technologie ještě nezasáhly. Největšího uplatnění našel laser ve fyzice a strojírenství, kde se považuje za jeden z největších vynálezů 20. století. Pro pochopení specifických vlastností laseru je potřeba se seznámit s principy tvorby laserového paprsku a druhy používaných laserů. K tomu bude sloužit tato kapitola, kde budou laser a laserové technologie uplatňující se ve strojírenství popsány podrobněji.

1.1 Princip laserové technologie

Jak z názvu technologie laserového navařování vyplývá, je technologie založena na využití fyzikálního principu laseru. LASER je zkratkou anglického výrazu Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation. Česky by se dalo říci, že jde o zesilování světla stimulovanou emisí záření. Laser je dle definice kvantový generátor a zesilovač koherentního optického záření, které je silně monochromatické, dosahuje nízké divergence svazku a vyznačuje se vysokou hustotou přenášeného výkonu a energie. Doposud nebylo objeveno záření s podobnými vlastnostmi.

Do dnešní doby bylo vyvinuto velké množství různých typů laserových generátorů. Všechny ale spojují tři charakteristické součásti: laserové aktivní prostředí, ve kterém probíhá zesilování záření, zdroj čerpání pro excitaci aktivního prostředí a rezonátor vytvářející zpětnou vazbu mezi zářeními a aktivním prostředím vedoucím ke vzniku laserových oscilací.

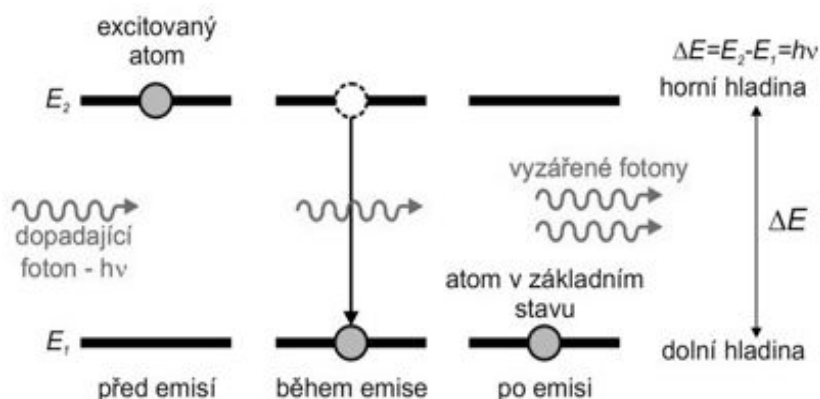
1.1.1 Princip stimulované emise

Klíčovým jevem pro funkci laseru je proces stimulované emise. K jevu dochází při interakci excitovaného kvantového systému (atomu, iontu, nebo molekuly) s elektromagnetickým zářením – fotonem, jehož frekvence ν odpovídá energetickému rozdílu $E_2 - E_1$ mezi excitovaným a některým níže položeným stavem kvantového systému. Kvantový systém přejde do tohoto energeticky chudšího stavu a současně je excitační energie uvolněna emitováním fotonu s energií dle rovnice (1). Proces stimulované emise je znázorněn na obrázku 2-1. Důležité je, že i ostatní vlastnosti emitovaného fotonu jsou stejné jako u fotonu, který emisi stimuloval. Toto je podstatou zesilování světla [1], [2].

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (1)$$

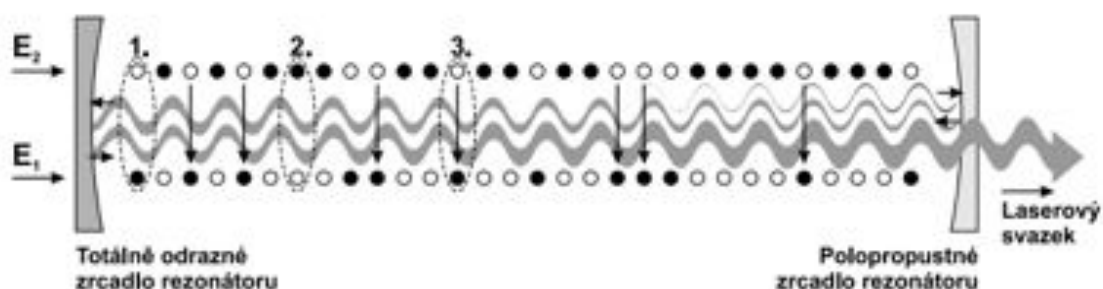
h – Planckova konstanta [Js],

ν – frekvence [1/s].



Obr. 2-1 – Grafické znázornění procesu stimulované emise [5]

Obecně lze princip laseru popsat následovně. Zdroj budící energie zajišťuje, aby se v aktivním prostředí nacházel dostatek kvantových soustav v excitovaném stavu. Spontánní emisí dojde k přechodu některé z excitovaných soustav na nižší hladinu. Tím se uvolní kvantum fotonů. Toto kvantum stimuluje další kvantové soustavy k přechodu na spodní energetickou hladinu a emisi fotonů. Část z uvolněných fotonů se může absorbovat jinými excitovanými soustavami. Převažuje-li ale v aktivním prostředí více kvantových soustav v excitovaném stavu (inverze populace hladin), bude se optické záření řetězovou reakcí zesilovat. Začne převažovat stimulovaná emise nad emisí spontánní a generované záření nabude jednotné povahy. Vznikající záření bude koherentní a monochromatické. Směrnost záření se zajišťuje vhodným tvarem aktivního prostředí. Nejčastějším tvarem bývá dlouhý válec, který je umístěn uvnitř optického rezonátoru. Optický rezonátor svou konstrukcí, která se skládá nejčastěji z dvojice zrcadel z nichž jedno je polopropustné, zajišťuje zesilování pouze rezonujících fotonů (pozn. moderní vláknové lasery nevyužívají zrcadlových soustav [5]). Po dostatečném zesílení je laserový svazek z rezonátoru vyveden (Obr. 2-2) [1].



Obr. 2-2 – Princip zesilování svazku fotonů v aktivním prostředí, (1.) kvantová soustava v základním stavu, (2.) kvantová soustava v excitovaném stavu, (3.) stimulovaná emise – přechod elektronu do nižšího stavu a zesílení záření, energetické hladiny jsou vyznačeny v obrázku jako E_1 a E_2 [1].

1.1.2 Vlastnosti laserového záření

Vlastnosti laserového záření jsou následující [1]:

- Záření je prostorově koherentní, tedy vlny emitované z různých míst aktivního prostředí mají pevný fázový posun.
- Laserové záření se šíří v úzkém svazku, má tedy malou divergenci. Fokusací na malou plochu je možné dosáhnout vysokých hustot energií.
- Laserové záření je časově koherentní. Délka vlny se mění jen s minimální odchylkou. To umožňuje vysoce přesné měření délek a času. Tento jev může být využit pro mnoho fyzikálních měření.

1.1.3 Rozdělení laserů

Rozdělit laser lze podle několika kritérií. Nejčastějším dělením je dle aktivního prostředí na lasery pevnolátkové, kapalinové, plynové, plazmatické, polovodičové – diodové a vláknové. Dále je možné lasery dělit dle režimu generovaného paprsku na kontinuální a pulsní lasery. Dle způsobu čerpání se lasery rozdělují na opticky čerpané, na lasery čerpané elektrickým výbojem, chemickou reakcí, elektronovým svazkem atd. Lasery rozdělují dále vlnové délky generovaných paprsků na submilimetrové, infračervené, viditelné, ultrafialové a rentgenové [1].

1.2 Aplikace laserů ve strojírenství

V dnešní době je využití laserů velmi široké. Uplatnění nacházejí v mnoha oborech lidské činnosti, kde se těží ze specifických vlastností laserového záření. Možnost modulace laserového záření je předurčena pro další, ještě neobjevená, použití. Například se počítá s využitím vysoce výkonných laserů pro startování nukleárních reakcí. Dnes jsou lasery zcela běžné ve strojírenských výrobcích, kde je potřeba vysokého stupně automatizace. Na okraj nelze opomenout velký přínos laserů ve zdravotnictví a fyzice.

1.2.1 Řezání laserem (Laser cutting)

Ve strojírenství nachází lasery uplatnění nejvíce jako zdroje energie pro různé technologie. Nejrozšířenější technologií využívající laserového záření je dnes řezání materiálů laserem. Tato dělicí technologie je oblíbená především díky úzkému řezu, který snižuje prořez a šetří materiál a také pro flexibilitu technologie, která dovoluje řezat široké spektrum materiálů. Další výhody řezání laserem jsou ostré hrany řezu, čistota řezu bez nutnosti začištění a s možností okamžitého svařování v místě řezu, úzká tepelně ovlivněná oblast, rychlost obrábění, nulové náklady na obráběcí nástroje. Nevýhodou jsou omezené tloušťky řezu. Kvalitní plochy řezu se dosahuje u tlouštěk materiálů kolem 10-20 mm [3].

1.2.2 Laserové svařování (Laser welding)

Fokusovaný laserový paprsek je jedním ze zdrojů s nejvyšší hustotou výkonu ve strojírenském průmyslu. Svařování laserovým paprskem je většinou prováděno bez přídavného materiálu. Technologie je založena na natavování stěn materiálů, které jsou k sobě přesně ustaveny jen s velmi malou mezerou (desetiny mm). Tavenina z natavených stěn vytvoří po zchladnutí pevný metalurgický spoj. Výhodami laserového svařování jsou především malé deformace, vysoká rychlost svařování, úzký svar, malá tepelně ovlivněná oblast a svařitelnost i těžko svařitelných materiálů. Nevýhodou je omezená tloušťka svařovaných materiálů, kdy bez přídavného materiálu je svařování omezeno na tloušťky materiálů do 10 mm [3].

1.2.3 Laserové ohýbání (Laser bending)

Jedná se méně známou aplikaci laseru ve strojírenství. Využívá se možnosti laserového ohřevu pouze malého objemu materiálu. Místní ohřev na dostatečnou teplotu způsobí lokální změnu objemu materiálu a vlivem chladného materiálu v okolí dojde k plastické deformaci ohřátého materiálu. Vznikne tak v materiálu napětí, které materiál kompenzuje ohybem [3].

1.2.4 Laserové přetavování povrchu (Laser melting)

Technologie laserového přetavování povrchu se využívá méně než laserového povrchového kalení. Výsledek obou technologií je podobný. Většinou vznikne tvrdá, otěruvzdorná a jemnozrná struktura na povrchu součástí. Přetavením povrchu vhodného materiálu je možné získat unikátní struktury, kterých by kalením nešlo dosáhnout. Jedná se například o homogenizaci karbidů ve struktuře, vytváření amorfních vrstev na povrchu materiálu atd [3].

1.2.5 Laserové legování povrchu (Laser surface alloying)

Laserové legování povrchu je podobné technologii laser melting. U laserového legování povrchu dochází k přidávání legujících prvků do tavné lázně při přetavování povrchu materiálu [3].

1.2.6 Laserové mikro-obráběn

Principem laserového mikro-obrábění je vysílání velmi krátkých pulsů v řádech nanosekund o energii několika gigawatů, které odpařují materiál z povrchu. Výhodou je extrémně malá tepelně ovlivněná oblast. Pokud se použijí velmi krátké vlnové délky laseru, můžou fotony přerušit chemické vazby bez teplotního ovlivnění. Dosáhne se tak jevu „studené“ ablace (odpaření). Mikro-obrábění nalézá uplatnění hlavně v elektronickém průmyslu. Dovoluje vrtání děr o průměrech několika mikrometrů v mnoha různých materiálech od keramiky po plasty [3].

1.2.7 Laserové gravírování

Pro popisy dílů a součástí se dnes běžně používá laserového gravírování. Využívají se pro tyto účely lasery s nízkými výkony (řádově stovky mW). Laserový paprsek je fokusován na povrch součásti a zde interaguje s povrchem materiálu. Povrch materiálu je modifikován a vzniká tak viditelný popis případně čárový kód nebo QR kód [3].

1.2.8 Laser shot peening

Cílem technologie laser shot peening je vnést tlakového napětí do povrchu materiálu a tak zvýšit únavovou životnost součástí. Tlakové napětí je do povrchu součásti vnášeno za pomoci laserového paprsku, který na povrchu materiálu přemění transparentní médium (nejčastěji voda) na oblak plazmy. Vývin oblaku je spojen s extrémním nárůstem tlaku v okolí oblaku. Tento tlak se přenáší na součást a interaguje s jejím povrchem. Výsledkem je tlakové napětí v povrchu součásti. Protože defekty na povrchu součástí jsou často iniciátory únavového porušení, je tento tlak příznivý, protože brzdí postup vznikajících trhlin tím, že je zavírá. Technologie laser shot peening dosahuje tlakových napětí do hloubek přibližně 0,25 mm až 1 mm od povrchu materiálu. Proces může být využit pro zjemnění zrna na povrchu, uzavření pórů, snížení interkrystalické koroze, zvýšení opotřebení atd. [3].

1.2.9 Laserové povrchové kalení (Laser surface hardening)

Technologie laserového povrchového kalení využívá, tak jako mnoho jiných laserových technologií, vysoké hustoty energie laserového svazku. Laser dopravuje energii svazkem fotonů na povrch materiálu výrobku a zbytek výrobku přitom slouží jako chladič. Vysoká hustota energie způsobuje rychlé ohřátí povrchu materiálu a dochází k austenitizaci v povrchové vrstvě. Teploty austenitizace pro takto krátký a dynamický děj jsou posunuty směrem k vyšším teplotám než odpovídá rovnovážným diagramům. Extrémně rychlý odvod tepla (až $10^5 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$) do materiálu dovoluje vzniknout velmi jemným martenzitickým strukturám. V neposlední řadě rychlý proces ohřevu povrchu materiálu snižuje celkové množství vnesené tepelné energie a nedochází tak k velkým deformacím povrchově kalených součástí [4].

Aplikace laserů je dnes velmi široká a má potenciál se dále rozšiřovat. Ani výčet technologií výše jistě není kompletní a zaměřuje se pouze na známější a využívanější technologie. Tato diplomová práce se v souvislosti s aplikacemi laserů ve strojírenství věnuje především technologii laserového navařování tzv. Laser cladding, která bude podrobněji popsána v kapitole 3.

2 Laserové navařování (Laser cladding)

Strojírenský průmysl neustále vyvíjí technologie, které vedou ke zvýšení životnosti součástí v provozu a snížení nákladů na jejich výrobu. Zároveň se snaží minimalizovat náklady spojené s opotřebením součástí a nutností jejich výměny. Pro naplnění těchto, na první pohled vzdálených, cílů bylo vyvinuto několik technologií. Jsou jimi technologie navařování materiálů. Technologie navařování dovoluje vytvářet na součásti povrchy se specifickými vlastnostmi, které nejlépe vyhovují danému prostředí, ve kterém jsou použity. Je tak možné získat například tvrdé a vysoce otěruvzdorné povrchy. Nebo naopak povrchy s dobrými kluznými vlastnostmi odolnými proti zadírání. Všechny tyto povrchy lze vytvořit i na velkých součástech vyrobených z konvenčních konstrukčních materiálů. Lze tak snížit výrobní náklady, kdy místo výroby celého objemu součásti z drahého materiálu je použito levnějších konstrukčních materiálů a požadovaných vlastností povrchu je dosaženo vhodným návarem.

Existuje mnoho technologií navařování. Tato práce se zaměřuje cíleně na technologii laserového navařování v anglických textech známou jako laser cladding. Jedná se o poměrně novou progresivní technologii. První čistě průmyslové využití technologie laser claddingu bylo použito na navaření ochranné vrstvy na spoje lopatek turbíny s rotorem společností Rolls Royce v roce 1981 [7]. I přesto, že je technologie již několik desítek let využívána, stále nejsou zcela jasně objasněny všechny souvislosti mezi jednotlivými parametry navařování, vlastnostmi prášků nebo drátů používaných pro navařování a jejich vlivu na výslednou navařenou vrstvu.

Technologie laserového navařování spočívá ve vytvoření funkční vrstvy přídavného materiálu na základním materiálu součásti. Pro vytvoření vrstvy se využívá vysoké hustoty energie laserového paprsku, který natavuje přídavný materiál a povrch základního materiálu. Přetavený přídavný materiál vytváří s nataveným základním materiálem po vychladnutí pevný metalurgický spoj, který zaručuje vrstvě a substrátu dobrou kohezi. Během laserového navařování dochází pouze k omezenému promíšení přídavného materiálu a substrátu, vzniká tak zcela nový povrch, který odpovídá svými vlastnostmi přídavnému materiálu.

Laserové navařování umožňuje výběrem vhodného navařovaného materiálu získat takové vlastnosti povrchu, které budou ušité na míru podmínkám, ve kterých bude součást provozována. Lze tak dosáhnout zvýšení odolnosti povrchu proti otěru, erozi, oxidaci nebo korozi. Navařovat lze na mnoho druhů materiálů jako jsou oceli, slitiny hliníku, titanu, hořčíku, niklu a mědi. Nejpoužívanějšími slitinami pro navařování jsou kobaltové, železné a niklové slitiny. Navařované slitiny mohou obsahovat také karbidy wolframu, titanu, křemíku, nebo keramické částice zirkonu, které nerozpuštěné v matici navařeného kovu například zvyšují otěruvzdornost návaru [1].

2.1 Technologie laser cladding

Jak bylo nastíněno v předchozích odstavcích, úkolem laserového navařování je vytvoření vrstvy přidaného materiálu na povrchu základního materiálu (substrátu). Cílem technologie laserového navařování je produkovat návary s vhodnými vlastnostmi, pevnou vazbou se základním materiálem, maximálním využitím přídavného materiálu a minimálními deformacemi.

Jak to bývá u mnoha technologií, tak název laserové navařování (laser cladding) je pouze zastřešující výraz pro celou řadu technicky se lišících metod navařování materiálů pomocí laseru. Přehledné rozdělení těchto technologií je dle způsobu přivádění přídavného materiálu do prostoru tavení, kdy může být přídavný materiál predeponován (nejčastěji v podobě prášku, drátu, folie nebo pasty) nebo být přiváděn v reálném čase během procesu (kodeponován). V dnešní době je nejrozšířenějším způsobem kodepozice, protože nabízí nejširší spektrum použití a jedná se o univerzální metodu. Podrobnějšímu rozdělení se bude práce věnovat v dalším textu této kapitoly [2].

2.1.1 Charakteristika laser cladding

Předností laserového navařování je univerzálnost této technologie. Laserový paprsek dokáže natavit široké spektrum materiálů vhodných pro navařování. Díky pokročilé robotické technice a velmi rychlému chladnutí návaru, lze laserově navařovat také v polohách. Ačkoli je zmiňováno, že laserový paprsek vnáší do materiálu vysokou energii, tak v celkovém součtu vnesené energie je tato suma nižší než u jiných technologií navařování. Nízká celková vnesená energie oproti jiným navařovacím technologiím způsobuje jen velmi malé deformace součásti, což vede ke značnému snížení obráběcích operací po navařování. Kvalita návaru je vysoká. Claddingové návary mají nízkou pórovitost a jsou-li provedeny správně, tak je neprovází vznik trhlin a jiných vad. Vysoká rychlost ochlazení a rychlé tuhnutí návaru vede k získání jemné mikrostruktury. Ta zlepšuje vlastnosti návaru jako jsou například otěruvzdornost nebo mez pevnosti. Vysoká ochlazovací rychlost může dále vést k vytvoření příznivých metastabilních fází. Na druhou stranu, vysoká rychlost ochlazení zvyšuje citlivost návaru a TOO ke vzniku trhlin. Použití předehřevů a dohřevů substrátu a navařovaného materiálu je tak v některých případech nutností [2].

Manipulace s laserovým paprskem je rychlá, snadná a flexibilní. Proces laser cladding je vhodný k automatizaci. Pro vedení paprsku mohou být použita zrcadla nebo optická vlákna, která jsou dnes nejpoužívanější metodou vedení laserového paprsku. Pohyb laserových optických systémů je pak zajištěn nejčastěji robotickými rameny, případně CNC zařízeními.

2.1.2 Použití technologie laser cladding

Technologie laser cladding může být vhodným nástrojem ke snižování nákladů na výrobu. Konvenční výroba součástí počítá nejčastěji s celoobjemovou výrobou z jednoho materiálu. Nastávají tak často dva extrémy. V jednom extrému je možné součást vyrobit z levnějšího materiálu a problém nastává v dosažení potřebných vlastností na povrchu součásti, nebo je

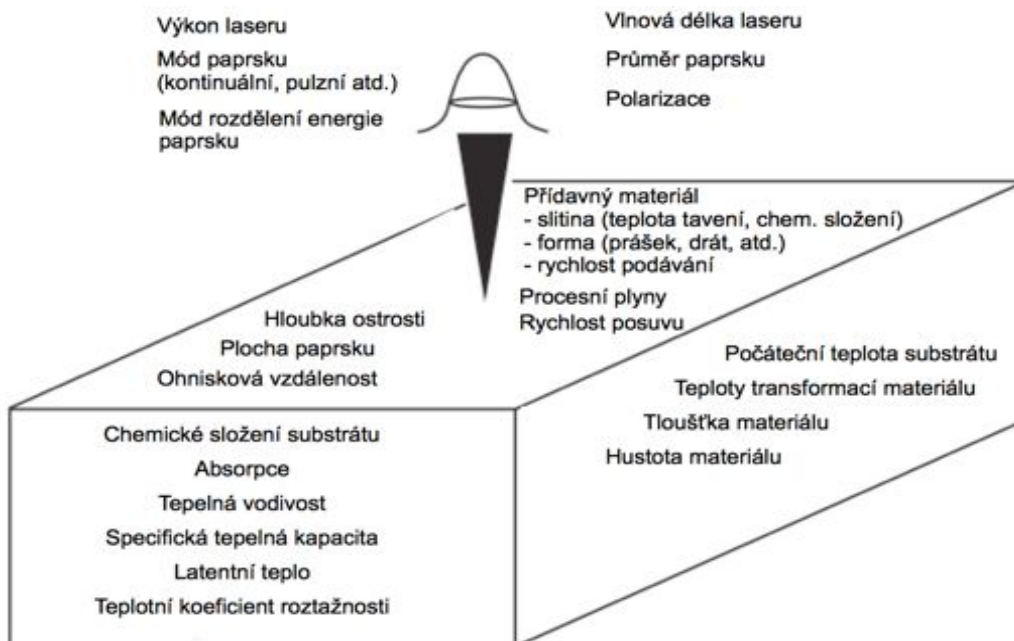
možné vyrábět z dražšího materiálu s vhodnými vlastnostmi, ale výroba se tak prodraží. Laser cladding umožňuje kompromis mezi oběma extrémami. Jádro součásti je vyrobeno z běžných konstrukčních materiálů dosahujících potřebných mechanických vlastností a povrch součásti se specifickými požadavky na vlastnosti je navařen technologií laser cladding. Tloušťka návaru může být přesně řízena procesními parametry. To umožňuje snížit náklady na následné obrábění především u návarů z těžko obrobitelných materiálů.

Velké využití nachází technologie laser cladding v oblasti oprav a renovací. Používá se pro opravy součástí vysokých nominálních hodnot jako jsou turbínové lopatky, nástroje (formy), vojenské součástky atd.. Laser cladding dovoluje navařovat i silné vrstvy materiálu a může tak sloužit i k opravám součástí, které byly nevhodně obrobena například s větším úběrem, než byl předepsán. Konvenční metody oprav navařováním vnášejí do součástí oproti laser cladding tolik tepla, že může dojít k poklesu mechanických vlastností součásti tak, že nesplňuje požadavky [3].

Nejnověji se laser cladding využívá pro technologie rapid prototyping a rapid tooling. Jedná se o technologie výroby, kdy nový výrobek nebo nástroj vzniká navařováním jedné vrstvy materiálu na druhou a postupně tak vzniká celý výrobek [3].

2.1.3 Parametry technologie Laser cladding

Pro bližší pochopení technologie je nutné popsat jaké parametry vstupují do procesu laserového navařování a jak ho přímo nebo nepřímo ovlivňují. Na obrázku 3-1 jsou znázorněny hlavní parametry související s procesem laserového navařování.



Obr. 3-1 - Parametry laserového navařování [2]

První skupina parametrů je dána typem a technickým vybavením použitého laseru. Jedná se o vlnovou délku laseru, polarizaci, průměr svazku na výstupu a mód rozdělení energie paprsku. Tyto parametry obecně nelze měnit, i když existují speciální lasery, které mohou měnit vlnovou délku. Ve strojírenství se jich však nepoužívá [1].

Parametry laseru, které lze měnit, jsou výkon, P [W], a mód paprsku. Výkon je dán množstvím světla vyzářeného laserem. Řídící jednotky laserů dovolují tento parametr regulovat buď pevným nastavením, nebo řídí výkon v závislosti na některé proměnné veličině (teplotě, času atd.). Mód paprsku udává časovou kontinuitu světla vycházejícího z laseru. Paprsek může být v principu v kontinuálním nebo pulsním režimu.

Na výstupu generátoru laserového záření se nachází optická soustava, kterou se dají do jisté míry ovlivňovat další parametry. Jsou jimi: ohnisková vzdálenost [mm], která je dána parametry použité optické soustavy. Plocha průřezu paprsku [mm²] je dána úhlem konvergence paprsku a vzdáleností optické soustavy od průmětny. Dle zvolené vzdálenosti je možné zvětšovat nebo zmenšovat plochu paprsku a zvyšovat nebo snižovat tak hustotu energie laserového paprsku [W.mm⁻²].

