

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: B0715A270013 – Strojní inženýrství
Studijní specializace: Strojírenské materiály a technologie

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Stanovení korozní odolnosti 3D tištěné nástrojové oceli

Autor: Matěj PETRŽÍK
Vedoucí práce: RNDr. Iveta CHENA Ph.D.

Akademický rok 2023/2024

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
Fakulta strojní
Akademický rok: 2023/2024

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Matěj PETRŽÍK**
Osobní číslo: **S20B0216P**
Studijní program: **B0715A270013 Strojní inženýrství**
Specializace: **Strojírenské materiály a technologie**
Téma práce: **Stanovení korozní odolnosti 3D tištěné nástrojové oceli**
Zadávací katedra: **Katedra materiálu a strojírenské metalurgie**

Zásady pro vypracování

1. Literární rešerše
 - a) Korozie
 - b) 3D tištěná nástrojová ocel
2. Experimentální program
 - a) Korozní zkoušky
 - b) Mikrostrukturní rozbor
3. Diskuse výsledků
4. Závěr

Rozsah bakalářské práce: **30-40 stran**
Rozsah grafických prací: **fotodokumentace, obrázky**
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

Kong, D., Dong, C., Ni, X. *et al.* Corrosion of metallic materials fabricated by selective laser melting. NPJ Materials Degradation 2019, Volume 3, Issue 24, pages 1-24.

Ko, G.; Kim, W.; Kwon, K.; Lee, T.-K. The Corrosion of Stainless Steel Made by Additive Manufacturing: A Review. Metals 2021, Volume 11, Issue 3, pages 516-537.

Ralls, A.M.; John, M.; Noud, J.; Lopez, J.; LeSourd, K.; Napier, I.; Hallas, N.; Menezes, P.L. Tribological, Corrosion, and Mechanical Properties of Selective Laser Melted Steel. Metals 2022, Volume 12, Issue 10, pages 1732-1758.

Vedoucí bakalářské práce: **RNDr. Iveta Chena, Ph.D.**
Regionální technologický institut

Konzultant bakalářské práce: **Ing. Martin Bystrianský, Ph.D.**
Regionální technologický institut

Datum zadání bakalářské práce: **16. října 2023**
Termín odevzdání bakalářské práce: **24. května 2024**

L.S.

Doc. Ing. Vladimír Duchek, Ph.D.
děkan

Prof. Ing. Ludmila Kučerová, Ph.D.
vedoucí katedry

Prohlášení o autorství

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

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

V Plzni dne:

.....

podpis autora

Poděkování

Rád bych touto cestou vyjádřil svou vděčnost všem, kteří mě během psaní této bakalářské práce podporovali a poskytli mi jakoukoliv pomoc. Především bych chtěl poděkovat své vedoucí práce, RNDr. Ivetě Chena, Ph.D., za její odborné vedení, trpělivost a cenné rady, které mi pomohly úspěšně dokončit tuto práci. Její podpora a ochota konzultovat mé nápady a otázky byla k nezaplacení. Dále děkuji všem pracovníkům RTI za pomoc s obsluhou všech zařízení, která byla zapotřebí k dokončení této práce. Velké díky patří také mým spolužákům a přátelům za jejich povzbuzení, konstruktivní kritiku a společně strávený čas, který byl pro mě velkým zdrojem inspirace a motivace. Největší dík však patří mé rodině, která mě nepřetržitě podporovala, věřila ve mě a poskytovala mi zázemí a lásku během celého studia. Bez jejich podpory a porozumění by tato práce nevznikla.

Děkuji všem, kteří se jakýmkoliv způsobem podíleli na dokončení této bakalářské práce.

ANOTAČNÍ LIST BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

AUTOR	Příjmení Petržík	Jméno Matěj	
STUDIJNÍ PROGRAM	B0715A270013 Strojní inženýrství		
VEDOUcí PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) RNDr. Chena Ph.D.	Jméno Iveta	
PRACOVÍŠTĚ	ZČU – FST – KMM		
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ	Nehodící se škrtněte
NÁZEV PRÁCE	Stanovení korozní odolnosti 3D tištěné nástrojové oceli		

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

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	68	TEXTOVÁ ČÁST	68	GRAFICKÁ ČÁST	0
---------------	----	---------------------	----	----------------------	---

STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK) ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY	V rámci bakalářské práce bylo provedeno porovnání korozní odolnosti aditivně vyrobené (3D tištěné) oceli a konvenčně vyrobené nástrojové oceli stejného chemického složení v různých stavech tepelného zpracování. Jako metoda aditivní výroby byla použita technologie selektivního tavení laserem. Pro vyhodnocení korozní odolnosti byly provedeny mikrostrukturní a další analýzy a získané výsledky byly detailně diskutovány.
KLÍČOVÁ SLOVA ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE	Koroze, 3D tištěná ocel, korozní komora, MS1, H11, hmotnostní úbytky

SUMMARY OF BACHELOR SHEET

AUTHOR	Surname Petržík	Name Matěj
STUDY PROGRAMME	B0715A270013 Mechanical Engineering	
SUPERVISOR	Surname (Inclusive of Degrees) RNDr. Chena Ph.D.	Name Iveta
INSTITUTION	ZČU – FST – KMM	
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR 2024
TITLE OF THE WORK	Determination of corrosion resistance of 3D printed tool steel	

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	KMM	SUBMITTED IN	2024
----------------	------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	68	TEXT PART	68	GRAPHICAL PART	0
----------------	----	------------------	----	-----------------------	---

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	<p>Within the framework of the bachelor thesis, a comparison of the corrosion resistance of additively manufactured (3D printed) steel and conventionally manufactured tool steel of the same chemical composition in different heat treatment conditions was carried out. Selective laser melting technology was used as the additive manufacturing method. Microstructural and other analyses were carried out to evaluate the corrosion resistance and the results obtained were discussed in detail.</p>
KEY WORDS	Corrosion, 3D printed steels, corrosion chamber, MS1, H11, mass loss

Obsah

Poděkování.....	5
Přehled použitých zkratk a symbolů.....	10
Seznam obrázků.....	11
Seznam tabulek.....	14
1 Úvod.....	15
1.1 Cíle práce.....	15
2 Rešerše současného stavu.....	16
2.1 Koroze.....	16
Rozdělení podle druhu napadení.....	16
2.1.1 Rozdělení podle probíhajících dějů.....	19
2.1.2 Rozdělení z hlediska prostředí.....	22
2.2 Korozní zkoušky.....	23
2.2.1 Zkoušky solnou mlhou.....	24
2.2.2 Zkoušky elektrochemické polarizace.....	26
2.2.3 Zkouška ponořením.....	27
2.2.4 Korozní zkoušky v provozu.....	27
2.3 Výroba 3D tištěné oceli.....	28
2.3.1 Princip metod 3D tisku.....	28
2.4 Použití 3D tištěných ocelí.....	30
2.4.1 Konkrétní aplikace 3D tištěných nástrojových ocelí.....	31
2.5 Charakteristika zkoumaných ocelí.....	32
2.5.1 Ocel MS1.....	32
2.5.2 Ocel VACO 180.....	33
2.5.3 Srovnání mikrostruktury MS1 a VACO180 ve výchozím stavu.....	34
2.5.4 Ocel H11 3D tištěná.....	34
2.5.5 Ocel H11 konvenční.....	36
2.6 Obvyklé problémy 3D tištěných materiálů.....	36
2.6.1 Póry.....	36
2.6.2 Hranice tavné lázně (MPB).....	37
2.6.3 Drsnost povrchu.....	38
2.6.4 Anizotropie.....	39
3 Experimentální část.....	40
3.1 Použité přístroje, zařízení a metody.....	40

3.2	Hodnocení korozního napadení po expoziční zkoušce	43
3.2.1	Hodnocení koroze u MS1 a VACO180	43
3.2.2	Vizuální hodnocení vzorků z oceli H11	46
3.2.3	Hodnocení korozních důlků na vzorcích oceli H11	48
3.2.4	Hodnocení korozních důlků na vzorcích oceli MS1 a VACO180	49
3.3	Hodnocení hmotnostních úbytků po expoziční zkoušce	51
3.3.1	Hodnocení hmotnostních úbytků vzorků MS1 a VACO180	51
3.3.2	Hodnocení hmotnostních úbytků na vzorcích oceli H11	52
3.4	Analýza iniciace koroze	53
3.4.1	Iniciace koroze na vzorcích z oceli H11	53
3.4.2	Iniciace koroze na vzorcích z oceli MS1 a VACO180	57
4	Diskuse výsledků	62
5	Závěr	64
	Seznam použitých zdrojů	65

Přehled použitých zkratk a symbolů

AASS	Acetic Acid Salt Spray (zkouška okyselenou solnou mlhou)
AASS	Acetic Acid Salt Spray (zkouška okyselenou solnou mlhou)
AM	Additive Manufacturing (aditivní výroba)
CAD	Computer Aided Design (počítačem podporované projektování)
CASS	Copper Accelerated Salt Spray (zkoušky okyselenou solnou mlhou s chloridem měďnatým)
ČSN	Česká technická norma
DED	Directed Energy Deposition (přímé nanášení)
DED	Directed Energy Deposition (přímé nanášení)
DMLS	Direct Metal Laser Sintering (přímé laserové spékání kovů)
EBM	Electron Beam Melting (tavení elektronovým svazkem)
EBAM	Electron-Beam Additive Manufacturing (aditivní výroba elektronovým paprskem)
EDS	Energiově disperzní spektrometrie
EN	Evropská norma
HBS	Tvrдость podle Brinella, za použití kuličky z kalené oceli, pro měkké materiály
HRC	Tvrдость podle Rockwella
HV10	Tvrдость podle Vickerse (se zatížením 10 kg)
LMD	Laser Metal Deposition (laserové nanášení kovů)
MAG	Metal Active Gas (tavení v aktivním plynu)
MIG	Metal Inert Gas (tavení v inertním plynu)
PBV	Pilling-Bedwordovo číslo
PBF	Powder Bed Fusion (spékání v práškovém loži)
PTA	Plasma Transfer Arc (plazmový oblouk)
SEM	Řádkovací elektronový mikroskop
SLM	Selective Laser Melting (selektivní laserové tavení)
WAAM	Wire Arc Additive Manufacturing (aditivní výroby elektrickým

Seznam obrázků

Obrázek 1 Rovnoměrná koroze [2]	16
Obrázek 2 Skvrnitá koroze [3]	17
Obrázek 3 Důlková koroze [3]	17
Obrázek 4 Bodová koroze [3]	17
Obrázek 5 Koroze po vrstvách [3]	18
Obrázek 6 Podpovrchová koroze [3]	18
Obrázek 7 Mezikrystalová koroze [3]	18
Obrázek 8 Transkrystalová koroze [3]	19
Obrázek 9 Koroze projevující se vznikem ojedinělých trhlin [3]	19
Obrázek 10 Tloušťka a charakter oxidické vrstvy v závislosti na Pilling-Bedwordově čísle (PBV) [4]	20
Obrázek 11 Průběh rychlosti koroze [2]	20
Obrázek 12 Voltův článek [6]	21
Obrázek 13 Atmosférická koroze železa [7]	23
Obrázek 14 Schéma proudění vody a uspořádání vzorků v korozní komoře Q-FOG [12]	26
Obrázek 15 Schéma potenciostatu [13]	27
Obrázek 16 Test ponorem [14]	27
Obrázek 17 Schéma 3D tisku kovů metodou PBF [18]	29
Obrázek 18 Schéma metody laserové depozice kovů [20]	29
Obrázek 19 Systém aditivní výroby elektrickým obloukem (WAAM) s MIG zdrojem [21]	30
Obrázek 20 Forma s konformním chlazením [23]	31
Obrázek 21 Lisovací vložka po tisku [24]	32
Obrázek 22 a) Průběh tepelného zpracování MS1 940 °C 2h vzduch, 490 °C 6h vzduch b) Průběh tepelného zpracování MS1 820 °C 1h vzduch, 490 °C 6h vzduch	33
Obrázek 23 Mikrostruktura a) oceli MS1 po tisku, b) oceli VACO180 ve stavu dodávaném výrobcem [27]	34
Obrázek 24 a) Tepelné zpracování H11 1030 °C 30 min vzduch, 450 °C 4 h vzduch b) Tepelné zpracování H11 1030 °C 30 min vzduch, 2x500 °C 2 h vzduch	35
Obrázek 25 Závislost relativní hustoty vzorku na energii laseru [17]	37
Obrázek 26 Hrany vrstev [17]	38
Obrázek 27 Závislost drsnosti na tloušťce vrstvy [17]	38
Obrázek 28 Sklon materiálu ke kuličkování v závislosti na klesající energii laseru [17]	39
Obrázek 29 Protáhlá zrna ve směru tisku oceli 316L [33]	40

Obrázek 30 Rozložení řezů na experimentálním vzorku vzhledem ke směru tisku [34].....	41
Obrázek 31 Korozní komora Q-FOG LF-8151-TM [12].....	41
Obrázek 32 Umístění vzorků v korozní komoře	41
Obrázek 33 Kontrolní grafy závislosti rozdílu hmotnostních úbytků na čase a) Pro materiály MS1 po tisku, VACO180, MS1 940 °C/2 h, 490 °C/6 h a MS1 820 °C/1 h, 490 °C/6 h, b) Pro materiály H11 po tisku, H11 konvenční, H11 1030 °C/0,5 h, 2x500 °C/2 h a H11 1030 °C/0,5 h, 450 °C/4 h	42
Obrázek 34 Vzorek z oceli MS1 po 168 h expozice v korozní komoře a) Přehledový snímek, b) Linie po průchodu laseru na příčném výbrusu, c) Korozní důlky na příčném výbrusu, d) Korozní důlky na podélném výbrusu	44
Obrázek 35 Vzorek VACO180 po 168 h v korozní komoře a) Přehledový snímek, b) Detail korozního důlku s prstencem	45
Obrázek 36 Vzorek MS1 940 °C/2 h po 168 h v korozní komoře a) Přehledový snímek, b) Korozní důlky s prstencem	45
Obrázek 37 Vzorek MS1 820 °C/1 h po 168 h v korozní komoře a) Přehledový snímek b) Detail korozního důlku.....	46
Obrázek 38 Vzorek H11 po tisku a) Přehledový snímek, b) Korozní skvrny	46
Obrázek 39 Vzorek H11 konvenční a) Přehledový snímek, b) Detail korozního napadení.....	47
Obrázek 40 Vzorek H11 po tisku 1030 °C/0,5 h, 2x500 °C/2 h a) Přehledový snímek, b) Detail korozního napadení	47
Obrázek 41 Vzorek H11 po tisku 1030 °C/0,5 h, 450 °C/4 h a) Přehledový snímek, b) Detail korozního napadení	48
Obrázek 42 Profil nejhlubšího důlku na vzorku H11 po tisku.....	48
Obrázek 43 Profil nejhlubšího důlku na vzorku H11 TZ1 1030 °C/0,5 h, 2x500 °C/2 h	49
Obrázek 44 Profil nejhlubšího důlku na vzorku H11 TZ2 1030 °C/0,5 h, 450 °C/4 h	49
Obrázek 45 Profil nejhlubšího důlku na vzorku H11 konvenční.....	49
Obrázek 46 Jemné důlky na vzorku MS1 po tisku.....	50
Obrázek 47 Profil nejhlubšího důlku na vzorku MS1 940 °C/2 h, 490 °C/6 h.....	50
Obrázek 48 Profil nejhlubšího důlku na vzorku MS1 820 °C/1 h, 490 °C/6 h.....	50
Obrázek 49 Profil nejhlubšího důlku na vzorku VACO180.....	51
Obrázek 50 Graf hmotnostních úbytků MS1 A VACO180 po expozici v korozní komoře.....	51
Obrázek 51 Graf hmotnostních úbytků ocelí H11 po expozici v korozní komoře	52
Obrázek 52 a) Vměstky na vzorku H11 po tisku, b) Vměstky na vzorku H11 konvenční, c) Vměstky na vzorku H11 1030 °C/0,5 h, 2x500/2 h °C, d) Vměstky na vzorku H11 1030 °C/0,5 h, 450 °C/4 h	54
Obrázek 53 a) Korozní skvrna kolem póru na vzorku H11 po tisku po 3 min, b) Korozní skvrna na vzorku H11 1030 °C/0,5 h, 450 °C/4 h po 5 min	55
Obrázek 54 a) Rozsah korozních skvrn na vzorku H11 po tisku po 20 min, b) Rozsah korozních skvrn na vzorku H11 konvenční po 20 min, c) Rozsah korozních skvrn na vzorku H11 1030	

°C/0,5 h, 2x500°C/2 h po 20 min, d) Rozsah korozních skvrn na vzorku H11 1030 °C/0,5 h, 450 °C/4 h	55
Obrázek 55 Iniciace koroze kolem nezapečeného prášku na vzorku oceli H11 po tisku.....	56
Obrázek 56 EDS analýza iniciace koroze kolem nezapečeného prášku na vzorku H11 po tisku	57
Obrázek 57 a) Vyleštěný vzorek MS1 po tisku, b) Vyleštěný vzorek VACO180, c) Vyleštěný vzorek MS1 820 °C/1 h, 490 °C/6 h, d) Vyleštěný vzorek MS1 940 °C/2 h, 490 °C/6 h.....	58
Obrázek 58 a) Rozsah koroze na vzorku MS1 po 20 min, b) Rozsah koroze na vzorku VACO180 po 20 min c) Rozsah koroze na vzorku MS1 820 °C/1 h, 490 °C/6 h po 20 min, d) Rozsah koroze na vzorku MS1 940 °C/2 h, 490 °C/6 h po 20 min.....	59
Obrázek 59 Domnělá korozní skvrna na vzorku MS1 po tisku	60
Obrázek 60 EDS analýza iniciace koroze na vzorku MS1 po tisku.....	61

Seznam tabulek

Tabulka 1 Pilling-Bedwordovo číslo (PBV) různých kovů [4]	20
Tabulka 2 Chemické složení prášku MS1 [26]	32
Tabulka 3 Chemické složení oceli VACO180 [28].....	34
Tabulka 4 Chemické složení prášku H11[29].....	35
Tabulka 5 Chemické složení oceli H11 konvenční[31].....	36
Tabulka 6 Odchylky hmotnostních úbytků vzorků MS1 a VACO180	51
Tabulka 7 Odchylky hmotnostních úbytků vzorků H11 a H11 konvenční	53

1 Úvod

Korozní odolnost materiálů je klíčovým faktorem v mnoha odvětvích průmyslu, zejména při posuzování životnosti materiálů v prostředích s agresivními chemickými nebo atmosférickými podmínkami. Vzhledem k degradaci a znehodnocení materiálů během korozního napadení je důležité korozní odolnost testovat již při vývoji samotného materiálu, aby bylo možné jednoduše předpovídat selhání součástí. Korozní odolnost, především pak kovových materiálů, má zásadní vliv např. pro posouzení životnosti strojů a zařízení v mnoha odvětvích průmyslu. Nejen různé chemické složení ocelí může mít vliv na jejich korozní chování, korozní chování může ovlivnit i třeba proces výroby nebo odlišné tepelné zpracování. Korozní odolnost je jedním z klíčových hodnocení pro posouzení životnosti dané součásti, je velmi citlivá i na malé změny parametrů materiálu, proto je třeba zkoumat odlišnosti v korozním chování i na velmi podobných materiálech.

V současné době se stále více dostává do popředí metoda aditivní výroby, známá také jako 3D tisk ocelí, díky níž je možné vyrobit nástroje s velmi komplikovanou geometrií, a to s minimálními přídávky na dokončování. Tato technologie umožňuje výrobu nástrojů s vnitřními dutinami, které mohou sloužit například pro vnitřní chlazení strojů a forem. Kolování chladicího média v takových dutinách může vytvářet specifické korozní podmínky, které je třeba vzít v úvahu při návrhu materiálů pro tento typ použití. Aditivní výroba ocelí, tedy 3D tisk, nabízí nejen efektivnější výrobní procesy, ale také možnost optimalizace materiálových vlastností v závislosti na konkrétním použití. S rozvojem technologie 3D tisku se tedy otevírají nové možnosti v oblasti výroby a optimalizace materiálů pro specifické potřeby.

Téma této bakalářské práce bylo zvoleno vzhledem k důležitosti informací o korozní odolnosti 3D tištěné nástrojové oceli v konkrétních aplikacích. Tímto způsobem může předložená práce přispět k lepšímu porozumění koroznímu chování 3D tištěných nástrojových ocelí, konkrétně ocelí označených jako H11 a MS1.

1.1 Cíle práce

Tato bakalářská práce se zabývá stanovením korozních odolností aditivně vyráběných ocelí MS1 a H11. Mezi dílčí cíle práce patří:

- Stanovení korozní odolnosti oceli MS1 a porovnání s jejím konvenčně vyráběným ekvivalentem označeným jako VACO 180
- Stanovení korozní odolnosti 3D tištěné oceli H11 a porovnání s jejím konvenčně vyráběným ekvivalentem
- Porovnání korozních vlastností aditivně vyráběných ocelí jak bez tepelného zpracování, tak i ve stavu tepelně zpracovaném
- Stanovení hmotnostních úbytků výše zmíněných ocelí po expozici v korozní komoře
- Vyhodnocení korozního napadení těchto ocelí pomocí světelného a elektronového mikroskopu a vyhodnocení chemického složení korozní vrstvy
- Provedení analýzy iniciace koroze na vybraných typech ocelí

2 Rešerše současného stavu

Rešerše současného stavu shrnuje, jaké existují druhy koroze, jak se projevují, a jaké jsou její příčiny tak, aby výsledky experimentální části mohly být správně interpretovány. Dále bylo potřeba pečlivě porozumět procesu výroby 3D tištěných ocelí, jelikož jeho vlastnosti a chyby, které jsou do materiálů vneseny při výrobě, s nimi kráčí napříč celým jejich životním cyklem. Ještě zásadnější vliv na korozní vlastnosti má chemické složení a zrnitost prášku, ze kterého je ocel tisknuta. Jsou zde popsány i nejznámější metody testování korozních vlastností, ze kterých budou některé vybrány pro testování v experimentální části této práce.

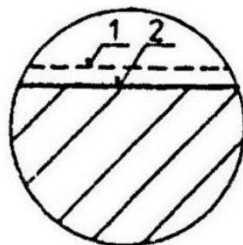
2.1 Koroze

Koroze je proces postupného narušování a znehodnocování materiálů chemickými a fyzikálně-chemickými vlivy prostředí [1]. Tento proces je samovolný a nevratný [1; 2]. Může postihovat nejen kovy a jejich slitiny, ale také nekovové materiály, jako jsou keramické nebo silikátové látky, organické látky a další materiály [2]. Koroze může způsobit různé úrovně poškození materiálu od změny jeho vzhledu (ztráta lesku, změna barvy) až po jeho úplný rozpad (porušení jeho celistvosti v celém průřezu) [2]. Samovolný průběh korozního procesu je způsoben tím, že korozní systém materiál-prostředí směřuje do pravděpodobnějšího stavu s menší volnou entalpií [2]. Znehodnocování materiálů v důsledku těchto samovolných reakcí je znakem, který odlišuje korozi od jiných, třeba podobných, ale žádoucích reakcí, jimiž jsou materiály podrobovány s určitým záměrem jako například leptání nebo rozpouštění kovů [2]. Negativní vlivy přispívající k iniciaci koroze, či jejímu dalšímu postupu mohou být mechanické namáhání, elektrický proud, radiace nebo přítomnost bakterií. Korozi je možné dělit na základě typu napadení, podle charakteru korozního děje, korozního prostředí a podle rozhodujícího činitele majícího vliv na korozní napadení či děj.

Rozdělení podle druhu napadení

Druhy koroze jsou pojmenovány podle toho, jestli se tvoří po celé ploše vzorku, jaké tvoří obrazce nebo třeba podle toho, jaké části zrn koroze napadá.

Rovnoměrná (celková) koroze je zobrazena na Obrázek 1, kde odkazová čára 1 ukazuje výšku povrchu před tím, než byl materiál napaden korozí, a odkazová čára 2 zobrazuje výšku materiálu po korozi. To, že je jasně přítomna koroze, lze usuzovat podle změny profilu povrchu nebo ze změny hmotnosti. Rovnoměrnou korozi lze vyčíslit ztrátou hmotnosti v $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ nebo jako úbytek tloušťky. Na základě toho se následně provede kalkulace, ze které pramení, jestli je takové použití materiálu hospodárné. Z toho plyne, že průběh rovnoměrné koroze je relativně jednoduše předvídatelný. [2]

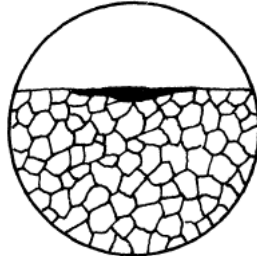


Obrázek 1 Rovnoměrná koroze [2]

Nerovnoměrná koroze má podobný vizuální projev jako rovnoměrná, liší se však tím, že korozní napadení nezasahuje celý povrch, nebo že probíhá v různých místech rozdílnou

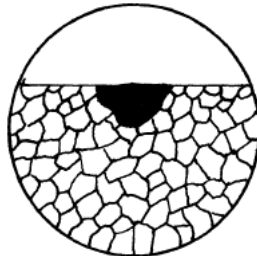
rychlostí [3]. Nerovnoměrnou korozi je dále možno dělit do dalších podkategorií na skvrnitou, důlkovou, bodovou a selektivní.