Do další skupiny parametrů patří vlastnosti přídavného materiálu, procesní plyny a rychlost posuvu paprsku. Vlastnosti přídavných materiálů a jejich vliv na výsledný návar budou blíže popsány v kapitolách 3 a 5. Procesní plyny plní v technologii laser cladding několik funkcí. První je funkce ochranná. Inertní plyn, nejčastěji argon, je přiváděn do místa tavení materiálu. Tím je ochráněna tavenina před oxidací. Další použití procesních plynů je jako nosné médium. Pokud je navařování prováděno kodepozicí pomocí prášků (kapitola 3.2.2) bývá prášek unášen tlakovým plynem. Znovu se nejčastěji jedná o argon. U procesních plynů nejde pouze o použitý druh plynu, ale také o jeho rychlost proudění. Rychlost posuvu paprsku, S [mm/s] je jedním z důležitých procesních parametrů, kterými lze dobře regulovat vlastnosti výsledného návaru. Protože šířka laserového paprsku většinou pro navaření celé plochy nestačí, je nutné jednotlivé linie návarů pokládat s určitým překryvem tak, jak je vysvětleno v kapitole 3.1.5. Překryv linií má vliv především na výslednou tloušťku návaru.

Poslední skupinou parametrů jsou materiálové vlastnosti substrátu. Je-li technologie laser cladding využívána pro zakázkovou výrobu, není prakticky možné měnit vlastnosti substrátu. Pro zajištění dobrého odvodu tepla a minimalizace deformací je důležitá tloušťka (obecně čím větší tloušťka, tím nižší deformace a lepší odvod tepla) a tepelná kapacita materiálu (substrátu). Transformační teploty a teplotní roztažnost by měly být přibližně stejné jak u substrátu tak u přídavného materiálu. Není-li tomu tak, je možné použít přehřevů a dohřevů materiálu substrátu. Snižuje se tak riziko vzniku trhlin a nepříznivých napětí.

Není v možnostech žádného technologa sledovat všechny popsané parametry a ani stav poznání není na takové úrovni, aby byly známy všechny souvislosti mezi jednotlivými parametry vstupujícími do procesu navařování. V praxi se tak pracuje pouze s několika procesními parametry, které lze snadno regulovat a mají signifikantní vliv na výslednou jakost a vlastnosti návaru. Patří mezi ně výkon laserového paprsku P [W]. Pro kvantifikaci energie laserového paprsku vnesené do substrátu je zaveden parametr P/S , kde S [mm/s] představuje

relativní rychlost pohybu laserového paprsku po povrchu materiálu. Dále je zaváděn parametr F/S , vyjadřující množství přídavného materiálu (F [mg/s]) na jednotku délky návaru. Rychlost podávání přídavného materiálu do místa návaru v_p je určována rychlostí proudění ochranného plynu unášejícího částice prášku [16].

Přehled technologicky neměnných nebo obtížně měnitelných parametrů:

- Vlastnosti substrátu (dané zákazníkem, druhem výrobku, chem. složením apod.).
- Vlnová délka laseru (daná typem použitého laseru).
- Mód rozdělení energie paprsku.
- Slitina přídavného materiálu (požadavky zákazníka).

Technologicky měnitelné parametry:

- Výkon laseru a kontinuita paprsku (mód paprsku).
- Rychlost posuvu laserového svazku, překryv jednotlivých stop.
- Plocha průmětu paprsku.
- Forma a množství podávaného materiálu za jednotku času (například u navařování prášků).
- Teplota substrátu (technologické přehřevy a dohřevy).

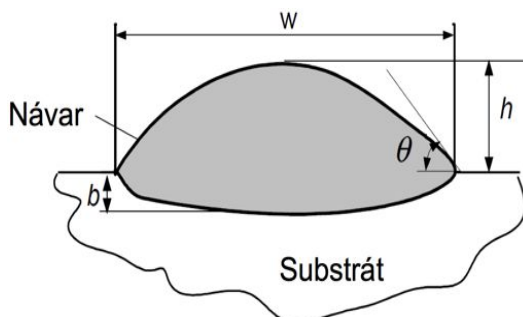
2.1.4 Používané lasery

Podle velikostí ploch, které mají být navařeny, jsou vhodné různé druhy laserů. Pro velké plochy o tloušťce několika milimetrů je vhodný CO₂ laser. Diodové, Nd:YAG a vláknové lasery používající pro transfer světla optických vláken, jsou nejvhodnější pro navařování tvarově složitých součástí s tloušťkou návaru kolem jednoho milimetru. Parametry laserů jsou ve většině případů pevně dané. Není tedy možné měnit zásadně vlastnosti laseru tak, aby tyto změny měly vliv na výslednou jakost návaru [1].

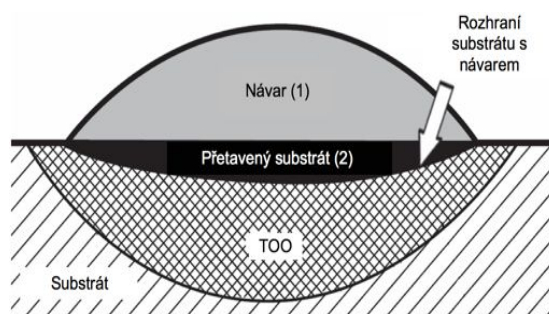
2.1.5 Geometrie návaru

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

Geometrie celého návaru je určena vlastnostmi jednotlivých linií. Pro popis geometrie těchto linií zavádíme parametry šířky W [mm], výšky h [mm], hloubky b [mm] a úhlu smáčivosti návaru θ [°], tak jak jsou vyznačeny na obrázku 3-2. Hloubka návaru udává tloušťku vrstvy promíšení substrátu s přídavným materiálem. Z těchto parametrů lze určit několik důležitých hodnot. Předně výška návaru je důležitým parametrem pro odhad nebo výpočet celkové tloušťky výsledného návaru. Z šířky linie lze výpočtem určit počet linií pro navaření plochy o určité velikosti. Velmi důležitým parametrem pro výsledné vlastnosti návaru je hodnota promíšení navařeného materiálu se substrátem. Je-li tato hodnota nízká, má to vliv na kohezi navařeného materiálu a substrátu. Pokud je hodnota promíšení naopak příliš vysoká, dochází k degradaci vlastností navařeného materiálu jako jsou snížení korozivzdornosti, tvrdosti, mechanických vlastností nebo vznik křehkých fází. Výpočet promíšení je prováděn dle vztahů (2),(3) nebo (4). Ideální hodnota promíšení mezi 5-10% [7, 2, 14].



Obr. 3-2 – Geometrie návaru v příčném řezu [14]



Obr. 3-3 - Vyznačení jednotlivých oblastí návaru [15]

Výpočty hodnoty promíšení:

- Výpočet na základě geometrie návaru. Jedná se o poměr velikostí promíšené oblasti a celkové velikosti návaru
 - Výpočet pomocí výšek [14]

$$\text{Promíšení} = \frac{b}{b+h} \quad [\%] \quad (2)$$

- Výpočet pomocí ploch [15]. Označení ploch viz obrázek 3-3

$$\text{Promíšení} = \frac{\text{plocha2}}{\text{plocha1} + \text{plocha2}} \quad [\%] \quad (3)$$

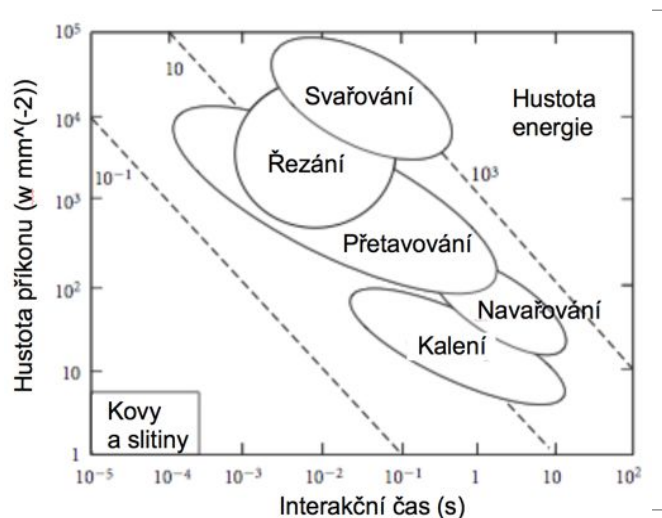
- Výpočet z chemického složení návaru [14]:

$$\text{Promíšení} = \frac{\rho_p (X_d - X_p)}{\rho_s (X_s - X_d) + \rho_p (X_d - X_p)} \quad [\%] \quad (4)$$

kde:

- ρ_p [g.mm⁻³] – měrná hmotnost přídavného materiálu
- ρ_s [g.mm⁻³] – měrná hmotnost substrátu
- X_d , X_p a X_s – procentuální hmotnost chemického prvku X v návaru (index d), přídavném materiálu (index p) a v substrátu (index s)

2.1.6 Používané energie



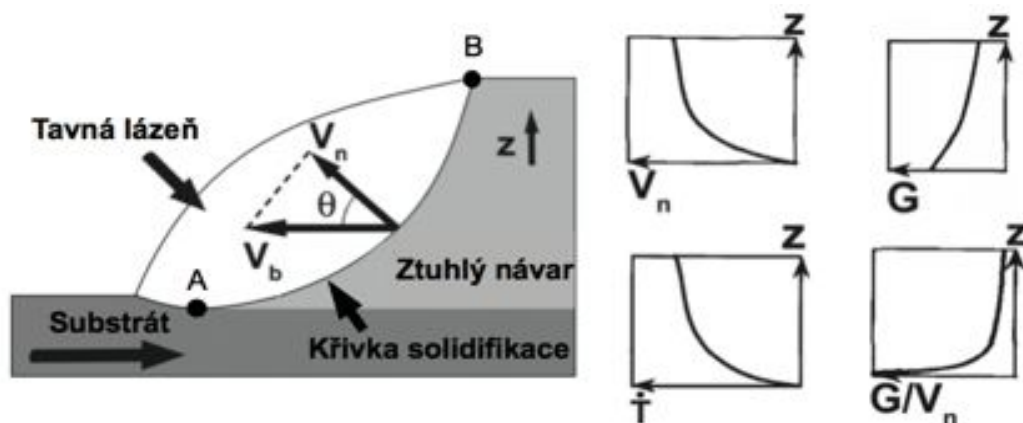
Obr. 3-5 - Aplikovaná energie a interakční čas laserového paprsku nutná pro jednotlivé technologie laserového zpracování [2]

Na obrázku 3-4 je přibližné porovnání hustot energií laserového záření v závislosti na interakčním čase paprsku s materiálem pro jednotlivé laserové technologie. Za povšimnutí stojí, že potřebná energie pro laser cladding je nižší než energie pro přetavení povrchu materiálu (laser melting). Důvodem je, že pro laser cladding se používají přídavné materiály ve formě prášku, drátu nebo folie, které se natavují mnohem snadněji než objemový materiál. Vysvětlení snadnějšího tavení je v poměru plochy ku objemu, který je u přídavných materiálů řádově vyšší než u objemových materiálů. Nedostatečný výkon laserového paprsku způsobí nedostatečné natavení přídavného materiálu. Příliš vysoký výkon na druhou stranu vede k přílišnému natavení substrátu a dojde tak k vysokému promíšení mezi navařeným materiálem a substrátem. Čas interakce paprsku s povrchem substrátu a přídavným

materiálem v řádech desetin až jednotek sekund poskytuje dostatečný čas pro vznik pevného metalurgického spoje s určitým promíšením a homogenizací návaru. Krátký čas interakce dovoluje návaru ztuhnout a zchladnout tak rychle, že dojde ke vzniku jemné struktury oproti jiným technologiím navařování [2].

2.1.7 Solidifikace návaru

Laser cladding je doprovázen rychlou solidifikací návaru. Ochlazovací schopnost je vysoká a dosahuje až 10^5 [K.s⁻¹]. To je jeden z důvodů proč technologie laser cladding dosahuje tak nízkého procenta promíšení. Vysoká ochlazovací rychlost má za následek posunutí teplot a koncentrací rovnovážných stavů slitin. To může vést ke zvýšené rozpustnosti složek ve slitinách, zjemnění mikrostruktury, vytváření metastabilních fází, morfologickým změnám struktury a vytváření amorfních fází [1, 2].



Obr. 3-6 - Schéma podélného řezu laserovým návarem během solidifikace tavné lázně [7]

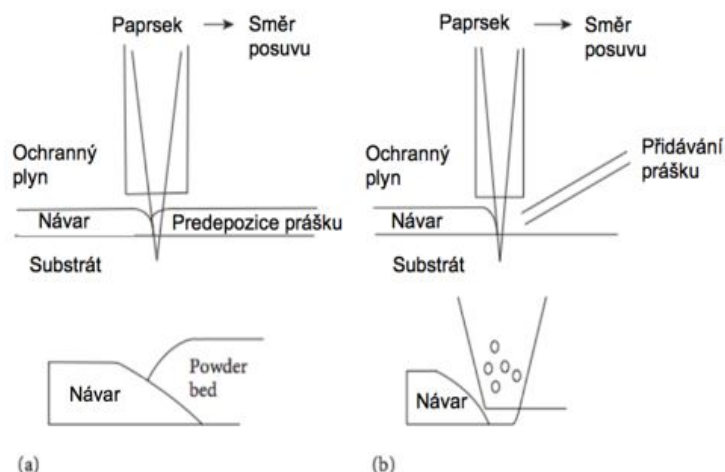
Na obrázku 3-6 je znázorněn podélný řez středem tavné lázně tuhajícího laserového návaru. Při procesu laserového navařování s konstantním výkonem laseru a konstantní rychlosti pohybu laserového paprsku V_b je tavná lázeň formována až po krátkém časovém úseku. Solidifikační fronta postupuje proti směru odvodu tepla z tavné lázně. Výsledkem je tedy závislost změny rychlosti solidifikační fronty V_n (vektor kolmý na solidifikační frontu) na rychlosti pohybu laserového paprsku V_b , tedy $V_n = V_b \cdot \cos(\theta)$. Úhel θ se mění od 90° (poloha bodu A) do 0° (poloha bodu B) podle polohy na solidifikační křivce, jak je patrné z obrázku 3-6. To znamená, že rychlost V_n se mění z nuly do V_b . Dalším důležitým parametrem solidifikace je teplotní gradient G . Nejvyšších hodnot dosahuje teplotní gradient na rozhraní tavné lázně se substrátem a naopak nejnižších na povrchu návaru (bod B obrázku 3-6). Kombinací parametrů V_n a G je možné definovat další 2 důležité parametry. Jedním je rychlost ochlazení dT (na obrázku 3-6 značené jako T s tečkou) ekvivalentní k součinu $G \cdot V_n$ a druhým je podíl G/V_n , který determinuje stabilitu solidifikační fronty. Závislosti uvedených parametrů (V_n , G , dT , G/V_n) na vzdálenosti od povrchu substrátu směrem do návaru jsou vyneseny v grafech na obrázku 3-6 (pozn. pro správné čtení grafů je nutné si uvědomit polohu a směr os grafů). Nejvyšší hodnoty G/V_n je dosaženo na hranici substrátu a tuhajícího návaru (hranice ztavení). Se snižující se vzdáleností k povrchu návaru hodnoty

G/V_n klesají. Opačný trend vykazuje závislost $G \cdot V_n$ (dT). To lze vysvětlit faktem, že k největšímu odvodu tepla dochází v oblasti stavení substrátu a návaru. Z toho plyne, že ochlazovací rychlost bude v tomto místě nejnižší, protože většina tepla naakumulovaného v navařeném materiálu musí tímto místem projít (do substrátu) a sníží tak hodnotu ochlazovací rychlosti [7].

Metalurgický svar mezi návarem a substrátem ulehčuje rychlý přesun energie z návaru do substrátu. Tepelně ovlivněná oblast návaru tak vzniká pod povrchem substrátu. Průběh transformací v tuhém stavu v substrátu jsou důležité pro zajištění integrity mezi návarem a substrátem. Například vysoké rozdíly mezi teplotní roztažností substrátu a návaru mohou vést ke vzniku trhlin na rozhraní. Teplotní gradient mezi návarem a substrátem způsobuje zbytková napětí. Rozdíl mezi teplotní roztažností návaru a substrátu determinuje povahu napětí, které může být tlakové nebo tahové [1].

2.2 Přívádění přídavného materiálu

Přídavný materiál může být přiváděn u technologie laser cladding v principu dvěma způsoby. Prvním je přivedení materiálu před procesem laserového navařování (predepozice), nebo přívádění materiálu během procesu (kodepozice). Je-li přídavný materiál predeponován, laserový paprsek při průchodu natavuje povrch přídavného materiálu a vzniká tavná fronta. Jakmile tavná fronta postoupí až k povrchu substrátu, dojde k natavení substrátu a promíšení části objemu substrátu s částí objemu navařovaného materiálu. Pokud je materiál dodáván během procesu navařování (kodepozice) je část energie paprsku využita na natavení přídavného materiálu a část na natavení povrchu substrátu, jak je vidět na obrázku 3-7. V obou případech je vytvořen pevný metalurgický spoj mezi přídavným materiálem a substrátem. Jsou-li podmínky navařování optimální, promíšení navařovaného materiálu a substrátu je nízké [2].



Obr. 3-7 - Navařování s predepozicí (a) a kodepozicí (b) [1]

2.2.1 Predepozice přídavného materiálu

Predepozicované přídavné materiály mohou být přidávány v mnoha podobách. Je možné použít prášek, drát, folii, pasty atd.. Prášky jsou z těchto materiálů používané nejvíce. Přídavný materiál ve formě prášku je nanesen na substrát (obr. 3-7 (a)). Interakcí laserového paprsku s práškem na povrchu součásti vzniká tavná fronta, která se pohybuje rychle skrz depozici až dosáhne povrchu substrátu. Malé množství substrátu je nataveno a promícháno s přídavným materiálem. Promíšením vznikne pevný metalurgický spoj a tepelný most mezi roztaveným přídavným materiálem a substrátem. Substrát převezme roli tepelného vodiče, který rychle odvádí teplo z návaru a způsobuje tak rychlou solidifikaci nataveného materiálu [2, 3].

Predepozicovaný prášek bývá nejčastěji aplikován na horizontální povrchy. Tento způsob přivádění přídavného materiálu má své nedostatky. Nelze jej aplikovat na složité geometrie součástí. Prášek je možné odfouknout a složitější je také přívod ochranného plynu. Dále je těžké dosáhnout jednotné tloušťky návaru. Problematické je sledování procesních parametrů navařování pro zajištění vyhovujícího metalurgického spoje mezi návarem a substrátem [7]. Predepozice přídavného materiálu vyžaduje použití vyšších výkonů pro navařování. Některé nedostatky predepozice je možné vyřešit organickými lepidly pro zajištění polohy prášku. Odpařování lepidel při navařování vede na druhou stranu k vzniku vyšší pórovitosti v návare. Slitina může být dále predepozicována žárovým nástřikem (např. HVOF) a následně přetavena laserem, který sníží pórovitost návaru. Tento postup si žádá využití dvou technologií a jeho použití je omezeno především z ekonomických důvodů [2, 3].

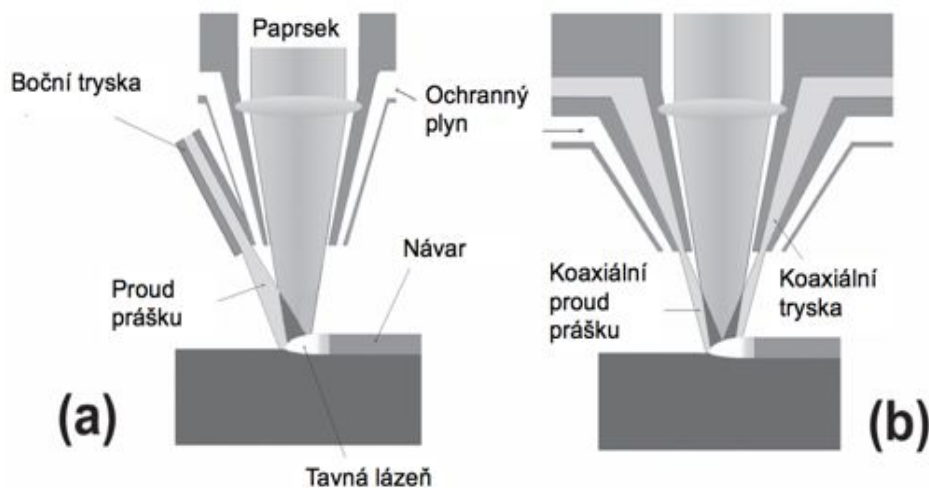
2.2.2 Kodepozice přídavného materiálu

Výhodnějším řešením přivádění přídavného materiálu je jeho kodepozice nejčastěji ve formě prášku. Předchází se tak některým problémům uvedených v předchozím textu. V cizojazyčné literatuře je tato technologie označována jako „Laser cladding by powder injection“. Prášek je přiváděn buď samospádem, případně se využívá inertního plynu jako nosiče prášku. Během přivádění prášku na povrch substrátu je část energie laseru spotřebována na natavení částic prášku a část na natavení povrchu substrátu (obr. 3-7 (b)). Tímto mechanismem se vytváří návar, který téměř okamžitě na povrchu substrátu tuhne díky vysoké ochlazovací schopnosti substrátu (neplatí u tenkých výrobků) [2].

2.2.3 Kodepozice prášku laterální tryskou

Jedním ze dvou způsobů přivádění prášku je využití laterální (boční) trysky, jak je vidět na obrázku 3-8. Prášek je přiváděn do tavné lázně před paprskem, za paprskem nebo z boku k pohybu paprsku. Nastavením polohy trysky vůči relativnímu pohybu paprsku a navařované plochy se využití přiváděného prášku signifikantně liší. Nejvyšší efektivity využití prášku se dosahuje polohou trysky tzv. „Against Hill“, kdy je tryska směřována ve směru pohybu substrátu. Prášek se tak zachytává v přechodu mezi již vytvořeným návarem a volným povrchem navařované součásti [7]. Přívod ochranného plynu je nejčastěji zajištěn koaxiálně s paprskem. Vylepšený přívod prášku může být pomocí dvou koncentrických trysek přičemž vnitřní tryska přivádí prášek do lázně a vnější tryska přivádí ochranný plyn. Toto řešení

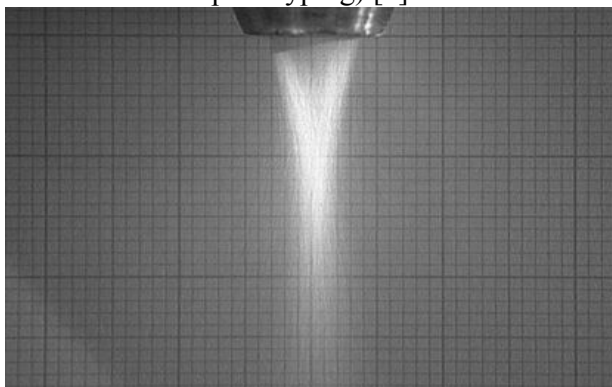
umožňuje přesnější přívod prášku díky fokusačnímu efektu ochranného plynu. Mnoho přívodních jednotek prášku dokáže během procesu navařování měnit poměr přídavného materiálu [2].



Obr. 3-8 - Kodepozice prášku laterální tryskou (a) a koaxiálním uspořádáním (b) [7]

2.2.4 Kodepozice prášku koaxiální tryskou

Problémem předchozího řešení je jeho špatná dostupnost na všechna místa navařování při složitější geometrii součástí. Tento problém řeší kombinace paprsku, přívodu prášku a ochranného plynu v jedné jednotce. Tato jednotka se nejčastěji skládá ze 3 koncentrických trysek, jak je vidět z obrázku 3-8 (b). Laserový paprsek vychází ze středu soustavy trysek. Mezilehlá koncentrická tryska slouží pro přívod prášku. Vnější tryska přivádí ochranný plyn a fokusuje prášek do středu paprsku. Geometrie proudu přiváděného prášku je vidět na obrázku 3-9. Tento způsob přivádění prášku umožňuje navařovat technologií laser cladding v mnoha pozicích a dovoluje navařovat i 3-dimenzionální geometrie součástí (rapid prototyping) [2].



Obr. 3-9 - Geometrie přiváděného prášku koaxiální tryskou [2]

2.2.5 Kodepozice přídavného materiálu formou drátu

Používanou alternativou k „laser cladding by powder injection“ je laser cladding s podáváním drátu. Laserový paprsek je fokusován na povrch součásti a povrch součásti je nataven v tenké vrstvě. Drát je dodáván do natavené oblasti, interaguje s laserovým paprskem a vytváří návar. Drát může být přidáván před paprsek (před paprsek ve směru pohybu laseru) nebo paralelně s paprskem. Tyto možnosti přidávání drátu jsou vhodné především pro dlouhé rovné linie. Přívod přídavného materiálu drátem dovozuje navařovat špatně přístupné místa jako jsou například vnitřní povrchy trubek. Přídavnými materiály ve formě drátu jsou nejčastěji korozivzdorné oceli. Výhodou přídavného drátu je nižší pořizovací cena materiálu než u prášků a vyšší efektivita využití přídavného materiálu [8]. Tato technologie se hodí především pro automatizaci. Produktivita navařování může být zvýšena předehřevem drátu. Problémem navařování s drátem může být fakt, že některé slitiny nejsou dostupné ve formě drátu [2].

2.2.6 Parametry podávaných prášků

Prášky jsou k dostání v široké škále průměrů zrn od 0,002 do 0,2 mm. Na trhu je dnes dostupných mnoho slitin na různých bázích ve formě prášků (více v kapitole 6). Pro technologii laser cladding lze využít i prášků pro plazmové nástřiky, které jsou relativně levné. Stejně tak je možné použít pro laser cladding i podavače prášků pro plazmové nástřiky. I když při výběru je nutné dbát na to, že podavače pro laser cladding musejí splňovat přísnější požadavky. Podavač by měl být schopen podávat požadované množství prášku s přesností do 1% a v široké škále požadovaného množství. Typickou hodnotou může být množství $25\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$, ačkoliv pro přesnější návary může být požadované množství prášku i nižší. U nevhodných podavačů v tom případě může docházet k přerušovanému toku prášku. Výsledný návar je potom nerovnoměrný. Vodou atomizované prášky jsou lepší pro laser cladding než plynem atomizované prášky, protože vodou atomizované prášky mají hrubší povrch a lépe absorbují energii z laserového paprsku. Dále pro zajištění volného toku prášku je dobré prášek před použitím vysušit [2].

Tok prášku je při laser cladding kriticky důležitý pro vytvoření souvislého návary s požadovanou tloušťkou. Pokud je tok příliš nízký, dojde k přílišnému natavování substrátu. To následně vede k velkému promíšení a tím dochází k degradaci vlastností návary. Pokud je tok prášku velký, prášek zastíní povrch substrátu před laserovým paprskem. Nevznikne tak metalurgický svar mezi návarem a základním materiálem. Tento jev je snadno pozorovatelný, protože prášek se na povrchu substrátu přitaví ve formě kuliček, které nevytvářejí souvislý povrch. Teoretické množství přiváděného prášku může být vypočteno, ale efektivita využití prášku je závislá na procesních parametrech a tak jsou pro výpočet potřeba experimentální data [2].

3 Porovnání vybraných technologií povrchového navařování

Navařování povrchů je problematika známá již několik desítek let. Díky vývoji nových technologií, materiálů a snižování nákladů na nové technologie si technologie navařování povrchů prošla svou evolucí. V dnešní době existuje celá řada technologií navařování a každá se vyznačuje svými přednostmi. Ani dnes však nelze jednoznačně říci, která z technologií je obecně nejlepší a dosahuje nejlepších výsledků. V následujícím textu budou vybrané technologie porovnány s technologií laserového navařování. Jedná se především o přímé konkurenty laserového navařování.

Porovnání některých parametrů vybraných technologií navařování je možné v tabulce 4.1.

Technologie	Laser cladding	Obalená elektroda	MIG	Navařování pod tavidlem	TIG	Plazmový nástřik	HVOF	Plasma arc
Parametry návaru								
Tloušťka návaru (mm)	0,2 - 2	1,6 - 10	1-6	2-10	0,5-3	0,1-0,2	0,3-1,5	1-5
Rychlost depozice (kg/h)	0,2-7	0,5-2,5	2,3-11	5-25	0,5-3,5	0,5-7	1-5	2,5-6,5
Deformace	Nízké	Střední	Střední	Vysoké	Vysoké	Nízké	Nízké	Střední
Přesnost	Vysoká	Nízká	Nízká	Nízká	Střední	Střední	Nízká	Střední
Promíšení (%)	1-5	25-25	15-20	10-50	10-20	5-30	Nízké	Střední
Celistvost	Vysoká	Vysoká	Vysoká	Vysoká	Střední	Nízká	Střední	Střední

Tab. 4.1 – Porovnání jednotlivých technologií navařování a nástřiků, SMA – navařování obalenou elektrodou [2]

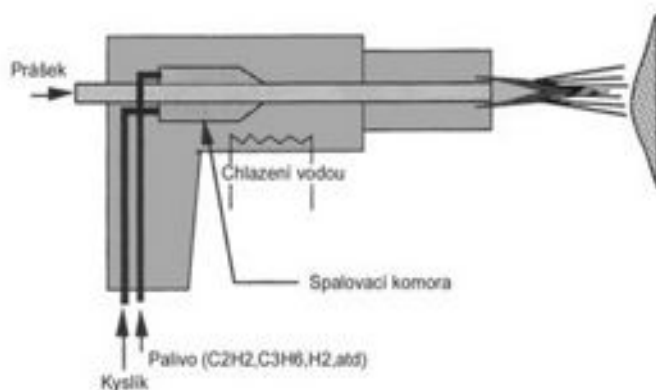
Tabulka 4.1 poskytuje mnoho zajímavých informací o jednotlivých technologiích navařování. V prvním sloupci tabulky je uvedeno několik charakteristických parametrů navařování na jejichž základě, lze jednotlivé technologie porovnat. Parametr tloušťka návaru charakterizuje obvyklou tloušťku návaru pro danou technologii. Rychlost depozice udává množství navařeného materiálu za jednotku času. Parametr přesnost udává možnosti dané technologie řízeně navařovat přesné plochy. Promíšení vychází z definice uvedené v kapitole 3.1.5. Posledním parametrem v tabulce je celistvost, která charakterizuje integritu návaru a pevnost spoje mezi návarem a substrátem.

Laser cladding v porovnání s ostatními technologiemi navařování „nevyhrává“ na plné čáře. Nedosahuje největšího rozsahu možných tloušťek návarů a není ani nejproduktivnější technologií (rychlost depozice). Nicméně kvality laser cladding spočívají v precizním provedení návaru, nízkých deformacích po navaření, nízkého promíšení a zároveň pevného

spojení mezi návarem a substrátem. Pro tyto vlastnosti je technologie laser cladding tolik ceněna.

3.1.1 Porovnání HVOF s laser cladding

Vysokorychlostní nástřiky plamenem (HVOF) byly vyvinuty v 80. letech 20. století pro nástřiky karbidických povlaků. Nyní jsou ale využívány pro nástřiky širokého spektra kovových a keramických materiálů. Zařízení se skládá ze spalovací komory, výstupní trysky a vstupní trysky pro kyslík, palivové nádrže a vodního chlazení. Palivo a kyslík vstupují do pistole, kde jsou předmíchány a dále postupují do spalovací komory. Depoziční prášek má zrna o velikosti nejčastěji 0,04 mm v průměru a je přidáván buď přímo do spalovací komory nebo přiváděn do trysky pomocí inertního plynu jako např. argon. Prášek je zahříván a urychlován průchodem v trysce rychle se rozpínajícím plynem. Rychlost plynu může dosahovat až supersonických rychlostí. Tloušťka vrstvy je přibližně 0,01 mm při jednom průchodu a nástřik má tedy nízkou drsnost. HVOF je efektivní metoda pro navařování velkých ploch s tloušťkou nástřiku do 1,5 mm. Cena nástřiku je poměrně nízká v porovnání s klasickým navařováním. Vysoká energie procesu vede k poměrně nízké porozitě (<1%). Během nástřiku nedochází téměř k promíšení nástřiku se substrátem. Na jednu stranu není nástřik kontaminován materiálem substrátu, na druhou stranu to vede k nižší adhezi nástřiku se substrátem. Laser cladding je výhodnější oproti HVOF při navařování menších oblastí, kdy nižší vnesená energie způsobuje menší deformace materiálu, snižuje nároky na obrobení a dosahuje nižší porozity [2] a [9].



Obr. 4-1 - Pistole k HVOF nástřikům [10]

3.1.2 Porovnání plazmového nástřiku s laser cladding

Při plazmatickém nástřiku hoří elektrický oblouk mezi vodou chlazenou wolframovou katodou a válcovou měděnou anodou, tvořící zároveň trysku plazmového hořáku. Elektrický oblouk hoří v plazmovém plynu (obvykle argon nebo jiný inertní plyn s několika procenty plynu zvyšujícího entalpii plazmatu, např. H_2 , He , N_2). Plazmový plyn je napouštěn axiálně do hořáku, na jehož druhém konci vystupuje plazma s vysokou teplotou (až 20 000 K) a entalpií. Do něj se pomocí nosného plynu přivádí nanášený materiál ve formě prášku. Touto metodou je možné díky vysoké teplotě plazmatu nanášet všechny druhy materiálů od čistých kovů až po těžce tavitelné materiály (např. keramiky). Vysoká teplota plazmatu je v některých

případech nevýhodou, protože může způsobit oxidaci, změnu fázového složení nebo vyhořívání některých prvků nanášeného materiálu v průběhu nástřiku. Vlastnosti takto vytvořeného povlaku se poté mohou výrazně lišit od předpokládaných. Pro dosažení extrémně vysoké hustoty, přilnavosti a čistoty povlaků je možné provádět plazmatický nástřik v uzavřené komoře za sníženého tlaku (obvykle 0,005-0,02 MPa), tzv. VPS (vacuum plasma spraying) nebo LPPS (low pressure plasma spraying). Teplota substrátu při nástřiku zůstává relativně nízká a tak dochází pouze k minimálním deformacím a umožňuje nástřik i nízkotavitelných kovů jako je například zinek. Velké plochy mohou být navařeny rychle s minimem promíšení. Nicméně návary mohou dosahovat vyšší porozity (>1%). Dále se v plazmových nástřicích vyskytují chemické heterogenity. Objevuje se slabší vazba mezi návarem a substrátem v systémech, kde je velký rozdíl v tepelných roztažnostech materiálů. Laser cladding je v porovnání s plazmovým nástřikem lepší pokud je třeba dosáhnout vyšší integrity návary se substrátem, homogenity návary a nižší porozity [2] a [10].

4 Materiály pro laser cladding

4.1 Substrát

Pro laser cladding jsou vhodné součásti vyráběné z konstrukčních a nástrojových ocelí. Dalšími vhodnými substráty jsou slitiny na bázi hliníku, křemíku, litiny a niklových superslitin. Substrát musí mít dostatečnou tepelnou vodivost, aby mohl rychle odvádět teplo z návaru. Při výběru materiálu návaru by se mělo počítat s chemickým složením substrátu, aby neobsahoval prvky, které by s přídavným materiálem mohli vytvořit nechtěné křehké fáze. Povrch součásti (substrátu) se před laser cladding čistí a odmašťuje [2].

4.2 Druhy přídavného materiálu

Vhodné přídavné materiály mohou být charakterizovány počtem vhodných nebo potřebných vlastností. Příkladem vhodných vlastností může být schopnost absorbovat energii z laserového záření nutnou pro natavení částic. Na druhou stranu nesmí docházet k signifikantnímu vypařování legur z materiálu. Směs fází v rozhraní substrátu a návaru nesmějí vytvářet křehké fáze, které by oslabily integritu substrátu a návaru. Jejich tepelná vodivost musí být dostatečná pro odvod tepla do substrátu. Tepelná roztažnost musí být podobná pro substrát i pro návar, aby nedocházelo ke vzniku trhlin. A konečně musí být také dostupné ke koupi v požadované formě (drát, prášek, folie) [2].

Většina komerčních návarů může být rozdělena do čtyřech kategorií: na slitiny na bázi - kobaltu, železa, niklu a karbidů (WC, TiC, SiC). Významnými dodavateli přídavných materiálů pro laser cladding jsou společnosti Höganäs (Švédsko), Sandvik (Švédsko), Sulzer (Švýcarsko), nebo Castolin Eutectik. Výčet několik známých slitin používaných jako přídavné materiály jsou uvedeny v tabulce 5.1.

	Cr	C	Si	Mo	Fe	Ni	Co	B	Mn	W
Cenium Z20	27	0.26	–	–	Balance	18.8	0.33	–	9.4	1.5
Delcrome 90	27	2.7	1.0	–	Balance	–	–	–	1.0	–
Colmonoy 4	10	0.4	2.4	–	2.8	Balance	–	2.1	–	–
Colmonoy 5	18	0.45	3.3	–	4.8	Balance	–	2.1	–	–
Deloro 60	15	0.9	4.5	–	4.5	Balance	1.0	3.5	–	–
Eutrolloy 16262	27.7	1.69	0.95	7.4	0.88	Balance	0.02	–	0.01	–
Nicrobor 40	8.0	0.25	3.7	–	1.3	Balance	–	1.7	–	–
Tribaloy T700	15.5	–	3.4	32.5	–	Balance	–	–	–	–
Stellite 6	29	1.2	1.4	0.6	2.0	2.0	Balance	–	1.0	4.5
Stellite SF6	19	0.7	2.5	–	3.0	13	Balance	1.7	0.5	7.0
Stellite 158	26	0.7	1.2	–	–	–	Balance	0.7	–	–
Tribaloy 66	8.0	–	2.0	28	–	–	Balance	–	–	–

Tab. 5.1 – Slitiny přídavných materiálů používaných pro laser cladding [2]

4.2.1 Slitiny Fe

Slitiny na bázi železa obsahují legury chromu, uhlíku, manganu a wolframu. Používají se převážně na železné substráty. Karbidy, které tyto slitiny vytvářejí, zlepšují odolnost proti opotřebení. Chrom dále zvyšuje odolnost proti oxidaci a korozivzdornost. Použití technologie laser cladding k vytvoření korozivzdorného návaru na levné uhlíkové oceli je z hlediska ekonomiky atraktivnější, než vyrábět součást z dražší korozivzdorné oceli [2].

Slitiny se rozdělují na austenitické, feritické nebo martenzitické oceli podle přidávaných legur a výsledných struktur návarů. Často používaným práškem na bázi železa je austenitická korozivzdorná ocel s označením METCO 41C (dle AISI). Tato ocel bude předmětem experimentální části této práce a bude tak popsána podrobněji. Chemické složení oceli dle normy je uvedeno v tabulce 5.2. Nízký obsah uhlíku snižuje podíl karbidů Cr v základní matici, čím vytváří prostor pro umístění atomů Cr v eutektiku (korozní odolnost). Tvrdost návaru se pohybuje kolem 25 HRC, záleží však na hodnotě promíšení návaru se základním materiálem. Při difúzi uhlíku ze základního materiálu do návaru dochází přednostně k tvorbě karbidů chromu, což má za následek i zvýšení tvrdosti navařeného povlaku. Přísada molybdenu zaručuje slitině dobrou odolnost vůči pittingu a kavitaci. Chemické složení předurčuje slitinu pro použití v aplikacích, kde je nutná vysoká korozní odolnost, odolnost proti tečení, popř. použití slitiny při zvýšených teplotách (<900 °C). Z materiálu Metco 41C se dělají např. vnitřky nádob pro potravinářský průmysl, implantáty a strojní součásti vystavené oleji, ropě nebo mořské vodě [11].

Tabulka číslo 5.2. Chemické složení oceli s označením METCO 41C.

METCO 41C	Fe	Ni	Cr	Mo	Si	C
Chemické složení [hm.%]	bal.	12	17	2,5	2,3	0,03

Tabulka 5.2 - Chemické složení prášku oceli Metco 41C [11]

4.2.2 Slitiny Ni

Slitiny na bázi niklu běžně obsahují chrom, bor, uhlík, křemík a hliník. Matrice je tvořena tuhým roztokem Ni- γ . V matici jsou přítomny tvrdé částice karbidů chromu, boridy niklu a chromu. Křemík a bór navíc zlepšují zabíhavost natavené slitiny. Hliník kombinovaný s niklem vytváří tvrdé intermetalické fáze jako NiAl₃ a Ni₂Al₃. Důležitou skupinou niklových slitin jsou Inconely. Niklové návary jsou v průmyslu používány pro tepelně exponované strojní díly, jako jsou kotle, sedla ventilů nebo formy pro sklářský průmysl. Dále se také návary na bázi niklu často používají k vyvažování licích vad na litinových formách [2, 12].

V experimentálním programu bude použito niklové slitiny s označením Inconel 625 jehož chemické složení je uvedeno v tabulce 5.3. Návar Inconel 625 je předurčený k použití na strojních dílech vystavených koroznímu prostředí při vysokých teplotách, mechanickému

namáhání, působení kyselin, mořské vodě, oleji a ropě (působení H₂S popř. pouze síry a to i za teplot do 150 °C) [12].

Tabulka číslo 5.3. Chemické složení niklové slitiny s označením INCONEL 625.

INCONEL 625	Ni	Cr	Cr	Mo	Nb	Si	Fe	C
Chemické složení [hm. %]	bal.	21,5	17	9	3,6	0,4	0,75	0,03

Tabulka 5.3 - Chemické složení prášku Inconel 625 [12]

4.2.3 Slitiny Co

Nejznámějším zástupcem slitin na bázi kobaltu jsou Stellity, které se používají i pro žárové nástřiky. Slitiny jsou číslovány na základě obsahu jednotlivých prvků jako jsou chrom, uhlík, železo, křemík a nikl. Chrom vytváří karbidy, které zvyšují pevnost a tvrdost návaru. Nikl je přidáván pro zvýšení houževnatosti. Ostatní prvky jsou přidávány pro zlepšení různých vlastností – wolfram a molybden mají velké atomové poloměry, které zvyšují pevnost návaru. Stellity mají dobrou odolnost proti oxidaci, erozi, abrazi a teplotní odolnost až do 90% jejich teploty tání. Vyznačují se vynikající odolností proti korozi a to jak v kyselých, tak bazických prostředích. Jsou primárně používány pro navařování součástí do chemického a energetického průmyslu. Aplikace Stelitů lze nalézt u součástek jako jsou rypadla, šneky, dopravníky, válce papírenského průmyslu atd.. Jsou dostupné v podobě prášku, tyčí, elektrod, folií a drátů [13].

Chemické složení Stellitu 21 uvádí tabulka 5.4. Základní matici tvoří tuhý roztok CoCrMo, ve kterém jsou disperzně rozmístěny karbidy Cr, Mo a Fe . Stellite 21 se stejně jako ostatní Stellity vyznačuje vysokou odolností proti opotřebení a korozi. Z opotřebení je zejména odolný proti kavitaci a zadírání, naopak se nehodí pro použití v aplikacích s vysokým podílem výskytu abrazivních částic [13].

Tabulka číslo 5.4. Chemické složení kobaltové slitiny s označením Stellite 21.

Stellite 21	Co	Cr	Mo	Ni	Fe	Si	C
Chemické složení [hm. %]	bal.	27	5,5	2,8	1,5	1	0,25

Tabulka 5.4 - Chemické složení prášku Stellite 21 [13]

5 Protikorozní ochrana materiálů

Znehodnocování kovových materiálů chemickým nebo fyzikálně chemickým účinkem okolního prostředí, tj. koroze kovů, je stále závažnějším hospodářským problémem v celém světě. Přírodní korozní prostředí (atmosféra nebo pozemní vodstvo) jsou znečišťovány průmyslovou činností a tím stoupá jejich agresivita. Intenzifikace výrobní technologie je rovněž obvykle spojena se zhoršováním korozních podmínek. V chemickém průmyslu, energetice, elektrotechnice i dalších průmyslových odvětvích se zvyšují nároky na odolnost kovů proti korozi. Současně stoupají požadavky na bezporuchovost a provozní spolehlivost strojírenských výrobků, protože narušení jejich funkce může mít vážné ekonomické nebo bezpečnostní následky [19].

Dle odhadů, které byly provedeny v průmyslově vyspělých státech, činí celkové ztráty způsobené korozi asi 3-4% hrubého domácího produktu. V souvislosti se zhoršující se dostupností některých surovin, zvyšování jejich cen a klesající zásobou kovů v celosvětovém měřítku je otázka protikorozní ochrany důležitější více než kdy jindy. Správná volba kovových materiálů snižuje škodlivý vliv koroze. Snižování spotřeby kovů u strojírenských výrobků je ekonomickou nutností. Z toho důvodu nejsou dnes žádoucí nejen předčasné znehodnocení kovových zařízení korozi, ale ani postupy, kdy se například dlouhodobé požadavky na pevnost konstrukcí řeší při jejich dimenzování tzv. přídatky na korozi. To je v rozporu se soustavným snižováním nákladů na materiál výrobků. Vhodná volba protikorozní ochrany může korozní úbytky signifikantně snížit a prodloužit tak životnost součástí v korozním prostředí i bez potřeby korozních přídatků [19].

5.1 Postupy protikorozní ochrany

Existuje 5 základních skupin protikorozní ochrany, jimiž je možné korozní poškození kovů snížit:

- Volba konstrukčního materiálu (např. kovový, anorganický nekovový, polymerní).
- Povlaky a úprava povrchu (anorganické nekovové, kovové, organické).
- Konstrukční řešení.
- Úprava korozního prostředí (úprava fyzikálních parametrů, destimulace, inhibice).
- Elektrochemická ochrana (katodická ochrana a anodická ochrana).

V principu lze zvýšení protikorozní ochrany dosáhnout dvojím způsobem. Lze využít změny uspořádání soustavy tj. prostředí a předmětu, založené na snížení termodynamické nestability soustavy nebo změny rychlosti průběhu reakcí. První opatření mohou spočívat ve volbě termodynamicky stabilnějšího konstrukčního materiálu nebo povlaku, ve volbě prostředí s menším degradačním účinkem, ve vytvoření izolační vrstvy mezi reagujícími materiály atd..

Druhá skupina opatření ovlivňuje rychlost reakcí použitím materiálů a povlaků s pomalejším průběhem reakcí, úpravou prostředí přidávkem látek vytvářejících bariéry brzdící korozi, převedením kovu do oblasti pasivity atd. [17,18].

Volba způsobu ochrany nebo častěji jejich kombinace, bývá závislá na mnoha okolnostech. Vždy je ale třeba zvolit konstrukční materiál a konstrukční řešení, a často také zvolit vhodné úpravy povrchu včetně povlaků. Elektrochemická ochrana a úpravy prostředí již patří mezi doplňkové resp. specializované protikorozní postupy [17].

Konstruktor je při volbě materiálu veden snahou o splnění požadovaných funkcí daného zařízení s ohledem na co nejnižší cenu. Může tak dojít k výběru materiálu s nižší korozní odolností, než aplikace vyžaduje kvůli ceně materiálu. Počáteční výhody snížení nákladů se mohou projevit zvýšením nákladů na opravu nebo výměnu daného zařízení při jeho poruše. Zvyšují se také bezpečnostní a ekologická rizika. Dalším důležitým prvkem protikorozní ochrany je způsob navržení dané konstrukce. Jedná se zejména o vhodnou volbu technologie zpracování, spojů, použití vhodných kovových materiálů, omezení míst s obtížnou výměnou média, zamezení přehřívání částí konstrukce [17].

Protikorozní ochrana povlaky a úpravou povrchu si klade za cíl vytvořit povrch s lepšími užitnými vlastnostmi, než má základní materiál v předpokládaném prostředí jeho použití a spočívá v aplikaci jiného materiálu na povrch chráněného kovu. Poměry mezi různými úpravami povrchů jsou následující:

- 70% organické povlaky,
- 20% kovové povlaky (12% elektrochemické povlaky, 5% žárové povlaky (ponor), 3% žárové nástřiky (včetně laser cladding), 0,5% vakuové a difuzní povlaky),
- 10% jiné typy (konverzní, anodizování, fosfátování, chromátování, černění, cementování).

Vhodnou úpravou korozního prostředí lze zmírnit jeho korozní působení. Cílem tohoto postupu je odstranění složek prostředí (vzdušná vlhkost, chloridové ionty, kyslík apod.), úprava fyzikálních parametrů (teplota, rychlost proudění) nebo inhibice korozních reakcí korozním systémem [17].

5.1.1 Úprava korozního prostředí

Uskutečnitelnost i rychlost korozního porušování povrchu závisí, mimo jiné, na vlastnostech prostředí. Záměrnou úpravou prostředí lze dosáhnout účinné protikorozní ochrany. Snížit aktivitu korozního prostředí lze v zásadě 3 způsoby:

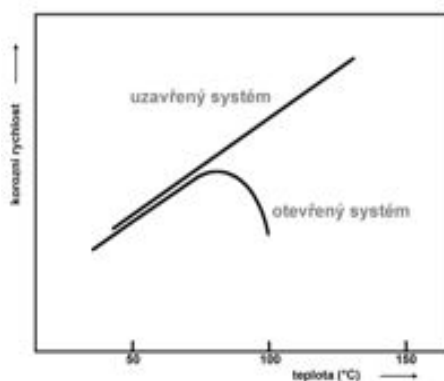
- Odstraněním složek, které jsou hlavní příčinou korozního prostředí (destimulace),
- změnou fyzikálních parametrů prostředí,

- přidavkem látek, které brzdí korozní proces (inhibice).

Destimulace je použitelná v případech, kdy agresivní složka korozního prostředí není z hlediska technologie výroby nutná a její odstranění nevyžaduje neúměrně vysoké náklady. Tato metoda je tedy využitelná většinou v případech, kdy je agresivní složky v prostředí relativně málo. Základním požadavkem pro průběh korozního procesu je přítomnost vodného elektrolytu. Snížením vlhkosti (kritická mez je $\sim 60\%$ relativní vlhkosti) např. atmosféry v uzavřených prostorech vede k významnému omezení koroze.

Příkladem destimulace může být odstranění kyslíku z prostředí, ve kterém je korozní proces řízen rychlostí kyslíkové depolarizace. V energetickém průmyslu se snižuje obsah kyslíku ve vodách buď fyzikálními metodami (vakuum, var, probublávání inertním plynem) nebo chemickými postupy. Pro ohřev kovů v pecních zařízeních je potřeba vyloučit přístup vzduchu zavedením ochranných atmosfér, resp. změnou parciálních tlaků oxidačních složek dosáhnout jejich eliminace. Dalšími příklady destimulace je odstranění chloridů z vody demineralizací na iontoměničích nebo odstranění pevných částic [17, 18].

Úprava fyzikálních parametrů prostředí je druhou skupinou úprav korozních prostředí. Úpravami fyzikálních parametrů lze rozumět změny teploty a rychlosti pohybu korozního prostředí. Obecně platí, že se snižující se teplotou klesá agresivita korozního prostředí. Dvojnásobného snížení teploty se dosahuje snížením teploty o 10 až 30°C. Pokud snížení teploty vede k vytvoření podmínek pro samovolnou pasivaci, tak je pokles korozní rychlosti ještě výraznější. Existují výjimky tohoto procesu, kdy zvyšování teploty snižuje korozní agresivitu. Např. u otevřených korozních systémů může vést zvyšování teploty nad 60°C ke snížení rozpustnosti O_2 a k poklesu korozní rychlosti oceli ve vodě, jak je vidět na obrázku 6-1. Dalším případem snižování korozní agresivity prostředí pomocí zvyšování teploty, je změna relativní rychlosti vzduchu [17].



Obr. 6-1 - Schéma vlivu teploty na korozní rychlost oceli v provzdušněné vodě [17]

Snížení rychlosti proudění korozního prostředí se příznivě projeví v případech, kdy dojde buď k omezení korozně-erozivního napadení nebo poklesu transportu agresivní složky prostředí k povrchu kovu. Případně v situaci, kdy je ochranná vrstva částečně rozpustná

v korozním prostředí. Zvýšení rychlosti prostředí působí pozitivně, zajišťuje-li přísun pasivátoru [17].