Skvrnitá koroze se projevuje jako mělké korozní napadení, jehož rozměr může být větší než velikost zorného pole i při malém zvětšení (Obrázek 2). [3]



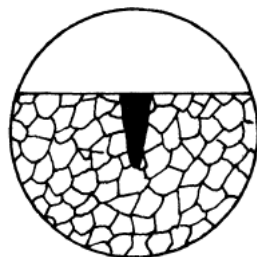
Obrázek 2 Skvrnitá koroze [3]

Důlková koroze je typ napadení, kdy se jeho hloubka přibližně rovná šířce (Obrázek 3). [3]



Obrázek 3 Důlková koroze [3]

Bodová koroze je takové korozní napadení, kdy je jeho hloubka podstatně větší než šířka. Představuje nebezpečí hlavně u materiálů odolných proti rovnoměrné korozi, kde může dojít k prorezavění součásti při malém úbytku materiálu. Vyšší náchylnost k bodové korozi je v roztocích chloru, bromu a jodu nebo jejich solí. Na aktivovaných místech dochází k porušení povrchového filmu a nastává rychlá koroze postupující do hloubky (Obrázek 4). Tento typ napadení nelze snadno vyhodnotit metodami použitými pro rovnoměrnou korozi. [3]



Obrázek 4 Bodová koroze [3]

Štěrbínová koroze je podobná bodové korozi. Objevuje se v úzkých kapilárách nebo štěrbinách, kde je obtížná cirkulace prostředí [2]. Různá koncentrace iontů v elektrolytu ve štěrbině a na jejím ústí vytváří koncentrační články s anodovou oblastí na okraji štěrbin. Tyto koncentrační články urychlují korozi v aktivním stavu. [3]

Selektivní koroze je druh napadení, při kterém koroduje jen určitá fáze. V některých případech i bez přímého kontaktu s korodovaným povrchem mohou korodovat fáze na hranicích zrn (mezikrystalová koroze), ale i uvnitř. Dále mohou korodovat celá zrna nebo jen části, jejichž vnitřní stav byl nějakým způsobem změněn například deformací. O selektivní korozi se mluví i v případě, že materiál koroduje v místě řádkovitě vyloučených vměstků. Je možné zahrnout

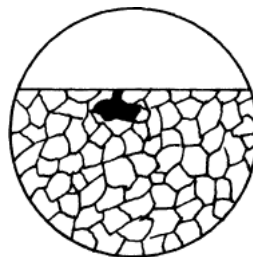
sem korozi mezikrystalovou a transkrystalovou, korozi ve vrstvách, korozi projevující se vznikem ojedinělých trhlin, odzinkování mosazi a další druhy. [3]

Koroze po vrstvách (Obrázek 5) je druh napadení, související s výskytem různě velkých zrn, odlišných fází, vměstků, precipitátů, které tvoří souvislé pásy, ty následně korodují. [3]



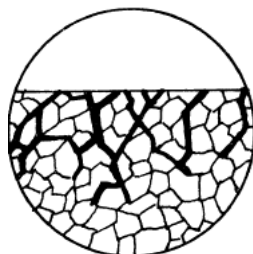
Obrázek 5 Koroze po vrstvách [3]

Podpovrchová koroze (Obrázek 6) je korozní napadení, které se vyznačuje tím, že i prostorově rozsáhlé napadení zaujímá na povrchu vzorku malou plochu. V některých případech se může vyskytovat bez přímého spojení s povrchem. Podpovrchová koroze může být poddruhem buď důlkové koroze nebo selektivní koroze, pokud vzniká na základě rozdílné fáze či chemického složení, v takovém případě nemusí být korozní vada přímo propojena s povrchem materiálu. [3]



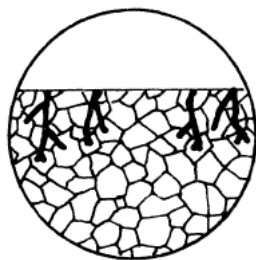
Obrázek 6 Podpovrchová koroze [3]

Mezikrystalová koroze napadá kov podél hranic zrn. Korodovat mohou hranice všech nebo pouze některých zrn (Obrázek 7). Podléhají jí především slitiny, u kterých dochází ke stárnutí, ohřevu při tepelném zpracování nebo jinému tepelnému ovlivnění například u svařování [2]. Náchylné k mezikrystalové korozi jsou hlavně korozivzdorné oceli, slitiny niklu a hliníku. Dochází k porušení soudržnosti všech postižených zrn a slitina ztrácí svoji pevnost a houževnatost. Dochází k ztrátě kovového zvuku při úderu a v krajních případech se rozdrolí na prášek (na jednotlivá zrna). [3]



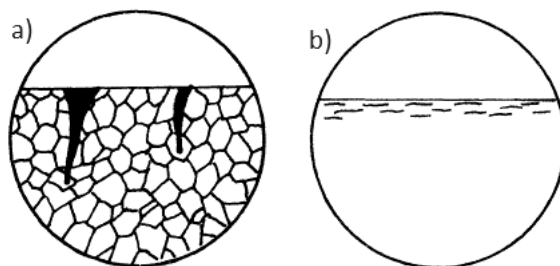
Obrázek 7 Mezikrystalová koroze [3]

Transkrystalová koroze se projevuje značným počtem transkrystalických trhlin (Obrázek 8). [3]



Obrázek 8 Transkrystalová koroze [3]

Koroze projevující se vznikem ojedinělých trhlin má více podob. Jednou z podob může být hluboká, málo rozvětvená trhlina, která se při povrchu rozšiřuje, a která je vyplněna korozními zplodinami. Takto napadený materiál zobrazuje Obrázek 9a. Další možná podoba je dlouhá mezikrystalová trhlina nepatrné šířky se značným rozvětvením. Od mezikrystalové koroze se liší ojedinělým výskytem trhlin. Další podobou mohou být trhliny nepatrné šířky ve tvaru nitek, většinou rovnoběžné s povrchem a vytvářející pásmo určité hloubky. Důležité je nezaměňovat tyto nitkové trhliny s obdobnými důsledky silné deformace nebo se špatnou úpravou vzorku. Příklad takového napadení ukazuje Obrázek 9b. [3]



Obrázek 9 Koroze projevující se vznikem ojedinělých trhlin [3]

2.1.1 Rozdělení podle probíhajících dějů

Koroze může být rozdělena z hlediska probíhajících dějů na chemickou a elektrochemickou korozi. Chemická koroze probíhá v plynných a kapalných prostředích, zatímco elektrochemická koroze zahrnuje například galvanickou korozi, štěrbinovou korozi, bodovou korozi, korozní praskání, mezikrystalovou, selektivní, erozní a stykovou korozi.

Chemická koroze

Chemická koroze probíhá v plynech, které mají **oxidační či redukční povahu**, nebo v řadě bezvodých organických rozpouštědel. Charakteristickým je pro tento typ koroze vznik korozních vrstev na povrchu materiálu. Pokud je vzniklá vrstva dostatečně jakostní, může mít i pozitivní vliv na další šíření koroze. Vznik tuhých korozních zplodin není ovšem obecnou vlastností všech kovů a prostředí. [2]

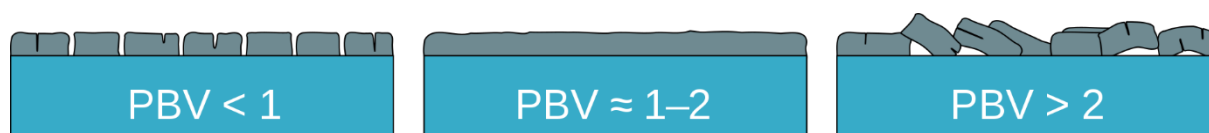
Při oxidaci ztrácí kov své valenční elektrony. Produktem této korozní reakce jsou pak nejčastěji oxidy kovů a další sloučeniny (uhličitany, sírany nebo chloridy). Citlivost kovu k tomuto typu napadení v oxidačních prostředích se hodnotí Pilling-Bedwordovým číslem (PBV) definovaným z molárního objemu oxidu korozního produktu (V_0) a atomárního objemu kovu (V_{Me}). Hodnota tohoto čísla se vypočítává z rovnice 1.

$$PBV = \frac{V_0}{V_{Me}} \quad (\text{rov. 1}) [2]$$

Obrázek 10 ukazuje závislost tloušťky oxidické vrstvy na hodnotě PBV, kdy modrou barvou je vyobrazen nekorodovaný kov, šedá je oxidická vrstva korozních produktů. Alkalické kovy nevytvářejí celistvou ochrannou vrstvu (obrázek 10a), neboť jejich produkty koroze mají menší molární objem V_0 než atomový objem korodujícího kovu V_{Me} ($PBV < 1$), to má za následek vznik nesouvislé tenké vrstvy oxidu, což podmiňuje vysokou rychlost oxidace, příkladem takového kovu je draslík, který má $PBV = 0,45$ (tabulka 1). U většiny technických kovů je Pilling-Bedwordovo číslo rovno 1–2 (obrázek 10b), to znamená, že vzniká povrchová vrstva, která je souvislá a má dobré ochranné vlastnosti. Příkladem prvku, na kterém se tvoří vrstva s dobrými ochrannými vlastnostmi, je hliník, na kterém se tvoří vrstva Al_2O_3 , nebo železo, na kterém se tvoří vrstva FeO . Pokud dojde k tvorbě vrstvy Fe_2O_3 , která má $PBV = 2,14$ (obrázek 10c), znamená to, že PBV je větší než 2, tudíž dochází k porušení celistvosti vrstvy, které vede k jejímu praskání a odlupování. Taková mezní vrstva už není schopna poskytnout dostatečnou ochranu. [2]

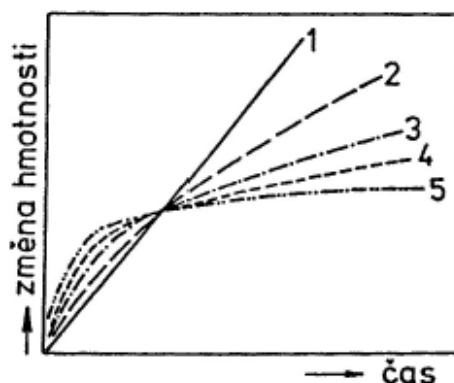
Tabulka 1 Pilling-Bedwordovo číslo (PBV) různých kovů [4]

Kov	K	Al	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Fe	Cr
oxid	K_2O	Al_2O_3	PbO	ZnO	CuO_2	NiO	FeO	Fe_2O_3	Cr_2O_3
PBV	0,45	1,28	1,31	1,55	1,64	1,65	1,8	2,14	2,07



Obrázek 10 Tloušťka a charakter oxidické vrstvy v závislosti na Pilling-Bedwordově čísle (PBV) [4]

Rychlost koroze je možné popsat jako změnu hmotnosti materiálu závislou na čase. Různé křivkové průběhy korozní rychlosti zobrazuje Obrázek 11. Největší vliv na rychlost koroze má především teplota a stav korozních produktů. [2]



Obrázek 11 Průběh rychlosti koroze [2]

Na obrázku 11 křivka 1 odkazuje na reakce, při níž vznikají tuhé korozní zplodiny bez ochranného charakteru, tj. vrstvy, které pro svou poruchovost nekladou pronikajícímu prostředí odpor. Křivka 2 dále zobrazuje průběh reakce, při níž vznikají tuhé korozní zplodiny, které mají alespoň částečně ochranný charakter tím, že tvoří překážky difundujícím iontům, čímž zmenšují korozní rychlost. Křivka 3 zobrazuje kubický charakter závislosti rychlosti koroze na čase. K té dochází na přechodu mezi korozi za vysokých a nízkých teplot. Křivky 4 a 5 zobrazují logaritmický a recipročně logaritmický charakter závislosti změny hmotnosti na čase. Tento charakter vzniká za relativně nízkých teplot a tvoří velmi tenké povrchové vrstvy. [2]

Redukční povaha koroze se vyznačuje tím, že na povrchu korodovaného materiálu nevznikají žádné korozní zplodiny. Takovou korozi způsobuje ve většině případů difúze redukčních plynů do kovu, a v důsledku toho dochází k reakcím s nekovovými složkami materiálu. [2]

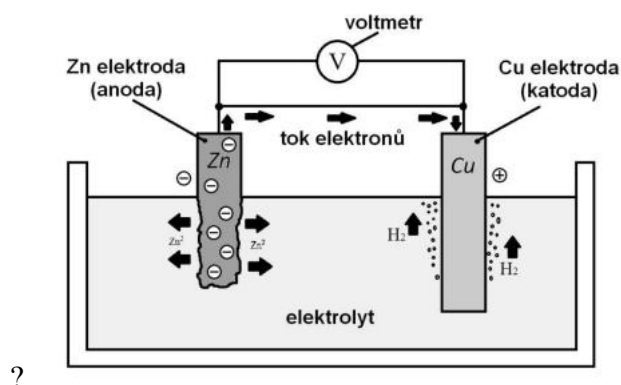
Příkladem koroze redukčními plyny budiž **vodíková koroze**. K té dochází obvykle za vysokých teplot a dochází během ní ke změně chemického složení. Rozklad Fe_3C vede k oduhličení materiálu za současného vzniku molekul CH_4 . Tyto velké molekuly CH_4 mohou jen velmi obtížně difundovat skrze strukturu materiálu. Tudíž dochází k hromadění takových molekul, což vytváří vnitřní pnutí, které může vést až k porušení struktury materiálu. [2]

Dalším příkladem může být **vodíková křehkost**. K té vede hromadění molekul H_2 ve struktuře materiálu. Samotný atom vodíku je velmi malý, a proto velmi snadno difunduje materiálem, především po hranicích zrn. Avšak atomy vodíku mají tendenci vázat se v molekuly H_2 , proto pokud se potkají 2 atomy vodíku, okamžitě se váží. Molekula H_2 je větší než samotný atom, čímž dochází ke zvýšení vnitřního pnutí, které vede až k iniciaci dutin a trhlin. [2]

Elektrochemická koroze

Elektrochemickou korozi umožňuje existence iontů, které vzniknou disociací korozního prostředí – jedná se tedy o případy koroze, kdy dojde ke styku kovu s elektrolytem (roztoky kyselin, zásad a solí). Každá reakce může být rozdělena na reakci **katodickou a anodickou**. Anodická reakce způsobuje oxidaci kovu (korozi). Při katodické reakci jsou v roztoku redukovány některé složky korozního prostředí spotřebováním elektronů. Ani jedna z těchto reakcí nemůže probíhat bez té druhé, protože redukční reakce spotřebovává elektrony uvolněné při reakci anodické. [2]

Typickým příkladem elektrochemické koroze je Voltův člunek (Obrázek 12). Elektrolyt (zředěná H_2SO_4) disociuje: $H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$. Zinková elektroda se začíná rozpouštět, čímž se do elektrolytu uvolňují zinečnaté kationty Zn^{2+} . Tímto mechanismem se tedy tato elektroda nabíjí záporně Z hlediska chemických reakcí zinek oxiduje: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$. Na měděné elektrodě následně probíhá redukce vodíku: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$. Takto vytvořený vodík se uvolňuje, elektroda se nabíjí kladně. Obvodem tedy teče elektrický proud způsobený pohybem elektronů. Elektrony se pohybují od záporně nabitě zinkové elektrody ke kladně nabitě měděné elektrodě. Zinečnaté kationty uvolněné ze zinkové elektrody reagují v elektrolytu: $Zn^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow ZnSO_4$. Člunek funguje jako zdroj elektrické energie, dokud se zinková elektroda nerozpustí. [5]



Obrázek 12 Voltův člunek [6]

2.1.2 Rozdělení z hlediska prostředí

Koroze může probíhat v nejrůznějších prostředích, ať už jsou to vody, půdy nebo atmosféra a podle toho se rozděluje z hlediska prostředí. Každé z těchto prostředí má své specifické vlivy, které působí na akceleraci koroze.

Atmosférická koroze

Jedná se o nejrozšířenější formu koroze. Je to elektrochemická koroze probíhající s kyslíkovou depolarizací. Rychlost koroze určuje stupeň ovlhčení kovového povrchu, který je dán tloušťkou kondenzované vlhkosti a periodičností dosažení rosného bodu v podmínkách atmosféry. O rychlosti atmosférické koroze rozhoduje míra přítomných plynných a tuhých nečistot. Nejvýznamnější vliv mají složky SO_2 , NaCl , H_2S , HCl , Cl_2 , prach nebo třeba popílek. [2]

Atmosféra má v různých oblastech velmi rozdílné složení, z čehož pramení velmi rozdílná korozní agresivita. Typy atmosfér jsou:

Venkov – tento typ atmosféry je obecně nejméně korozivně agresivní. Obvykle neobsahuje chemické znečišťující látky, ale obsahuje organické a anorganické částice. Hlavními korozními parametry jsou vlhkost, přítomnost kyslíku a oxidu uhličitého. [7]

Města – tento typ atmosféry je podobný venkovskému typu v tom, že je zde málo průmyslové činnosti. Ale navíc jsou zde další znečišťující látky např. SO_x a NO_x z emisí motorových vozidel a domácích paliv. [7]

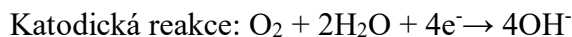
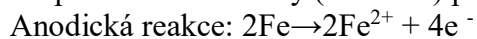
Průmyslové – tyto atmosféry jsou spojeny s těžkým průmyslem a mohou obsahovat vyšší koncentrace oxidu siřičitého, chloridů, fosforečnanů a dusičnanů. [7]

Přímořské – jsou charakterizovány jemnými částicemi chloridů, které jsou unášeny větrem. Tyto atmosféry jsou obvykle vysoce agresivní a jejich korozní vlastnosti závisí na směru a rychlosti větru a na vzdálenosti od pobřeží. Je třeba poznamenat, že ekvivalentně se projevuje prostředí, které je vytvářeno používáním rozmrazovacích solí na silnicích. [7]

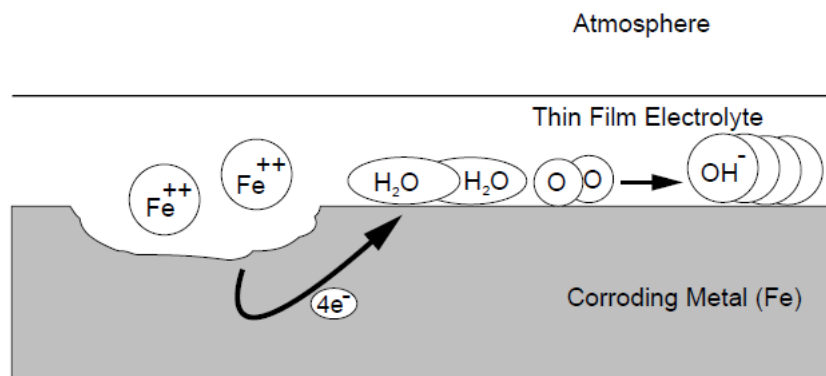
Jedním z nejdůležitějších faktorů pro vznik atmosférické koroze je obsah kyslíku z toho důvodu, že tenké vrstvy vlhkosti kladou minimální překážky pro difúzi kyslíku do materiálu. Pro průběh elektrochemické reakce není zapotřebí, aby se dosáhlo rosného bodu. To znamená, že už při nižší vlhkosti vzniká na povrchu kovu velmi slabá vrstvička roztoku elektrolytu (0,005 – 0,150 mm), tato vlhkost je označována jako kritická korozní vlhkost a bývá kolem 60% relativní vlhkosti. Příčinou iniciace atmosférické koroze jsou většinou nerovnosti povrchu a přítomnost usazených tuhých částic. [2]

Atmosférická koroze železa

Při působení atmosféry (vzduchu) probíhají v železe tyto reakce:



Tyto reakce jsou schematicky znázorněny na obrázku 13. Mělo by se poznamenat, že koncentrace korozivních kontaminantů mohou dosáhnout relativně vysoké hodnoty v tenkých vrstvách elektrolytu, zejména za podmínek střídavého smáčení a vysoušení. Kyslík z atmosféry je také v podmínkách koroze tenkých vrstev snadno přiváděn do elektrolytu. [7]



Obrázek 13 Atmosférická koroze železa[7]

Koroze ve vodách

Pod pojmem voda v případě koroze není rozuměno jen chemicky čistá voda, ale může se jednat o různé koncentrované vodné roztoky s různým množstvím látek, které se do vody dostaly při jejich koloběhu v přírodě a v průmyslu. [1]

Při působení čisté odvzdušněné vody na kovový povrch dochází k jen minimální korozi, ale v praxi jsou používány vody, ve kterých jsou rozpuštěny nejrůznější příměsi a ty korozní reakce uspíší. [1]

Agresivitu vody ovlivňuje ve velké míře obsah kyslíku a další agresivní plyny. Dále má vliv množství a typ rozpuštěných solí, přítomnost organických látek a mikroorganismů, pH, teplota, rychlost proudění a obsah pevných látek.[1]

Koroze v půdách

Půdní koroze je považována za korozi elektrochemickou. Půda je z korozního hlediska poměrně složitý systém, který tvoří tuhé, plynné i kapalná fáze. Nejvýznamnější vliv má kapalná fáze, ta je představována roztokem vody – elektrolyt s různým množstvím rozpuštěných plynů a dalších složek. Půdní koroze se běžně dále rozděluje na prostou půdní korozi, mikrobiální korozi a korozi bludnými proudy. [1]

Půdní prostředí má oproti běžné atmosféře vyšší obsah dusíku a oxidu uhličitého a nižší obsah kyslíku. Vyšší obsah dusíku a oxidu uhličitého je zapříčiněn činností mikroorganismů a rostlin. Nižší obsah kyslíku způsobuje menší propustnost půdy, a tím pádem nemůže do půdy pronikat kyslík z atmosféry. Se vzrůstající hloubkou obsah plynů, pronikajících z vnější atmosféry, klesá. Agresivitu půdy ovlivňuje rovněž chemické složení a struktura půdy, na které je závislá výměna plynné fáze mezi půdou a atmosférou. Vliv pH nebývá obvykle zásadní, tedy pokud se nejedná o extrémně kyselé nebo extrémně alkalické půdy. Tyto abnormality pH způsobují průsaky ze stok a odpadních jímek nebo třeba kyselé deště. [1]

2.2 Korozní zkoušky

Správně provedené korozní zkoušky mohou znamenat úsporu nákladů. Jsou prostředkem, jak se vyhnout použití kovu za podmínek, které není schopen zvládnout nebo použití příliš drahého materiálu, kterého by nebylo zapotřebí. Korozní testy také pomáhají ve vývoji nových slitin, které mají fungovat efektivněji, déle, bezpečněji a být levnější než slitiny aktuálně používané. Programy korozního testování mohou být jednoduché, ty jsou dokončeny během několika minut nebo hodin, nebo mohou být komplexní, ty vyžadují kombinovanou práci řady vyšetřovatelů v průběhu let. [8]

První a nejdůležitější částí plánování testu je definovat jasné cíle a významná kritéria pro interpretaci výsledků. Typické cíle korozního testu mohou být:

- Určení nejlepšího materiálu k naplnění potřeby (výběr materiálu)
- Předpovídání pravděpodobné životnosti produktu nebo konstrukce
- Hodnocení nových komerčních slitin a procesů
- Pomoc při vývoji materiálů se zlepšenou odolností proti korozi
- Provádění testů šarže a akceptačních testů za účelem zjištění, zda materiál splňuje specifikace
- Hodnocení změn prostředí a kontrol (inhibitory)
- Stanovení nejekonomičtějších prostředků pro snížení koroze
- Studium korozních mechanismů [8]

Laboratorní korozní zkoušky se snaží napodobovat reálná korozní prostředí, ale s tím rozdílem, aby koroze iniciovala co možná nejdříve. Ve skutečných podmínkách může koroze začít iniciovat klidně až po několika týdnech, měsících nebo dokonce letech, což při návrhu nové součásti nezbyvá čas. A proto probíhají laboratorní korozní zkoušky tak, aby bylo možné urychleně zjistit, jak se budou materiály v budoucnu chovat a jaký typ koroze se na materiálu vyskytne, protože různé typy koroze mohou být různě nebezpečné v různých aplikacích. Laboratorní korozní zkoušky se mohou provádět např. v solné mlze, ponorem nebo pomocí potenciostatu. Dalším možným typem jsou korozní zkoušky za provozu. Při takovém výzkumu je nutné shromáždit velké množství dat na zkoušených součástech a prostředí, což trvá velmi dlouho a je to nákladné.

2.2.1 Zkoušky solnou mlhou

Veškeré metody zkoušek solnou mlhou jsou vhodné ke kontrole dodržení úrovně kvality kovových materiálů, ať už s protikorozní ochrannou nebo bez ní. Zkoušky solnou mlhou lze rozdělit na NSS – zkouška neutrální solnou mlhou, AASS – zkouška okyselenou solnou mlhou a CASS – zkoušky okyselenou solnou mlhou s chloridem měďnatým. Zkoušky solnou mlhou se provádí v korozních komorách a provádí se podle normy ČSN EN ISO 9227 [9]. Tato norma hovoří o složení rozprašovaných roztoků, umístění vzorků, uvádí požadavky na zařízení, doporučené doby trvání zkoušky, rovněž jsou zde uvedeny možnosti vyhodnocení vzorků a jaké informace by neměly chybět v protokolu o zkoušce. V neposlední řadě jsou zde uvedeny i výsledky hmotnostních úbytků na referenčních vzorcích. [9]

Zkouška neutrální solnou mlhou (NSS) je nejspíše nejpoužívanější test solnou mlhou. Zkouška NSS se používá pro kovy a jejich slitiny, kovové povlaky (katodické i anodické), konverzní povlaky, anodické oxidové povlaky a organické povlaky na kovových materiálech. Doba trvání tohoto testu se může pohybovat od 8 do 3000 hodin, v závislosti na materiálu nebo typu povlaku [8]. Jako zkušební roztok se používá 5% NaCl, který neobsahuje více než 200 ppm celkových pevných látek a s rozsahem pH 6,5 až 7,2. Teplota solné mlhy je řízena tak, aby byla udržována na 35 °C. [9]

Zkouška okyselenou solnou mlhou (AASS) je zvláště používána při studiu nebo testování dekorativních povlaků měď-nikl-chrom nebo nikl-chrom a je vhodná i pro zkoušení organických povlaků na hliníku. Tento test může trvat jen 16 hodin, i když se normálně pohybuje od 144 do 240 hodin nebo více [8]. Stejně jako v testu neutrální solné mlhy se používá 5% roztok NaCl, ale pH roztoku se upraví na rozmezí 3,1 až 3,3 přidáním kyseliny octové. Teplota solné mlhy je znovu řízena tak, aby byla udržována na 35°C. [9]

Zkouška okyselenou solnou mlhou s chloridem měďnatým (CASS) se používá především k testování dekorativních povlaků měď-nikl-chrom nebo nikl-chrom a je vhodná i pro zkoušení organických povlaků na hliníku stejně jako test AASS. Doba trvání této zkoušky se pohybuje od 6 do 720 h. Používá se 5% roztok NaCl, přičemž do každých 3,8 l roztoku soli se přidá 1 g chloridu měďnatého ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Roztok se poté upraví na pH v rozmezí 3,1 až 3,3 přidáním kyseliny octové stejně jako v případě metody AASS. Teplota korozní komory je při CASS zkoušce udržována na 49 °C. [9]

Vyhodnocování zkoušek v korozní komoře

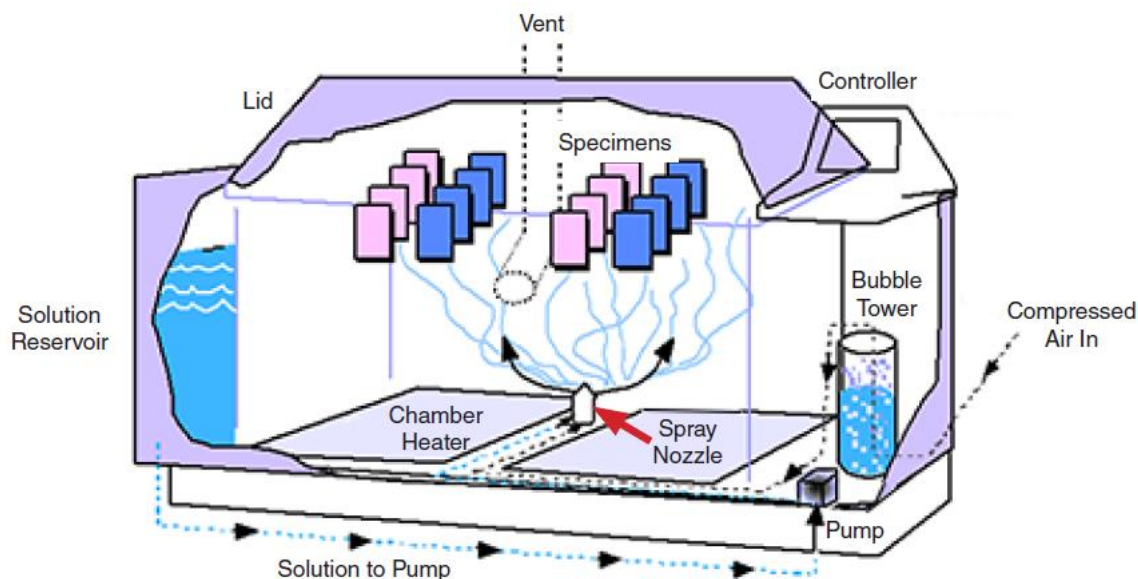
Vyhodnocování vzorků po expozici v korozní komoře se provádí na základě jejich vzhledu po zkoušce, jejich vzhledu po odstranění korozních produktů, doby po jejímž uplynutí se objevily první známky koroze, změny hmotnosti, změn zjištěných mikroskopicky, změny mechanických vlastností, kolorimetrických vlastností nebo podle počtu a rozložení korozních produktů (důlky, trhliny, puchýřky). [9]

O hodnocení vzorků podle počtu a rozložení korozních produktů hovoří například norma ČSN EN ISO 11463 nebo ČSN EN ISO 10289 [9]. ČSN EN ISO 11463 hodnotí nebezpečnost důlkové koroze v závislosti na tvaru, průměru, hloubce a rozložení korozních důlku [10]. ČSN EN ISO 10289 hodnotí korozní odolnost kovových nebo jiných anorganických povlaků pouze na základě rozložení korozních produktů [11]. Obě normy fungují na principu porovnání jednotlivých polí na vzorku s předpokládaným vzhledem, který je rozdělen do několika kategorií.

Typy korozních komor a jejich konstrukce

Korozní komory na solnou mlhu jsou k dispozici od mnoha výrobců a mají různé velikosti od extrémně malých stolních skříněk až po velké typy, do kterých je možno vstoupit. Nejčastěji se používá skříně s horním otevíráním, která může mít velikost od 0,25 do 4,5 m³. Skříně by měla být dostatečně velká, aby bylo možné adekvátně otestovat požadovaný počet dílů bez přeplnění. Základní skříně jsou vyrobeny z plastu nebo častěji z oceli s plastovou vložkou, která neobsahuje žádné nechráněné kovy v oblasti interiéru, které by mohly podléhat korozi. Skříně se skládají z věže sycení vzduchu, z nádrže na solný roztok, plastové rozprašovací trysky, která bývá umístěna ve středu podpěrami vzorků a zařízení pro vytápění skříně spolu s vhodnými ovládacími prvky. [8]

V experimentální části této práce je použita komora od výrobce Q-FOG konkrétně model LF-8151-TM (Obrázek 14). Na tomto obrázku je dále vyobrazené schéma proudění vody a umístění vzorků v této korozní komoře.



Obrázek 1

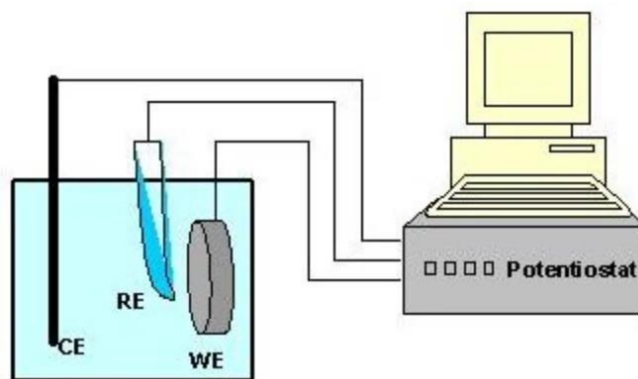
Obrázek 14 Schéma proudění vody a uspořádání vzorků v korozní komoře Q-FOG [12]

Na levé straně v korozní komoře (Obrázek 14) se nachází zásobník (Solution Reservoir), ten je naplněn solným roztokem, odtud je čerpán čerpadlem (Pump) do rozprašovací trysky (Spray Nozzle). Rychlost čerpání se volí na ovládacím panelu (Controller) pomocí klávesnice (průtok je zobrazen na průtokoměru). Vzduchový solenoidový ventil posílá stlačený vzduch přes bublinkovou věž (Bubble Tower) a poté do rozprašovací trysky, kde rozprašuje roztok. Tlak vzduchu se nastavuje pomocí regulátoru tlaku. Tlak se zobrazuje na manometru. Ohřívače komory (Chamber Heater) udržují nastavenou teplotu komory. Po celou dobu experimentu musí mít komora zavřená a zajištěné víko (Lid) a musí být funkční odvětrávání (Vent), bez toho nebude komora spuštěna.

2.2.2 Zkoušky elektrochemické polarizace

Elektrochemická polarizace kovových vzorků se provádí pomocí napájecího zdroje známého jako potenciostat (Obrázek 15), kdy pomocná elektroda (CE) dodává proud do pracovní elektrody (zkušební těleso-WE) za účelem její polarizace. Potenciál mezi pracovní elektrodou a referenční elektrodou (RE) je monitorován nebo nastaven na pevnou hodnotu.

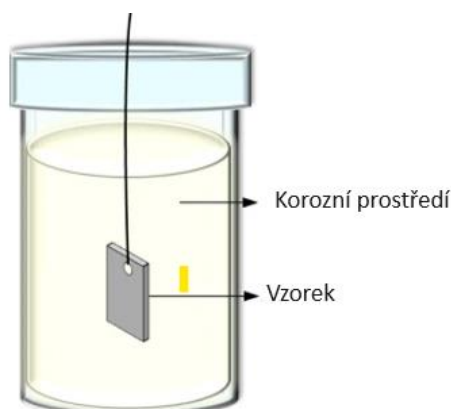
Systém je navržen tak, aby pouze extrémně malý proud (potřebný k polarizaci) prošel mezi referenční elektrodou a pracovní elektrodou. Pracovní elektroda je napájena z pomocné elektrody. Výstupem z měření na potenciostatu jsou obvykle Tafelovy křivky, které uvádějí průběh korozního potenciálu (E_{corr}) nebo korozní proudové hustoty (i_{corr}). Na základě průběhu Tafelových křivek se hodnotí rychlost koroze nebo například náchylnost k důlkové korozi. [8]



Obrázek 15 Schéma potenciostatu [13]

2.2.3 Zkouška ponořením

Ponoření zkušebních vzorků (Obrázek 16) do korozivního roztoku se zdá být skutečně jednoduchým testem, nicméně ve skutečnosti musí být kontrolována řada zkušebních podmínek, aby byla zajištěna adekvátní reprodukovatelnost výsledků zkoušek. Aktuální podmínky testu budou obvykle určeny povahou daného problému, vynalézavostí vyšetřovatele a rozpočtem testovacího programu. Ponoření vzorku může být buďto částečné, úplné nebo přerušované. Pro správné plánování testu a interpretaci výsledků testu musí být brány v úvahu specifické vlivy následujících proměnných: složení roztoku, teplotu, provzdušňování, objem, rychlost a účinky proudění, povrch a příprava vzorku, způsob ponoření vzorků, trvání testu a způsob čištění vzorků na závěr. [8]



Obrázek 16 Test ponorem [14]

Je možné provádět ponor do koncentrovaných kyselin, jako je kyselina dusičná či sírová. Takový test nevypovídá příliš o korozním chování za běžných podmínek, ale pokud je možné ponořovaný materiál porovnat s jiným materiálem, jehož korozní chování je dobře zmapované, je možné se velmi rychle dozvědět, jestli má daný materiál lepší, či horší korozní odolnost. Mnohem lepší vypovídající hodnotu může být ponor ve vodě nebo v roztocích NaCl, jelikož existují materiály, které jsou přesně těmito prostředí vystaveny.

2.2.4 Korozní zkoušky v provozu

Na rozdíl od jiných laboratorních zkoušek mají zkoušky v provozu plnou přenositelnost do skutečných aplikací. Jsou zde dokonale kopírovány podmínky proudění, výměny prostředí, tlaky, teplota, koncentrace korozivního prostředí a časové kolísání parametrů. Je nezbytně nutné všechny tyto podmínky pravidelně zaznamenávat, aby při vyhodnocování výsledků mohly být

dány do souvislostí s korozními úbytky. Zkoušky se provádějí buď na zkušebních vzorcích nebo přímo na součástech zařízení. [8]

Při výběru metody monitorování koroze je třeba vzít v úvahu cenu a použitelnost dané metody. Důležité je rovněž zvážit spolehlivost zvolené metody. V mnoha případech bude žádoucí zahrnout více než jednu metodu, aby byla poskytnuta větší spolehlivost informací. Další důležitou otázkou je, zda existuje přístup k příslušným zařízením. Důležitým faktorem při výběru metod monitorování je i doba odezvy potřebná k dosažení požadovaného výstupu. Ačkoli nejsou určeny k úplnému nahrazení laboratorních testů, testy v závodech jsou speciálně navrženy pro monitorování životnosti stávajících zařízení, vyhodnocení alternativních materiálů konstrukce a pomáhají určit účinky procesu, které nelze reprodukovat v laboratoři. [8]

2.3 Výroba 3D tištěné oceli

Výhodou aditivní výroby (AM) oproti tradičním výrobním metodám spočívají v tom, že velmi složité díly mohou být vyrobeny přímo z 3D modelu (CAD modelu) s minimální tvorbou odpadu a za kratší dobu [15].

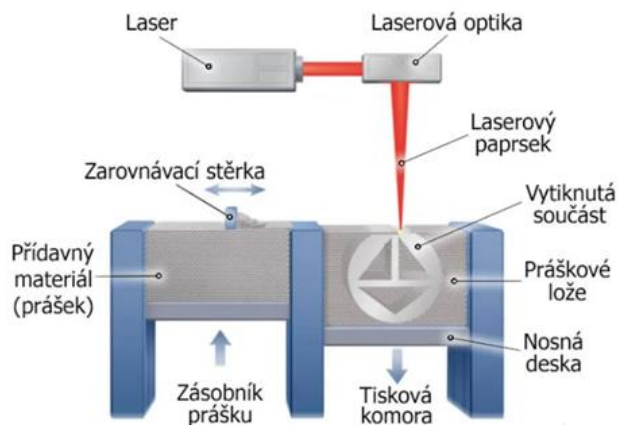
Při 3D tisku dochází současně k mnoha složitým procesům (vlivem hustoty laserové energie). Během aditivní výroby nastávají podmínky rychlého tuhnutí [16]. Tyto podmínky také způsobují tvorbu metalurgických defektů, jako jsou neroztavené prášky, mikrotrhliny, zachycení plynových pórů, kuličkování a zdrsnění povrchu [17]. K těmto podmínkám rychlého tuhnutí dochází během procesu AM v důsledku vysokoteplotních gradientů podél rozhraní pevná látka a kapalina. Když lokalizovaná roztavená oblast zažívá vysokoteplotní gradienty, konečné mikrostrukturální prvky jsou mnohem jemnější než prvky s nižšími teplotními gradienty kvůli omezení růstu krystalů. Pokud jsou však teplotní gradienty příliš vysoké, může vzniknout takové tepelné napětí, které může vést k praskání, předčasnému selhání anebo alespoň ke geometrickým deformacím. [16]

2.3.1 Princip metod 3D tisku

Aditivní technologie znamená, že je materiál postupně přidáván ve vrstvách o konstantní tloušťce a přetaven za pomoci tepelného zdroje. Jednotlivé metody 3D tisku kovů se liší v tom, jakým způsobem je podáván materiál, a též tepelným zdrojem, který materiál taví. Dvě nejzákladnější skupiny jsou spékání v práškovém loži (PBF -Obrázek 17) a přímé nanášení (DED -Obrázek 18). [18]

Spékání v práškovém loži (Powder bed fusion – PBF)

Při metodě PBF (Obrázek 17) se prášek ze zásobníku nanáší na nosnou desku v podobě konstantní tenké vrstvy, poté tepelný zdroj ve vybraných bodech speče zrnka naneseného prášku a tím je vytvořena jedna vrstva vznikající součásti. Celý tento proces se opakuje, dokud nevznikne celá součást. Prášek v neovlivněné oblasti má funkci podpory a po dokončení tisku je mechanicky odstraněn a recyklován pro další použití. Pro metodu PBF se používají prášky určené k výrobě polymerů, kompozitu, kovů, keramiky a hybridní prášky. [15]



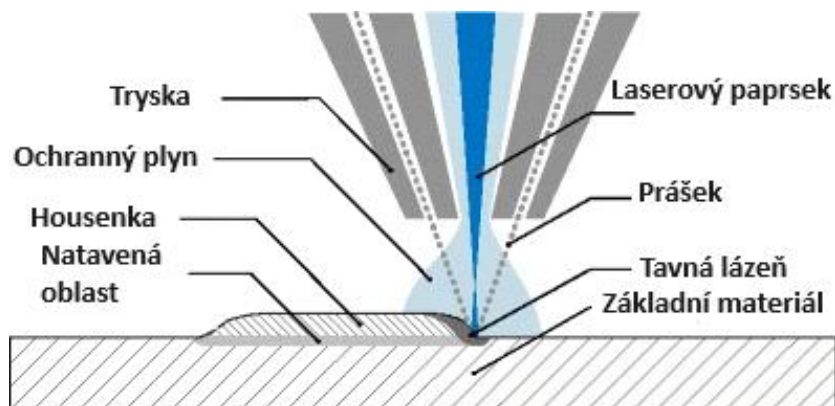
Obrázek 17 Schéma 3D tisku kovů metodou PBF[18]

V případě, že je jako zdroj použit laser, hovoříme o selektivním laserovém tavení, či přímém laserovém slinování kovů (SLM/DMLS). Jestliže je zdrojem elektronový svazek, tak se této metodě říká tavení elektronovým paprskem (EBM). Celý proces musí probíhat ve vzduchotěsné komoře, vyjma metody EBM, která využívá vakua [15]. [18]

Nejvíce rozšířené jsou metody SLM a DMLS. Přestože obě tyto metody používají jako zdroj tepla laser, jsou velmi odlišné. Metoda SLM je založena na úplném tavení, zatímco metoda DMLS je založena na slinování/částečném tavení kovových prášků. Slinování se liší od tavení v tom, že zahrnuje vázání částic v pevném stavu nebo částečné natavení namísto jejich úplného tavení. Technologie SLM díky úplnému roztavení prášku většinou poskytuje vyšší pevnost. Naopak drsnost a rozměrová přesnost je velmi závislá na použitém materiálu, strategii skenování a parametrech tisku. [19]

Přímé nanášení (Directed energy deposition – DED)

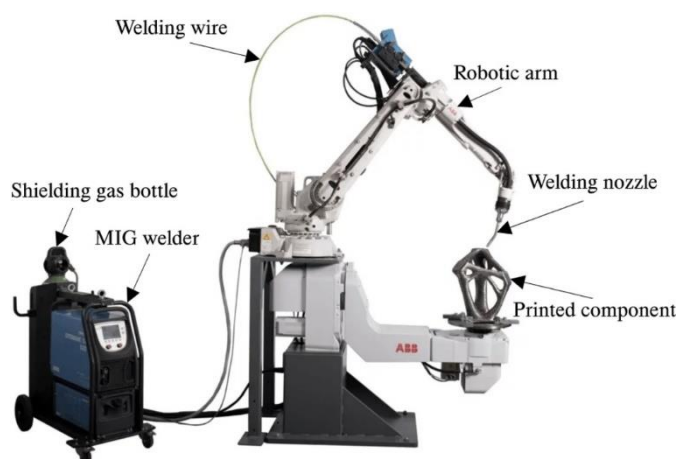
Při této metodě se v souřadném systému pohybuje mechanické rameno zakončené tryskou (Obrázek 18). Do trysky je podáván přídavný materiál ve formě drátu nebo prášku v závislosti na tepelném zdroji. Tepelný zdroj taví přídavný materiál a ten je nanášen ve vrstvách do tiskového prostoru. Pro nástřik prášku je nutný nosný plyn, který pod tlakem unáší prachové částice skrze tiskovou hlavu a vhání spolu s paprskem teplotního zdroje do procesní zóny. Velmi podstatný je rovněž přívod ochranného plynu. Běžně se metoda DED používá k opravám nebo přidávání dalších materiálů ke stávajícím dílům, což je podobné procesu svařování.[15]



Obrázek 18 Schéma metody laserové depozice kovů [20]

Pokud je použit jako teplotní zdroj laser, nazývá se tato metoda laserová depozice kovů (LMD), v případě plazmy se jedná o plazmový přenosový oblouk (PTA). Metody, kde je přiváděn

materiál formou drátu, dosahují vysoké produktivity a zároveň nízkých nákladů, s možností využití všech teplotních zdrojů. Dále existuje metoda aditivní výroby elektrickým obloukem (WAAM – Obrázek 19), která využívá standartní vybavení pro svařování MIG/MAG, čímž jsou výrazně sníženy náklady na její pořízení. Posuv tiskové hlavy (hořáku) po předepsané dráze je ve většině případů řízen robotickou rukou nebo ramenem. Nevýhodou WAAM ovšem je to, že vyvolává vysoká zbytková napětí a deformace, což je způsobeno vysokým tepelným příkonem, a tedy dosahuje nižší přesnosti než ostatní AM technologie (potřebuje též dokončovací operace apod.). [15]



Obrázek 19 Systém aditivní výroby elektrickým obloukem (WAAM) s MIG zdrojem [21]

2.4 Použití 3D tištěných ocelí

Díky svým vynikajícím mechanickým vlastnostem jsou tištěné nástrojové oceli využívány v široké škále strojírenských aplikací, a to především v leteckém, lékařském a stomatologickém průmyslu. Aditivní výroba produkuje výrobky, které jsou méně křehké než výrobky vzniklé odléváním. Dále umožňuje tisknout ze slitin s různými teplotami tání. Je také možné kombinovat různé materiály, a to dokonce kovové s plastovými. Díly vyrobené AM metodami je možné stejně jako u dílů vyráběných konvenčně dále zpracovávat (obrábět, tepelně zpracovávat, vytvářet na nich povrchové úpravy apod.). [22]

Automobilový průmysl představuje velkou příležitost pro AM, protože tento proces může vytvářet menší až středně velké díly, které mohou fungovat jako prototypy pro vývojový proces. Ačkoliv je samotný proces 3D tisku poměrně zdoluhavý, dokáže tuto časovou náročnost kompenzovat tím, že není třeba připravovat žádné technologické podklady pro výrobu. Náklady jsou snižovány i díky minimálnímu odpadu. Automobilový průmysl rovněž dokáže využít toho, že AM může splnit těsné rozměrové tolerance. [16]

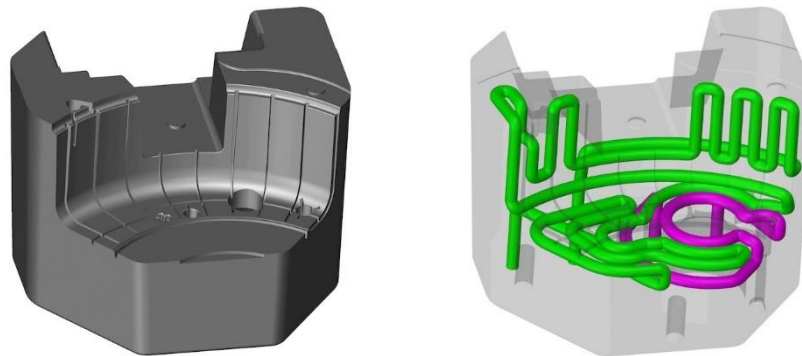
Výsledkem může být prototypový díl, který zhmotňuje možnou podobu sériového dílu nebo třeba tvarově velmi složitou součást, která by se jinými technologiemi vyráběla jen těžko. Důležitou předností AM je také možnost navařování materiálů velmi odlišných materiálů, což vede ke skvělým mechanickým vlastnostem za velmi přijatelnou cenu. Principu navařování lze rovněž využít v opravárenství, kde je možné opravit už opotřebovaný díl a vrátit jej do provozu v co nejkratším čase. [19]

Dále mohou 3D tištěné součásti nalézt uplatnění součástek, které je nutné nějakým způsobem odlehčit. Součástky mohou být odlehčeny různými kapsami nebo takzvanou buněčnou strukturou. Její výhodou je zlepšená pevnost a odolnost při zachování nízké hmotnosti. Dalším

benefitem těchto součástek je možnost optimalizace deformačních vlastností tím, jaká vnitřní struktura je zvolena. [19]

2.4.1 Konkrétní aplikace 3D tištěných nástrojových ocelí

Použití 3D tištěných nástrojových ocelí je vhodné u **forem pro vstřikování** například plastů nebo zinku, u kterých je možné s výhodou využít potenciál aditivní výroby pro vytvoření dutin vnitřního konformního chlazení. Jak vypadá konformní chlazení ukazuje Obrázek 20. Při konvenční výrobě by se postupovalo tak, že by se nejprve odlil hrubý tvar formy, ten by byl následně obráběn na čisto s poměrně velkými přídávky materiálu. Pokud by v takové formě bylo požadováno vnitřní chlazení, musely by být dutiny dodatečně vyvrtány. Při vrtání se používají dlouhé tenké vrtáky obvykle s vnitřním chlazením, které mohou relativně jednoduše praskat. Další jejich zásadní nevýhodou je, že umožňují vytvářet pouze přímé dutiny, což může být při návrhu chlazení formy dosti limitující. Při použití aditivní výroby vznikají minimální přídávky, které stačí pouze dobrousit a dovolují téměř libovolně tvarované chladicí kanálky, které se mohou v případě nutnosti rozšiřovat a zužovat, což zaručí optimální průběh chlazení.