Inhibice je poslední skupinou úprav korozního prostředí. Inhibitor je látka, která přidána do korozního prostředí v malé koncentraci působí výrazné snížení korozní rychlosti tím, že změní vlastnosti fázového rozhraní kov-prostředí. Mechanismus inhibice je založen na blokování dílčího anodického či katodického děje nebo spočívá v současnému ovlivnění obou. Inhibiční účinek spočívá v zajištění podmínek pro pasivaci kovu [17, 18].

Rozeznáváme celkem tři skupiny inhibitorů. První skupinou jsou **oxidační látky**, které svojí redukcí zvyšují rychlost katodického děje. Působení těchto látek způsobuje zesílení dílčího katodického děje a posouvá jej do potenciálové oblasti pasivity chráněného kovu. Druhou skupinou jsou **inhibitory brzdící anodický proces**, jehož zpomalení spočívá ve vytvoření ochranných vrstev, jejichž součástí je uhličitán vápenatý. Třetí skupinou inhibitorů jsou **látky umožňující snadnější redukcí složek prostředí**. Patří mezi ně kationty ušlechtilých kovů, které přidáním do prostředí ovlivňují katodický děj nejen tím, že samy redukují, ale hlavně usnadňují redukcí složek prostředí snížením přepětí katodické reakce v místech, kde dochází k jejich vyloučení v kovové formě na chráněném povrchu [17].

V průmyslu jsou inhibitory používány především k moření kovů, ochranu vodních okruhů průmyslových závodů, ochranu zařízení pro těžbu, skladování, dopravu, zpracování ropy a zemního plynu. Řada inhibitorů je také určena k ochraně strojírenských výrobků před atmosférickou korozi (dusitan sodný) [17,18].

5.1.2 Elektrochemická protikorozi ochrana

Elektrochemická protikorozi ochrana využívá účinků stejnosměrného proudu procházejícího chráněným kovovým povrchem, které vedou ke snížení korozní rychlosti.

Elektrochemická protikorozi ochrana probíhá dvěma způsoby:

- Katodická ochrana (katodický kov je v důsledku tzv. katodické polarizace převeden do stavu imunity).
- Anodická ochrana (chráněný kov je v důsledku tzv. anodické polarizace převeden do pasivního stavu).

Katodická ochrana bývá doplňkovým způsobem ochrany povrchu oceli pokryté izolací. V některých podmínkách, jako v mořské vodě lze použít katodickou ochranu i na neizolované povrchy. Rozeznáváme dva způsoby katodické ochrany. Prvním je spojení dvou kovů, přičemž jeden z kovů má v daném prostředí samovolně negativnější korozní potenciál než je požadovaný ochranný potenciál chráněného kovu. Této metodě se říká ochrana obětovanou anodou. Využívá se účinků galvanického článku. Druhým typem ochrany je zapojení chráněného kovu na záporný pól stejnosměrného proudu. Jedná se o využití elektrolytického článku [17, 18].

Metody korozní ochrany obětovanou anodou se využívá nejčastěji u uhlíkových ocelí v prostředí vody. V těchto podmínkách se pro ochranu používají hořčík, zinek a hliník. Důležitou podmínkou použití obětované anody je, aby samovolná korozní rychlost anody nebyla příliš vysoká, ale také aby nedošlo k její pasivaci. Výhodami této metody jsou lokalizovaný účinek, možnost využití v místech bez zdrojů elektrické energie. Nevýhodou je nutnost výměn obětovaných anod. Stupeň využití materiálu obětované anody je pro hořčík 50% a pro zinek a hliník až 90% [17, 18].

Katodická ochrana vnějším proudem se používá pro ochranu rozsáhlých součástí a objektů (např. potrubí, plynovodů a ropovodů). Jejím využitím je tak možné překonat větší ohmické odpory pomocí vnějšího zdroje stejnosměrného proudu. V tomto případě je ale nutno, aby provoz ochrany nevedl k rychlému znehodnocení anody její korozí. Používají se proto materiály s elektronovou vodivostí a odolávající anodickému rozpouštění (grafit v chloridovém prostředí, titan či korozivzdorné oceli v půdě) [17, 18].

Anodická ochrana je druhým způsobem elektrochemické ochrany kovů. Technický význam, tohoto elektrochemického způsobu protikorozní ochrany je menší oproti katodické ochraně, kvůli nižší četnosti průmyslových objektů vhodných pro anodickou ochranu. Používá se u pasivovatelných materiálů, u kterých se polarizací obnovuje pasivní vrstva porušovaná korozí v daném prostředí. Podobně jako u katodické ochrany se polarizace uskutečňuje spojením s korozně ušlechtilým kovem (Pt, Ag, Au) nebo s vnějším zdrojem napětí, kdy chráněný kov je zapojen jako anoda, tím se posunuje potenciál chráněného kovu do oblasti pasivity. Umělým udržením kovu v pasivním stavu prostřednictvím anodické ochrany zajistíme kovu lepší korozní odolnost než ve stavu aktivní [18].

5.1.3 Protikorozní ochrana konstrukčními úpravami

Při navrhování nové součásti musí konstruktér respektovat prostředí, kterému bude součást po čas životnosti vystavena. Jedná-li se o korozně agresivní prostředí, jehož působení by mohlo mít vliv na funkci, životnost nebo bezpečnost provozu součásti, musí konstruktér provést takové kroky, aby se této degradaci vyhnul. To si žádá úpravy konstrukce, jako jsou změny tvarů, rozměrů, uspořádání nebo i postupů strojírenských operací [17, 18].

Základní pravidla, která by měla být respektována v konstrukční praxi jsou [18]:

- Zkrácení doby styku povrchu s prostředím.
- Zrovnoměnění korozních podmínek podél celého povrchu součásti.
- Přizpůsobení konstrukce povrchovým úpravám.

Konstrukční úpravy je možné rozdělit na [17]:

- Úpravy ovlivňující účinnost protikorozní ochrany.
- Úpravy ovlivňující agresivitu korozního prostředí.

Konstrukční úpravy ovlivňující účinnost protikorozi ochrany zahrnují takové změny v návrhu výrobku, které svou podstatou zvyšují protikorozi ochranu samotného kovu. Některé technologické operace mohou vést ke zcitlivění materiálů vůči korozi, ačkoli se původně jednalo o materiály s dostatečnou korozivzdorností. Těmito operacemi mohou být svařování, pájení, tváření nebo obrábění [17].

Častým zdrojem koroze může být oblast svaru, kde dochází vlivem vneseného tepla ke strukturním změnám základního materiálu. Příkladem vyskytující se koroze může být mezikrystalová koroze korozivzdorné oceli, u které při svařování může dojít ke koroznímu zcitlivění v oblasti svaru. Pro svarový spoj je důležité, aby nebyl z korozního hlediska nejslabším místem. Proto by měl být kov svarového spoje minimálně stejně korozně odolný jako základní materiál. Dalšími problémy svarových spojů mohou být póry nebo šterbiny, které vytvářejí makročlánky a vytvářejí prostředí pro korozní poškození [17].

Dalším zdrojem koroze mohou být vnitřní napětí po tváření za studena, svařování nebo obrábění. Vnitřní napětí je častým zdrojem korozního praskání. Odstranit vnitřní napětí lze například tepelným [17].

Velmi požívaným způsobem protikorozi ochrany jsou povlaky a nátěry. Vzhledem ke konstrukci součásti je vhodné, aby plochy byly jednoduchých tvarů a rozměry součásti dovozovaly nanesení rovnoměrné vrstvy ve všech částech. Stav povrchu před povlakování je důležitým činitelem pro adhezi povlaku. Spojování součástí je vhodnější provádět svarovým nebo pájeným spojem. Spoje šroubové, nýtové nebo lemové jsou kritickými místy pro vznik koroze pokud není provedena izolace [17].

Konstrukční úpravy snižující agresivitu korozních podmínek lze rozdělit do dvou skupin. Jsou jimi opatření k omezení doby styku s korozním prostředím a opatření k odstranění nehomogenity na exponovaném povrchu. Omezení doby styku materiálu s korozním prostředím lze vyřešit různými konstrukčními návrhy, které eliminují místa, kde se může korozní prostředí zachytávat (šterbiny, vany, záhyby). V důsledku nestejných korozních podmínek či různého složení prostředí a materiálu v různých místech konstrukce může dojít v elektrolytech ke vzniku korozního makročlánku. Tyto makročlánky mohou vznikat mezi elektricky vodivými materiály, mezi místy s různým mechanickým napětím jednotlivých částí kovu, mezi kovy s rozdílnou teplotou, nebo místy, která jsou ve styku s prostředím o rozdílné rychlosti proudění či rozdílném složení. Vyrovnání těchto rozdílů vede ke snížení koroze materiálů [17, 18].

5.1.4 Protikorozi ochrana volbou materiálu

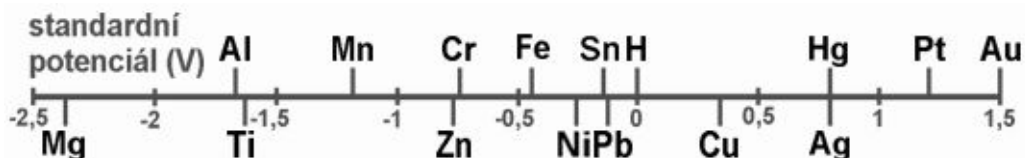
Různé materiály za srovnatelných podmínek korodují různou rychlostí a jinými mechanismy. Při návrhu součásti a výběru materiálu se využívá právě specifických vlastností materiálů lišících se vzájemně fyzikálními, mechanickými vlastnostmi a korozními vlastnostmi. Vhodný výběr materiálu je jedním ze základních způsobů ochrany proti korozi. Důležitým předpokladem pro správnou volbu materiálu a povrchových úprav je dobrá znalost jejich chování za různých podmínek a v různých prostředích. Požadavky na stupeň odolnosti kovů jsou:

- Součást musí zachovat kovový vzhled bez viditelného poškození po celou dobu životnosti.
- Součást musí být chráněna. Ochrana zajišťuje zachování základních konstrukčních vlastností, přičemž určitý stupeň degradace není funkčně ani vzhledově na závadu.

Volbu vhodného materiálu odolávajícímu koroznímu prostředí volíme na základě:

- Termodynamické stability.
- Schopnosti snadné a účinné pasivace.
- Stupně chemické čistoty.

Termodynamickou stabilitu kovu vyjadřuje tzv. ušlechtilost, která je reprezentována standardním potenciálem (obr. 6-2). Čím kladnější je potenciál kovu, tím je kov tzv. ušlechtilejší. Za ušlechtilé se pokládají kovy, jejichž standardní potenciál je kladnější než smluvní nulový potenciál vodíkové elektrody. Je třeba mít na paměti, že využití ušlechtilosti k odhadu korozní odolnosti daného kovu je z celé řady důvodů velmi omezena. Také odporuje zkušenosti, kdy málo ušlechtilé kovy patří mezi korozi odolné (např. Hliník – pasivace). Řada sestavená podle ušlechtilostí kovů nepočítá se vznikem tuhých korozních produktů a je platná pouze pro vodná prostředí bez komplexotvorných látek [17, 18].



Obr. 6-2 - Standardní rovnovážný potenciál (dle teoretické ušlechtilosti) [17]

Schopnost snadné a účinné pasivace je přechod povrchu do takového stavu, kdy se stává odolným proti účinkům korozního prostředí. Řada termodynamicky nestálých kovů vykazuje v oxidačním prostředí zvýšenou korozní odolnost způsobenou vznikem pasivního stavu vlivem vytvoření oxidické vrstvy (Ti, Al, Cr, Mg, Fe). Dobře pasivovatelné kovy, jsou-li přítomny ve slitině v dostatečné koncentraci, pasivují samotnou slitinu (FeCr, NiCr) [18].

Stupeň chemické čistoty kovu ovlivňuje jeho korozní odolnost. Je nutné věnovat pozornost obsahu legujících prvků ve slitině a vztahu jednotlivých složek slitiny ke koroznímu prostředí. Některá korozní prostředí mohou vyvolávat selektivní korozi právě v případě obsahu nevhodné složky ve slitině [18].

Výběr vhodného materiálu je vždy úzce spjat s ekonomickými aspekty volby. Ne vždy platí, že dražší materiál je korozivzdornější a naopak. Při výběru materiálu je nutné zvážit korozní procesy, které působí na konstrukční materiál a dle toho vybírat nejlepší řešení. Vysoké náklady vstupující do pořizovací ceny zařízení při volbě materiálu se značně vyšší korozní

odolností než je nutná pro dané podmínky, se v některých případech zdánlivě nevrátí, přesto však jsou někdy opodstatněné. Vždy záleží na konkrétní situaci. Nelze tedy poskytnout jednoduchý návod pro výběr vhodného materiálu.

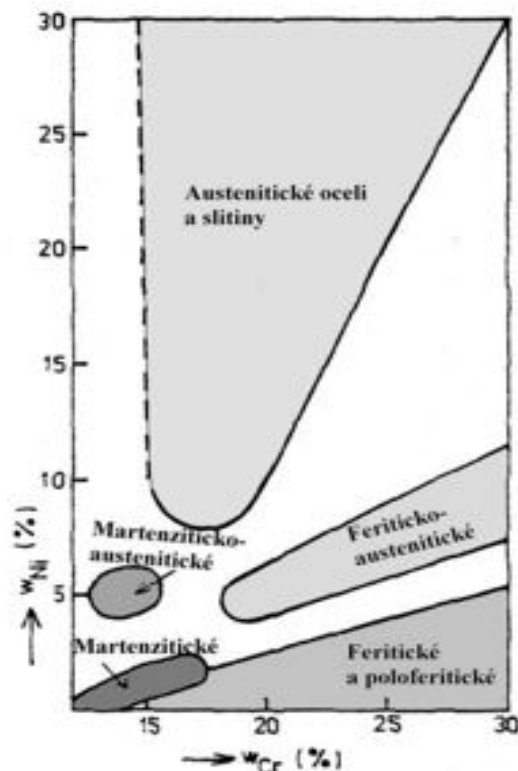
5.1.5 Vybrané korozivzdorné oceli a slitiny

Korozivzdorné oceli a slitiny lze rozdělit dle jejich chemického složení a struktury do několika základních skupin, a to na martenzitické (kalitelné), feritické, feriticko-austenitické a austenitické s několika přechodovými skupinami viz obr. 6-3. Podle chemického složení rozdělujeme korozivzdorné oceli na chromové, chromniklové a chrommanganové, které mohou obsahovat ještě další slitinové prvky, jako molybden, křemík, měď, titan, niob, dusík apod. [20].

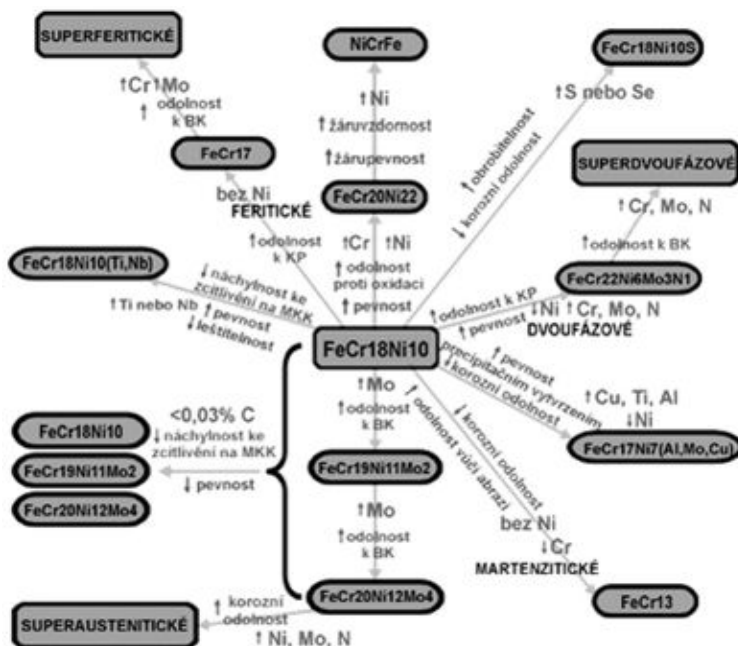
Korozní odolnost korozivzdorných ocelí je v mnoha typech prostředí závislá na stabilitě pasivní vrstvy, která zaručí jejich dlouhodobou stálost při minimálním korozním úbytku. Nerespektování podmínek stability pasivní vrstvy, může vést k poškození těchto materiálů lokalizovaným napadením, v čase kratším, než by za daných podmínek mohlo být pozorováno v daném prostředí např. u ocelí nelegované [17,18].

Poměrně snadné je navrhování korozivzdorných ocelí pro prostředí, v nichž ocel pracuje v oblasti rovnoměrného korozního napadení. Pro většinu typů prostředí již existuje množství spolehlivých údajů o rychlostech rovnoměrného napadení, tzn. o životnosti dané oceli v daném prostředí [17].

Základní údaje o vlastnostech korozivzdorných ocelí, korozní odolnosti, je možné odhadnout i na základě jejich orientačního chemického složení (obr.6-4). Nejvýznamnějším prvkem korozivzdorných ocelí je chrom, který ocele pasivuje (v určité koncentraci). Ostatní legury mohou tento děj pouze ovlivnit. Projevy korozivzdornosti (snadnější pasivovatelnosti než železa) se u slitin Fe-Cr začínají projevovat od 10,5% hm. Cr ve slitině, v mírně agresivním prostředí se zpravidla za korozivzdorné oceli považují slitiny, v nichž je více než 12% hm. chromu. Prakticky se používá hranice 12% hm Cr. Zvyšování obsahu chromu na 17-20% (chromové a austenitické oceli) popř. až na 29% hm. (feritické korozivzdorné oceli) vede k podstatnému zvýšení stability pasivní vrstvy a zlepšení korozní odolnosti. Další zvyšování obsahu chromu v oceli vede ke snižování mechanických vlastností [17, 18, 20].



Obr. 6-3 - Vyznačení oblastí chemických složení různých typů korozivzdorných ocelí [20]



Obr. 6-4 - Schéma vlivu některých chemických prvků na vlastnosti korozivzdorných ocelí [17]; BK – bodová koroze, MKK – mezikrystalová koroze, KP – korozní praskání

Nikl se v korozivzdorných ocelí podílí na stabilizaci austenitu, čímž se dosahuje optimálních vlastností pro zpracování ocelí. Nikl z hlediska korozních vlastností zvyšuje korozní odolnost korozivzdorných ocelí, zejména v redukcujících vodných prostředích, velmi příznivý je jeho vliv zejména v silných anorganických kyselinách. Jeho přítomnost usnadňuje pasivaci snížením proudu při pasivačním potenciálu, pasivační potenciál výrazně neovlivňuje. Obsah 8 – 10% hm. Ni v matici vede k minimální odolnosti k porušení korozním praskáním za napětí v prostředích o vysokém obsahu chloridových iontů. Zvýšení obsahu niklu nad tuto hranici vede ke zlepšení odolnosti k praskání a spolehlivé odolnosti k tomuto napadení je dosaženo ve slitinách obsahujících kolem 30% hm. niklu. Nikl ve feritických korozivzdorných ocelích, při obsazích které nevedou k destabilizaci feritické struktury, zvyšuje mez kluzu, houževnatost a korozní odolnost v redukcujících kyselinách [17].

Molybden ve spojení s chromem nebo dusíkem má příznivý účinek na zlepšení ochranných vlastností pasivující vrstvy, zejména v prostředích obsahujících chloridové ionty – neutrální vodné roztoky typu chladicích vod. Přítomnost molybdenu má za následek zlepšení odolnosti k bodové a štěrbinové korozi. Legování oceli molybdenem vede ke zvýšení potenciálu nukleace důlků u všech typů korozivzdorných ocelí. Vyšší obsahy molybdenu sebou nesou riziko vytváření heterogenní struktury (chemická segregace) zejména u výrobků větších průřezů, které nebyly podrobeny homogenizačnímu žhání nebo u svarových spojů. Chemické rozdíly ve struktuře vedou ke snížení odolnosti proti lokalizované korozi. Tento jev lze částečně potlačit zvýšením obsahu dusíku v oceli [17, 20].

Mangan v obsazích 5-10% hm. má podobný vliv na strukturu jako nikl, nicméně na korozní odolnost velký vliv nemá. Negativně se projevuje v interakci se sírou, kdy vznikají sulfidy, které vedou ke snížení pasivovatelnosti oceli a zhoršení odolnosti proti bodové a štěrbinové korozi [17].

Dalším prvkem s vlivem na korozivzdornost ocelí je dusík. Jedná se o účinný austenitotvorný prvek a v mnoha typech austenitických a dvoufázových ocelí bývá legován do vysokých obsahů (až do 0,4% hm.), jako velmi účinná náhrad niklu. Nikl v oceli zvyšuje pevnost, potlačuje vznik intermediálních fází v ocelích s vysokým obsahem molybdenu, omezuje výskyt heterogenit v obsazích chromu a molybdenu, zlepšuje odolnost austenitické fáze k bodové a štěrbinové korozi. Nepříznivě vzhledem k mechanickým vlastnostem se jeho přítomnost projevuje u feritických ocelí [17].

Pro porovnání korozivzdornosti korozivzdorných ocelí v různých prostředích vznikly různé vztahy. K posuzování odolnosti ocelí v pasivním stavu v prostředí chloridů (mořská voda) je používán index lokalizovaného napadení PRE (Pitting Resistance Equivalent) ve tvaru (4):

$$PRE = w(Cr) + A \cdot w(Mo) + B \cdot w(N) \quad [\%] \quad (5)$$

Kde: $w(X)$ - obsah legujícího prvku v % hm.,

A, B – konstanty (nejčastěji $A=3,3$ (v rozsahu 2,6 – 3,3) $B=16$ (v rozsahu 16 – 30))

Oceli s $PRE > 36\%$ jsou považovány za odolné proti bodové i štěrbinové korozi v mořské vodě, při $32\% < PRE < 36\%$ jsou oceli odolné bodové korozi a při $PRE < 32\%$ může nastat bodová i štěrbinová koroze. Oceli s $PRE > 40\%$ jsou označovány jako tzv. „superoceli“, tj. superferitické, superaustenitické a superdvoufázové (obr. 6-5). Uvedený vztah byl získán pro vznik lokalizované koroze v prostředí obsahující chloridy, proto by neměl být tento index používán pro srovnání nebo posuzování vhodnosti oceli do jiných typů prostředí [17].

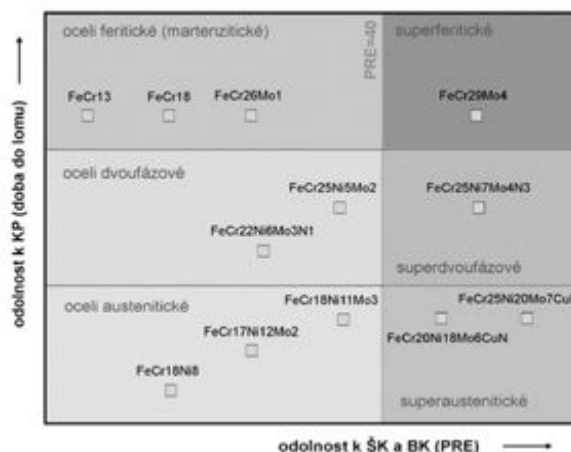
Feritické a martenzitické korozivzdorné oceli jsou nejjednodušším a nejstarším typem korozivzdorné oceli, u níž byly nalezeny „korozivzdorné vlastnosti“. Strukturální stabilita feritické matrice roste s obsahem chromu v oceli. Tato skupina ocelí se dále liší podle možnosti tepelného zpracování. Oceli s nižším obsahem uhlíku a chromu si zachovávají feritickou strukturu, oceli s vyšším obsahem uhlíku a chromu jsou kalitelné a zušlechtitelné [17].

Martenzitické korozivzdorné oceli mají nízkou korozní odolnost a uplatnění nacházejí, kde při dostatečné korozní odolnosti je požadována od výrobku tvrdost a pevnost. Širšímu využití feritických korozivzdorných ocelí brání nevhodné technologické vlastnosti jako jsou špatná tvařitelnost a svařitelnost. všechny nové typy feritických ocelí vykazují odolnost k mezikrystalové korozi a vysokou odolnost ke koroznímu praskání v prostředí chloridů, která je srovnatelná s niklovými slitinami [17, 20].

Korozivzdorná ocel	Užitné vlastnosti	Pevnostní charakteristiky Rp0,2 / Rm / K(ISO-V) MPa / MPa / J	Maximální teplota použití, °C
Feritická (FKO)	1) Velmi dobrá odolnost ke koroznímu praskání v prostředích obsahujících chloridy 2) Levnější než AKO 3) Horší svařitelnost 4) Náchylnost k HE	Feritické oceli 300 / 650 / 100 Superferitické 500 / 700 / 100	300
Austenitická (AKO)	1) Velmi dobrá tvařitelnost a svařitelnost 2) Podle složení 3) Náchylnost ke koroznímu praskání - podle obsahu Ni	200 / 600 / 150	600 (MKK)
Austeniticko-feritická (DKO)	1) Dobrá tvařitelnost 2) Odolnost ke koroznímu praskání lepší než u AKO 3) Vhodné mechanické vlastnosti 4) Zkřehnutí vyvolané intermetalickými fázemi, u ocelí s vysokým obsahem Cr a Mo 5) Ve feritické fázi - náchylnost k vodíkové křehkosti	450 / 650 / 55	250-300

Tabulka 6.1 - Přehledová tabulka vlastností korozivzdorných ocelí [17]

Austenitické korozivzdorné oceli mají velmi dobré mechanické a technologické vlastnosti. Ty z nich učinili téměř univerzální konstrukční materiál pro stavbu mnoha typů zařízení, u nichž se vyžaduje vysoká korozní odolnost. Klasické typy korozivzdorných ocelí, tady např FeCr18Ni10(Mo2, Ti) (dle AISI 304L, 316L a 321) jsou však použitelné pro omezený typ prostředí. Nerespektování slabín těchto ocelí (náchylnost k lokalizované korozi v prostředích obsahující chloridové ionty) vede k tomu, že až ze 63% jsou tyto oceli poškozovány korozním praskáním a štěrbinovou korozi, v prostředích zdánlivě neagresivních, např. neutrálních roztocích s nízkou koncentrací chloridových iontů. Vývoj nových austenitických ocelí se snaží tyto slabiny eliminovat, viz obr. 6-5. Zvyšování pouze obsahu chromu vede ke zhoršení zpracovatelnosti ocelí, proto k dalšímu zlepšení korozní odolnosti je využívání molybdenu (až do 6 % hm.) a dusíku (až do 0,6% hm.) [17].



Obr. 6-5 - Vliv struktury a chemického složení na odolnost korozivzdorných ocelí k nerovnoměrným formám koroze [17]

Ocel Cr-Ni-Mo (ISO 4954-93, X2CrNiMo17-12-2) nejznámější pod označením dle AISI 316L je korozivzdorná austenitická ocel se sníženým obsahem uhlíku používaná v chemickém, potravinářském a textilním průmyslu. Odolává organickým a některým anorganickým kyselinám (kyselina sírová). V prostředí s chloridovými ionty má sklony k důlkové korozi. Dojde-li ke zcitlivění oceli vyloučením karbidů chromu po hranicích zrn (např. při svařování), je tato ocel náchylná k mezikrystalové korozi. Tato ocel bude použita jako srovnávací etalon korozivzdornosti navařovaných vrstev technologií laser cladding [21].

X2CrNiMo17-12-2 (316L)									
Prvek	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N
hm. %	max 0,03	max 1	Max 2	Max 0,045	max 0,015	16,5 – 18,5	10 – 13	2 – 2,5	max 0,11

Tabulka 6-2 - Chemické složení oceli X2CrNiMo17-12-2 [21]

Austeniticko-feritické korozivzdorné oceli dosahují lepších technologických vlastností (tvařitelnost, svařitelnost) než oceli feritické a vyšší odolnosti ke koroznímu praskání za napětí než oceli austenitické (nižší však než oceli feritické). Dvoufázové korozivzdorné oceli jsou legované chromem (17-30% hm.), niklem (3-13% hm.), dále molybdenem popř. i dusíkem. Poměr mezi austenitotvornými a feritotvornými prvky je volen tak, aby se ocel nacházela v oblasti výskytu obou fází (α -ferit a γ -austenit) i za normální teploty. Optimálních vlastností dosahují dvoufázové oceli se stejným podílem austenitu a feritu [17].

První dvoufázové korozivzdorné oceli byly vyráběny již ve 30. letech minulého století. Tyto typy ocelí (např. DIN 1.4460) mají sice velmi dobrou odolnost vůči bodové a štěrbinové korozi pro vysoký obsah chromu a molybdenu, avšak jejich svařováním dochází snadno k narušení optimálního poměru mezi feritickou a austenitickou fází a ke značnému zhoršení mechanických vlastností a korozní odolnosti (lze vyřešit dodatečným tepelným zpracováním). Zavedení moderních ocelářských technologií umožnilo, kromě výrazného zvýšení čistoty oceli i kontrolované legování ocelí dusíkem. Dusík byl použit jako velmi levný a účinný austenitotvorný prvek, náhradou za nikl. Bylo zjištěno, že dusík ovlivňuje i rovnováhu ferit-austenit za vysokých teplot tak, že ani po vysokoteplotních cyklech, jakým je ocel vystavena během tváření nebo zejména svařování, není narušen optimální poměr mezi feritickou a austenitickou fází (ani v TOO) za normální teploty. Tento typ dvoufázových korozivzdorných ocelí je označován jako II. generace dvoufázových ocelí. Vyznačuje se možností svařování, bez významného zhoršení užitečných vlastností. Vyšší obsahy legur (chrom, molybden, dusík) vedou až k ocelím tzv. superdvoufázovým [17, 20].

Nevýhodou dvoufázových korozivzdorných ocelí je jejich strukturní nestabilita, která se projevuje v poměrně široké teplotní oblasti po různých dobách expozice porušení optimálního fázového složení. Z těchto příčin je omezena možnost jejich použití pro dlouhodobé provozní aplikace do teplot max. 250 – 350°C. Probíhající strukturní přeměny ovlivňují nejen jejich korozní odolnost, ale i mechanické vlastnosti (snížení hodnot vrubové houževnatosti) [17].

Dvoufázové korozivzdorné oceli mají poměrně značnou korozní odolnost v mnoha typech agresivních medií. Obvykle obsahují více chromu a molybdenu než klasické austenitické oceli, proto dosahují značné odolnosti v pasivním stavu. Mnoho typů dvoufázových ocelí může mít odolnost k bodové a štěrbinové korozi vyšší než austenitické oceli. Srovnatelné odolnosti s austenitickými korozivzdornými oceli vůči korozi v aktivitě dosahují dvoufázové oceli i ve většině roztoků anorganických i organických kyselin a solí, i přes nižší obsah niklu [17].

Dvoufázové oceli bývají používány jako náhrada austenitických ocelí v aplikacích, kde je zvýšené riziko výskytu korozního praskání vlivem chloridových iontů. Odolnost dvoufázových korozivzdorných ocelí převyšuje odolnost ocelí austenitických ve většině prostředí, avšak i dvoufázové oceli mohou být napadeny korozním praskáním vlivem chloridových iontů [17].

Nikl a jeho slitiny vynikají technologickými a mechanickými vlastnostmi a dosahují dobré korozní odolnosti. Komerčně čistý nikl nebo nízkolegované slitiny niklu se používají pro plátování méně ušlechtilých kovů, neboť má relativně malou hodnotu zpevnění, způsobenou tvářením za studena [17, 20].

Korozivzdorné slitiny na bázi niklu jsou převážně austenitické struktury. Navazují na austenitické chromniklové oceli s obsahem 8-29% ni, který ve slitinách niklu stoupá až do 80%. Obsah chromu nad 15% zajišťuje jejich pasivaci. Slitiny niklu mají vynikající odolnost proti lokálním korozím, jako je korozní praskání za napětí, bodová a štěrbinová koroze, v oxidačních kyselinách s obsahem halogenidů a běžně vzdorují několika typům koroze současně [20].

Pro svou velmi dobrou korozní odolnost v mnoha typech prostředí, má nikl a jeho slitiny velký význam pro chemický, petrochemický a energetické průmysl. Některé Ni-Cr slitiny mají velmi dobré žáruvzdorné a žarupevné vlastnosti. Čistý nikl je velmi citlivý ke sloučeninám obsahující síru. Nad 400°C elementární síra difunduje po hranicích zrn, vytváří eutektikum a oslabuje hranice zrn. Slitiny niklu mají vyšší mechanické vlastnosti než austenitické chromniklové oceli. Při teplotách nad 450°C se u nich může vyskytnout křehnutí, způsobené vyloučením intermetalických fází a zcitlivění k mezikrystalové korozi. Proto se u většiny modifikací určených pro svařování snižuje obsah uhlíku pod 0,001% C. I tak je třeba technologii svařování věnovat zvýšenou pozornost ve vztahu k precipitačním pochodům usnadněným při vysokých obsahách C, neboť místní poškození ve svarovém spoji může znehodnotit na celém dalším povrchu nekorodující nákladné zařízení [17].

Inconel ALLOY 625 (NiCr22Mo9Nb, DIN EN 10095-99) je komerční název nikl-chromové slitiny (chemické složení tabulka 6.3). Používá se pro své dobré mechanické vlastnosti, ale především pro vysokou korozivzdornost. Odolává mezikrystalické korozi, bodové korozi a koroznímu praskání v prostředí chloridů (odolává mořské vodě). Dále se vyznačuje vysokou odolností proti korozi v anorganických kyselinách (dusičné, fosforečné, sírové a chlorovodíkové), organických kyselinách, oxidačním i redukčním prostředí i za vysokých teplot (aplikace do 1000 °C). Slitina má široké využití pro aplikace v mořské vodě, kde nedochází k lokálnímu koroznímu napadání materiálu. Používá se např. na lodní šrouby, součástky ponorek a oplášťování podmořských kabelů. Dále se využívá v leteckém, vesmírném a jaderném průmyslu [22, 23].

Inconel ALLOY 625														
Prvek	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Fe	Co	Mo	Al	Ti	Nb+Ta	Cu
hm. %	0,03- 0,1	max 0,50	max 0,5	max 0,02	max 0,015	20 -23	58	max 5	max 1	8 – 10	max 0,4	max 0,4	3,15- 4,15	max 0,5

Tabulka 6.3 - Chemické složení niklové slitiny Inconel ALLOY 625 [22]

Kobaltové slitiny (Co-Ni) mají velmi dobré korozní vlastnosti. Korozní odolnosti i mechanické vlastnosti se dají zásadně zlepšit legováním slitiny molybdenem a wolframem. Velmi dobré mechanické vlastnosti těchto slitin jsou zachovány i při zvýšených teplotách. Slitiny s nízkým obsahem uhlíku (<0,1% hm.) mají velmi dobrou korozní odolnost. Kobaltové slitiny se používají např. pro biokompatibilní implantáty nebo nástroje na obrábění. [17].

Stellite 21 ALLOY je kobaltová slitiny vyvinutá ve 30. letech minulého století jako korozivzdorná slitina a rychle našla využití v biokompatibilních kyčelních implantátech. Slitina sestává z matrice tvořené tuhým roztokem Co-Cr-Mo a disperzně rozptýlenými karbidy, které zvyšují slitině pevnost a tvrdost a snižují houževnatost. Stellite 21 odolává plyným oxidačním a redukčním prostředím až do teplot 1150°C. Rezistentní je také k některým anorganickým kyselinám (kyselina sírová a chlorovodíková). V mořské vodě a v roztocích s chloridovými ionty je slitina náchylná k bodové korozi [24].

Stellite 21 ALLOY						
Prvek	Co	Cr	Mo	C	Ni	Ostatní
hm. %	bal.	26 – 29	4,5 – 6	0,2-0,35	2 – 3	Fe, Si, Mn

Tabulka 6.4 - Chemické složení kobaltové slitiny Stellite 21 ALLOY [24]

5.1.6 Protikorozní ochrana povlaky

Konstruktor má dnes při výběru materiálu možnost volby z nepřeberného množství konstrukčních materiálů v různých cenových relacích. Není tedy problém nalézt materiály s požadovanými mechanickými, fyzikálními a korozními vlastnostmi. Problém nastává u ekonomického hodnocení nákladů na výrobek. Cesta hledání úspor ve výrobě často nedovoluje výrobu z materiálu, který splňuje všechna kritéria. Volí se tedy materiály levnější s dostatečnými fyzikálními a mechanickými vlastnostmi, které ovšem nemusí vyhovovat svými korozními vlastnostmi. V tu chvíli nastupují na řadu ochranné povlaky, které korozní ochranu materiálu zajistí. Druhým extrémem může být potřeba výroby součásti z přesně daného materiálu, který ovšem nevyhovuje pro dané korozní prostředí.

Jednotlivé ochranné povlaky, se vzájemně liší svými fyzikálními a mechanickými vlastnostmi, chemickým složením a mechanismem svého vzniku., tj. způsobem přípravy materiálu pod povrchovou úpravou i vlastní technologií povrchové úpravy. To vše pak určuje charakter jejich ochranného účinku, způsobu jejich použití, možnosti provedení i dobu jejich

životnosti. Nutno podotknout, že povlaky nejsou vždy primárně využívány pro zlepšení protikorozní ochrany, ale také pro zlepšení mechanických, tribologických, optických nebo estetických vlastností povrchu [18].

Protikorozní ochrany povlaky využívají různých mechanismů působení:

- Povlak nebo vrstva poskytuje podkladovému kovu katodickou ochranu (např. zinkové povlaky oceli).
- Vrstva slitiny vytvořená obohacením povrchu kovu legujícím prvkem má v souladu s principem antikorozi legování lepší odolnost (např. difúzní chromování, hliníkování).
- Povlak vytváří bariéru mezi korozním prostředím a základním materiálem (např. povlaky z nátěrových hmot, navařování kovů, žárové nástříky apod.).
- Umělé vytvoření vrstvy ze sloučenin chráněného kovu s lepší korozní odolností (např. fosfátové vrstvy, anodická oxidace hliníku).
- Vrstva nanesených látek má na chráněný kov inhibiční účinek (např. chromátování zinku, inhibované nátěry atd.)

Organické povlaky – nátěry jsou nejpoužívanější protikorozní ochranou. Nátěry je ošetřeno asi 70% chráněných kovových ploch. Nátěrová hmota v tekutém stavu obsahuje polymerní pojivo ve formě pravého nebo koloidního roztoku, plniva, pigmenty a další přísady. U práškových nátěrů je složení sušiny prakticky shodné, ale hmota není kapalná. Kapalného nebo plastického stavu se dosahuje při ohřevu během vytvrzování nátěru. Po nanesení nátěrové hmoty na chráněný povrch následuje fáze, během níž z vrstvy mechanicky málo soudržní vzniká relativně kompaktní a soudržný film, vykazující měřitelnou soudržnost ve směru rovnoběžném i kolmém k povrchu a měřitelnou přilnavost k povrchu nebo předchozí vrstvě nátěru. Etapa vzniku filmu se nazývá schnutí nebo vytvrzování nátěru a dochází zde ke vzniku filmu buď fyzikálně (odpařením rozpouštědel) nebo chemickou reakcí. Ochranné vlastnosti vzniklého filmu závisí na pórovitosti, přístupnosti pro složky prostředí a jeho přilnavost k podkladu [17].

Nátěrové hmoty poskytují ochranu několika účinky. Jsou jimi účinky bariérové, elektrochemické a inhibiční. **Bariérový účinek** je založena na izolaci povrchu kovu od korozního prostředí. Ochranná účinnost trvá, pokud nedojde k poruše jeho přilnavosti (proto je někdy uváděn tento mechanismus jako adhezní ochranný účinek). Dlouhodobá přilnavost je závislá na čistotě povrchu před nanesením nátěru. U nátěrových hmot je nutné počítat s tím, že během expozice v korozním prostředí dochází k částečnému průniku korozního prostředí skrz nátěr. Zabránit tomu lze snížením pórovitosti nátěrů dodržením technologických postupů (např. více vrstev nátěru). Dále volbou vhodného pojiva, které prodlužuje difúzní dráhy, prostupujícím složkám prostředí [17].

Elektrochemickým účinkem se vysvětluje ochranné působení základních nátěrů s vysokým obsahem práškového zinku, obvykle nad 90%. Tento účinek se však projeví krátkodobě po poškození nátěru, kdy dojde ke galvanickému ochrannému působení zinku [17].

Inhibiční ochranným účinkem působí součásti nátěru, které na rozhraní kov-nátěr vytvářejí prostředí, v němž je koroze kovu výrazně zpomalena. Byly jimi sloučeniny olova, chromanové pigmenty, zinková žluť, chroman barnatý, olovnatý a směsné chromany obsahující též alkalické kovy. Jako náhrada ekologicky závadných pigmentů byly navrženy fosforečnany [17].

Organické povlaky – opryžování je používáno jako ochrana kovů proti koroznímu a abrazivnímu působení média v mnoha odvětvích průmyslu. Používá se k tomu účele tvrdá pryž, přírodní pryž, nebo hmoty na přírodních nebo syntetických polymerech. Většího významu nabývají syntetické elastomery, vzhledem k mnohem nižšímu spektru ovlivnitelných vlastností ve srovnání s přírodními elastomery. Velkého využití našly chloroprenové pryže v zařízeních na úpravu vody, absorbérů odsíření spalin apod.. Další uplatnění má opryžování v případě nádrží. Využívá se tvrdých pryží – ebonitů, které jsou odolnější vůči puchýřkování než povlaky z přírodní pryže [17].

Anorganické povlaky – kovové. Základním ochranným mechanismem kovových povlaků je bariérový účinek. Jiné ochranné mechanismy se uplatňují pouze na nedokonalých povlacích. Povlak vyrobený bez poruch má základní ochranný účinek bariérový. Existence poruchy v povlaku a expozice tohoto místa koroznímu prostředí umožňuje uplatnění rozdílné elektrochemické povahy obou materiálů (povlaku a základního materiálu). V to případě rozeznáváme dva druhy ochranných povlaků.

Chová-li se povlak vůči povlakovanému materiálu jako anoda, dochází ke korozi povlaku a ochraně základního kovu. Jejich funkci však nelze chápat jako jednoduchý elektrochemický děj, při kterém by povlak fungoval jako obětovaná anoda. Jako anodické povlaky se uplatňují takové kovy, které sice reagují v daném prostředí, ale výsledkem je vznik korozních zplodin odolných proti další korozi. Vlastní ochranou funkci mají tedy korozní zplodiny na povrchu anodického povlaku. Příkladem takového ochranného kovu je hliník, který v atmosférických podmínkách reaguje za vzniku ochranného korozního produktu oxidu hlinitého, podobně se chová i zinek [17, 18].

Je-li povlakovaný kov anodou vzhledem k povlaku, je ochranná funkce tohoto povlaku pouze bariérová. Dojde-li k porušení povlaku ve výrobě nebo při provozu takové součásti, ustaví se po expozici poruchy v korozním prostředí článek, v němž anodou (korodující materiál) je odhalený základní kov a katodou povrch povlakovaného kovu. Dochází k intenzivní korozi základního kovu. Koroze základního kovu pak vede často až k delaminaci povlakovaného materiálu. Je-li povlak pouze pórovitý nemusí okamžitě docházet k rapidní korozi základního kovu. Podstata zdánlivé nesrovnalosti spočívá v tom, že většinou nejsou dostatečně splněny podmínky pro funkci článku. Výjimku tvoří silné agresivní elektrolyty. Životnost katodických povlaků v atmosférických podmínkách je zpravidla dobrá, protože i za podmínek vzniku článku dochází ke korozi, ale korozní produkty mají většinou ochrannou funkci [17, 18].

Základním hlediskem, které ovlivňuje volbu kovových povlaků je, zda funkční i vzhledové požadavky dovolí, aby se během času na povrchu povlaku utvořila vrstva korozních zplodin, které působí postupnou ztrátu lesku nebo i dalších vlastností. Jsou-li zplodiny nežádoucí, je nutno volit neporézní povlak z ušlechtilých kovů. Povlaků z drahých kovů se používá pouze na speciální účely (elektronika, elektrotechnika). Z anodických povlaků se používá nejčastěji zinkových a hliníkových [18].

Postup přípravy kovového povlaku významně ovlivňuje jeho následné vlastnosti. V průmyslovém měřítku jsou používány tyto postupy výroby kovových povlaků [17]:

- Plátování naválcováním nebo výbuchem (tloušťka povlaku 0,1-10mm).
- Žárové povlakování ponorem do taveniny.
- Žárové nástřiky.
- Laserové navařování (laser cladding).
- Navařování konvenčními metodami.
- PVD a CVD depozice.
- Galvanické pokovování v elektrolytu.

Anorganické povlaky nekovové – konverzní jsou povlaky vznikající chemickou reakcí kovu s vhodným prostředím. Vytvoří se tak bariéra ovlivňující vlastnosti povrchu kovu. Většinou se jedná o vrstvu pórovitou, čímž dojde k vytvoření vhodného podkladu pod anorganické povlaky. Konverzní vrstvy jsou nejčastěji vytvářeny na hliníku, hořčíku, zinku, titanu, tantalu, vanadu, zirkonu a oceli. Podle materiálu a prostředí chemické úpravy dochází ke vzniku povlaku oxidického (hliník – anodická oxidace, ocel – černění, modření) nebo jiných např. fosforečnanů – fosfátování, chromanů – chromátování aj. [17].

Anorganické povlaky nekovové – smalty jsou povlaky na bázi skel, jejichž složení je upraveno pro nanesení na kov. Hlavními přednostmi smaltů je hladký nepórovitý povrch, umožňující jeho dobré čištění a uchovávání bez úsad a nánosů, dále jsou jimi vysoká tvrdost, odolnost proti otěru, vysoká pevnost v tlaku, barevná stálost a odolnost vůči zvýšeným teplotám. Využívají se na výrobky zdravotnického zboží, kuchyňského nádobí a skladovacích nádob. Nevýhodou smaltovaných povrchů je jejich křehkost, snadné mechanické poškození a nemožnost snadného opravení poškozeného místa, na kterém dochází k intenzivnímu koroznímu poškození [17].

6 Experimentální program diplomové práce

Tato diplomová práce vznikla na základě potřeby průmyslového podniku vypořádat se s problematikou navařování korozivzdorných materiálů. První pokusy o navaření korozivzdorných materiálů nenaznačovaly na první pohled žádné problémy. Tvrdost materiálů odpovídala předpokladům a struktura materiálu byla vyhovující. Po sléze začaly korozivzdorné návary vykazovat stopy korozního napadení. Prostředí ve kterém byly skladovány nebylo korozně agresivní pro žádný z navařených materiálů a bylo nutné vypátrat příčinu napadení. Následným rozбором problému bylo vyhodnoceno, že za sníženou korozní odolnost návarů jsou nevhodně zvolené procesní parametry navařování.

Experimentální program diplomové práce se zaměřuje na nalezení vhodných parametrů laserového navařování korozivzdorných návarů. Nevhodně zvolené parametry laserového navařování mohou mít velký vliv na výsledné vlastnosti navařené vrstvy. Pominou-li se extrémní případy nevhodně zvolených parametrů navařování, např. že nedojde k vytvoření souvislé vrstvy návaru, existuje široké spektrum variací parametrů vstupujících do procesu laserového navařování, které přinášejí na první pohled ucházející výsledky. Po podrobném zkoumání vlastností návaru, jako jsou mikrotvrdost navařené vrstvy, promíšení přídavného materiálu se základním materiálem, mikrostruktura, odolnost proti korozi atd., je většina těchto výsledků označena jako nevyhovující a vytváří se tak úzké procesní okno, které nabízí vyhovující výsledky návaru a to po všech stránkách. Úkolem technologa laserového navařování je navrhnout parametry laserového navařování tak, aby se s nimi nacházel v tomto procesním oknu. Nejedná se o lehký úkol, protože s každým novým materiálem, který je navařován se procesní okno mění a posouvá. Nezbyvá tak často nic jiného, než se dopracovat k vyhovujícím výsledkům metodou pokusu a omylu.

Snahou experimentu je navaření funkčních korozivzdorných návarů, které vyhoví ve zkoušce koroze v korozní solné mlze. Práce se věnuje výběru vhodných parametrů navařování za pomoci publikovaných modelů [16], které se pokusí aplikovat do praxe. Osvětlena bude souvislost mezi korozi návarů a procesními parametry navařování. Celý experimentální program si klade za cíl pomoci technologům laserového navařování v určení vhodných parametrů navařování korozivzdorných návarů a upozornit na úskalí volby parametrů laserového navařování, které mohou vést k vytvoření nefunkčního návaru.

6.1 Popis experimentu

Na základě problematiky uvedené v předchozího textu, je experiment zaměřen na odladění procesních parametrů laserového navařování korozivzdorných materiálů. Celý experiment je rozdělen do několika dílčích kroků, které povedou k nalezení optimálních procesních parametrů navařování. Snahou celého procesu experimentu je získání co největšího množství dat, která povedou k vytvoření procesních diagramů laserového navařování. Tyto diagramy se budou opírat o publikované výsledky předních pracovišť laserového navařování (Univerzita v Groningenu).

6.2 Použitý laser pro navařování

Navařování proběhlo na diodovém laseru LDF 5000-40 VGP (max. výkon 5kW) od společnosti Laser line. Laser byl vybaven koaxiální přídavnou tryskou a přesným podavačem prášku s nastavitelným množstvím průtoku prášku. Nosným a ochranným plynem při navařování byl argon.

6.3 Materiály v experimentálním programu

Vliv parametrů materiálů používaných technologií laser cladding byl podrobně popsán v kapitole 3.1.3. Z uvedeného textu plyne, že změna materiálu nebo jeho vlastností mění vstupy a výstupy procesu laser cladding. Není v lidských silách experimentálně prověřit všechny možné kombinace dostupných materiálů. To znamená, že bylo nutné vybrat několik konkrétních materiálů, na kterých bude experiment proveden. Vzhledem k tomu, že problematika koroze korozivzdorných návarů se týkala třech druhů přídavných materiálů (Metco 41C, Stellite 21 a Inconel ALLOY 625), byly zvoleny tyto materiály i pro experimentální program diplomové práce. Posledním vybraným materiálem byl materiál substrátu. Jako vhodný materiál substrátu byla vyhodnocena ocel S355J2 (dle ČSN 41 1531). Jedná se o nelegovanou jakostní konstrukční ocel. Nízký obsah legur substrátu usnadňuje zkoumání přechodu navařeného materiálu (obsahuje většinou vysoký obsah legur) do substrátu, protože díky analýzám chemického složení lze následně jednoznačně určit původ chemického prvku ve struktuře. Těmito přechody se tato diplomová práce nezabývá, ale budou se jimi zabývat další akademické práce, které se podílí na hlubším zkoumání problematiky technologie laser cladding.

6.3.1 Metco 41C

Metco 41C bylo použito ve formě prášku jako jeden z materiálů pro navařování v experimentálním programu. Více o materiálu Metco 41C v kapitole 5.2.1 Slitiny Fe.

6.3.2 Inconel 625 ALLOY

Inconel 625 ALLOY byl použit ve formě prášku jako jeden z materiálů pro navařování v experimentálním programu. Více o materiálu Inconel 625 ALLOY v kapitole 5.2.2 Slitiny Ni a kapitole 6.1.5 Vybrané korozivzdorné oceli a slitiny.

6.3.3 Stellite 21

Stellite 21 byl použit ve formě prášku jako jeden z materiálů pro navařování v experimentálním programu. Více o materiálu Stellite 21 v kapitole 5.2.3 Slitiny Co a kapitole 6.1.5 Vybrané korozivzdorné oceli a slitiny.

6.3.4 316L

Ocel 316L byla použita pro potřeby korozních zkoušek jako porovnávací vzorek ve formě plechu. Chemickým složením a vlastnostmi je velmi podobná materiálu Metco 41C. Podrobnější popis materiálu je k dispozici v kapitole 6.1.5 Vybrané korozivzdorné oceli a slitiny.