Obrázek 20 Forma s konformním chlazením [23]

Dalším příkladem, kde se používají 3D tištěné nástrojové oceli, je při výrobě **lisovacích vložek** (Obrázek 21) pro automobilový průmysl. Lisovací vložka je součást lisovacího nástroje, který se používá při procesu tváření materiálů. Obvykle je to pevný, vysoce odolný blok, který se nachází mezi lisovacími čelistmi nebo maticí a raznicí. Hraje klíčovou roli při formování materiálu a pomáhá dosáhnout požadovaného tvaru a rozměrů výsledného výrobku. Tyto vložky se používají při výrobě plechových dílů karoserie, které se v dnešní době poměrně často upravují, klidně i jednou ročně, a z toho důvodu je třeba upravovat i nástroje na výrobu takových dílů [24]. Toto není pro aditivní výrobu žádný problém a v tomto ohledu šetří náklady oproti konvenční výrobě, kde je třeba vytvořit nový program pro stroj i jeho obsluhu, takové problémy u 3D tisku odpadají a jediné, co stačí, je změnit model CAD. I v případě, kdy by nedocházelo k pravidelným změnám modelu, si udržuje aditivní výroba určitou výhodu. Aditivní výroba dramaticky zkracuje obráběcí čas přesného dílu, jako je lisovací vložka. Tímto byla zkrácena dodací doba o 35 % [24]. Z provozních testů vyplynulo, že lisovací vložky vyrobené aditivní výrobou mají srovnatelné mechanické a třecí vlastnosti jako ty konvenčně vyráběné [24].



Obrázek 21 Lisovací vložka po tisku [24]

2.5 Charakteristika zkoumaných ocelí

Aby mohly být výsledky experimentální části správně interpretovány, je třeba porozumět vlastnostem zkoumaných materiálů vycházejících především z chemického složení a struktury materiálu, zároveň ale i z tepelného a mechanického ovlivnění, které je do materiálů vneseno v průběhu výroby.

2.5.1 Ocel MS1

Ocel MS1 se řadí do skupiny takzvaných maraging ocelí (odvozeno od anglických slov martensitic a aging) Tyto oceli jsou vyvinuty procesem martenzitického tepelného zpracování (což znamená rychlé chlazení) následovaného stárnutím (aging), což je tepelný proces, při kterém oceli přirozeně získávají vysokou pevnost. [25]

Ocel MS1 se dodává ve formě prášku, ve kterém dosahují největší částice velikosti 63 μm . Tento druh oceli se vyznačuje velmi dobrými mechanickými vlastnostmi (pevnost, tvrdost) a je snadno tepelně zpracovatelný. Jak ve stavu po tisku, tak ve stavu po tepelném zpracování lze díly obrábět, vyjiskřovat, svařovat, kuličkovat, leštit a v případě potřeby nanášet povlaky. Tyto vlastnosti předurčují tuto slitinu jako vynikající volbu pro pobřežní ropné, plynárenské a podmořské aplikace. [26]

Tabulka 2 Chemické složení prášku MS1 [26]

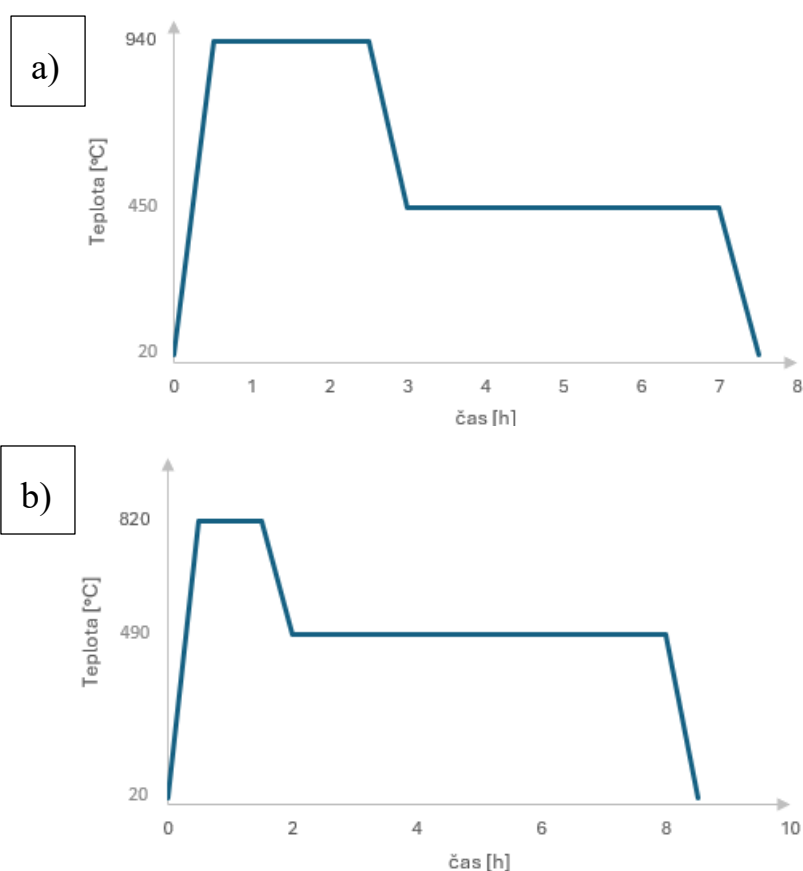
Chemické složení	Ni	Co	Mo	Ti	Al	Cr	Cu	C	Mn	Si	P	S
Hmotnostní procenta min [%]	17	8,5	4,5	0,6	0,05	-	-	-	-	-	-	-
Hmotnostní procenta max [%]	19	9,5	5,2	0,8	0,15	0,5	0,5	0,3	0,1	0,1	0,01	0,01

Tepelné zpracování

Díly vyrobené z oceli MS1 lze je snadno dodatečně vytvrdit na více než 50 HRC tvrzením procesem stárnutí při 490 °C po dobu 6 hodin. Součásti z MS1 mají díky vrstvené stavební

metodě určitou anizotropii, kterou lze vhodným tepelným zpracováním snížit nebo odstranit – např. tepelným zpracováním při 940 °C po dobu 2 hodin. [26]

Pro porovnání korozních vlastností této oceli se stavem po tisku byly v experimentální části zvoleny teplotní režimy z předešlého výzkumu [27] a to režimy **940 °C/2 h – vzduch, 490 °C/6 h – vzduch** (Obrázek 22a), toto tepelné zpracování bude dále zkráceně označováno jako TZ1, a **820 °C/1 h – vzduch, 490 °C/6 h – vzduch** (Obrázek 22b), toto tepelné zpracování bude dále zkráceně označováno TZ2, o tomto tepelném zpracování hovoří i materiálový list konvenční oceli VACO180 [28]. U režimu TZ1 (940 °C/2 h, 490 °C/6 h) bylo dosaženo pevnosti v tahu 929 ± 5 MPa, tažnosti 22 ± 1 % a tvrdosti 318 ± 3 HV10. U režimu TZ2 (820 °C/1 h, 490 °C/6 h) byla výzkumem zjištěna pevnost v tahu 943 ± 3 MPa, tažnost 23 ± 0 % a tvrdost 330 ± 1 HV10. [27]



Obrázek 22 a) Průběh tepelného zpracování MS1 940 °C 2h vzduch, 490 °C 6h vzduch b) Průběh tepelného zpracování MS1 820 °C 1h vzduch, 490 °C 6h vzduch

2.5.2 Ocel VACO 180

Jedná se o vysoce pevnou, martenziticky vytvrditelnou ocel, která kombinuje velmi vysokou pevnost s houževnatostí. VACO 180 se používá pro výrobu mechanicky namáhaných nástrojů, u kterých je požadavek na co nejvyšší mez pevnosti a kluzu za současně přijatelné houževnatosti a malé citlivosti k eventuálnímu vzniku vrubů, a to vše i za zvýšených teplot. Dále se z této oceli vyrábí zápustky pro tvářeni za studena, jádra, šoupátka, rozdělovače, trny stolic, pro výrobu trubek, formy pro tlakové lití lehkých i těžkých neželezných kovů s nižšími teplotami tavení. [28]

Tabulka 3 Chemické složení oceli VACO180 [28]

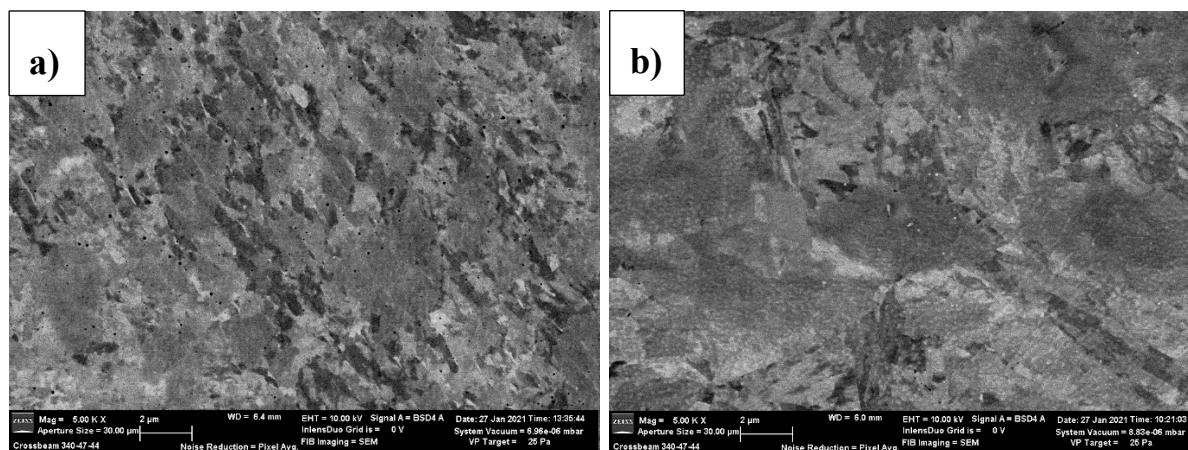
Chemické složení	C	Co	Mo	Ni	Ti	ostatní
Hmotnostní procenta [%]	<0,03	9,0	5,0	18,5	0,75	Al, B, Zr

Tepelné zpracování

Distributor Bohdan Bolzano doporučuje při tepelném zpracování začít kováním nebo válcováním při 1200-850 °C s ochlazením na vzduchu, které je následované žíháním při teplotě 820 °C s ochlazením na vzduchu, doplněné vytvrzováním při teplotě 490 °C s 6hodinovou výdrží následované ochlazením na vzduchu. Takto tepelně zpracovaná ocel by měla mít tvrdost 54-56 HRC. Ve stavu žíhaném se tvrdost pohybuje kolem 350 HV. [28]

2.5.3 Srovnání mikrostruktury MS1 a VACO180 ve výchozím stavu

Ačkoliv se v obou případech jedná o martenzitickou strukturu, struktura 3D tištěného materiálu MS1 bez tepelného zpracování (Obrázek 23a) je daleko jemnější oproti konvenčně vyráběnému válcovanému materiálu VACO180 (Obrázek 23b). Na druhou stranu se v 3D tištěném materiálu nachází značné množství mikropórů. [27]



Obrázek 23 Mikrostruktura a) oceli MS1 po tisku, b) oceli VACO180 ve stavu dodávaném výrobcem [27]

2.5.4 Ocel H11 3D tištěná

Nástrojová ocel H11 je jednou z nejběžněji používaných nástrojových ocelí. Jedná se o ocel vhodnou pro práci za zvýšených teplot. Vyrábějí se z ní nástroje pro práci za tepla, jako jsou zápustky pro kování nebo formy pro tlakové lití, vytlačování a vstřikování plastů. Toto využití umožňuje odolnost oceli H11 proti únavovému praskání a vysokoteplotní abrazi. Kromě nástrojů pro práci za tepla se rovněž používá k výrobě rezných nástrojů a v leteckém průmyslu pro mechanické komponenty. [29]

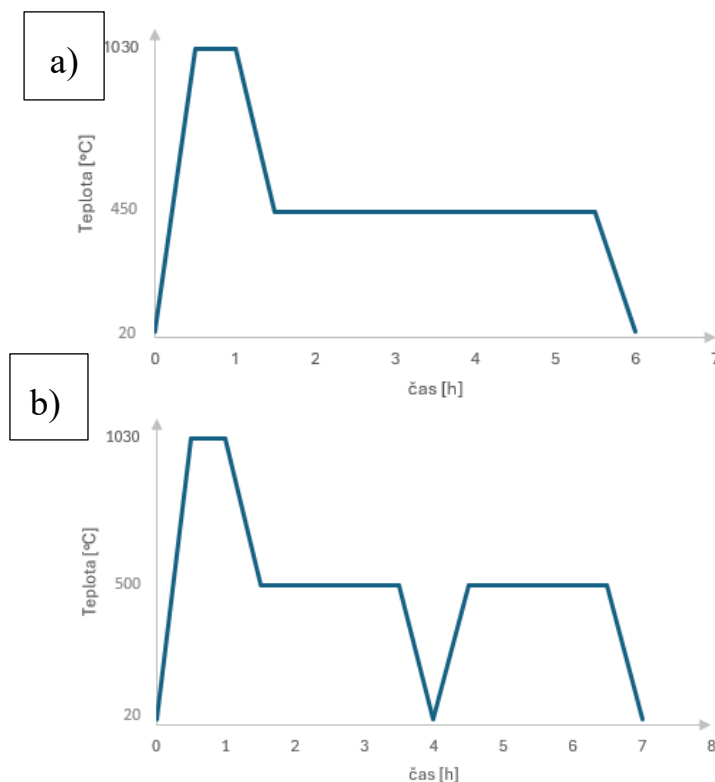
Tabulka 4 Chemické složení prášku H11[29]

Chemické složení	C	Si	Mn	Cr	Mo	V
Hmotnostní procenta min [%]	0,33	0,8	0,2	4,7	1,1	0,30
Hmotnostní procenta max [%]	0,43	1,25	0,6	5,5	1,6	0,60

Tepelné zpracování

Ocel H11 je vzduchem kalitelná nástrojová ocel, která při 3D tisku dosáhne svého kaleného stavu. V tomto stavu je ovlivněna obrobiteľnosť a je zde vysoké riziko praskání v důsledku snížení houževnatosti. V důsledku toho je obvykle nutný cyklus tepelného zpracování. Ideální cyklus by měl začít krokem žihání už před odstraněním dílu z tiskové podložky. Materiál bude změkčený a bez vnitřního pnutí, což usnadní obrábění. Po opracování by pak měl díl projít kalením a vhodným popouštěcím cyklem pro dosažení požadované tvrdosti. [29]

Pro porovnání oceli H11 se stavem po tisku byly v experimentální části zvoleny vhodné teplotní režimy, které byly zjištěny v předcházejícím výzkumu a nichž hovoří průběžná zpráva projektu FW03010323 [30] Jedná se o režimy **1030 °C/30 min – vzduch, 450 °C/4 h – vzduch** (Obrázek 24a) a **1030 °C/30 min – vzduch, 2x500 °C/2 h – vzduch** (Obrázek 24b), oba tyto režimy se vyznačují přípravou materiálu s vysokou pevností. U režimu 1030 °C/30 min, 450 °C/4 h bylo podle technické zprávy TREND dosaženo pevnosti v tahu 1845 ± 8 MPa, tažnosti $6 \pm 0,7$ % a tvrdosti 600 ± 2 HV10. U režimu 1030 °C/30 min, 2x500 °C/2 h bylo dosaženo pevnosti v tahu 1835 ± 71 MPa, tažnosti $3 \pm 1,0$ % a tvrdosti 583 ± 2 HV10. [30]



Obrázek 24 a) Tepelné zpracování H11 1030 °C 30 min vzduch, 450 °C 4 h vzduch b) Tepelné zpracování H11 1030 °C 30 min vzduch, 2x500 °C 2 h vzduch

2.5.5 Ocel H11 konvenční

Ocel H11 je nástrojová ocel určena pro práci za tepla, která se vyznačuje vynikající rázovou houževnatostí. Ocel H11 konvenční se vyrábí válcováním za tepla, kováním nebo tažením za studena v závislosti na zvoleném polotovaru. Nástrojová ocel H11 je hluboce kalená ocel kalitelná na vzduchu. To poskytuje minimální změnu velikosti během tepelného zpracování. Ocel H11 konvenční má také vynikající odolnost proti praskání při tepelné únavě a vynikající odolnost proti hrubému praskání a tepelnému šoku při ochlazení vodou v provozu. Nástrojová ocel H11 konvenční je vhodná, stejně jako H11 3D tištěná, pro výrobu nástrojů pro práci za tepla. [31]

Tabulka 5 Chemické složení oceli H11 konvenční[31]

Chemické složení	C	Mn	P	S	Si	Cr	V	Mo
Hmotnostní procenta min [%]	0,35	0,20	-	-	0,8	4,75	0,30	1,10
Hmotnostní procenta max [%]	0,45	0,60	0,03	0,03	1,25	5,5	0,60	1,60

Tepelné zpracování

Distributor Hunan Qilu Metal Co.,Ltd uvádí jako vhodné tepelné zpracování žihání, při kterém dojde k pomalému zahřátí na 843 – 898 °C s následným pomalým chladnutím v peci na 538 °C a dochlazení při pokojové teplotě (výdrž v závislosti na velikosti součásti). Po žihání by mělo být dosaženo maximální tvrdosti 235 HBS. [31]

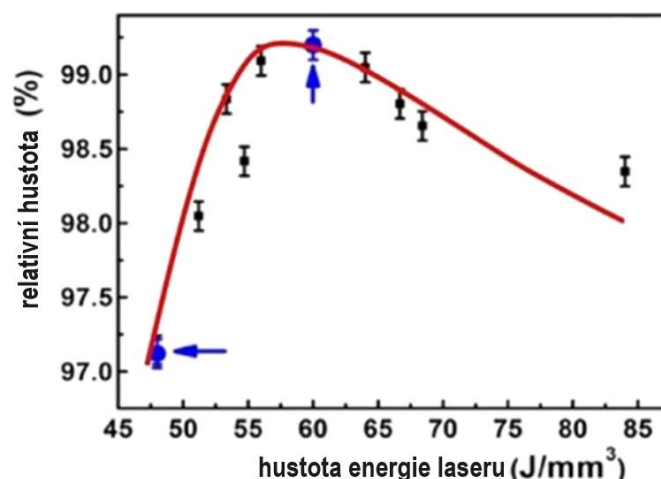
Ocel H11 má enormně vysokou kalitelnost a měla by být zakalena ochlazením na vzduchu. Je žádoucí použít solnou lázeň nebo pec s řízenou atmosférou, aby se minimalizovalo oduhlíčení. Pro pec se solnou lázní je doporučena teplota 996 °C a pro pec s řízenou atmosférou teplota 1010 °C s výdrží 5 až 15 minut a ochlazením na vzduchu. Po kalení je vhodné zařadit následné popouštění při 552 °C a měla by být dosažena tvrdost 52 HRC. [31]

2.6 Obvyklé problémy 3D tištěných materiálů

Nejčastější problémy u 3D tištěných kovových materiálů jsou póry, vyšší drsnost povrchu nebo anizotropie struktury. Tyto problémy mohou zhoršovat mechanické i korozní vlastnosti. Kritickým místem pro vznik koroze bývají i hranice tavné lázně.

2.6.1 Póry

Póry se relativně často nacházejí v součástech vyráběných selektivním laserovým tavením (SLM) metodami. Bylo potvrzeno, že póry v nerezových ocelích vyráběných práškovou metalurgií snižují jejich pasivační vlastnosti v přítomnosti roztoků kyseliny sírové a fosforečné, a to může být také případ nástrojových ocelí vyráběných metodou SLM. Typicky jsou póry v SLM výrobcích rozděleny do dvou typů. První typ pórů se nachází kolem neroztavených prášků a druhý je způsoben plynem zachyceným uvnitř prášků během atomizace. Pórovitost lze do určité míry snížit optimalizací podmínek tisku. Podmínkami tisku se rozumí energie laseru, skenovací rychlost a směr. Bylo zjištěno, že zvýšení výkonu laseru (Obrázek 25) nebo náležitě snížení rychlosti může snížit poréznost nerezové SLM oceli AISI 316L. Podobná tendence byla rovněž prokázána pro další kovy, jako jsou slitiny na bázi niklu nebo hliníku. [17]



Obrázek 25 Závislost relativní hustoty vzorku na energii laseru [17]

Posoudit vliv parametrů tisku na pórovitost uvnitř komponent, je možné použití objemové hustoty energie E_v vypočítané z rovnice 2, která popisuje průměrnou energii na relativní hustotě materiálu. [17]

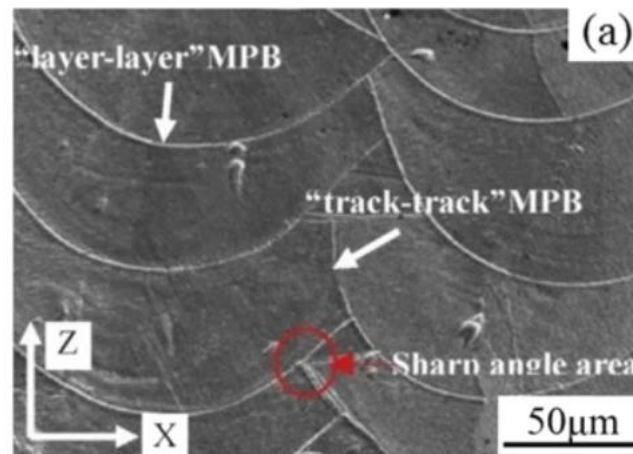
$$E_v = \frac{e}{rdt} \text{ (rov. 2) [17]}$$

Kde e je hodnota energie laseru, r je rychlost skenování (rychlost pohybu laserové skvrny), d je hatch distance (vzdálenost mezi jednotlivými skenovacími liniemi laseru ve stejné vrstvě) a t je tloušťka vrstvy naneseného prášku.

Póry mohou ohrozit odolnost matrice proti důlkové korozi, což dokázal ponorný test v roztocích chloridu železitého na SLM nerezových ocelích 304L a 316L. Autoři [32] tuto preferenční korozi připisovali lokálnímu okyselení uvnitř pórů, vedoucí k depasivaci nerezového substrátu a tento proces byl urychlen katodickou aktivitou vně pórů. Avšak snížená odolnost proti důlkové korozi se vyskytla pouze u pórů s průměrem větším než 50 μm , zatímco pasivní stav stále nastával, když byla velikost pórů menší než 10 μm . Póry s průměrem pod 10 μm v nerezové oceli SLM 316L byly stále korodované v agresivnějších prostředích, jako je například vysokoteplotní kyselina sírová. Geometrie pórů měla také podstatný vliv na chování důlkové koroze a nepravidelně tvarované póry byly považovány za snadno korodující v důsledku obohacení agresivními ionty v rozích těchto pórů. [17]. Bylo zjištěno, že vyšší pórovitost může způsobit některé dodatečné tepelné zpracování, ke kterému pravděpodobně dojde tlakem plynu v pórech a inhibicí difúzního plynu v dutinách [16]. Tepelné zpracování ale také snížilo hustotu dislokací a snížilo tlaková zbytková napětí způsobená laserem, což mělo za následek snížení potenciálu bodové koroze substrátů [16].