6.3.5 S355J2

Ocel S355J2 (dle ČSN 41 1531) je nelegovaná jakostní konstrukční ocel s dobrou svařitelností. V experimentální programu byla ocel použita jako substrát pro navařování. Dodána byla ve formě pásoviny (polotovaru) válcované za tepla s příčnými rozměry 30x150 mm. Pro potřeby experimentu byl povrch materiálu zbaven okují a zbroušen. Mikrostruktura dodané oceli byla feritcko-perlitická, jak je možné vidět z obrázku 7-1. Chemické složení oceli je uvedeno v tabulce 7.1 [25].



Obr. 7-1 - Feritcko – perlitická struktura oceli S355J2, zvětšení 500x

Tabulka chemického složení oceli S355J2

Ocel S355J2					
Prvek	C	Si	Mn	P	S
hm. %	Max. 0,2	Max. 0,55	Max. 1,6	Max. 0,035	Max. 0,045

Tabulka 7.1 - Chemické složení oceli S355J2 [25]

6.4 Používané metody hodnocení

6.4.1 Metalografie a optická mikroskopie

Příprava vzorků pro metalografii probíhala na přístrojích značky Struers. K dělení materiálu byla použita metalografická pila. Broušení a leštění vzorků bylo zajištěno na metalografických bruskách a leštičkách.

Leptání pro zviditelnění struktury proběhlo v několika druzích leptadel dle leptaného materiálu a to v leptadlech Adler, Nital, 2-2-1 a Vogel.

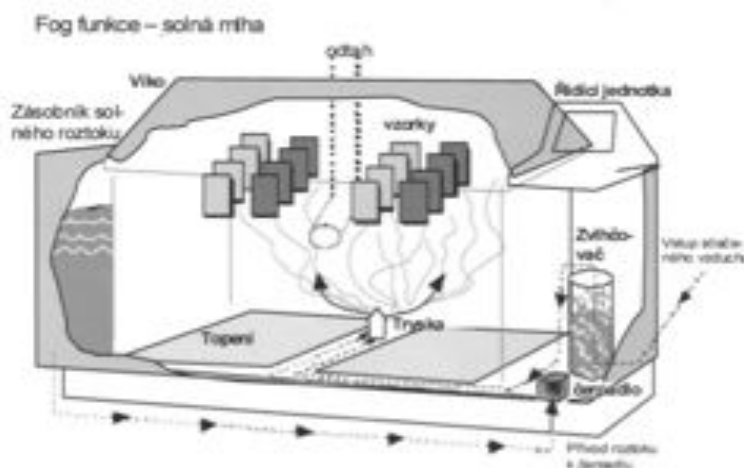
Pozorování, focení struktur návarů, měření geometrických charakteristik z příčných výbrusů proběhlo na mikroskopu Carl Zeiss Z1M se softwarem AxioVision pro obrazovou analýzu.

6.4.2 Elektronová mikroskopie a EDS analýza

Elektronová mikroskopie byla prováděna na zařízení Philips XL30 ESEM, který byl vybaven detektory sekundárních elektronů, odražených elektronů a EDS detektorem pro chemickou analýzu prvků.

6.4.3 Korozní zkoušky v korozní komoře

Korozní zkoušky proběhly v cyklické korozní komoře Q-FOG – CCT 600, která umožňuje provádět zkoušky v několika prostředích. Jsou jimi solná mlha (vodný roztok NaCl při teplotách 20-60°C), sušení (při teplotách 20-70°C), 100% vlhkost (při teplotách 25-60°C) a v klidovém stavu s temperací (při teplotách 20-60°C). Komora pracuje na principu rozprašování jemné mlhy korozivního roztoku do pracovní mlhy komory. Grafické znázornění korozní komory je zobrazeno na obrázku 7-2.



Obr. 7-2 - Schéma cyklické korozní komory Q-FOG – CCT 600 [26]

7 Vyhodnocení korozivzdorných návarů (Experiment 1)

Experiment 1 navazuje na problematiku koroze korozivzdorných návarů uvedenou v předchozí kapitole. V tomto experimentu byly navařeny vzorky s parametry navařování odpovídajících zmíněným zkorodovaným vzorkům, aby mohla být vyhodnocena příčina koroze. Hodnocení parametrů návarů proběhlo pomocí metalografických výbrusů a chemických analýz EDS. Korozní zkoušky byly provedeny v korozní komoře s řízenou atmosférou.

7.1 Hodnocení parametrů návarů

Pro zvýšení přehlednosti výsledků budou v kapitole 8 Experiment 1 uvedeny výsledky pro všechny 3 materiály návarů paralelně.

7.1.1 Vyhodnocení korozní zkoušky Experimentu 1

Pro časovou kvantifikaci korozní odolnosti navařených materiálů byla provedena korozní zkouška v korozní komoře dle normy ČSN EN ISO 9227. Pro potřeby korozní zkoušky byly návary obrobena na požadovanou velikost (plocha 150x100 mm) a jejich povrch byl strojně broušen. Parametry testu jsou uvedeny v tabulce 8.1.

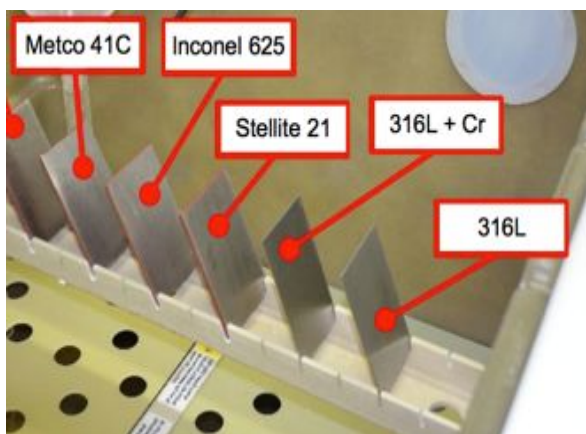
Tabulka parametrů korozního testu

Korozní test Experimentu 1					
Použitý přístroj	Teplota testu [°C]	Korozní prostředí	Doba expozice [hod]	Rozměry vzorků [mm ²]	Ph prostředí
Q-FOG – CCT 600	35°C	5% roztok NaCl – solná mlha	15	15000 (150 x 100 mm)	6,5 – 7,2

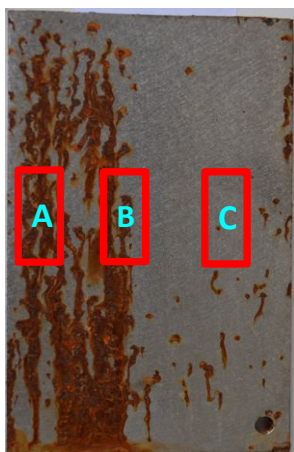
Tabulka 8.1 - Parametry korozního testu Experimentu 1

Krátká časová expozice návarů v korozní komoře byla způsobena předčasným korozním napadením korozivzdorných návarů. Z časového hlediska nemělo smysl pokračovat v testu, protože se prokázalo, že navařené vzorky nedosahují požadovaných hodnot korozní odolnosti. Pro srovnání korozní odolnosti návarů s některými běžnými korozivzdornými materiály, byly do testu zařazeny vzorky plechů oceli 316L a vzorek plechu 316L s tvrdým chromováním (značen jako 316L+Cr). Na obrázcích 8-2, 8-3, 8-4 a 8-7 níže, je možné sledovat korozní napadení jednotlivých materiálů.

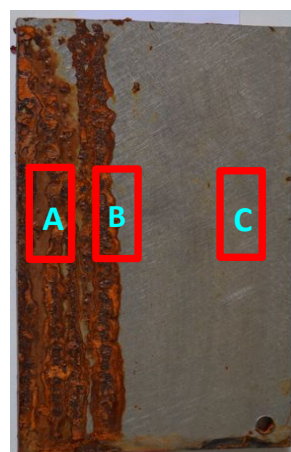
Srovnávací materiály (316L a 316L+Cr) korozně napadeny nebyly. Vzhledem k tomu to faktu, lze potvrdit, že korozní odolnost návarů je nižší než u konvenčních korozivzdorných materiálů. Zajímavým úkazem na korozně napadených materiálech je korozní napadení šířící se z jedné strany. Tento fenomén, bude popsán a vysvětlen v dalším textu.



Obr. 8-1 - Instrumentace zkoušky v korozní komoře (stav před testem)



Obr. 8-2 - Návar Inconel 625 po korozním testu s označením odběrů vzorků (A,B, C)



Obr. 8-3 - Návar Metco 41C po korozním testu s označením odběru vzorků (A,BC)



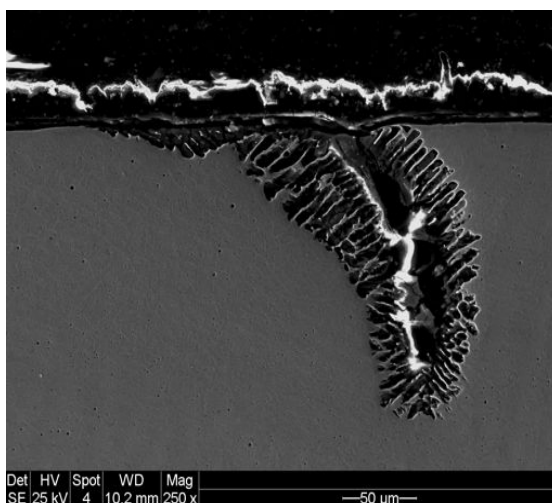
Obr. 8-4 Návar Stellite 21 po korozním testu s označením odběru vzorku



Obr. 8-5 - Materiál 316 L po korozním testu



Obr. 8-6 - Materiál 316L + Cr po korozním testu



Obr. 8-7 - Korozní napadení povrchu návaru Metco 41C štěrbinovou korozi, zvětšení 250x

7.1.2 Vyhodnocení parametrů návarů

Po provedení korozní zkoušky byly z návarů připraveny příčné výbrusy. Výbrusy byly orientovány kolmo na směr navařování (Obr. 8-3), aby byla zviditelněna geometrie návaru. Vzorky návarů byly odebrány z každého materiálu ze třech míst (Obr. 8-3) a to z místa s korozním napadením (A), přechodu z místa korozního napadení do nenapadeného materiálu (B) a z místa bez napadení (C).

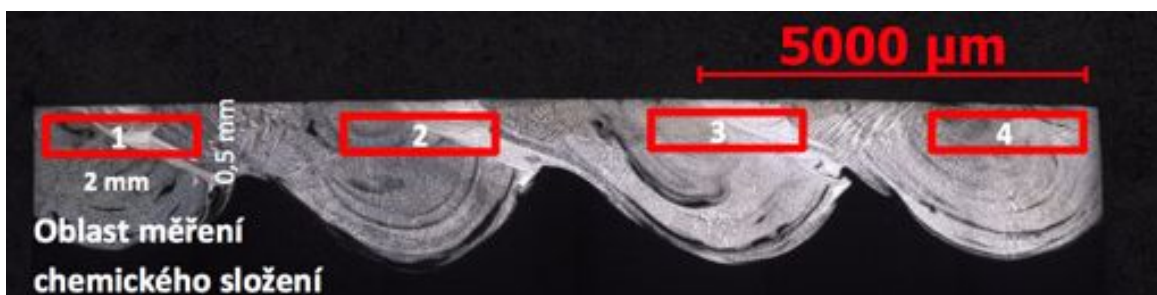
Základním hodnocením návaru byl výpočet chemického promíšení přídavného materiálu se substrátem. Použití výpočtu promíšení z chemického složení bylo upřednostněno před geometrickým výpočtem vzhledem k nerovnoměrné geometrii návaru, jak je vidět z obrázků 8-8, 8-9 a 8-10.



Obr. 8-8 - Příčný výbrus návaru materiálu Metco 41C, zvětšení 25x, Experiment 1



Obr. 8-9 - Příčný výbrus návaru materiálu Inconel 625, zvětšení 25x, Experiment 1



Obr. 8-10 - Příčný výbrus návaru materiálu Stellite 21 s vyznačenými oblastmi analýzy chemického složení EDS (červeně), zvětšení 25x, Experiment 1

Pro vyhodnocení chemického promíšení (kap. 3.1.5 (4)) bylo známo chemické složení substrátu a chemické složení přídavných materiálů. Chemické složení navařeného materiálu promíšeného se substrátem bylo nutné naměřit a byla k tomu využita analýza EDS. Nejvhodnějším místem měření chemického složení analýzou EDS byly příčné výbrusy připravené po metalografii. Analýza EDS určuje chemické složení vybrané oblasti a procentuální podíl prvků na této oblasti průměruje. Bylo tedy nutné určit velikost plochy ze kterého bylo spektrum nabírané a vybrat místa měření chemického složení. Aby chemické složení odpovídalo průměrnému složení materiálu návaru pod povrchem, byla oblast měření zvolena 2mm x 0,5mm (Obr. 8-10). Místa měření byla vybrána tak, aby naměřené chemické složení korespondovalo s povrchem návaru (0,2 mm pod povrchem) (Obr. 8-10). Tato provázanost byla záměrná. Chemické složení návaru tak mohlo poskytnout informace o příčině korozního napadení.

Měření chemického složení proběhlo v každé housence každého odebraného vzorku (A, B, C). Na každém vzorku byla provedena nejméně 4 měření. Následně byly měření z jednotlivých housenek jednotlivých vzorků zprůměrovány a vznikly tak průměrné hodnoty chemického složení vzorků A, B a C pro každý návar. Takto získaná data byla zdrojem pro výpočet chemického promíšení v místech odběrů vzorků A, B a C (tabulky 8.4)

Ukázka výpočtu chemického promíšení ve struktuře jedné housenky dle vztahu (6)

$$\text{Promíšení} = \frac{\rho_p(X_d - X_p)}{\rho_s(X_s - X_d) + \rho_p(X_d - X_p)} \quad (6)$$

Tabulka chemického složení materiálu Inconel 625

Chemické složení materiálu Inconel 625								Hustota materiálu [kg/m ³] ρ_p
Prvek	Si	Nb	Mo	Cr (X_p)	Mn	Fe	Ni	7851
Hm. %	0,4	3,6	9	21,5	0	0,75	64,75	

Tab. 8.2 - Tabulka chemického složení přídatného materiálu Inconel 625

Tabulka chemického složení materiálu S355J2

Chemické složení materiálu S355J2								Hustota materiálu [kg/m ³] ρ_s
Prvek	C	Si	Mn	Fe	S	P	Cr (X_s)	8440
Hm. %	0,22	0,55	1,6	97,55	0,04	0,04	0	

Tab. 8.3 - Tabulka chemického složení materiálu substrátu S355J2

Tabulka naměřeného chemického složení housenky návaru analýzou EDS

Chemické složení housenky návaru Metco 41C							
Prvek	Si	Nb	Mo	Cr (X_d)	Mn	Fe	Ni
Hm. %	0,48	2,03	4,24	8,59	0,94	56,72	25,01

Tab. 8.4 - Tabulka chemického složení housenky návaru Metco 41C analýzou EDS

Výpočet promíšení chromu v housence návaru z výše uvedených tabulek chem. složení

$$\text{Promíšení Cr} = \frac{\rho_p(X_d - X_p)}{\rho_s(X_s - X_d) + \rho_p(X_d - X_p)} = \frac{8440(8,59 - 21,5)}{8440(0 - 8,59) + 7851(8,59 - 21,5)} = 61,77$$

Pro ostatní prvky platí stejný postup, jako byl uveden příkladu. Takto bylo vyhodnoceno chemické promíšení každého prvku v každé housence odebraných vzorků.

Dle kapitoly 6.1.5 mají vliv na korozivzdornost kovových materiálů především prvky chrom, nikl, molybden a dusík. Z toho důvodu budou v následujících tabulkách uvedeny prvky Cr, Ni a Mo. Dusík se mezi legurami přídatných materiálů nevyskytuje a proto nebude zařazen. Tabulky jsou řazeny tak, že v řádcích jsou uvedeny jednotlivé sledované prvky (prvky s vlivem na korozivzdornost) a ve sloupcích je uvedeno hmotnostní procento prvku v přídatném materiálu, substrátu, návaru nebo procento promíšení daného prvku v návaru. Tabulka je dále rozdělena na 3 skupiny sloupců, které slučují naměřené průměrné hodnoty pro vzorky odebrané z míst s různým korozním napadením. Jsou to vzorky odebrané z oblasti napadené korozi (A), přechodu korozního napadení v materiál bez napadení (B) a materiál nenapadený korozi (C).

Tabulka chemického promíšení návaru Metco 41C, Experiment 1

Metco 41C								
		Napadený korozi (A)			Přechod (B)		Nenapadený korozi (C)	
Prvek	Chem. složení příd. materiálu [% hm.]	Chem. složení substrátu [% hm.]	Chem. složení návaru [% hm.]	Promíšení v návaru [%]	Chem. složení návaru [% hm.]	Promíšení v návaru [%]	Chem. složení návaru [% hm.]	Promíšení v návaru [%]
Cr	17	0	6,47	61,57	8,7	48,45	11,06	34,62
Ni	12	0	3,89	66,53	5,61	52,92	7,2	39,66
Mo	2,5	0	1,11	55,37	1,03	58,44	1,65	33,83
Fe	66,2	97,55	84,69	58,63	80,41	44,95	77,99	37,26
Celkové promíšení			60,52 ± 4,74 [%]		51,19 ± 5,83 [%]		36,34 ± 2,66 [%]	

Tabulka 8.5 - Vyhodnocení chemického promíšení návaru Metco 41C

Tabulka chemického promíšení návaru Inconel 625, Experiment 1

Inconel 625								
		Napadený korozi (A)			Přechod (B)		Nenapadený korozi (C)	
Prvek	Chem. složení příd. materiálu [% hm.]	Chem. složení substrátu [% hm.]	Chem. složení návaru [% hm.]	Promíšení v návaru [%]	Chem. složení návaru [% hm.]	Promíšení v návaru [%]	Chem. složení návaru [% hm.]	Promíšení v návaru [%]
Cr	21,5	0	6,54	71,08	8,06	54,82	10,1	54,82
Ni	64,75	0	18,95	72,21	23,25	65,7	29,35	56,46
Mo	9	0	3,14	66,75	3,78	59,72	4,79	48,55
Fe	0,75	97,55	68,51	71,49	56,72	59,58	51,9	54,64
Celkové promíšení			70,39 ± 2,47 [%]		59,95 ± 4,45 [%]		53,64 ± 3,48 [%]	

Tabulka 8.6 - Vyhodnocení chemického promíšení návaru Inconel 625

U materiálu Stellite 21 vzhledem k povaze korozního napadení (Obr. 8-4), nebyly odebrány tři vzorky z jednotlivých oblastí jako u předchozích materiálů, ale byl vyhodnocen pouze jeden vzorek na chemické promíšení.

Tabulka chemického promíšení návaru Stellite 21, Experiment 1

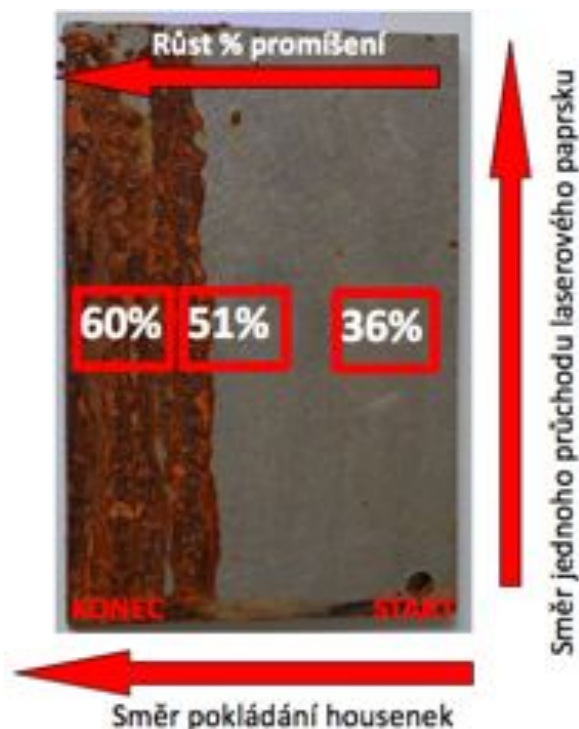
Stellite 21				
			Napadený korozí (A)	
Prvek	Chem. složení přídavného materiálu [% hm.]	Chem. složení substrátu [% hm.]	Chem. složení návaru [% hm.]	Promíšení v návaru [%]
Cr	27	0	12	56,79
Ni	2,8	0	1,07	62,24
Mo	5,5	0	2,67	53,15
Fe	1,5	97,55	53,29	55,14
Celkové promíšení			56,83 ± 3,9 [%]	

Tabulka 8.7 - Vyhodnocení chemického promíšení návaru Stellite 21

Z uvedených tabulek je patrné, že promíšení u všech měřených návarů je velmi vysoké. Jak bylo uvedeno v kapitole 3.1.5 Geometrie návaru je optimální promíšení v rozmezí 5-10%. Je nutné upozornit, že měření chemického složení materiálu návaru probíhalo v těsné blízkosti pod povrchem. Směrem k hranici stavení navařeného materiálu a substrátu je možné očekávat zvyšující se procento promíšení. Tato domněnka nebyla ověřena měřením, ale z logiky věci lze tento jev předpokládat.

Měření prokázaly velmi vysokou hodnotu promíšení přídavného materiálu se substrátem. Příčinou vysokého promíšení jsou nevhodně zvolené procesní parametry laserového navařování, kdy došlo k přílišnému natavení substrátu vlivem vysoké hustoty energie. Tento jev může mít mnoho příčin. Bude otázkou dalšího zkoumání, aby vysoké promíšení bylo sníženo na optimální procento.

Bližší zkoumání hodnot promíšení jednotlivých vzorků (Metco 41C a Stellite 21) a jejich místa odebrání vzhledem k postupu navařování, vede k zajímavým souvislostem. Hodnota promíšení přídavného materiálu se substrátem má jednoznačně vzrůstající hodnotu v jedné orientaci, jak plyne z tabulky 8.5 a Obr. 8-3. V kapitole 3.1.5 Geometrie návaru byl popsán princip navařování větších ploch technologií laser cladding, tedy že jednotlivé housenky jsou vedle sebe pokládány s určitým přesahem, aby vytvořily souvislý návar o přibližně stejné výšce. Přidá-li se k předchozí souvislosti vzrůstajícího promíšení ještě směr pokládání jednotlivých housenek (linií) návaru, získáme obrázek 8-11. Z obrázku plyne, že směr růstu procenta promíšení je stejný jako směr pokládání jednotlivých housenek návaru. Je pravděpodobné, že tyto jevy spolu úzce souvisí. Nabízí se vysvětlení v kombinaci nevhodných procesních parametrů a směru navařování. Tedy, že při navařování docházelo vlivem příliš vysoké hustoty energie laserové svazku k přílišnému ohřevu substrátu. Vedením tepla v materiálu se substrát přehříval na vysokou teplotu. Přehřev usnadňoval natavení substrátu. S pokračujícím navařováním se do substrátu vnášelo stále větší teplo a zvyšovala se i teplota substrátu. Se zvyšující se teplotou přehřátého substrátu se mohlo zvyšovat také promíšení.



Obr. 8-11 - Znárodnění směru navařování a růstu procenta promíšení na materiálu Metco 41C

Není v možnostech rozsahu této práce zkoumat přesné příčiny tohoto fenoménu. Autor chtěl poukázat na tento jev názorným obrázkem a případně dát podnět k dalšímu zkoumání a měření.

7.1.3 Identifikace příčiny koroze materiálů

Jak plyne z kapitol 5.2 Druhy přídavného materiálu a 6.1.5 Vybrané korozivzdorné oceli a slitiny jsou v experimentu navařované materiály s chemickým složením velmi podobným běžně používaných korozivzdorných materiálů. Dalo by se proto očekávat, že navařené vrstvy korozivzdorných materiálů budou vykazovat podobnou korozní odolnost, jako chemicky podobné konstrukční korozivzdorné materiály. Z obrázků korozního napadení po testu v korozní komoře je patrné, že tomu tak není. Navařované materiály vykazují rozsáhlé napadení a korozivzdorné materiály běžné produkce nevykazují napadení žádné.

Velmi krátká doba do korozního napadení navařených materiálů značí degradaci protikorozních vlastností jednotlivých přídavných materiálů. Hledaná odpověď na příčinu korozního napadení je ukryta v chemickém složení výsledných návarů. Jak je patrné z tabulek chemického promíšení, byla vlivem vysokého promíšení substrátu a přídavného materiálu narušena chemická kompozice povlaku. Chemicky jinak korozivzdorné přídavné materiály byly promíšeny s železem ze substrátu natolik, že se oslabil vliv jednotlivých prvků s protikorozním účinkem ve slitině.

Přídavný materiál Metco 41C vykazoval u vzorků napadených korozí pokles obsahu chromu ve slitině pod hranici 10,5% (kap. 6.1.5), resp. 12%. Protože má chrom na protikorozní vlastnosti nejvyšší podíl, snížila se korozní odolnost návaru. S tímto poklesem šly v ruku v ruce i prvky Ni a Mo. Vlivem změny promíšení návaru v různých místech zkoumaného vzorku můžeme hovořit o jakémisi chemickém gradientu korozivzdorných prvků, který se zvyšoval s klesajícím promíšením. Proti směru tohoto gradientu se šířilo korozní napadení jak je patrné z předchozích obrázků. Jednoznačně se tedy prokázal vliv korozivzdornosti návaru na množství korozivzdorných prvků.

Stejně korozní chování jako materiál Metco 41C vykazuje i materiál Inconel 625. I zde se projevil vliv chemického gradientu na korozní napadení návaru.