2.6.2 Hranice tavné lázně (MPB)

Několik studií se zabývalo tím, že v MPB může existovat elementární segregace, tepelné napětí a nerovnovážné fáze. Ve skutečnosti lze MPB rozdělit do dvou kategorií: vrstva-vrstva (layer-layer) MPB a stopa-stopu (track-track) MPB, jak je znázorněno na obrázku 26. V místě, kde se MPB spojují pod ostrými úhly, jsou negativně ovlivněny mechanické vlastnosti, zejména pak plasticita. [17]

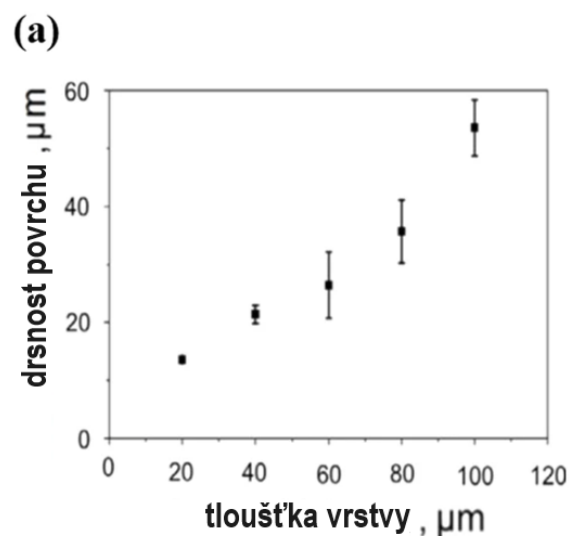


Obrázek 26 Hrany vrstev [17]

Protože se jedná o nerovnovážnou oblast, může v místech MPB docházet přednostně k selektivnímu průniku koroze. U SLM slitiny AlSi10Mg se izolované částice křemíku mohou shromažďovat uvnitř hranic tavné lázně. Je dobře známo, že křemík je katodický vzhledem k hliníkové matici, což může vést k tvorbě mikrogalvanických článků, což má za následek lokalizované projevy koroze. Tento jev segregace složení u MPB však nebyl zřejmý u slitin na bázi Fe, jako je nerezová ocel 316L, ale tato místa byla stále přednostně zkorodovaná ve srovnání s tvářeným protějškem, což je připisováno velkému mezifázovému napětí a mikro dutinám na hranici tavné lázně. [17]

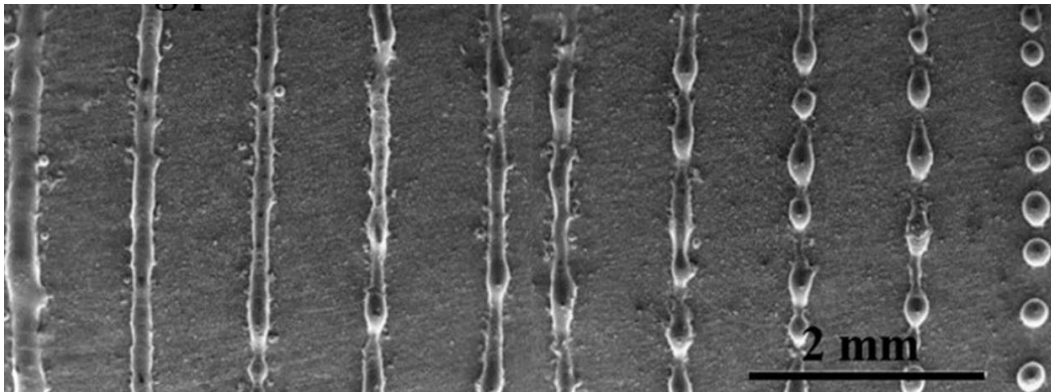
2.6.3 Drsnost povrchu

Drsnost povrchu dílů vyrobených SLM je obvykle vyšší (od 10 μm do 30 μm) než u dílů vyrobených jinými metodami, jako je frézování (cca 1 μm). Existují dva hlavní důvody hrubého povrchu v procesu SLM, jeden je způsoben odpařováním silou, která vzniká během tavení prášku. Expanze plynu destabilizuje tok taveniny a vysoce nepravidelná a nestabilní lázeň taveniny zvyšuje drsnost povrchu a poréznost. U silných práškových vrstev se laserovým paprskem roztaví více práškových materiálů a dojde k větší expanzi plynu. Drsnost povrchu by tedy mohla být do určité míry snížena s malou tloušťkou nanášené vrstvy (Obrázek 27). [17]



Obrázek 27 Závislost drsnosti na tloušťce vrstvy [17]

Při nanášení tenčích vrstev během procesu SLM je dosahováno nižší drsnosti (Obrázek 27), to je však časově náročné. Druhým důvodem drsného povrchu je nesprávné tavení prášku a jev sbalování do kovových kapiček (Obrázek 28). Když je nastaven nízký výkon laseru, dodaná energie je nedostatečná k úplnému roztavení částic prášku a pevné částice prášku přilnou k povrchu součásti. Proto se očekává, že drsnost povrchu může být minimalizována zvýšením tepelného příkonu. Velmi vysoký tepelný příkon však může být škodlivý pro povrchovou úpravu v důsledku zvyšujícího se zpětného rázu, který narušuje povrch roztavené lázně. A nakonec, velké prášky (větší než 100 μm) se obtížně taví kvůli relativně malému průměru laserové skvrny. [17]

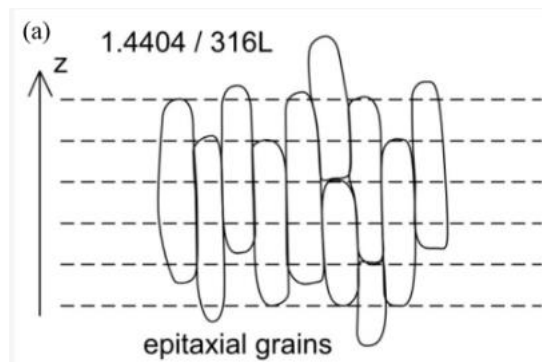


Obrázek 28 Sklon materiálu ke kuličkování v závislosti na klesající energii laseru [17]

Laserovým leštěním AM komponent je možné snížit jejich drsnost až o 80-93 %, kromě zlepšení kvality povrchu lze laserem upravit povrch za účelem jeho zpevnění. [33]

2.6.4 Anizotropie

Anizotropie v SLM výrobcích je obvykle způsobena různými rychlostmi tuhnutí (a tím tepelnou vodivostí) v různých směrech (osa z je typicky rychlejší než ostatní osy x a y). Mikrostrukturní anizotropie v SLM součástech obvykle vede k anizotropním mechanickým vlastnostem a koroznímu chování. Co se týká mechanických vlastností, byla pozorována větší tažnost ve směru tisku (osy z) než v ostatních dvou prostorových směrech. To je způsobeno zrny protaženými do osy z. Tento jev byl pozorován na nerezové oceli 316L (Obrázek 29), u jiných typů materiálů se však tento jev vyskytovat nemusí. Pokud jde o anizotropní korozní chování u oceli 316L, rychlosti koroze SLM součástí byly relativně malé a změnily se v 3,5% roztoku NaCl jen málo s různými zkoumanými rovinami. V agresivním roztoku, jako je 1 M HCl, však rovina XY slitiny SLMed Ti6Al4V vykazovala nižší pasivní proudovou hustotu (přibližně o polovinu) než rovina XZ. [17] Skenovací strategie ovlivňují rovněž korozní výkon v důsledku anizotropní tvorby mikrostruktury. Jako nejvhodnější byla vyhodnocena strategie s rotací o 90°. [16]



Obrázek 29 Protáhlá zrna ve směru tisku oceli 316L [33]

3 Experimentální část

Experimentální program této bakalářské práce má za úkol zkoumat korozní vlastnosti 3D tištěných nástrojových ocelí, a to jmenovitě MS1 a H11. Korozní vlastnosti těchto ocelí jsou porovnávány s jejich konvenčně vyráběnými ekvivalenty. Dále budou pozorovány vlivy různých režimů tepelného zpracování na korozní vlastnosti těchto ocelí. Jako základní korozní zkouška byla zvolena expozice v korozní komoře. Korozní stav byl dále hodnocen na základě hmotnostních úbytků a vizuálního pozorování. Při hodnocení byla využita i analýza iniciace koroze zkoumaných vzorků.

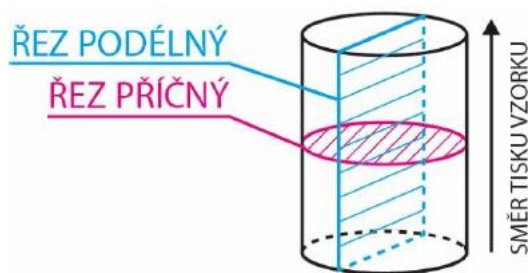
3.1 Použité přístroje, zařízení a metody

Válečky o délce 75 mm a průměru 17,5 mm z materiálu MS1 byly vyrobeny na stroji EOS M290 v dusíkové atmosféře. Směr tisku vzorků byl orientován ve směru z, tj. osa válce byla kolmá k základní desce. Jádra všech vzorků byla vyrobena s použitím parametrů, které jsou doporučené pro nástrojové oceli, tj. výkon laseru 258 W, rychlost skenování 960 mm/s, tloušťka vrstvy 40 μm , hatching distance 110 μm a misorientation angle 67°. Obrys (celý povrch) vzorku byl nanesen pomocí jiných parametrů zpracování s rychlostí skenování 300 mm/s a výkonem laseru 138 W.

Válečky o délce 75 mm a průměru 17,5 mm z materiálu H11 byly vyrobeny na zařízení SLM280^{HL}. Při výkonu laseru 350 W byla výška tištěné vrstvy 40 μm . Skenovací rychlost byla nastavena na 1216 mm/s přičemž rozestup jednotlivých drah laseru byl 0,12 mm.

Tepelné zpracování vybraných experimentálních vzorků proběhlo v laboratorní peci Carbolite ELF 11/6 v Metalografické laboratoři RTI. Tepelné zpracování bylo provedeno bez ochranné atmosféry, jelikož tento druh pece tuto možnost nenabízí. Ochlazení všech vzorků probíhalo na vzduchu.

Pro zhotovení metalografického výbrusu byl experimentální vzorek odebrán pomocí metalografické pily Struers Secotom 50. Vzorky byly odebírány z tištěných válečků jak příčně, tak i podélně (Obrázek 30). Následně došlo k zalití vzorku na zalévacím lisu Struers CitoPress 10. Vzorky jsou v tomto stroji zalévány do vodivé hmoty MutliFast při teplotě 180 °C po dobu 3,5 min a následně chlazeny také 3,5 min. Dále byly vzorky broušeny a leštěny na stroji Struers Tegramin. Broušení probíhalo na brusných kotoučích SiC o velikosti zrna 80-2000 μm . Leštění pomocí diamantových suspenzí probíhalo na leštících kotoučích, a to o zrnitosti suspenze 9-1 μm .



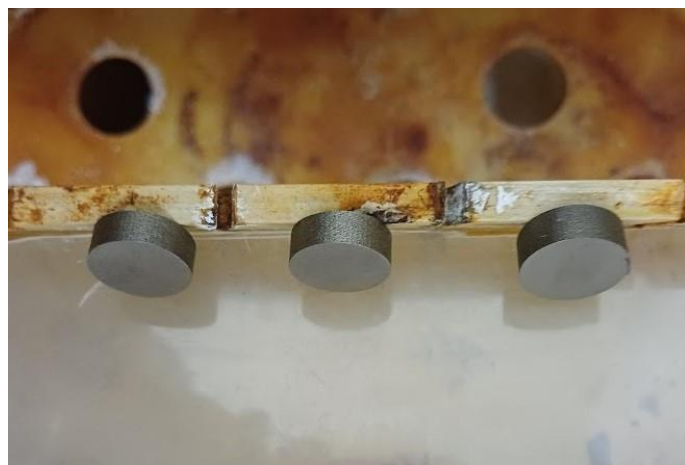
Obrázek 30 Rozložení řezů na experimentálním vzorku vzhledem ke směru tisku [34]

Pro zkoušku solnou mlhou byla používána korozní komora Q-FOG LF-8151-TM (Obrázek 31).



Obrázek 31 Korozní komora Q-FOG LF-8151-TM [12]

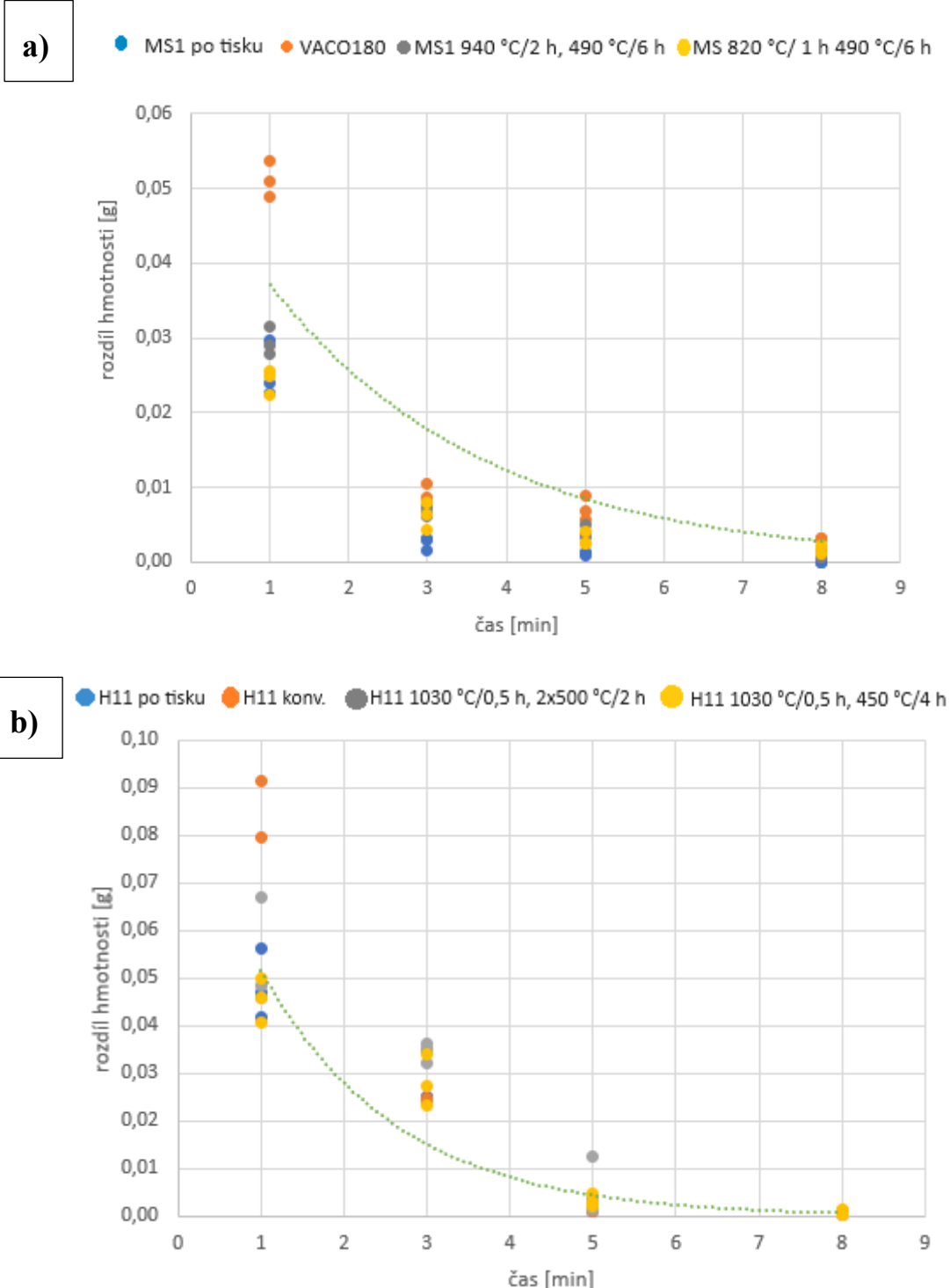
Vzorky byly umístěny podle normy ČSN EN ISO 9227 [9] (Obrázek 32) a to tak, aby jejich čelní strany byly zhruba pod úhlem 20° mimo přímé tryskání mlhy a zároveň se vzájemně nedotýkaly, tak aby po nich mohla rozprašovaná mlha volně stékat[9]. Byla zvolena expozice v 5% roztoku NaCl, který byl připraven z deionizované vody. Doba trvání zkoušky byla 168 h při teplotě 35°C.



Obrázek 32 Umístění vzorků v korozní komoře

Po 168 h expozice v korozní komoře se nechaly vzorky oschnout na vzduchu a následně proběhlo čištění dle normy ČSN EN ISO 8407 [35]. Nejdříve proběhlo mechanické čištění oplachem pod tekoucí vodou a následovalo oření gumovou rukavicí. Jelikož mechanické čištění nestačilo k odstranění všech korozních produktů, bylo potřeba přejít k chemickému čištění. K chemickému čištění byl použit roztok 50 ml konc. kyseliny chlorovodíkové s 0,35 g hexamethylentetraminu doplněný destilovanou vodou na objem 100 ml. Do tohoto roztoku byly zkoumané vzorky ponořeny na dobu 1 min, 3 min, 5 min a 8 min, tyto časy byly zvoleny proto, aby bylo jasně patrné, že s narůstajícím časem dochází k stále menším úbytkům

materiálu, tyto úbytky by měly konvergovat k nule. Po každém ponoru následovalo mechanické očištění gumovou rukavicí pod tekoucí vodou, omytí lihem a vysušení proudem teplého vzduchu. Po každém cyklu (1, 3, 5 a 8 minut) byl vzorek zvážen, aby bylo kontrolováno, zda dochází k odstranění korozních produktů a bylo kontrolováno, zda hmotnostní úbytek již konverguje k nule, a tedy není nutné pokračovat v dalším odstraňování korozních produktů, nebo jestli nedochází k naleptávání zkoumaného materiálu. Pro kontrolu byly sestaveny grafy závislosti rozdílů hmotnosti na čase (Obrázek 33).



Obrázek 33 Kontrolní grafy závislosti rozdílů hmotnostních úbytků na čase a) Pro materiály MS1 po tisku, VACO180, MS1 940 °C/2 h, 490 °C/6 h a MS1 820 °C/1 h, 490 °C/6 h, b) Pro materiály H11 po tisku, H11 konvenční, H11 1030 °C/0,5 h, 2x500 °C/2 h a H11 1030 °C/0,5 h, 450 °C/4 h

Hmotnostní úbytek byl zjištěn tak, že uříznutý vzorek na požadovanou velikost se zbrúšenou čelní plochou byl zvážen před expozicí v korozní komoře a po expozici a očištění od korozních produktů byl zvážen znovu. Hmotnost po expozici byla odečtena od hmotnosti před expozicí, což dalo vzniknout hmotnostnímu úbytku v gramech. Všechny vzorky ovšem neměly stejnou velikost, a tak byl hmotnostní úbytek v gramech přepočítán na jednotku plochy (metr). Plocha jednotlivých vzorků byla spočítána ze změřeného průměru a výšky vzorku. Hmotnostní úbytek v gramech byl vydělen plochou, což dalo hmotnostní úbytek v g/m^2 . Z každého materiálu byly připraveny tři vzorky, jejichž hmotnostní úbytky v g/m^2 byly zprůměrovány pro větší přesnost experimentu.

Analýza korozních důlků byla provedena na konfokálním mikroskopu Olympus LEXT OLS 5000.

Pro analýzu iniciace koroze byl zvolen ponorný test. Ponor probíhal v destilované vodě, vzorky byly ponořeny v zalisovaném stavu ve vertikální poloze. Ponory byly hodnoceny po 1 min, 3 min, 5 min, 10 min, 20 min, takže celková doba ponoru činila 38 minut. Časy na začátku byly zvoleny blíže u sebe, aby co nejpřesněji došlo k zachycení prvních známek koroze. Všechny vzorky byly nejprve broušeny na SiC papíru o zrnitosti 80–1200 a následně leštěny až na 1 μm . Iniciace koroze byla dokumentována na světelném mikroskopu Zeiss Axio Vert.A1.

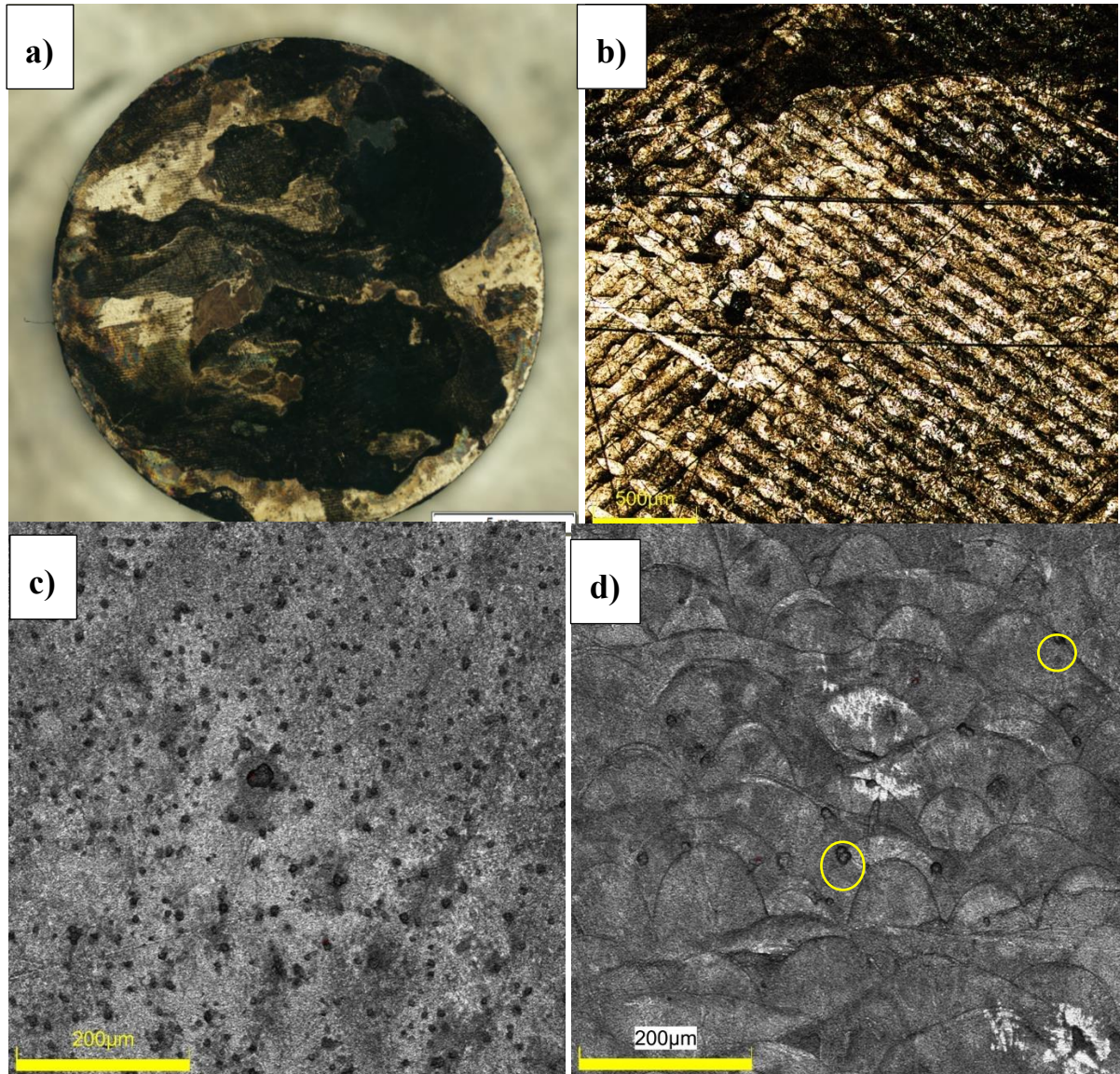
Pro analýzu chemického složení v domnělých místech iniciace koroze byl použit řádkovací elektronový mikroskop Tescan VEGA3.

Pro pořízení snímků tištěné struktury zkoumaných materiálů byl použit řádkovací elektronový mikroskop EVO MA25.

3.2 Hodnocení korozního napadení po expoziční zkoušce

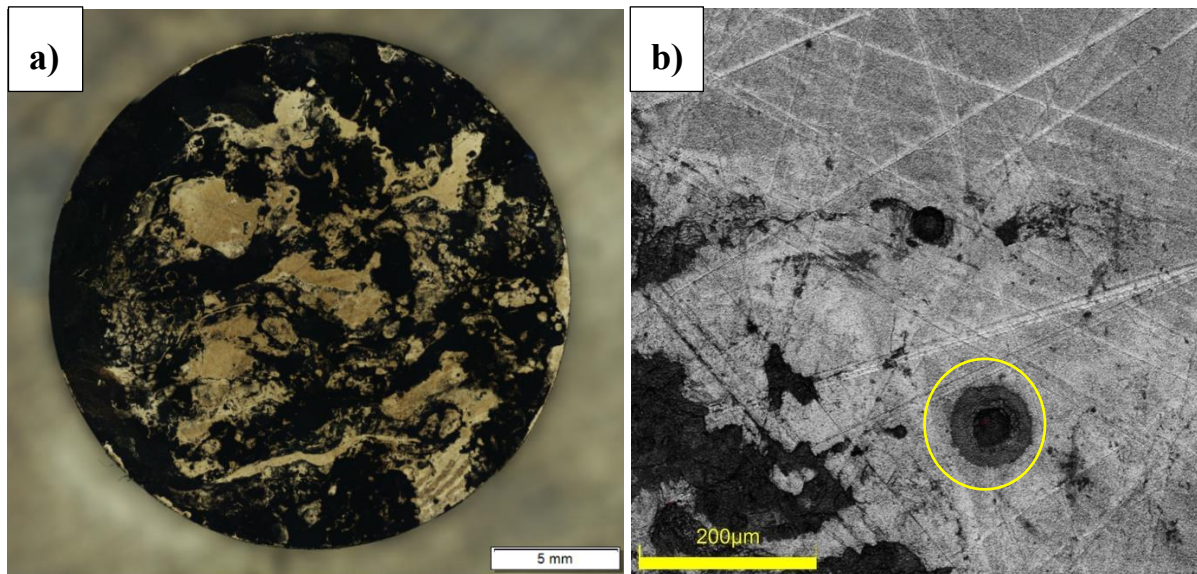
3.2.1 Hodnocení koroze u MS1 a VACO180

Na všech vzorcích MS1 po tisku, jako je vidět na přehledovém snímku (Obrázek 34a), došlo k celoplošnému zmatnění povrchu. Na povrchu byly dále pozorovány korozní skvrny, které se na první pohled jevily velmi mělce. V některých oblastech vzorků MS1 po tisku byly pozorovány rovnoběžné linie (Obrázek 34b), což jsou pravděpodobně stopy po průchodu laserem. Žádné jednoznačné korozní důlky nebyly pouhým okem pozorovány. Při větších zvětšeních bylo v některých oblastech pozorováno množství jemných důlků (Obrázek 34c). Tyto jemné důlky se vyskytly rovněž na výbrusu podélném (Obrázek 34d), kde se primárně nacházely na hranicích tavných lázní.



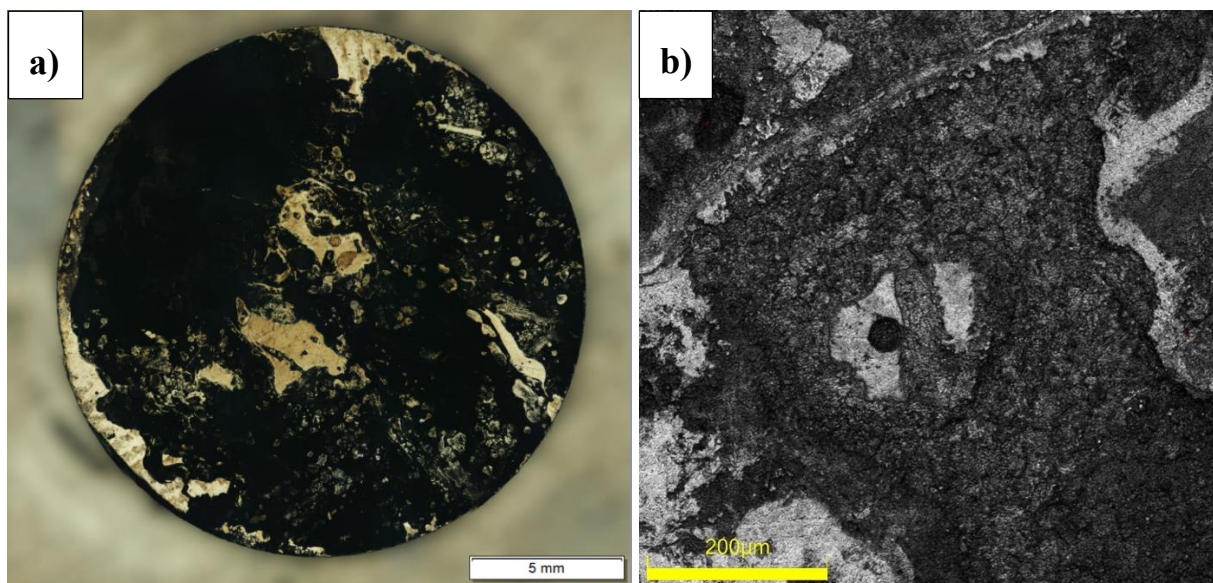
Obrázek 34 Vzorek z oceli MS1 po 168 h expozice v korozní komoře a) Přehledový snímek, b) Linie po průchodu laseru na příčném výbrusu, c) Korozní důlky na příčném výbrusu, d) Korozní důlky na podélném výbrusu

Povrch vzorku konvenčně vyráběné oceli VACO180 (Obrázek 35a) byl pokryt skvrnitou korozi, v tomto případě byla méně souvislá než v případě oceli MS1. Byly pozorovány i oblasti, které vykazovaly lesk, a zdálo se, že nejsou korozi vůbec zasaženy. Hloubka skvrn se jevila hlubší než v případě vzorků z materiálu MS1. Pozorovány byly rovněž různě velké pravidelné i nepravidelné korozní důlky. Kolem některých důlků se tvořil prstenec mělkého korozního napadení (Obrázek 35b).



Obrázek 35 Vzorek VACO180 po 168 h v korozní komoře a) Přehledový snímek, b) Detail korozního důlku s prstencem

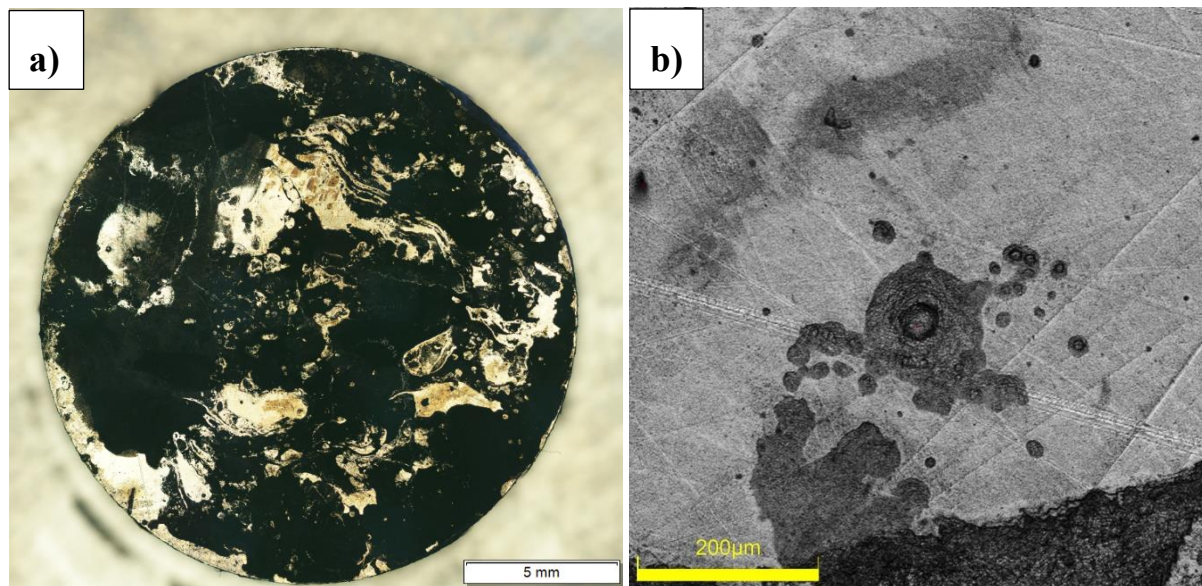
Povrch vzorku MS1 tepelně zpracovaného TZ1 ($940^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$, $490^{\circ}\text{C}/6\text{ h}$ - Obrázek 36a) pokryt porozijskými skvrnami. Jednalo se o souvislejší korozní skvrny než v případě vzorků VACO180. Hloubka skvrn se jevila stejná jako v případě vzorků VACO180. Opět byla pozorována místa, která vykazovala lesk a zdálo se, že nebyla korozí nikterak zasažena. Dále byly pozorovány menší, spíše pravidelné důlky. Podobně jako u vzorků VACO180 se okolo některých důlků tvořily méně hluboké prstence. Okolo jiných důlků se však tvořily prstence bez korozního napadení (Obrázek 36b).



Obrázek 36 Vzorek MS1 $940^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ po 168 h v korozní komoře a) Přehledový snímek, b) Korozní důlky s prstencem

Na povrchu vzorků MS1 TZ2 ($820^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$, $490^{\circ}\text{C}/6\text{ h}$ - Obrázek 37a) byla opět pozorována souvislejší skvrnitá koroze. Stejně jako u vzorků VACO180 a MS1 TZ1 $940^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$, $490^{\circ}\text{C}/6\text{ h}$ se na povrchu vyskytly oblasti, které vykazovaly lesk, a zdálo se, že nejsou korozí vůbec zasaženy. Ve srovnání se vzorky MS1 $940^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$, $490^{\circ}\text{C}/6\text{ h}$ byla pokryta menší část povrchu vzorku, ale vzorky VACO180 dosahovaly ještě nižšího korozního pokrytí povrchu. Hloubka skvrn se jevila stejná jako v případě vzorků VACO180 a MS1 $940^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$, $490^{\circ}\text{C}/6\text{ h}$. Opět byly

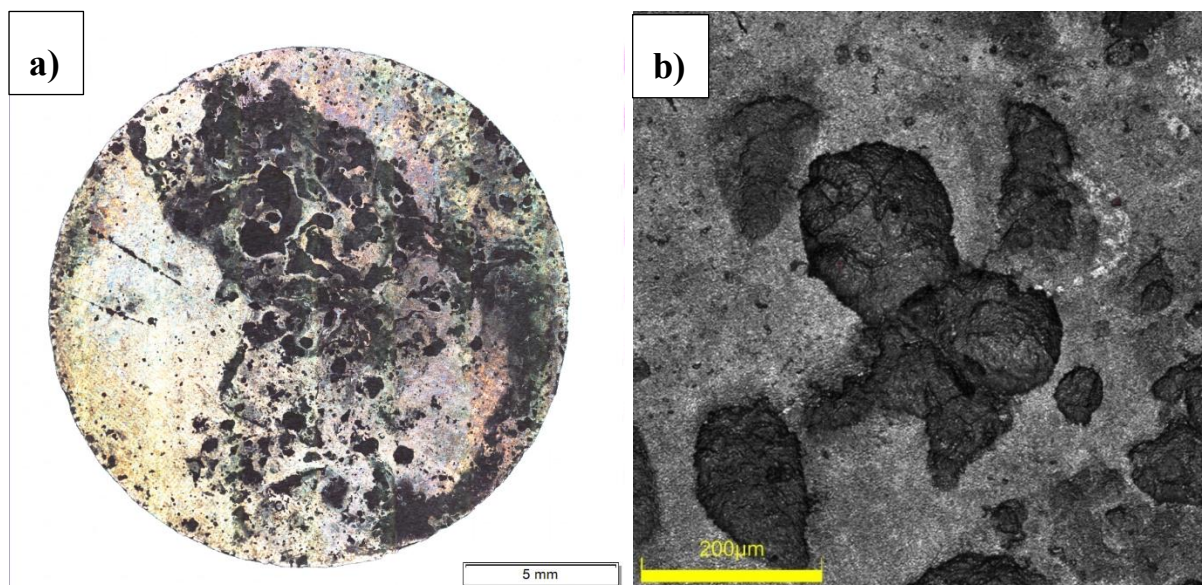
zaznamenány důlky, kolem kterých se tvořily prstence mělčího korozního napadení (Obrázek 37b).



Obrázek 37 Vzorek MS1 820 °C/1 h po 168 h v korozní komoře a) Přehledový snímek b) Detail korozního důlku

3.2.2 Vizuální hodnocení vzorků z oceli H11

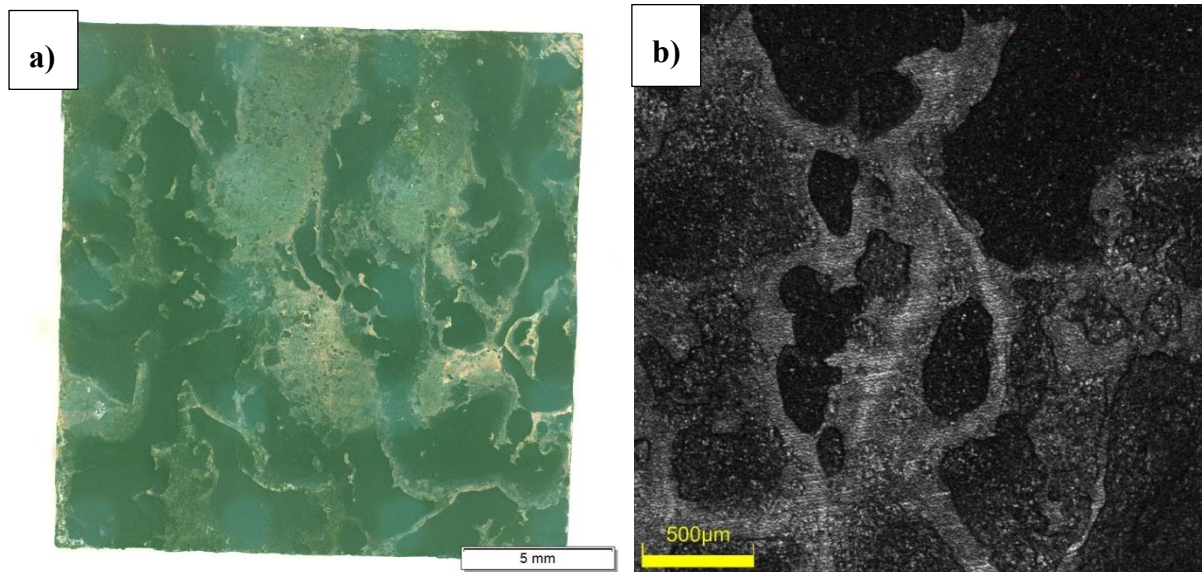
Na povrchu vzorků oceli H11 po tisku, jak je vidět na přehledovém snímku na obrázku 38a se nacházelo značné množství spíše nepravidelných korozních důlků různých velikostí. Některé tyto důlky byly tak velké, že by bylo možné je označit spíše za skvrny (Obrázek 38b). Na některých vzorcích byly tyto důlky rozprostřeny rovnoměrněji než na jiných. Celá čelní strana byla zmatněná a nevykazovala žádné známky lesku. Hloubka těchto důlků se zdála na první pohled větší než u MS1 po tisku, a než u ocelí VACO180, MS1 940°C/2 h, 490 °C/6 h i MS1 820°C/1 h, 490 °C/6 h.



Obrázek 38 Vzorek H11 po tisku a) Přehledový snímek, b) Korozní skvrny

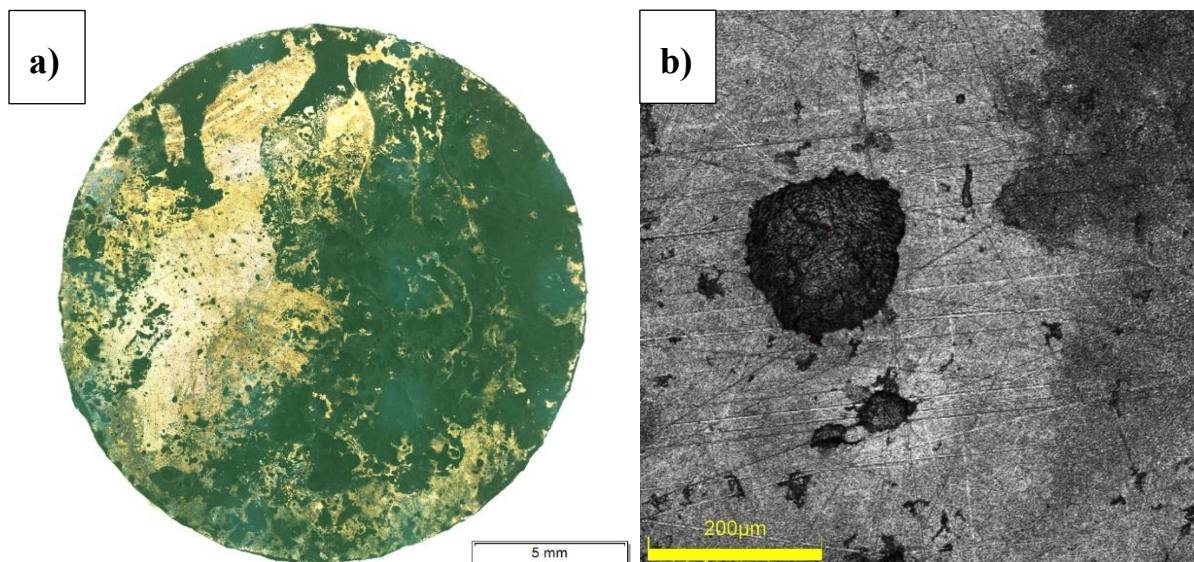
Na vzorku oceli H11 konvenční (Obrázek 39a) se vyskytovala především skvrnitá koroze. Hloubka této skvrnité koroze vypadá při prvním zkoumání zásadněji než v případě MS1 po

tisku nebo VACO180, ale méně zásadněji v porovnání s důlky na vzorcích H11 po tisku. V menší míře se na povrchu vyskytly větší nepravidelné důlky (Obrázek 39b). Opět byla celá čelní strana zmatněná a nevykazovala známky lesku.



Obrázek 39 Vzorek H11 konvenční a) Přehledový snímek, b) Detail korozního napadení

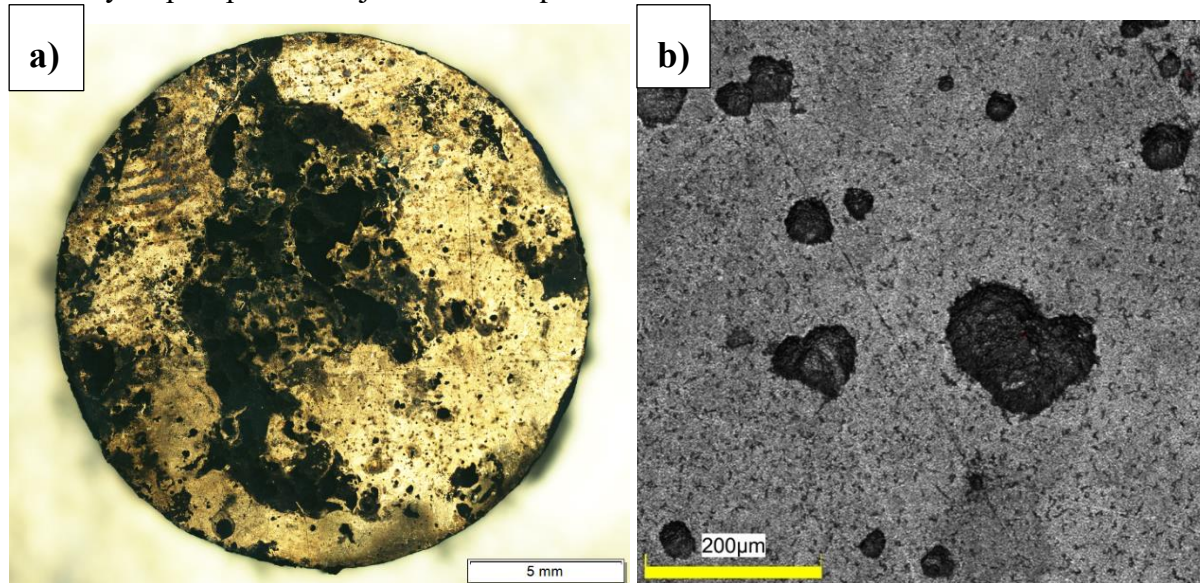
Na vzorcích z oceli H11 TZ1 1030°C/0,5 2x500°C/2 h (Obrázek 40a) byla pozorována kombinace skvrnitě a důlkové koroze. Oproti vzorkům H11 po tisku se tvořily spíše menší a pravidelnější důlky (Obrázek 40b). Hloubka těchto důlků byla na první pohled shodná s H11 po tisku. Opět byla celá čelní strana zmatněná a nevykazovala známky lesku. Hloubka důlků se zdá být velmi podobná jako u vzorku H11 po tisku.



Obrázek 40 Vzorek H11 po tisku 1030 °C/0,5 h, 2x500 °C/2 h a) Přehledový snímek, b) Detail korozního napadení

Na povrchu vzorků materiálu H11 TZ2 1030 °C/0,5 450 °C/4 h (Obrázek 41a) byla pozorována velmi podobná kombinace skvrnitě a důlkové koroze jako na vzorcích H11 TZ1 1030 °C/0,5 2x500 °C/2 h. Oproti H11 po tisku se tvořily spíše menší a pravidelnější důlky (Obrázek 41b). Hloubka těchto důlků byla na první pohled shodná s H11 po tisku a H11 1030 °C/0,5 2x500

°C/2 h. Znovu byla celá čelní strana zmatněná a nevykazovala žádný lesk. Rozložení korozních důlků bylo spíše pravidelnější než u H11 po tisku.

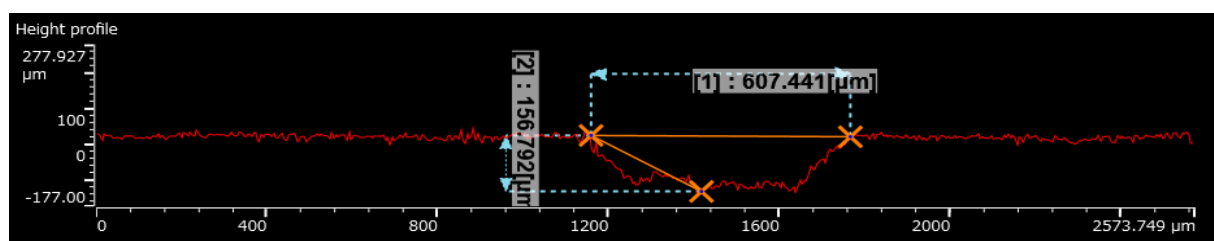


Obrázek 41 Vzorek H11 po tisku 1030 °C/0,5 h, 450 °C/4 h a) Přehledový snímek, b) Detail korozního napadení

3.2.3 Hodnocení korozních důlků na vzorcích oceli H11

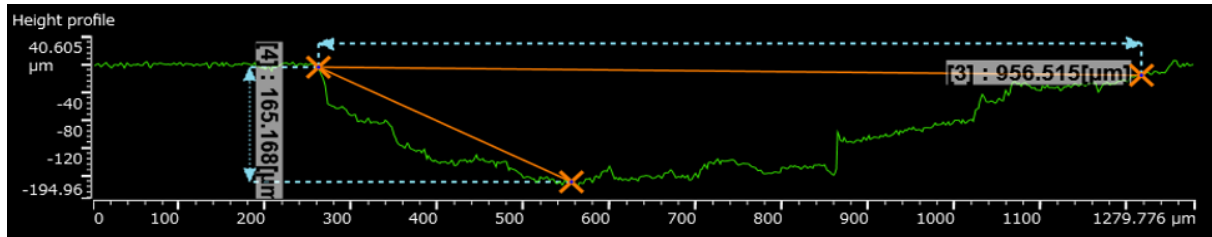
Jelikož se na vzorcích H11, po tisku H11 1030 °C/0,5 h, 2x500 °C/2 h (TZ1) a H11 1030 °C/0,5 h, 450 °C/4 h (TZ2) ve větší míře vyskytly pravidelné i nepravidelné korozní důlky, bylo přistoupeno k jejich detailnější analýze. Výskyt korozních důlků byl zaznamenán i na vzorcích H11 konvenční, i když v daleko menší míře. Tyto vzorky byly podrobeny zkoumání na konfokálním mikroskopu, který umožňuje přesně změřit průměr a hloubku důlků. Na každém ze vzorků bylo hodnoceno 5 náhodně zvolených polí.

Nejhlubší naměřený důlek na **vzorcích H11 po tisku** dosáhl průměru 607,4 µm a hloubky 156,8 µm (Obrázek 42). Byl zaznamenán ještě jeden důlek s větším průměrem (646,8 µm), ale ten dosáhl hloubky menší (137,7 µm). Celkově se dá říci, že takovýchto větších důlků bylo pozorováno více, ale jejich hloubka se pohybovala v blízkosti 100 µm. Vypočítaný aritmetický průměr z průměrů všech naměřených důlků činil 260,8 µm a průměrná hloubka činila 61 µm. Většina důlků měla větší průměr než hloubku a to alepoň v poměru 3:1. Pouze u jednoho důlku byl tento poměr zásadněji překročen. Bylo zaznamenáno průměru 158 µm a hloubky 77,8 µm, z čehož plyne, že poměr průměr/hloubka činil 2, tudíž se stále jedná o důlkovou korozi.



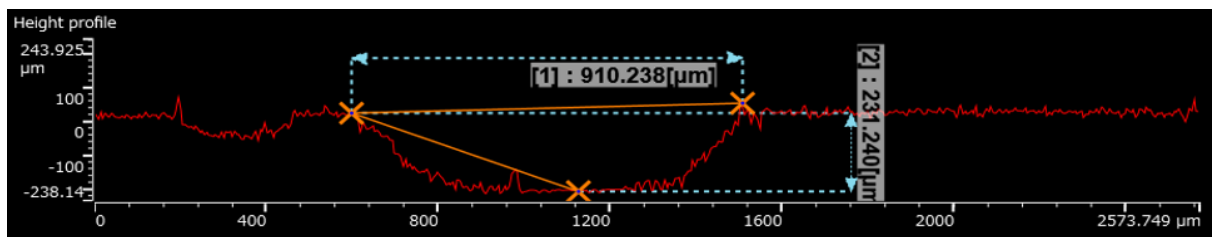
Obrázek 42 Profil nejhlubšího důlku na vzorku H11 po tisku

Nejhlubší naměřený důlek na **vzorcích H11 TZ1 1030 °C/0,5 h, 2x500 °C/2 h** dosáhl průměru 956,5 µm a hloubky 165,2 µm (Obrázek 43). Vypočítaný aritmetický průměr z průměrů všech měřených důlků činil 374,8 µm a průměrná hloubka činila 93,9 µm. Všechny důlky měly větší průměr než hloubku a to alepoň v poměru 3:1.



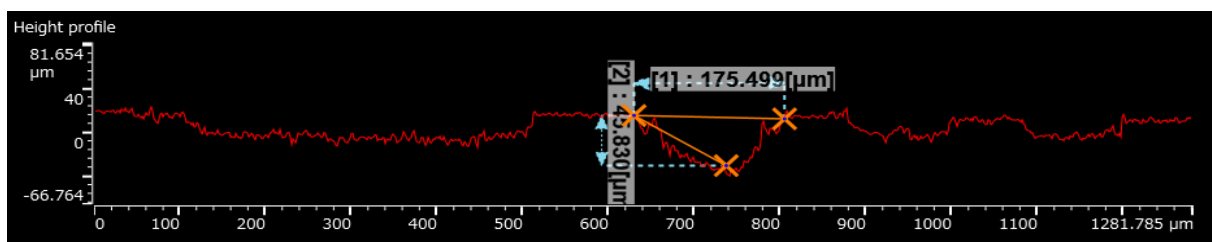
Obrázek 43 Profil nejhlubšího důlku na vzorku H11 TZ1 1030 °C/0,5 h, 2x500 °C/2 h

Nejhlubší naměřený důlek na vzorcích H11 TZ2 1030 °C/0,5 h, 450 °C/4 h dosáhl průměru 910,2 μm a hloubky 231,4 μm (Obrázek 44). Vypočítaný aritmetický průměr z průměrů všech měřených důlku činil 269,4 μm a průměrná hloubka činila 75,8 μm. Všechny důlky měly větší průměr než hloubku a to většinou alepoň v poměru 3:1. Ačkoliv největší důlek byl větší než v případě H11 TZ1 1030 °C 0,5 h, 2x500 °C 2 h, tak průměrné hodnoty byly nižší. Vyskytl se zde jeden důlek, který měl průměr 201,7 μm a hloubku 128 μm, tudíž se do poměru průměr:hloubka 3:1 nevešel. I přesto, že se důlek nevešel do poměru 3:1, jeho hloubka není nikterak zásadní v porovnání s ostatními důlky.



Obrázek 44 Profil nejhlubšího důlku na vzorku H11 TZ2 1030 °C/0,5 h, 450 °C/4 h

Nejhlubší naměřený důlek na vzorcích H11 konvenční dosáhl průměru 175,5 μm a hloubky 45,8 μm (Obrázek 45). Vyskytly se zde i korozní důlky s větším průměrem, ale ty nedosáhly takové hloubky. Vypočítaný aritmetický průměr z průměrů všech měřených důlků činil 150,5 μm a průměrná hloubka činila 20,7 μm. Všechny důlky měly větší průměr než hloubku a to alepoň v poměru 3:1, tento poměr byl ale spíše větší. Ve srovnání s 3D tištěnými materiály (s tepelným zpracováním i po tisku) bylo pozorováno zásadně menší množství korozních důlků a tyto důlky dosahovaly menších průměrů i hloubek.