Korozní napadení materiálu Stellite 21 probíhalo na lokálních heterogenitách, které se vyskytovaly rovnoměrně po celé ploše. Vyhodnocení chemického složení bylo proto provedeno na jednom odebraném vzorku. Naměřené hodnoty chemického složení znovu vykazují značné promíšení přídavného materiálu se substrátem. Obsah chromu v návaru hraničí s hodnotou, od které jsou materiály označovány za korozivzdorné. Korozivzdorné vlastnosti jsou navíc podpořeny obsahem niklu a molybdenu. Nabízí se otázka, proč došlo ke korozi materiálu, který chemickým složením odpovídá korozivzdorné slitině. Odpověď bude pravděpodobně skryta v nehomogenním rozdělení těchto korozivzdorných prvků v návaru. Některá místa budou oslabena proti korozi nižším obsahem legujících prvků než jiná. Autor tak narazil na další téma ke zkoumání. Omezený rozsah práce však nedovoluje se zabývat tímto tématem více. Korozní odolnost návaru Stellite 21C bude jistě zvýšena snížením chemického promíšení a stejně tak budou odstraněny heterogenity chemického složení na povrchu návaru.

Z předchozích měření se jasně prokázalo, že na korozní odolnost návarů má vliv promíšení. Prokázaly to výpočty chemického promíšení v oblastech s korozním napadením a bez korozního napadení. V tomto případě je nutné snížit chemické promíšení návarů do optimálních hodnot. Výsledkem bude zvýšení korozní odolnosti návarů. Není vyloučeno, že budou návary po delší době v korozním prostředí i přesto napadeny. Nicméně se nebude napadení uskutečňovat mechanismy jako v případě tohoto experimentu.

8 Proces odladění procesních parametrů navařování

Výběr vhodných procesních parametrů technologie laser cladding je velmi obtížný úkol. Velké množství procesních parametrů technologie znesnadňuje kvantifikaci procesu pomocí jednoduchých diagramů nebo závislostí dvojic nebo kombinací parametrů. Proto v praxi technolog předepisuje parametry často dle empirických zkušeností, které získal nejčastěji metodou „pokusu a omylu“. Je pak velmi obtížné upravovat parametry navařování tak, aby výsledné návary měly své požadované vlastnosti a přesto byl proces navařování efektivní a rentabilní.

8.1.1 Výběr a aplikace procesních parametrů

Jak bylo popsáno v kapitole 3.1.3 Parametry technologie laser cladding existuje několik skupin procesních parametrů. Všechny skupiny mají svůj nezanedbatelný vliv na vlastnosti výsledného návaru. Není možné ale sledovat všechny tyto parametry a je nutné vybrat pouze několik nejvýznamnějších procesních parametrů, které lze snadno ovládat tak, že jejich změna je signifikantní pro vlastnosti návaru. Pro běžné řízení procesu laserového navařování jsou nejdůležitější parametry výkon laserového paprsku P [W], rychlost posuvu trysky S [mm/s], množství podávaného prášku F [mg/s] a v případě navařování velkých ploch hodnota překryvu p [mm]. Hodnotu překryvu je možné při známé šířce navařované housenky udávat i v jednotkách procent.

Kombinace výše uvedených procesních parametrů je v praxi nejčastěji používaná. To ale neznamená, že do procesu laserového navařování nevstupují žádné další parametry. Z toho důvodu není většinou možné přenášet nastavení procesních parametrů z jedné kombinace substrátu a přídavného materiálu (resp. dvou konkrétních materiálů), pro něž byly parametry vyhodnoceny jako vyhovující, na jiné kombinace přídavných materiálů a substrátů. Tento fakt komplikuje vytvoření univerzálních postupů určení procesních parametrů laserového navařování.

Pro hledání přijatelných procesních parametrů laserového navařování korozivzdorných návarů bude použita variace výše zmíněných procesních parametrů. Substrát bude jako v kapitole 8 Experiment 1 materiál S355J2 a přídavnými materiály budou Metco 41C, Inconel 625 Alloy a Stellite 21C.

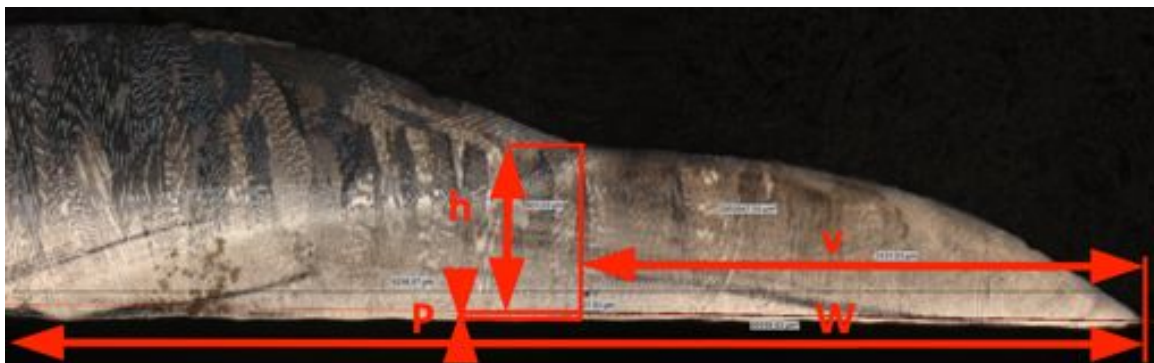
8.1.2 Vytvoření diagramů závislostí procesních parametrů na vlastnostech geometrie návaru

Hledání přijatelných procesních parametrů na základě empirických znalostí může být při troše štěstí efektivní a vést rychle k výsledku. Na druhou stranu může vést k funkčním, ale ekonomicky neefektivním procesním parametrům, nebo v případě např. nevyzkoušeného materiálu substrátu nebo přídavného materiálu k zdlouhavým pokusům o navaření funkčního povlaku.

V případě tohoto experimentu byla zvolena kombinace metod určení přijatelných procesních parametrů. Z počátku byly změny procesních parametrů určeny empiricky na základě příčných výbrusů. Ze značného promíšení přídavného materiálu a substrátu bylo jasné, že je nutné snížit hustotu energie dopadající na povrch substrátu. Toho lze dosáhnout úpravou výše jmenovaných procesních parametrů. Snížit dopadající energii lze snížením výkonu při fixování zbylých parametrů, nebo zvýšením rychlosti posuvu, případně zvýšením množství přidávaného prášku. Dle těchto empirických znalostí bylo navařeno množství vzorků, které se více či méně blížily dobrým parametrům návaru s nízkým promíšením a dobrým metalurgickým spojením mezi substrátem a přídavným materiálem. Celkem bylo navařeno a vyhodnoceno přes 60 vzorků návarů.

Na první pohled je metoda hledání optimálních parametrů návarů na základě zkušeností časově i finančně velmi náročná. Bylo potřeba nalézt metodu, která zjednoduší tento proces výběru parametrů a bude opakovatelná. V literatuře byly dohledány publikace, které se o systematický přístup vyhodnocení procesních parametrů pokoušely. Tato část experimentu se opírá o některé z nich (viz. [16]) a budou zde využity poznatky z těchto prací.

Hodnocení geometrických parametrů navařených návarů je jedním z důležitých kroků v hledání optimálních procesních parametrů. Jak bylo uvedeno v kapitole 3.1.5 Geometrie návaru je příčný řez housenkou definován její výškou H [mm], šířkou w [mm], hloubkou promíšení b [mm] (v tomto případě p) a úhlem smáčení θ [°] (v [16] α).



Obr. 9-1 - Znárodnění měření geometrických parametrů první housenky z návaru, materiál Inconel 625, zvětšení 25x

Protože vzorky návarů v rámci experimentu diplomové práce byly navařovány na plochu, tedy s překryvem housenek, nelze tyto hodnoty z příčného výbrusu jednoduše odměřit. Respektive lze měřením získat hodnoty šířky housenky (w) a hloubky promíšení (p) jak je vidět z obrázku 9-1. Výška housenky, H , musí být dopočtena. Na základě článku V. Ocelíka [27] aproximuje tvar housenky v příčném řezu nejlépe parabola. Protože lze na povrchu části housenky, která není ovlivněná druhou překrývající housenkou, nalézt 3 body, je možné dopočítat výšku housenky dle obecných matematických vztahů pro parabolu (6) kdy

dostáváme 3 rovnice o 3 neznámých a následně dle vypočtených koeficientů vypočítat výšku H dle (7).

$$y = ax^2 + bx + c, \text{ Obecná rovnice paraboly} \quad (6)$$

$$H = c - \frac{b^2}{4a}, \text{ Vztah pro výpočet výšky paraboly H} \quad (7)$$

Posledním parametrem, který je nutný vypočítat pro získání potřebných dat pro model dle [16] je hodnota promíšení. Měřit promíšení pomocí chemického složení by v tomto případě bylo velmi časově a finančně náročné. Proto bude použit vztah (2) z kapitoly 3.1.5 Geometrie návaru, který počítá promíšení z výšky navařené housenky, H, a hloubky promíšení p. Promíšení bude v souladu s publikací [16] značeno D [%].

Uazir Orion Bezzera de Oliveira ve své práci Laser treatment of alloys: procesing, microstructure and structural properties [16] výzkumem a statistickou analýzou dospěl k funkčním závislostem mezi jednotlivými procesními parametry laserového navařování koaxiální tryskou a geometrickými parametry výsledných návarů. Tyto závislosti budou podkladem pro systematické nalezení optimálních parametrů laserového navařování. De Oliveira ve své práci experimentálně navařil množství vzorků s různými procesními parametry. U všech provedl proměření geometrických parametrů. Na základě vhodné kombinace některých procesních parametrů nebo vhodných funkčních vztahů, našel pomocí statistické analýzy regresní přímky, které s určitou přesností popisují vzájemné vztahy procesních parametrů a geometrických parametrů návarů, jak je vidět v tabulce 9.1. Tato část práce se bude využitím těchto vztahů pokoušet o stanovení optimálních procesních parametrů.

Tabulka kombinací procesních parametrů a geometrických parametrů návarů

Hodnota Q	Kombinace parametrů C	R	a	b
Výška housenky H [mm]	F/S [mg/m]	0,97	0,1640	0,0230
Šířka housenky W [mm]	P/(S) ⁻² [(W s ^{1/2})/m ^{1/2}]	0,95	0,9470	0,0020
Promíšení D [%]	(PS/F) ^{1/2} [(W ^{1/2} m ^{1/2})/mg ^{1/2}]	0,92	-19,3000	8,5000

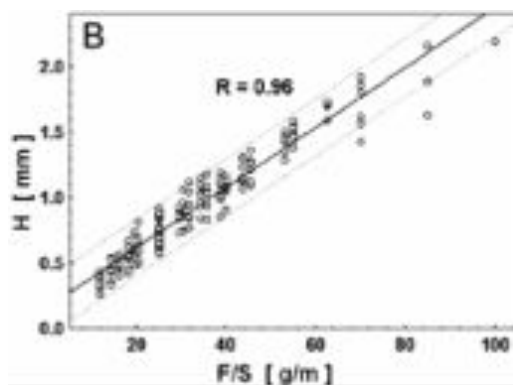
Tabulka 9.1 - kombinace procesních parametrů a geometrických parametrů návarů včetně hodnot konstant regresních přímek dle výzkumu De Oliveiry [16]

Jak bylo již zmíněno, nelze jednoduše přenášet parametry laserového navařování mezi různé kombinace substrátů a přídavných materiálů. Protože De Oliveira navařoval materiál Metco 19E na substrát C45 nelze použít stejné parametry regresních přímek. Pro korelaci funkčních

závislostí mezi kombinacemi procesních parametrů budou využity geometrické hodnoty naměřené na již navařených návarech.

Předpis lineární regrese je přímka dána vztahem (8). Doplněním konstant z tabulky 9.1 lze získat funkční statistickou závislost uvedených parametrů, jako je vidět na obrázku 9-2.

$$Q = a + bC \quad , \text{ Předpis rovnice lineární regrese(8)}$$



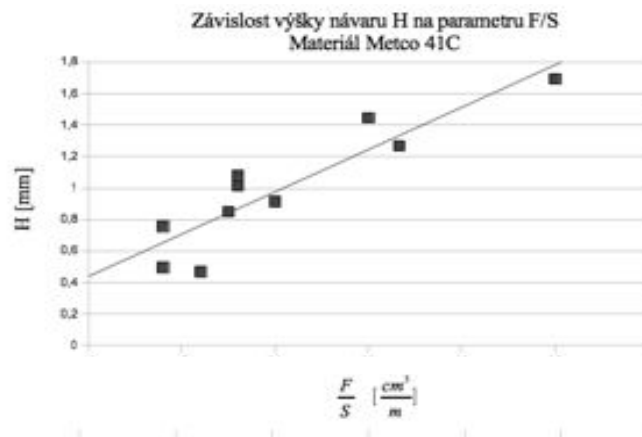
Obr. 9-2 - Závislost výšky návaru H na kombinovaném parametru F/S s využitím regresní přímky

Ukázka výpočtu kombinace parametrů pro model dle De Oliveiry

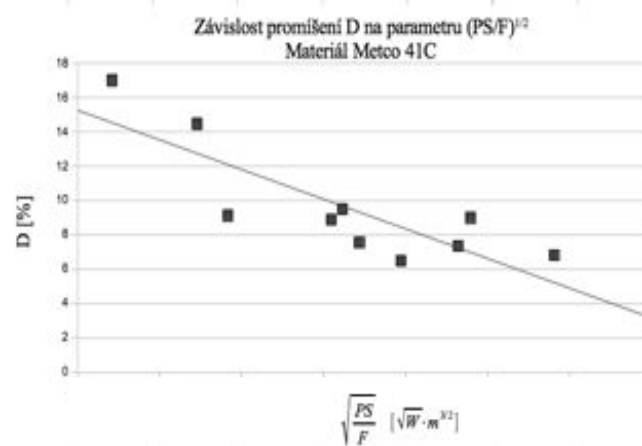
Příklad procesních parametrů		Vypočtené kombinace parametrů		
		F/S [cm ³ /m]	P/(S) ⁻² [(W s ^{1/2})/m ^{1/2}]	(PS/F) ^{1/2} [(W ^{1/2} m ^{1/2})/mg ^{1/2}]
P [W]	2000	$\frac{F}{S} = \frac{15}{0,8} = 18,75$	$\frac{P}{\sqrt{S}} = \frac{2000}{\sqrt{0,8}} = 2236,08$	$\sqrt{\frac{PS}{F}} = \sqrt{\frac{2000 \cdot 0,8}{15}} = 10,33$
F [cm ³ /min]	15			
S [m/min]	0,8			

Tabulka 9.2 - Ukázka výpočtů kombinovaných parametrů pro dané procesní parametry

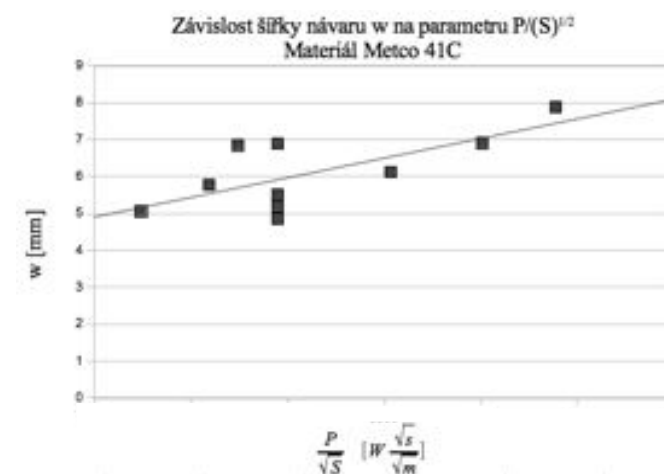
Grafy lineární regrese závislosti kombinace parametrů na geometrických parametrech se vytvoří vnesením naměřených a vypočtených hodnot (tabulka 9.2) do grafů vždy pro funkční dvojici. A těmi jsou závislosti výšky návaru H na kombinaci parametrů F/S, promíšení D na kombinaci parametrů (PS/F)^{1/2} a šířky housenky w na parametru P/(S)⁻². Následně se provede lineární regrese vnesených hodnot. Vznikne přímka odpovídající funkční závislosti parametrů návaru na procesních parametrech. Koeficienty přímky lineární regrese jsou často doplněny hodnotou přesnosti (R²), která udává kolik procent hodnot je relevantních pro danou přímku. Výpočet lineární regrese je možné provést ve většině tabulkových procesorů automaticky. Výsledek vnesení hodnot a výpočtu lineární regrese pro materiály Metco 41C a Stellite 21 je možné vidět na obrázcích 9-3 až 9-8.



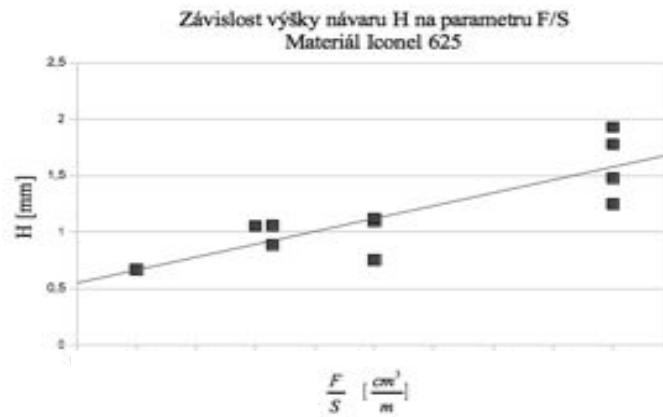
Obr. 9-3 - Závislost výšky návaru H na parametru F/S, materiál Metco 41 C



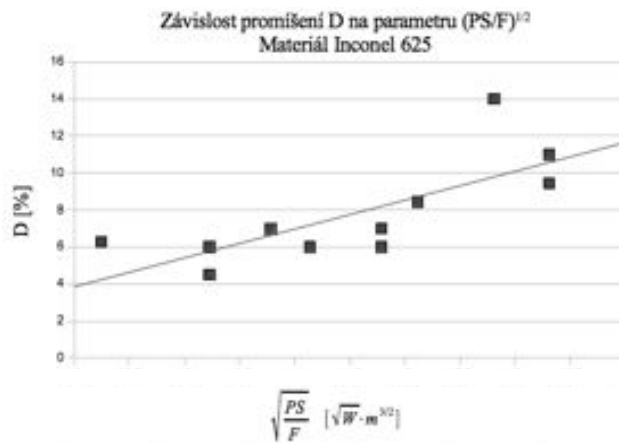
Obr. 9-4 - Závislost promíšení D na parametru (PS/F)^{1/2}, materiál Metco 41 C



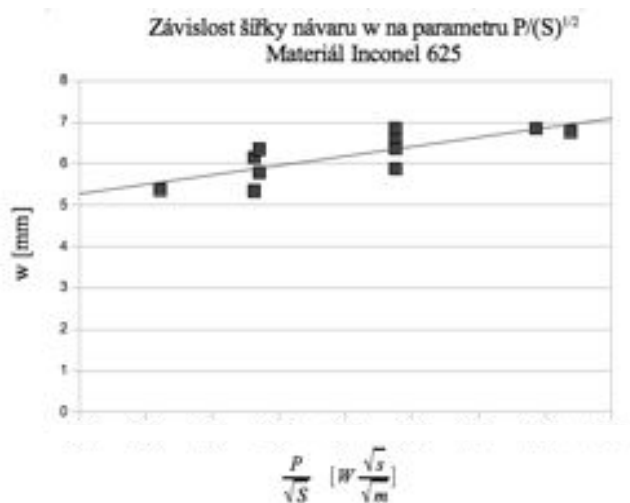
Obr. 9-5 - Závislost šířky návaru w na parametru P/(S)^{1/2}, materiál Metco 41 C



Obr. 9-6 - Závislost výšky návaru H na parametru F/S, materiál Inconel 625



Obr. 9-7 - Závislost promíšení D na parametru $(PS/F)^{1/2}$, materiál Inconel 625



Obr. 9-8 - Závislost šířky návaru w na parametru $P/(S)^{1/2}$, materiál Inconel 625

Jednotlivé grafy dosahují hodnot přesnosti R^2 od 0,75 do 0,81. Z těchto hodnot je patrné, že byly trendy funkční závislosti mezi geometrickými hodnotami návarů a procesními parametry laserového navařování určeny s dostatečnou přesností. Zároveň se tím potvrdilo, že kombinace procesních parametrů laserového navařování koaxiální tryskou dle De Oliveiry jsou použitelné pro typ laseru použitého v Experimentu. (pozn. v práci De Oliveiry byl použit pevnolátkový laser Nd:YAG).

Pro zpřesnění hodnot lineární regrese by bylo vhodné doplnit grafy dalšími daty z odměřených vzorků návarů. Bohužel tento model určování optimálních procesních parametrů nepočítá s procesním parametrem překryvu jednotlivých housenek při navařování větších ploch. Z toho důvodu nemohly být použity pro model všechny navařené vzorky od jednoho materiálu. Některé vzorky se shodovaly v modelu sledovaných procesních parametrů P, S a F a lišily se pouze parametrem překryvu. Takové vzorky vykazovaly stejné geometrické charakteristiky a nepřispívaly k zpřesnění regresních přímek.

Praktický přínos vytvořených grafů je ve zjednodušení určování procesních parametrů pro proměřenou kombinaci přídavného materiálu a substrátu. Má-li technolog k dispozici tyto grafy, je schopen snadno odečíst hodnoty kombinovaných parametrů pro požadované geometrické parametry návaru. Například bude-li chtít technolog určit procesní parametry pro výšku návaru $H = 1$ mm, $D = 5\%$ a $w = 5$ mm materiálu Inconel 625. Odečte hodnoty z grafu a dostane vztahy (9), (10) a (11), kde x , y , z jsou příslušné hodnoty kombinací parametrů odečtené z grafů:

$$F/S = x \quad (9); \quad \sqrt{\frac{PS}{F}} = y \quad (10); \quad \frac{P}{\sqrt{S}} = z \quad (11)$$

Z 3 rovnic o 3 neznámých pak technolog vypočte požadované procesní parametry (P, S, F). Je nutné podotknout, že oproti práci De Oliveiry jsou pro množství podávaného prášku, F, v tomto experimentu používány jednotky cm^3/s a nikoliv mg/s . Tato změna je z důvodu jiného systému řízení podávání prášku u laseru.

Grafy regresních přímek pro materiál Stellite 21 nebyly vytvořeny z důvodu malého počtu navařených vzorků v první etapě ladění procesních parametrů návarů. U materiálu Stellite 21 se na několika vzorcích podařilo najít vyhovující parametry empirickou cestou a nebylo tak nutné navařovat další vzorky.

8.1.3 Ověření procesních parametrů navařování

Hodnot vyhovujících procesních parametrů bylo dosaženo dvěma způsoby. Prvním způsobem bylo empirické hledání vhodných kombinací procesních parametrů a jejich aplikace na zkušební vzorky. Na základě vytvořených vzorků, které byly navařeny první metodou se reverzně odladil model, který zachycuje pomocí regresních přímek vztahy mezi geometrickými parametry návarů a procesními parametry laserového navařování. Takto získaná data lze využít pro stanovení procesních parametrů dle požadavků technologa na promíšení, výšku návaru a šířku housenky.

Výhodou přístupu k hledání parametrů formou funkčních závislostí je průměrně nižší počet vzorků nutných pro stanovení vhodných procesních parametrů. Empirickou metodou bylo navařeno celkově přes 60 vzorků. Pro potřeby vytvoření modelu bylo zapotřebí alespoň 10 vzorků. Aby byla ověřena platnost modelu byl vypočten rozdíl mezi hodnotami procesních parametrů určených empiricky a z modelu. Referenčním vzorkem se stal vzorek Metco 41C, který vykazoval dobré hodnoty promíšení, výšky návaru a šířky návaru.

Vzhledem k know-how společnosti u které experiment probíhal, nelze uvést přesné parametry laserového navařování. Proto bude rozdíl mezi modelem a reálným vzorkem uveden v procentech.

Tabulka rozdílů empiricky určených parametrů laserového navařování a parametrů určených modelem

Požadované geometrické parametry Metco 41C		Procesní parametry určené empiricky		Vypočtené procesní parametry z modelu	Procentuální rozdíl v absolutní hodnotě
H [mm]	1,5	P [W]	X (100%)	98,50% X	1,50%
w [mm]	6	F [cm ³ /s]	Y (100%)	107,25% Y	7,25%
D [%]	6	S [m/min]	Z (100%)	103,00% Z	3,00%

Tabulka 9.3- Určení rozdílů procesních parametrů reálného vzorku a parametrů vypočtených z modelu, referenčním vzorkem je návar materiálu Metco 41C

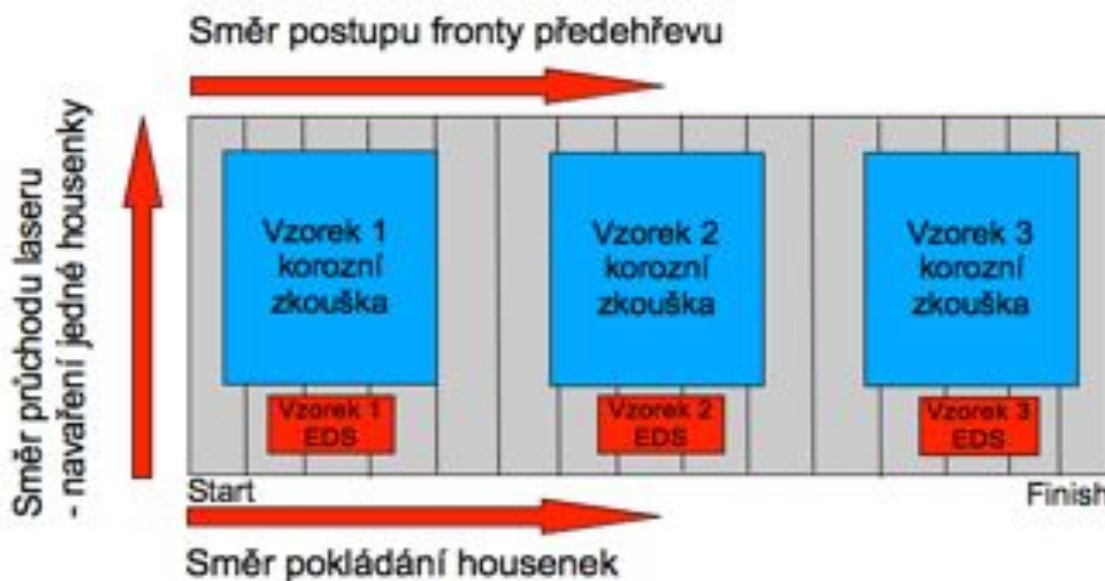
Data tabulky 9-3 potvrzují věrohodnost modelu. Přidáním dalších dat by došlo ke zpřesnění regresních přímk a procentuální rozdíl procesních parametrů by se snížil. Vzhledem k chybám měření a dalším nepřesnostem vnesených do modelu nelze očekávat, že by rozdíly mezi reálnými vzorky a daty z modelu byly rovny nule.

9 Vyhodnocení odladěných návarů (Experiment 2)

Poslední část experimentu se zabývá ověřením korozivzdornosti návarů navařených dle vybraných procesních parametrů. Vhodnými geometrickými parametry návarů byly určeny hodnoty promíšení 6%, šířka housenky 6 mm a výška návaru 1,5 mm. Aplikací parametrů byly navařeny vzorky materiálů Stellite 21 a Inconel 625 na plochu o rozměrech 250 x 120 mm (tloušťka plechu 30 mm) materiálu S355J2. Smyslem navaření takto velké plochy vzorku bylo ověření, zda během navařování dochází k přehřevu a zvyšování promíšení, jak tomu bylo v Experimentu 1. Materiál Metco 41C nebyl navařen z důvodu nedostupnosti prášku u dodavatele.

9.1 Hodnocení parametrů návarů

Předmětem hodnocení v Experimentu 2 byly dva vzorky návarů materiálů Stellite 21 a Inconel 625 o rozměrech navařené plochy 250 x 120 mm. Z obou vzorků byly dle schématu na obr. 10-1 odebrány 3 vzorky pro korozní zkoušku a 3 vzorky pro měření parametrů návarů.



Obr. 10-1- Schéma orientace navařování a odběrových míst, Experiment 2

9.1.1 Vyhodnocení korozní zkoušky

Vzorky pro korozní test byly obrobena na požadované rozměry (80 x 80 mm) a drsnosti povrchu (dle normy ČSN EN ISO 9227). Doba expozice v korozní komoře byla 200h oproti 15h předchozího testu. V korozní komoře bylo celkem umístěno 7 vzorky a to 3 vzorky návaru Inconel 625, 3 vzorky návaru Stellite 21 a jeden porovnávací vzorek oceli 316L.

Tabulka parametrů korozního testu

Korozní test Experimentu 2					
Použitý přístroj	Teplota testu [°C]	Korozní prostředí	Doba expozice [hod]	Rozměry vzorků [mm ²]	Ph prostředí
Q-FOG – CCT 600	35°C	5% roztok NaCl – solná mlha	200	6400 (80 x 80 mm)	6,5 – 7,2

Tabulka 10.1 - Parametry korozního testu Experimentu 2

Zkouška probíhala za stejných podmínek korozního prostředí jako v Experimentu 1. Po 200h expozice nejevily materiály známky koroze a test byl ukončen. Drobné korozní napadení bylo zaznamenáno pouze u navařeného materiálu Inconel 625 (obr. 10-2) a to z místa odběru 2 dle schématu na obrázku 10-1. Doba korozní odolnosti korozivzdorných návarů v prostředí solné mlhy se prodloužila minimálně 13x. Vliv pozice odběru vzorku vůči postupujícímu předehřevu v objemu vzorku nebyl korozní zkouškou prokázán.



Obr. 10-2 - Korozní napadení návaru Inconel 625, experiment 2, zvětšení 50x

9.1.2 Vyhodnocení parametrů návaru

Pro hodnocení parametrů návarů byly odebrány 3 vzorky z míst naznačených na schématu označených jako Vzorek EDS (obr. 10-1) z každého ze dvou typů návarů. Ze vzorků byly vyhotoveny příčné výbrusy a bylo měřeno chemické složení návarů pod povrchem jako v případě Experimentu 1. Z těchto naměřených hodnot bylo vypočteno chemické promíšení přídavného materiálu a substrátu.



Obr. 10-3 - Příčný výbrus návaru Inconel 625, Vzorek 1 EDS, Experiment 2, zvětšení 25x



Obr. 10-4 - Příčný výbrus návaru Inconel 625, Vzorek 2 EDS, Experiment 2, zvětšení 25x



Obr. 10-5 - Příčný výbrus návaru Inconel 625, Vzorek 3 EDS, Experiment 2, zvětšení 25x



Obr. 10-6 - Příčný výbrus návaru Stellite 21, Vzorek 1 EDS, Experiment 2, zvětšení 25x



Obr. 10-7 - Příčný výbrus návaru Stellite21 , Vzorek 2 EDS, Experiment 2, zvětšení 25x



Obr. 10-8 - Příčný výbrus návaru Stellite21 , Vzorek 3 EDS, Experiment 2, zvětšení 25x

Sledovanými prvky v návarech byly jako v Experimentu 1 Cr, Ni a Mo.

Tabulka chemického promíšení návaru Inconel 625, Experiment 2

Inconel 625								
		Vzorek 1 EDS			Vzorek 2 EDS		Vzorek 3 EDS	
Prvek	Chem. složení příd. materiálu [% hm.]	Chem. složení substrátu [% hm.]	Chem. složení návaru [% hm.]	Promíšení v návaru [%]	Chem. složení návaru [% hm.]	Promíšení v návaru [%]	Chem. složení návaru [% hm.]	Promíšení v návaru [%]
Cr	21,5	0	21,14	1,79	21,03	2,34	21,04	2,28
Ni	64,75	0	63,38	2,28	62,84	3,16	63,09	2,75
Mo	9	0	8,75	2,98	8,63	4,41	8,66	3,88
Fe	0,75	97,55	1,34	0,66	1,68	1,03	1,34	0,66

Tabulka 10.2 - Vyhodnocení chemického promíšení návaru Inconel 625, Experiment 2

Tabulka chemického promíšení návaru Stellite 21, Experiment 2

Stellite 21								
			Vzorek 1 EDS		Vzorek 2 EDS		Vzorek 3 EDS	
Prvek	Chem. složení příd. materiálu [% hm.]	Chem. složení substrátu [% hm.]	Chem. složení návaru [% hm.]	Promíšení v návaru [%]	Chem. složení návaru [% hm.]	Promíšení v návaru [%]	Chem. složení návaru [% hm.]	Promíšení v návaru [%]
Cr	27	0	26,94	0,2	26,68	1,63	26,76	0,88
Ni	2,8	0	2,72	2,58	2,74	1,93	2,69	3,55
Mo	5,5	0	5,43	1,15	5,36	2,31	5,32	3,02
Fe	1,5	97,55	1,57	0,06	1,68	0,17	1,55	0,05

Tabulka č. 10.3 - Vyhodnocení chemického promíšení návaru Stellite 21, Experiment 2

Z tabulek 10.2 a 10.3 vyplývá, že návary navařené aplikací odladěných procesních parametrů dosahují pod povrchem minimálního chemického promíšení. Z trendu změny chemického složení v závislosti na poloze vyjmutí vzorku neplyne souvislost mezi přehřevem a chemickým složením. Tento jev bude uplatňován na rozhraní návar-substrát. Na korozní vlastnosti změna promíšení na rozhraní nemá vliv.

10 Diskuze výsledků

10.1 Diskuze výsledků Experimentu 1

10.1.1 Korozní zkouška (Experiment 1)

Korozní zkoušky na vzorcích Experimentu 1 prokázaly jednoznačné snížení korozivzdorných vlastností navařených materiálů. Krátká doba expozice (15h) v korozním prostředí solné mlhy vedla ke korozi povrchu všech návarů. Korozivzdorné návary s takovými korozními vlastnostmi jsou zcela nepoužitelné v průmyslové praxi. Mechanismem vzniku korozního napadení byla přednostně důlková a štěrbinová koroze. Vyhodnocení vzhledu korozního napadení po zkoušce jasně naznačovalo na anizotropii korozního napadení, které se šířilo z jedné strany u navařených materiálů Metco 41C a Inconel 625. Materiál Stellite 21 nevykazoval jednoznačně se šířící korozní napadení z jedné strany jako u předchozích materiálů. Napadení tohoto materiálu spočívalo v lokalizovaných korozních napadeních roztroušených rovnoměrně po povrchu návaru.

Hodnocení korozního napadení po provedení zkoušky koroze v korozní komoře proběhlo vizuálně. Kvantifikovatelná a přesnější vázková metoda hodnocení korozního úbytku nemohla být použita, kvůli hmotnosti vzorku. Váhy měřící s dostatečnou přesností pro stanovení korozního úbytku za jednotku času jsou často limitovány maximálním zatížením desítkách gramů. Zkoušené vzorky dosahovaly hmotnosti řádově stovek gramů.

Na tomto místě je nutné podotknout, že zkoušky koroze v korozní komoře se solnou mlhou neslouží k porovnání korozivzdornosti různých materiálů mezi sebou navzájem. Dle velikosti korozního napadení nelze hodnotit, zda-li je materiál odolnější než jiný. Porovnávat lze pouze stejné materiály, jako tomu je v případě porovnání koroze vzorků Experimentu 1 a Experimentu 2.

10.1.2 Chemického promíšení a identifikace příčin koroze

Chemické promíšení návarů navařených v Experimentu 1 bylo velmi vysoké u všech navařených vzorků. Doporučenou hodnotu promíšení přesahovaly některé materiály až 12x. Z naměřených chemických složení návarů byla jednoznačnou příčinou koroze vysoká hodnota promíšení přídavného materiálu se substrátem, která snižovala množství prvků s protikorozními účinky (Cr, Ni, Mo) v návaru pod hladiny jejich účinnosti.

Zajímavým fenoménem byla změna chemického promíšení se vzrůstajícím počtem navařených housenek návaru. Jev souvisel s rostoucím předehřevem substrátu, na který bylo navařováno. Důvodem předehřevu byla vysoká hustota energie laserového paprsku a nízké množství přidávaného prášku. Prášek nepohlcoval dostatečně energii laserového paprsku a proto dopadalo na povrch substrátu příliš mnoho energie. Ta natavovala substrát a zvyšovala promíšení. Tepelná energie vnesená do materiálu substrátu pak vedením tepla předbíhala

lokalitu navařování. Tento předehev měl za následek usnadnění natavení substrátu a vedl k zvyšování hodnoty promíšení přidávaného materiálu se substrátem.

Měření chemického složení návarů probíhalo pomocí EDS analýzy z příčných výbrusů návaru. EDS analýza umožňuje odběr chemického složení pouze z omezené plochy, proto nelze hovořit o vypočtených hodnotách chemického promíšení jako absolutních a konstantních pro celý objem návaru. Je velmi pravděpodobné, že od povrchu návaru směrem k rozhraní návaru a substrátu existuje v takto extrémně promíšených návarech chemický gradient. Jeho existence nebyla potvrzena měřením a nebyl zkoumán ani jeho vliv na korozní vlastnosti návarů.

10.2 Diskuze výsledků odladění procesních parametrů laserového navařování

Odladění procesních parametrů proběhlo dvěma přístupy. Jedním byl dosud používaný přístup empirických úprav procesních parametrů na základě rychlého vyhodnocení geometrie návaru. Druhým přístupem bylo vytvoření procesních grafů, pro jejichž vznik posloužily vzorky návarů z prvně jmenovaného přístupu odladění procesních parametrů. Výsledkem bylo nalezení návarů s vhodnými parametry a vytvoření grafů, které technologům laserového navařování pomohou v určování procesních parametrů pro požadované vlastnosti návarů.

Pro vytvoření funkčních závislostí mezi procesními parametry a parametry návarů bylo využito vztahů (modelu) vyzkoumaných v práci De Oliveiry [16]. Vzhledem k jinému postupu navařování zkušebních vzorků dle De Oliveiry a v případě experimentu této diplomové práce, bylo nutné upravit vyhodnocování geometrických parametrů. Výška návaru první housenky byla dopočítána na základě aproximace geometrie housenky parabolou. Tato úprava se opírala o článek V. Ocelíka [27], který publikoval, že nejlépe aproximuje příčný tvar navařené housenky funkce paraboly. Další úpravou modelu byla změna jednotek u parametru množství podávaného prášku z mg/s na cm^3/s .

Pozornému čtenáři neunikne změna tendence grafů závislosti promíšení, D , na kombinaci parametrů $(PS/F)^{1/2}$, kdy u materiálů Metco 41C s rostoucí kombinací parametrů hodnota D klesá a u materiálu Inconel 625 roste. Tento jev byl velmi překvapivý. Podařilo se ho ovšem vysvětlit. Pro osvětlení problému je nutné udat 2 předpoklady:

- rychlost posuvu, S , byla u všech experimentů materiálu Metco 41C přibližně stejná, tedy $S \sim \text{konst}$.
- množství podávaného prášku, F , bylo ve všech experimentech s materiálem Metco 41C vyšší než u materiálu Inconel 625

Matematicky a z logiky věci dává smysl rostoucí tendence přímky, kdy při zvyšování výkonu a fixování rychlosti a prášku (ze vztahu $(PS/F)^{1/2}$) roste hodnota parametru a díky vyšší energii dopadající na materiál i promíšení. Nicméně vlivem vysoké hodnoty přidávaného prášku u materiálu Metco 41C došlo ke stínění laserového paprsku. Stínění se projevuje závislostí,

při které když roste hodnota F , klesá výkon P dopadající na substrát a tedy logicky i promíšení. Je-li hodnota F tak vysoká, že její vliv snižuje součin PS , pak i s rostoucím parametrem $(PS/F)^{1/2}$ hodnota promíšení v grafu klesá. Nejedná se tedy o chybu nebo zcela jiné chování materiálu. Jde o jinak nastavené experimentální parametry navařování materiálu Metco 41C než u materiálu Inconel 625.

Výpovědní hodnota regresních přímek procesních grafů byla v práci několikrát ověřena. Jednak to bylo potvrzenou dostatečně vysokou hodnotou přesnosti (R^2) ~ 0,75 - 0,81 a také zkušebním výpočtem, kde se procesní parametry skutečně navařeného vzorku lišily od vypočtených o maximálně 7,25% v případě množství podávaného prášku (F), o 3% v případě promíšení (D) a o 1,5% v případě výkonu (P). Regresní přímky skutečně s určitou přesností odpovídají reálným hodnotám procesních parametrů.

10.3 Diskuze výsledků Experimentu 2

10.3.1 Korozní zkouška (Experiment 2)

Korozní zkoušky Experimentu 2 prokázaly zvýšení korozní odolnosti materiálů Inconel 625 a Stellite 21. Potvrdil se tedy vliv procesních parametrů laserového navařování na korozní vlastnosti návarů. Vhodně zvolené procesní parametry zvýšily v tomto případě korozní odolnost povrchu návaru až 13x pro prostředí solné mlhy.

Drobné korozní napadení lze pozorovat na materiálu Inconel 625. Korozní napadení zde proběhlo na mikropóru. Dle kapitoly 6 se v mikropóru ustaví takové prostředí, které zpomalí průběh koroze. Uvedené korozní napadení se nejvíce jeví jako překážka pro použití laserového návaru materiálu Inconel 625 v průmyslové praxi.

10.3.2 Vyhodnocení parametrů návaru

Měření chemického promíšení návarů Stellite 21 a Inconel 625 proběhlo se stejnými parametry jako tomu bylo u Experimentu 1. Tedy plocha měření byla 2 x 0,5 mm ve vzdálenosti 0,2 mm pod povrchem návaru. Chemické spektrum bylo nabráno v každé jednotlivé housence odebraných vzorků. Hodnoty chemického promíšení byly zprůměrovány z jednotlivých housenek a dosazeny do tabulek. Z tabulek chemického promíšení vyplývá, že chemické promíšení se základním materiálem je v místech měření zcela minimální. Povrch si tak zachovává korozivzdorné vlastnosti odpovídající objemovým korozivzdorným materiálům.

11 Závěr

Problematika stanovení vhodných procesních parametrů technologie laserového navařování je rozsáhlá. Může za to velké množství parametrů vstupujících do procesu laserového navařování. Mnoho z těchto parametrů nelze přímo ani nepřímo ovlivnit. Zbývá pak malá skupina procesních parametrů, které měnit lze, ale i tyto změny narážejí na svoje limity. Technolog laserového navařování se musí vhodnou kombinací procesních parametrů vejít do procesního okna jehož výsledkem jsou svými parametry vyhovující návary.

Problematika určení vhodných procesních parametrů se tím více komplikuje, čím více je nutné zachovat specifické vlastnosti navařeného materiálu. Jako tomu je například u navařování korozivzdorných materiálů. Tato práce se zaměřila na hledání vhodných procesních parametrů laserového navařování korozivzdorných návarů. Byly jimi korozivzdorné materiály Metco 41C, Inconel 625 a Stellite 21.

Nevhodně zvolené procesní parametry laserového navařování uvedených materiálů velmi snížily korozní odolnost návarů. Nevhodně zvolené parametry měly vliv na hodnotu promíšení přídatného materiálu a substrátu. Vysoké hodnoty promíšení měly za následek snížení obsahu prvků zajišťujících slitině korozivzdornost (Cr, Ni a Mo) pod hladiny, od kterých se považují slitiny za korozivzdorné.

Pro průmyslovou aplikaci korozivzdorných návarů bylo nutné odladit procesní parametry laserového navařování tak, aby se zachovala korozivzdornost povlaku a zároveň bylo vytvořeno pevné metalurgické spojení povlaku a substrátu. Odladění procesních parametrů proběhlo dvěma způsoby a to empirickou změnou procesních parametrů dle navařených vzorků („metoda pokus-omyl“), která dala následně prostor pro vyhotovení modelu určování procesních parametrů formou funkčních závislostí. V rámci diplomové práce tak byly vytvořeny 2 celkem přesné modely závislostí procesních parametrů na geometrických parametrech návaru pro materiály Metco 41C a Inconel 625. V diplomové práci popsán postup vyhotovení modelů dovoluje vytvářet funkční vztahy mezi substráty a přídatnými materiály při redukci nadbytečného počtu vzorků. Při hledání vhodných parametrů navařování empirickou cestou bylo vyhotoveno a vyhodnoceno přes 60 vzorků návarů. Pro vytvoření dostatečně přesného modelu funkčních závislostí bylo zapotřebí vzorků pouze 10. Redukuje se tak čas a vynaložené finance na odladění procesních parametrů. Navíc se získá model, ze kterého lze odečíst široké procesní okno vyhovujících procesních parametrů laserového navařování.

Skrze model byly vybrány nové procesní parametry laserového navařování korozivzdorných materiálů. Aplikací parametrů vznikly vzorky, které byly podrobeny korozní zkoušce v solné mlze jako předchozí korodující vzorky. Vhodné procesní parametry laserového navařování prokazatelně zvýšily korozní odolnost návarů a to minimálně 13x (časová odolnost). Také snížily značně promíšení, které bylo příčinou koroze u původních vzorků.

11.1 Závěry korozních zkoušek

- Na základě měření chemického složení a korozních zkoušek, bylo prokázáno, že na korozní vlastnosti korozivzdorných materiálů má vliv promíšení návaru se substrátem. Hodnota promíšení je závislá na zvolených procesních parametrech laserového navařování.
- Vhodné procesní parametry snížily hodnotu promíšení a zajistily návaru korozivzdornost. Korozní odolnost navařených materiálů v solné mlze se zvýšila minimálně 13x (časová odolnost).

11.2 Závěry odladění procesních parametrů

- Byly odladěny a odzkoušeny modely umožňující návrh procesních parametrů na základě požadovaných parametrů návaru pro materiály Inconel 625, Metco 41C a substrát oceli S355J2.
- Vytvořené modely umožňují systematické hledání optimálních parametrů návarů a snižují množství vzorků nutných pro nalezení vhodných procesních parametrů laserového navařování.

Seznam použité literatury

- [1] ŠULC, Jan. Lasery a jejich aplikace [online]. c2002, [cit. duben 2014]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.plslaser.cz/pdf/lasery.pdf>>
- [2] ION, John C. *Laser processing of engineering materials: principles, procedure and industrial application*. Amsterdam: Elsevier/Butterworth-Heinemann, 2005, xviii, 556 p. ISBN 07-506-6079-1.
- [3] STEEN, W. *Laser material processing*. 3rd ed. New York: Springer, c2003, xv, 408 p. ISBN 18-523-3698-6.
- [4] DAVIS, J. *Surface hardening of steels: understanding the basics*. Materials Park, OH: ASM International, c2002, 364 s. ISBN 08-717-0764-0.
- [5] RYBA, Jakub. Www.Lao.cz. *SERIÁL NA TÉMA LASERY - ZÁKLADNÍ PRINCIP LASERU A JEJICH DĚLENÍ* [online]. 2013 [cit. 2014-04-30]. Dostupné z: <http://www.lao.cz/lao-info-49/serial-na-tema-lasery---zakladni-princip-laseru-a-jejich-deleni-127>
- [6] HEMMATI, I. *Laser-deposited metallic coatings*, Zernike Institute PhD thesis series 2013-17, ISBN 978-90-77172-94-0
- [7] OCELÍK, V., DE HOSSON, J. T. M. Thick metallic coatings by coaxial and side laser cladding: processing and properties. In *Advances in laser materials processing technology*, Woodhead Publishing Ltd. and CRS Press: Oxford (UK)-West Palm Beach (USA), 2010, str. 426-458
- [8] JAE-DO, Kim a Yun PENG. Plunging method for Nd : YAG laser cladding with wire feeding. 2000. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143816600000464>
- [9] PAWLOWSKI, Lech. *The Science and engineering of thermal spray coatings*. 2nd ed. Chichester: John Wiley, 2008, xxx, 626 s. ISBN 978-0-471-49049-4.
- [10] HOUDKOVÁ ŠIMŮNKOVÁ, Šárka, Radek ENŽL a Olga BLÁHOVÁ. Žárové nástřiky: moderní technologie povrchových úprav. [online]. 2003 [cit. 2014-05-04]. Dostupné z: <http://www.kmm.zcu.cz/CD/>
- [11] SULZER, Material product data sheet – Austenitic stainless steel powder for laser cladding. [online]. 2013 [cit. 2014-05-04]. Dostupné z: https://www.sulzer.com/fi/-/media/Documents/ProductsAndServices/Coating_Materials/Laser_PTA_Weld_Overlay/ProductInformation/DSMW_0017_1_AusteniticSteelLC.pdf

- [12] SULZER, Material product data sheet – Nickel-based superalloy powder for laser cladding. [online]. 2013 [cit. 2014-05-04]. Dostupné z: http://www.sulzer.com/br/-/media/Documents/ProductsAndServices/Coating_Materials/Laser_PTA_Weld_Overlay/ProductInformation/DSMW_0002_4_NiSuperalloys_Laser_Cladding.pdf
- [13] SULZER, Material product data sheet – Cobalt-chromium-silicon-carbon (Stellite) alloy powder for laser cladding. [online]. 2013 [cit. 2014-05-04]. Dostupné z: http://www.sulzer.com/pt/-/media/Documents/ProductsAndServices/Coating_Materials/Laser_PTA_Weld_Overlay/ProductInformation/DSMW_0003_2_CoSuperalloy_LaserCladding.pdf
- [14] TOYSERKANI, Ehsan, Amir KHAJEPOUR a Stephen CORBIN. *Laser cladding*. Boca Raton, FL.: CRC Press, 2005, xiii, 260 p. ISBN 08-493-2172-7.
- [15] ELIJAH KANNATEY-ASIBU, Jr. *Principles of laser materials processing*. Hoboken, N.J.: Wiley, 2009. ISBN 978-047-0459-195.
- [16] OLIVEIRA, Uazir Orion Bezerra de. *Laser treatment of alloys: processing, microstructure and structural properties*. [S.l.: s.n.], 2007. ISBN 90-771-7223-8.
- [17] NOVÁK, Pavel a kol. *Korozní inženýrství*. Praha: ÚKMKI VŠCHT, 2002. Dostupné z: http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/index.htm
- [18] KRAUS, Václav. *Povrchy a jejich úpravy*. 1. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita, 2000, 216 s. ISBN 80-708-2668-1.
- [19] ČERNÝ, Miroslav. *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*. Vyd. 1. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1984, 264 s.
- [20] ČÍHAL, Vladimír. *Korozivzdorné oceli a slitiny*. Vyd. 1. Praha: Academia, 1999, 437 s. ISBN 80-200-0671-0.
- [21] STAL PRECISION STAINLESS STEEL CO.,Ltd. *Types 316 (S31600), 316L (S31603), 317 (S31700), 317L (S31703)* [online]. 2013 [cit. 2014-05-13]. Dostupné z: <http://www.stal.com.cn/pdf/3163161317317L.pdf>
- [22] Materiálový list DIN EN 10095-99, WNr. 2.4856
- [23] SPECIAL METALS. *Inconel ALLOY 625* [online]. 2013 [cit. 2014-05-13]. Dostupné z: <http://www.specialmetals.com/documents/Inconel%20alloy%20625.pdf>
- [24] DELORO STELLITE. *Stellite 21 ALLOY: Technical data* [online]. 2012 [cit. 2014-05-13]. Dostupné z: [http://www.stellite.co.uk/Portals/0/Completed%20Data%20Sheets/Stellite%2021%20DS01-22208%20\(S%20R0808\).pdf](http://www.stellite.co.uk/Portals/0/Completed%20Data%20Sheets/Stellite%2021%20DS01-22208%20(S%20R0808).pdf)
- [25] Materiálový list S355J2, Wnr 1.0577

[26] Q-LAB. *Q-FOG SSP & CCT cyclic corrosion testers* [online]. [cit. 2014-05-17]. Dostupné z:
<http://www.q-lab.com/products/q-fog-cyclic-corrosion-chamber/q-fog-ssp-cct>

[27] OCELÍK, Václav. On the geometry of coating layers formed by overlap. *Surface and Coatings Technology*, 2014, Volume 242. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.01.018>.