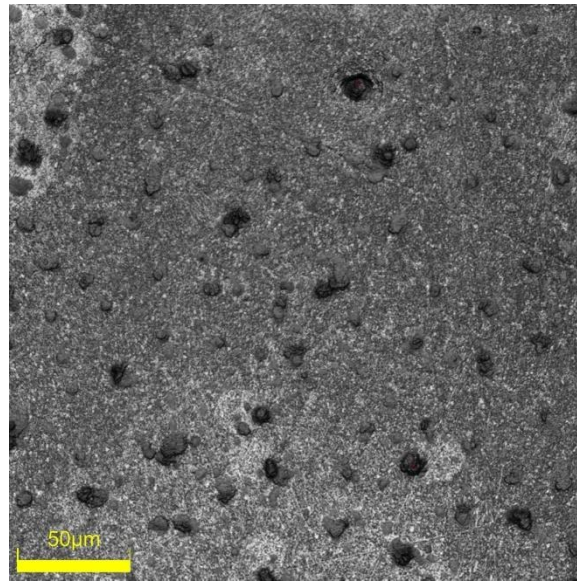


Obrázek 45 Profil nejhlubšího důlku na vzorku H11 konvenční

3.2.4 Hodnocení korozních důlků na vzorcích oceli MS1 a VACO180

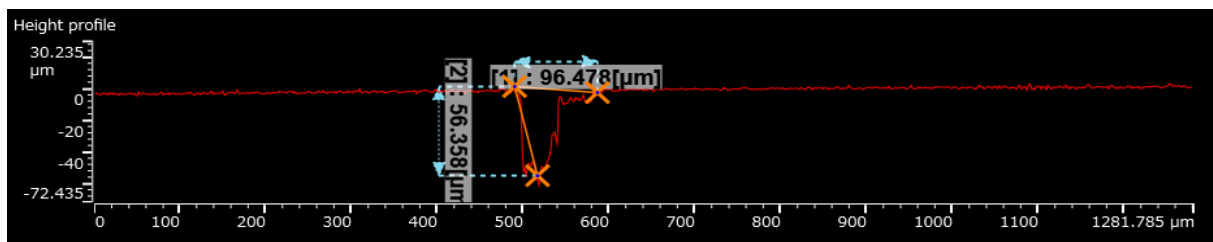
Nejhlubší naměřený důlek na vzorcích MS1 po tisku dosáhl průměru 42 μm a hloubky 12,9 μm. Vypočítaný aritmetický průměr z průměrů všech měřených důlků činil 22 μm a průměrná hloubka činila 4,1 μm. Všechny důlky měly větší průměr než hloubku a to alepoň v poměru 3:1. Většina z těchto důlků pravděpodobně nebyla způsobena korozí, ale jedná se pravděpodobně spíše o póry vzniklé při výrobě, které se mohly zviditelnit při vystavení povrchu vzorku koroznímu prostředí. Dále byl v některých oblastech při detailnějších zvětšeníh

pozorován též hojný výskyt jemných důlků (Obrázek 46). Ty ovšem nedosahovaly měřitelných hodnot.



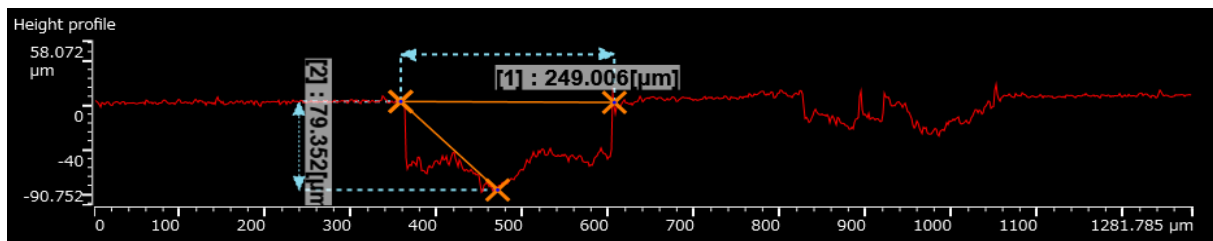
Obrázek 46 Jemné důlky na vzorku MS1 po tisku

Nejhlubší naměřený důlek na vzorcích MS1 TZ1 940 °C/2 h, 490 °C/6 h dosáhl průměru 96,478 μm a hloubky 56,3 μm (Obrázek 47). Vypočítaný aritmetický průměr z průměrů všech měřených důlku činil 61,1 μm a průměrná hloubka činila 28 μm. Poměr průměru/hloubce důlků se pohyboval od 0,9:1 do 3,1:1.



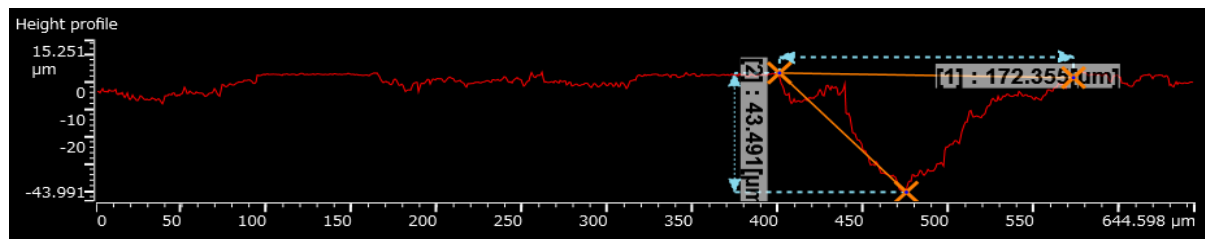
Obrázek 47 Profil nejhlubšího důlku na vzorku MS1 940 °C/2 h, 490 °C/6 h

Nejhlubší naměřený důlek na vzorcích MS1 TZ2 820 °C/1 h, 490 °C/6 h dosáhl průměru 249 μm a hloubky 79,4 μm (Obrázek 48). Vypočítaný aritmetický průměr z průměrů všech měřených důlků činil 111,6 μm a průměrná hloubka činila 28,6 μm. Poměr průměru/hloubce důlků se nejčastěji pohyboval od 2:1 do 4:1.



Obrázek 48 Profil nejhlubšího důlku na vzorku MS1 820 °C/1 h, 490 °C/6 h

Nejhlubší naměřený důlek na vzorku VACO180 dosáhl průměru 172,3 μm a hloubky 43,5 μm (Obrázek 49). Vypočítaný aritmetický průměr z průměrů všech měřených důlků činil 89,3 μm a průměrná hloubka činila 26,2 μm. Poměr průměru/hloubce důlků se nejčastěji pohyboval od 2:1 do 4:1.

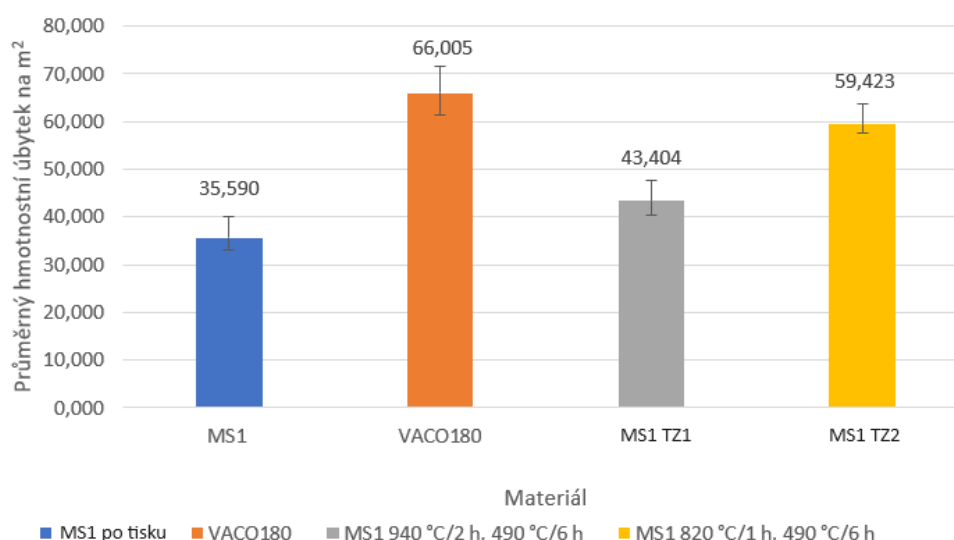


Obrázek 49 Profil nejhlubšího důlku na vzorku VACO180

3.3 Hodnocení hmotnostních úbytků po expoziční zkoušce

3.3.1 Hodnocení hmotnostních úbytků vzorků MS1 a VACO180

Výsledky zkoumání hmotnostních úbytků byly vyneseny do grafu (Obrázek 50). Pro vyjádření odchylky mezi jednotlivými vzorky byla do grafu vynesena chybová úsečka, která ukazuje, jak se odchyluje maximální a minimální hodnota hmotnostního úbytku od aritmetického průměru všech třech vzorků. Vzorky aditivně vyráběné nástrojové oceli MS1 ve stavu po tisku byly srovnávány s tepelně zpracovanými vzorky ze stejné oceli, a to MS1 TZ1 940 °C/2 h, 490 °C/6 h a MS1 TZ2 820 °C/1 h, 490 °C/6 h, a se vzorky z konvenčně vyráběného ekvivalentu, který se prodává pod obchodním názvem VACO180.



Obrázek 50 Graf hmotnostních úbytků MS1 A VACO180 po expoziční v korozní komoře

Průměrný hmotnostní úbytek na oceli MS1 ve stavu po tisku po 168 h expoziční v korozní komoře dosáhl 35,590 g/m². Průměrný hmotnostní úbytek na oceli VACO180 dosáhl 66,005 g/m², což je o 85,5 % více než u MS1. Průměrný hmotnostní úbytek na oceli MS1 v tepelně zpracovaném stavu (940 °C/2 h, 490 °C/6 h) dosáhl 43,404 g/m². To znamená úbytek o 22 % větší oproti MS1 po tisku. Oproti vzorkům VACO 180 byly hmotnostní úbytky nižší o 34,2 %. Průměrný hmotnostní úbytek na oceli MS1 v tepelně zpracovaném stavu (820 °C/1 h, 490 °C/6 h) dosáhl 59,423 g/m², to znamená že oproti MS1 po tisku byl úbytek vyšší o 67 %. Oproti VACO180 je tato hodnota nižší o 10 %. Tabulka 6 zobrazuje jmenovitou odchylku v g/m² a odchylku v % směrem do plusu i do mínusu. I přesto, že se odchylka u materiálu MS1 po tisku směrem do plusu přehoupla přes 10 %, lze všechny odchylky označit jako dostatečné pro relevantnost experimentu.

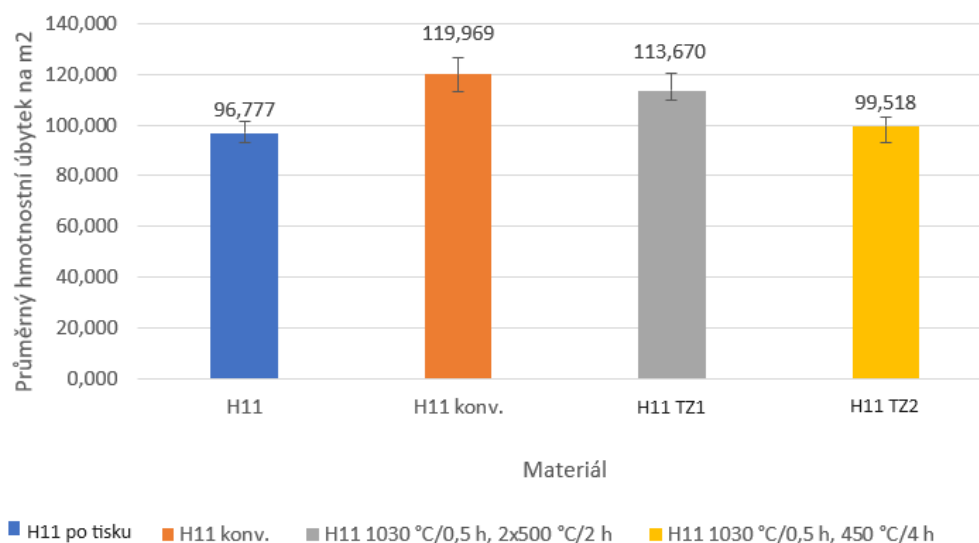
Tabulka 6 Odchylky hmotnostních úbytků vzorků MS1 a VACO180

	MS1	VACO180	MS1 TZ1	MS1 TZ2
průměrný jmenovitý hm úbytek [g/m ²]	35,590	66,005	43,404	59,423
Plusová jmenovitá odchylka [g/m ²]	4,486	5,478	4,38359	4,38359
Plusová odchylka [%]	12,6	8,3	10,1	7,4
Mínusová jmenovitá odchylka [g/m ²]	2,418	4,692	3,14764	1,75038
Plusová odchylka [%]	6,8	7,1	7,3	2,9

Nejlepší korozní odolnosti z hlediska hmotnostních úbytků vztažených na plochu tudíž dosáhla ocel MS1 ve stavu po tisku, která nechala za sebou svůj konvenční ekvivalent VACO180. MS1 po tisku dosáhla lepších výsledků i oproti MS 940 °C/2 h, 490 °C/6 h a MS1 820 °C/1 h, 490 °C/6 h.

3.3.2 Hodnocení hmotnostních úbytků na vzorcích oceli H11

3D tištěná nástrojová ocel H11 ve stavu po tisku byla opět srovnána na základě hmotnostních úbytků se svým konvenčně vyráběným ekvivalentem a dvěma různými tepelně zpracovanými stavy, a to H11 1030 °C/0,5 h, 2x500 °C/2 h a 1030 °C/0,5 h, 450 °C/4 h. Hodnoty těchto hmotnostních úbytků byly vyneseny do grafu (Obrázek 51).



Obrázek 51 Graf hmotnostních úbytků ocelí H11 po expozici v korozní komoře

Průměrný hmotnostní úbytek na oceli H11 po 168 h expozici v korozní komoře dosáhl 96,777 g/m². Průměrný hmotnostní úbytek na konvenčně vyráběné oceli H11 dosáhl 119,969 g/m², což je o 24 % více než u H11 vyrobené aditivně. Průměrný hmotnostní úbytek na oceli H11 v tepelně zpracovaném stavu (1030 °C/0,5 h, 2x500 °C/2 h) dosáhl 113,670 g/m², to znamená že hmotnostní úbytek je vyšší o 17,5 % oproti H11 po tisku. Oproti H11 konvenční byl úbytek nižší o 5,3 %. Průměrný hmotnostní úbytek na oceli H11 v tepelně zpracovaném stavu (1030 °C/0,5 h, 450 °C/4 h) dosáhl 99,518 g/m². To znamená, že hmotnostní úbytek je vyšší o 2,8 % oproti H11 po tisku. Oproti H11 konvenční byl úbytek nižší o 17 %. Tabulka 7 zobrazuje jmenovitou odchylku v g/m² a odchylku v % směrem do plusu i do mínusu. Odchylky mezi všemi vzorky z oceli H11 po tisku vyšly velmi malé.

Tabulka 7 Odchyly hmotnostních úbytků vzorků H11 a H11 konvenční

	H11	H11 konv.	H11 TZ1	H11 TZ2
průměrný jmenovitý hm úbytek [g/m ²]	96,777	119,969	113,670	99,518
Plusová jmenovitá odchylka [g/m ²]	4,623	6,599	6,66441	3,40752
Plusová odchylka [%]	4,8	5,5	5,9	3,4
Mínusová jmenovitá odchylka [g/m ²]	3,650	6,599	3,90788	6,37496
Plusová odchylka [%]	3,8	5,5	3,4	6,4

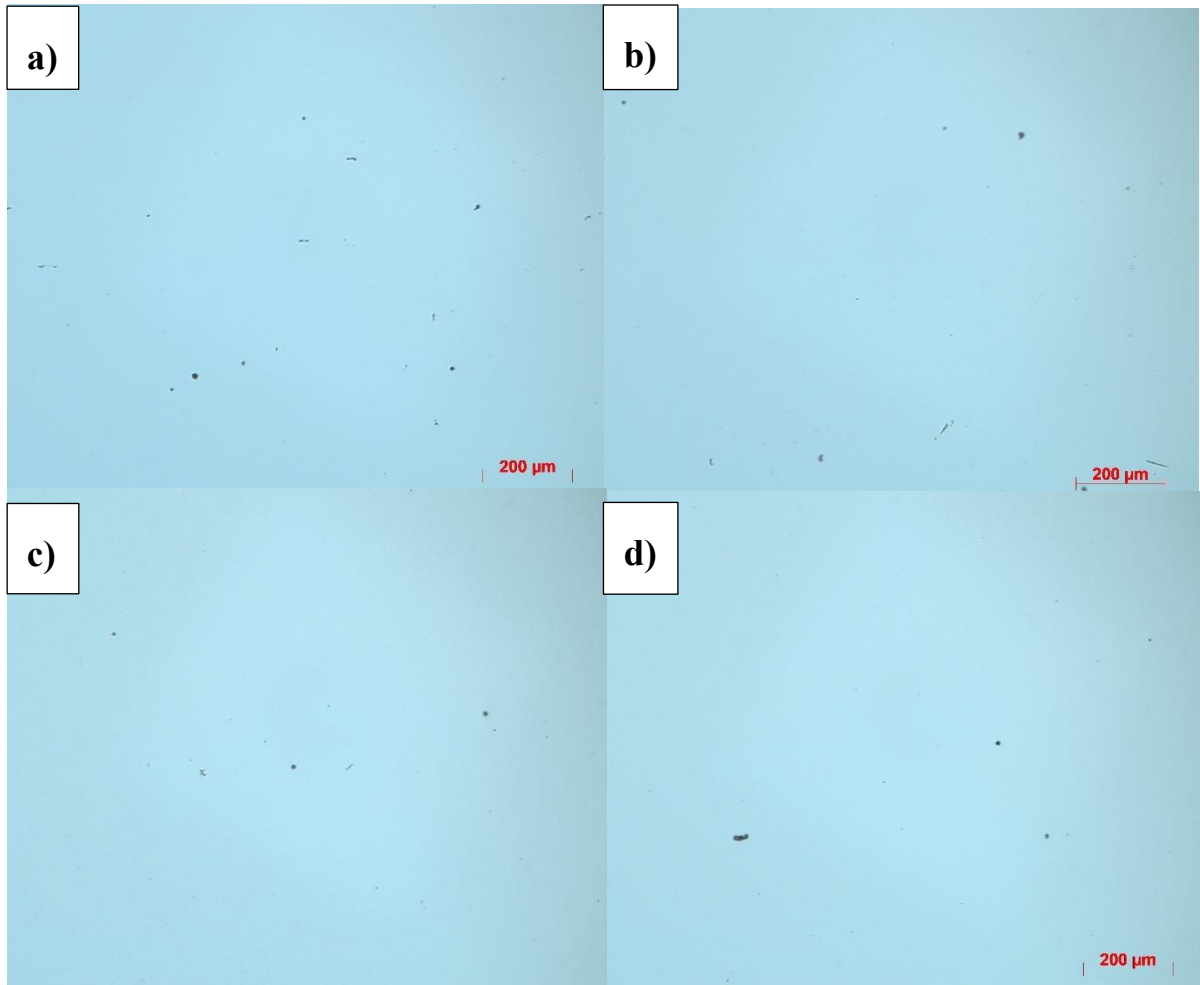
Nejlepší korozní odolnosti z hlediska hmotnostních úbytků vztažených na plochu dosáhla ocel H11 ve stavu po tisku, avšak rozdíl H11 po tisku a ostatními vzorky nebyl nikterak zásadní. S přihlédnutím k odchytkám se dá výsledek H11 1030 °C/0,5 h, 450 °C/4 h označit za shodný a H11 1030 °C/0,5 h, 2x500 °C/2 h byla těmto hodnotám také velmi blízko. Znatelný rozdíl už byl pozorován mezi vzorky H11 po tisku a H11 konvenční.

3.4 Analýza iniciace koroze

Pro lepší pochopení rozdílů v korozních vlastnostech testovaných ocelí bylo vhodné též se zaměřit na počáteční etapu korozního procesu, tedy zjistit, která místa vedou k iniciaci koroze, a jak je koroze agresivní v prvních fázích.

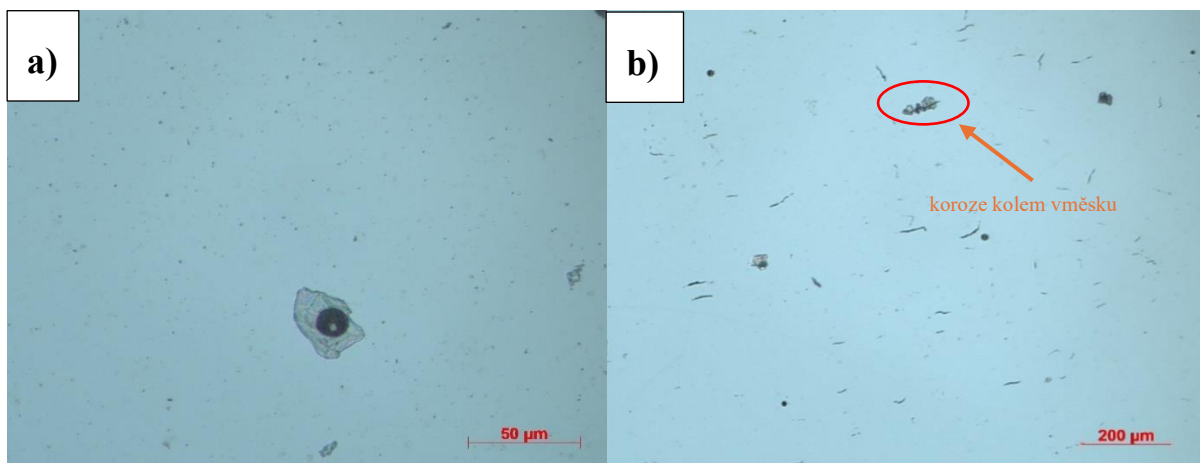
3.4.1 Iniciace koroze na vzorcích z oceli H11

Na všech vyleštěných vzorcích byly pozorováno množství vměstků (Obrázek 52).



Obrázek 52 a) Vměstky na vzorku H11 po tisku, b) Vměstky na vzorku H11 konvenční, c) Vměstky na vzorku H11 1030 °C/0,5 h, 2x500/2 h °C, d) Vměstky na vzorku H11 1030 °C/0,5 h, 450 °C/4 h

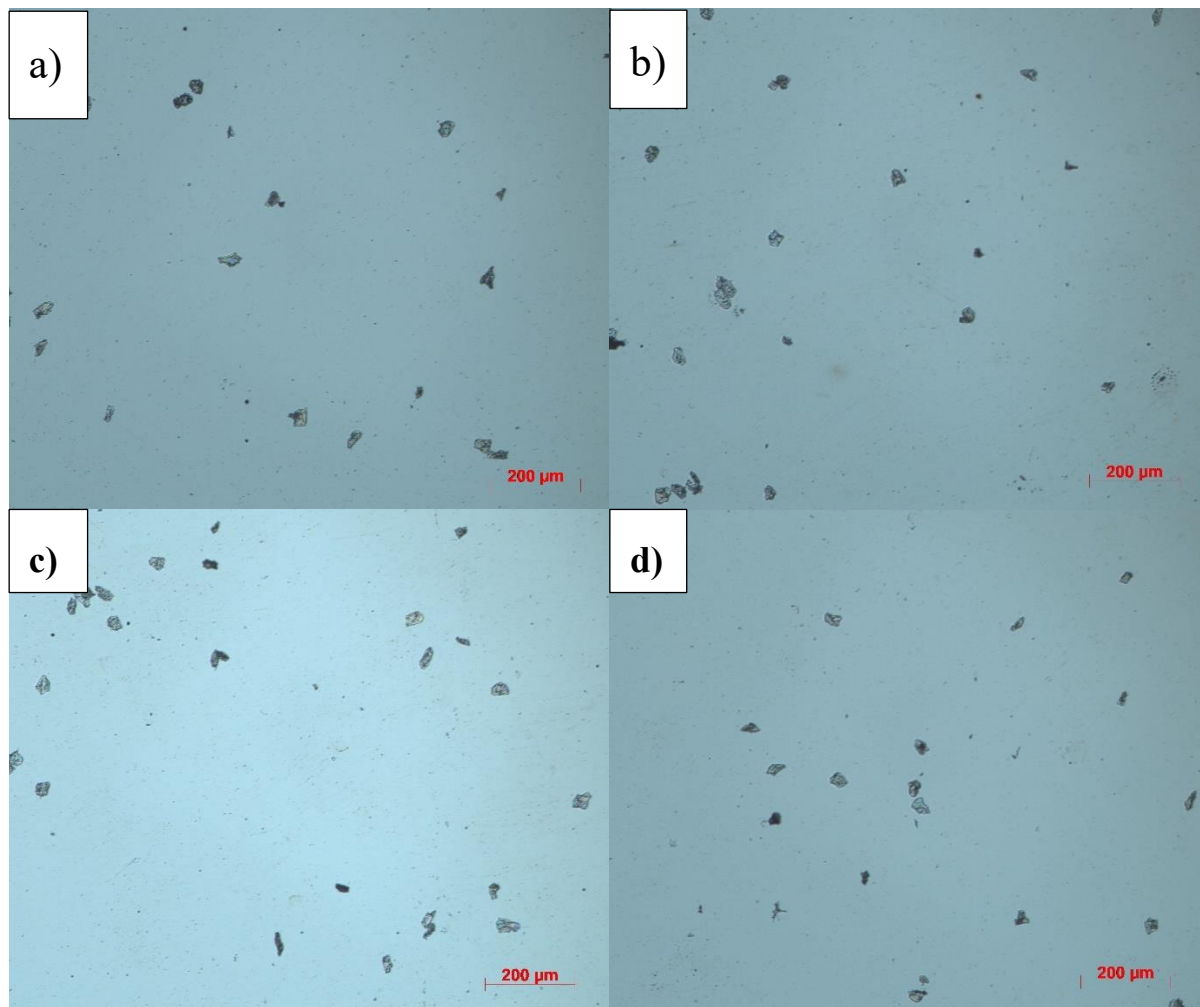
První tvorba skvrn, které by mohly značit výskyt koroze, na vzorcích z oceli H11 po tisku a H11 konvenční se začala po 3 min cyklu, na vzorcích H11 podélném, H11 1030 °C/0,5 h, 2x500 °C/2 h a H11 1030 °C/0,5 h, 450 °C/4 h se objevily první skvrny už po 1 min. Počáteční skvrny byly nepravidelně kruhovitě a měly průměr kolem 30–50 µm. Tyto skvrny se vyskytkovaly naprosto náhodně kolem pórů (Obrázek 53a) nebo kolem vměstků (Obrázek 53b).



Obrázek 53 a) Korozní skvrna kolem póru na vzorku H11 po tisku po 3 min, b) Korozní skvrna na vzorku H11 1030 °C/0,5 h, 450 °C/4 h po 5 min

S přibývajícím časem se na vzorcích zvyšovala četnost korozních skvrn, jejichž rozměry se stále pohybovaly nejčastěji kolem 30–50 μm. Ojedinelé se vyskytovaly i větší skvrny. Kromě nepravidelně kruhových skvrn se objevovaly i skvrny protáhlé, které se tvořily kolem vměstků.

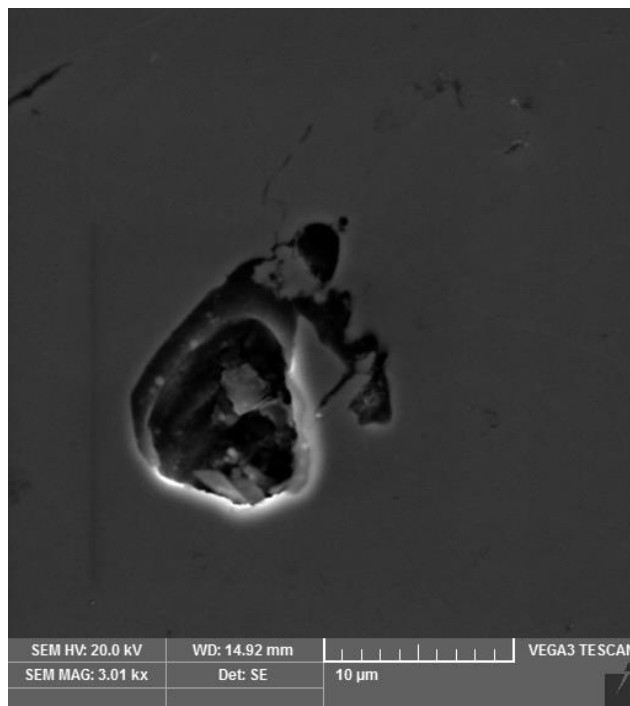
Po uplynutí posledního cyklu byl povrch vzorků značně pokryt domnělými korozními skvrnami (Obrázek 54). Tyto skvrny byly pořád nejčastěji o rozměrech 30–50 μm. Vrstvy korozních produktů byly tak tenké, že je bylo možno jednoduše otřít rukavicí.



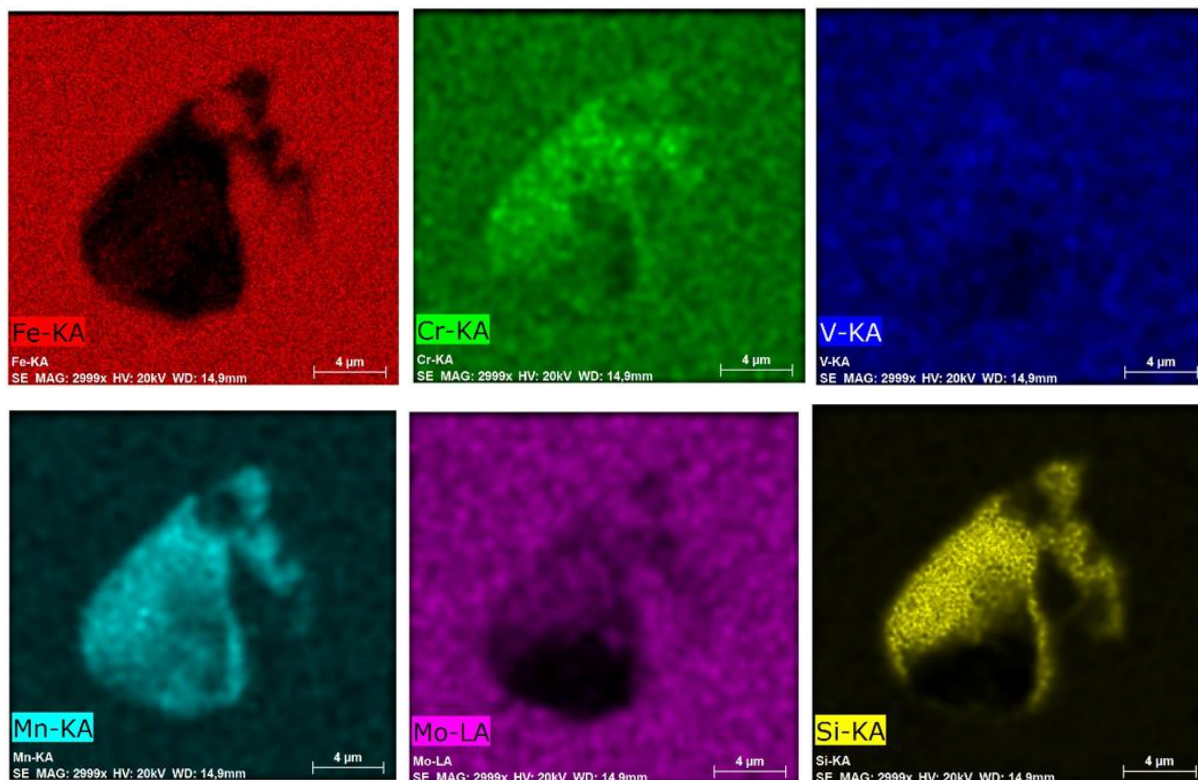
Obrázek 54 a) Rozsah korozních skvrn na vzorku H11 po tisku po 20 min, b) Rozsah korozních skvrn na vzorku H11 konvenční po 20 min, c) Rozsah korozních skvrn na vzorku H11 1030 °C/0,5 h, 2x500°C/2 h po 20 min, d) Rozsah korozních skvrn na vzorku H11 1030 °C/0,5 h, 450 °C/4 h

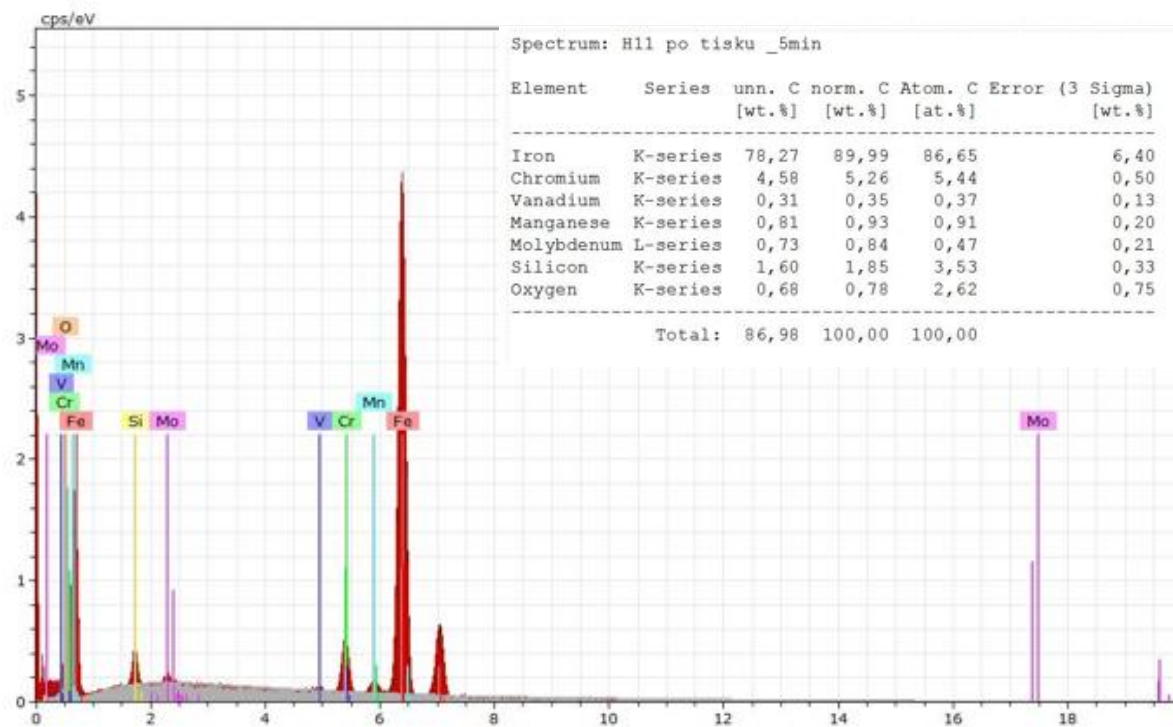
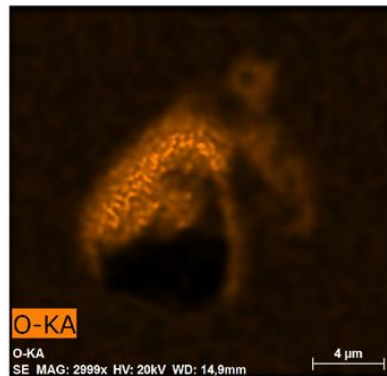
Zkoumání iniciace koroze pomocí SEM

Pro ještě bližší zkoumání iniciace koroze na vzorku H11 po tisku byl po 1, 3 a 5 min ponorů použit rastrovací elektronový mikroskop (SEM). Byla zachycena iniciace koroze kolem nezapečeného prášku nebo póru (Obrázek 55). V tomto místě byla provedena analýza energiově disperzní spektrometrie (EDS), aby se zjistilo, jestli nedochází k segregaci některých prvků.



Obrázek 55 Iniciace koroze kolem nezapečeného prášku na vzorku oceli H11 po tisku



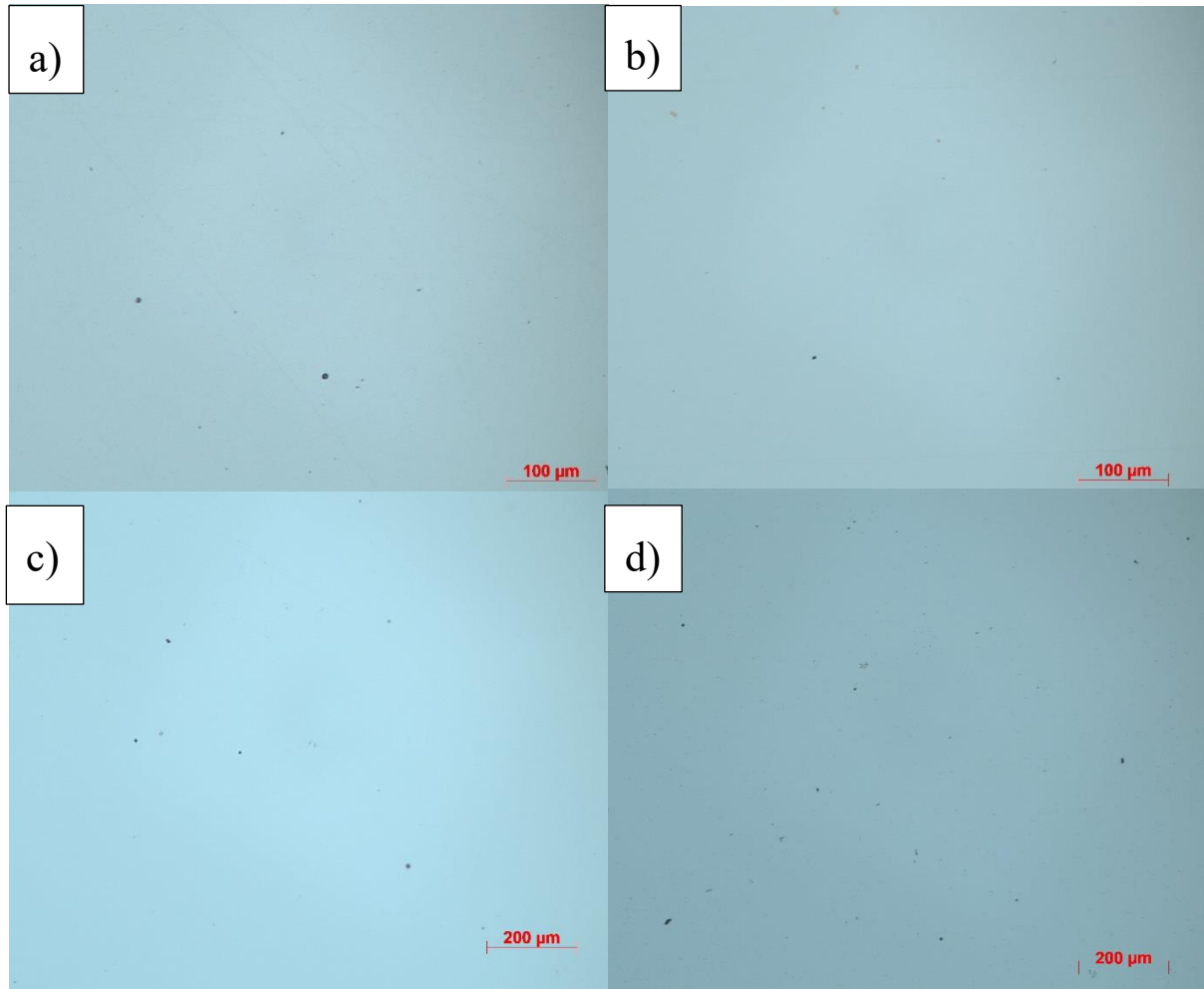


Obrázek 56 EDS analýza iniciace koroze kolem nezapečeného prášku na vzorku H11 po tisku

EDS analýzou (Obrázek 56) bylo zjištěno homogenní chemické složení, to znamená, že v korozních produktech nedochází k segregaci žádných prvků. Toto chemické složení se velmi blíží chemickému složení z materiálového listu. Zachycení kyslíku z korozních produktů může být diskutabilní, jelikož kyslík patří do skupiny lehkých prvků, které se EDS analýzou zachycují obtížně a jeho hodnotu lze brát pouze jako orientační.

3.4.2 Iniciace koroze na vzorcích z oceli MS1 a VACO180

Na všech vyleštěných vzorcích byly pozorovány minimální množství vměstků (Obrázek 57).

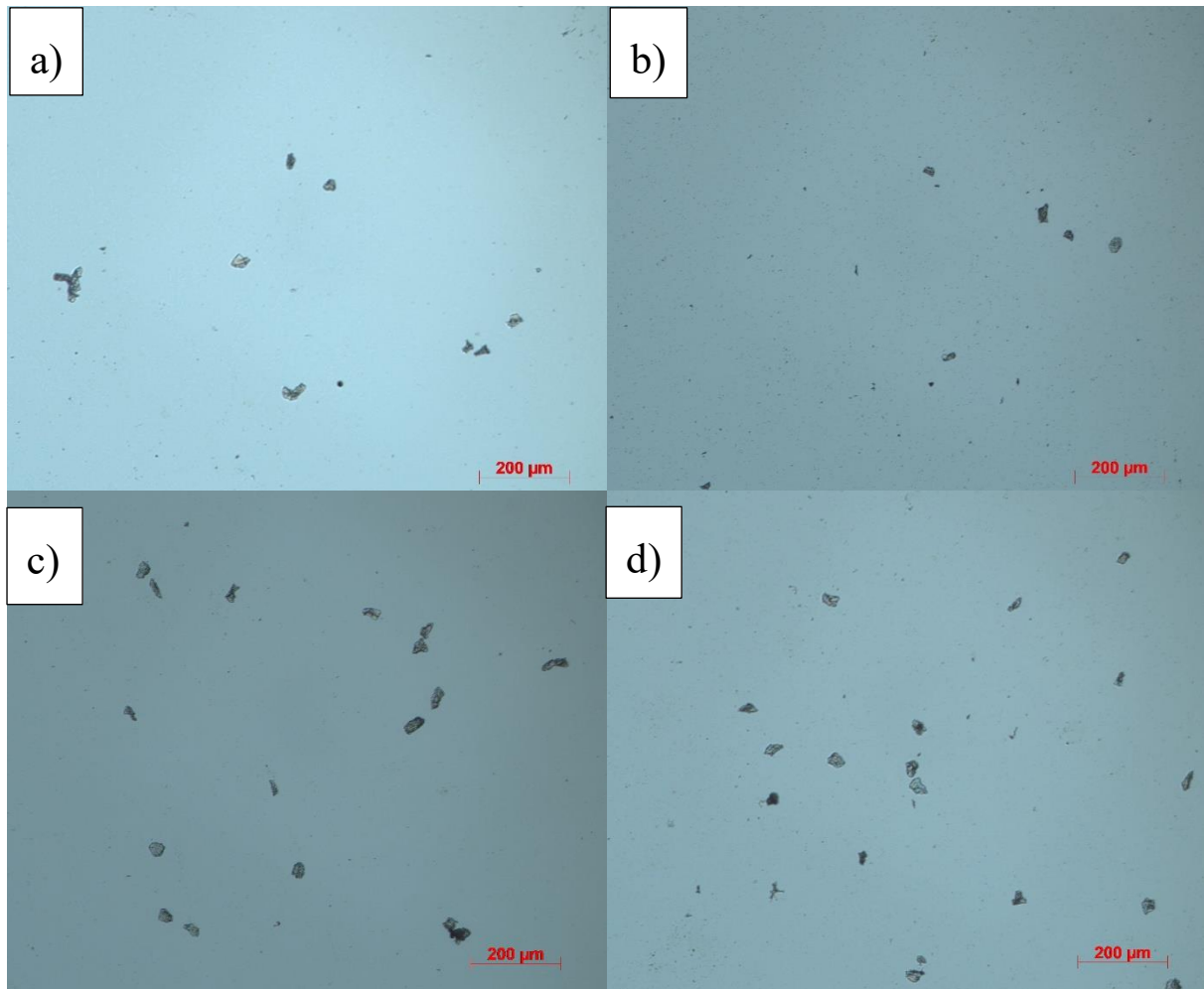


Obrázek 57 a) Vyleštěný vzorek MS1 po tisku, b) Vyleštěný vzorek VACO180, c) Vyleštěný vzorek MS1 820 °C/1 h, 490 °C/6 h, d) Vyleštěný vzorek MS1 940 °C/2 h, 490 °C/6 h

První tvorba skvrn, které by mohly značit výskyt koroze na vzorku z oceli MS1 po tisku začala po 5 min cyklu. Na vzorcích VACO180 se objevily první skvrny po 3 min a na vzorcích MS1 820 °C/1 h, 490 °C/6 h a MS1 940 °C/2 h, 490 °C/6 h se první skvrny vyskytly už po 1 min. Počáteční skvrny byly nepravidelně kruhové a měly průměr kolem 30–50 μm. Tyto skvrny se vyskytovaly naprosto náhodně, kolem vměstků nebo kolem pórů.

S přibývajícím časem se na vzorcích zvyšovala četnost těchto skvrn, jejichž rozměry se stále pohybovaly nejčastěji kolem 30–50 μm. Ojedinele se vyskytovaly i větší skvrny. Kromě nepravidelně kruhových skvrn se objevovaly i skvrny protáhlé.

Po uplynutí posledního cyklu byl povrch vzorku značně pokryt domnělými korozními skvrnami (Obrázek 58). Tyto skvrny byly pořád nejčasněji o rozměrech 30–50 μm.

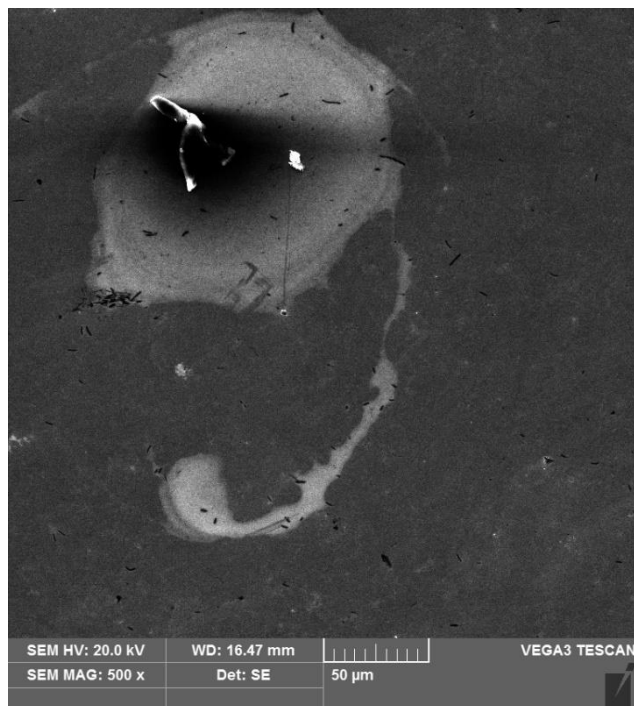


Obrázek 58 a) Rozsah koroze na vzorku MS1 po 20 min, b) Rozsah koroze na vzorku VACO180 po 20 min c) Rozsah koroze na vzorku MS1 820 °C/1 h, 490 °C/6 h po 20 min, d) Rozsah koroze na vzorku MS1 940 °C/2 h, 490 °C/6 h po 20 min

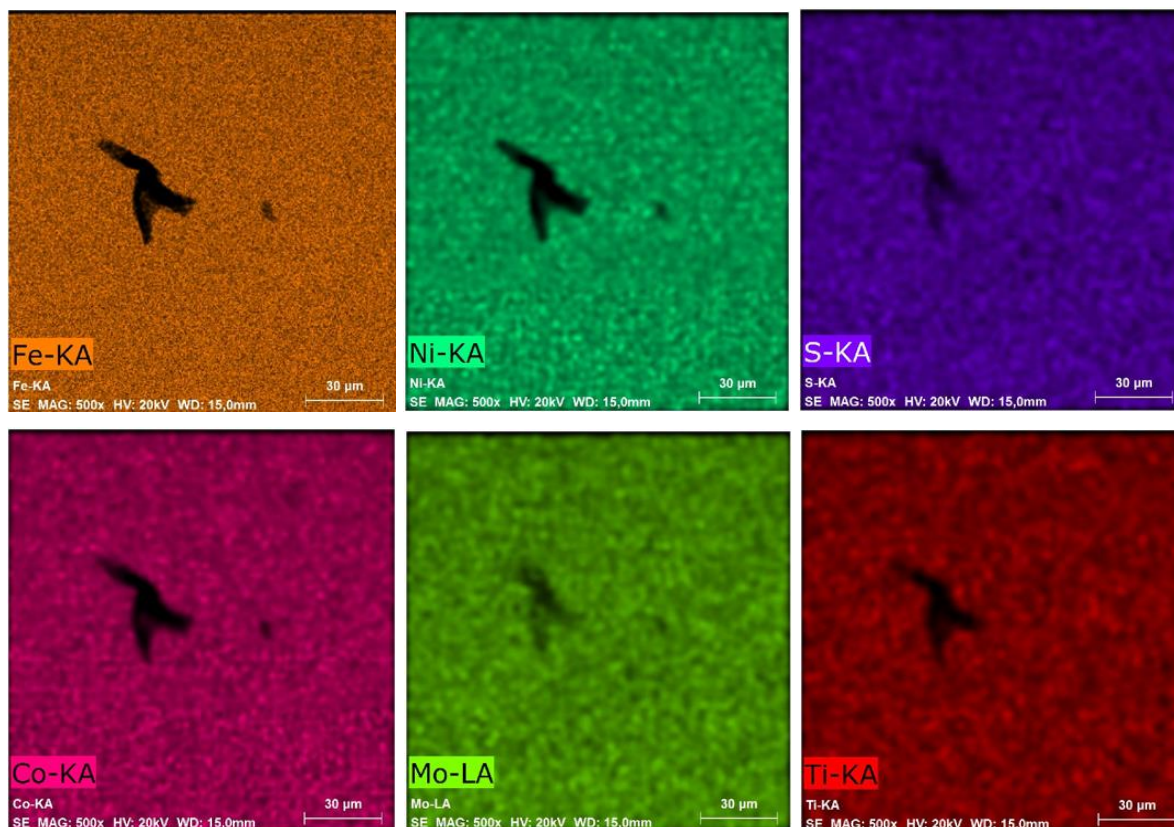
Na vzorcích MS1 po tisku a VACO180 (Obrázek 58a, b) bylo po ukončení posledního 20 min cyklu ponořování pozorováno méně korozních skvrn než v případě tepelně zpracovaných vzorků MS1 (Obrázek 58c, d).

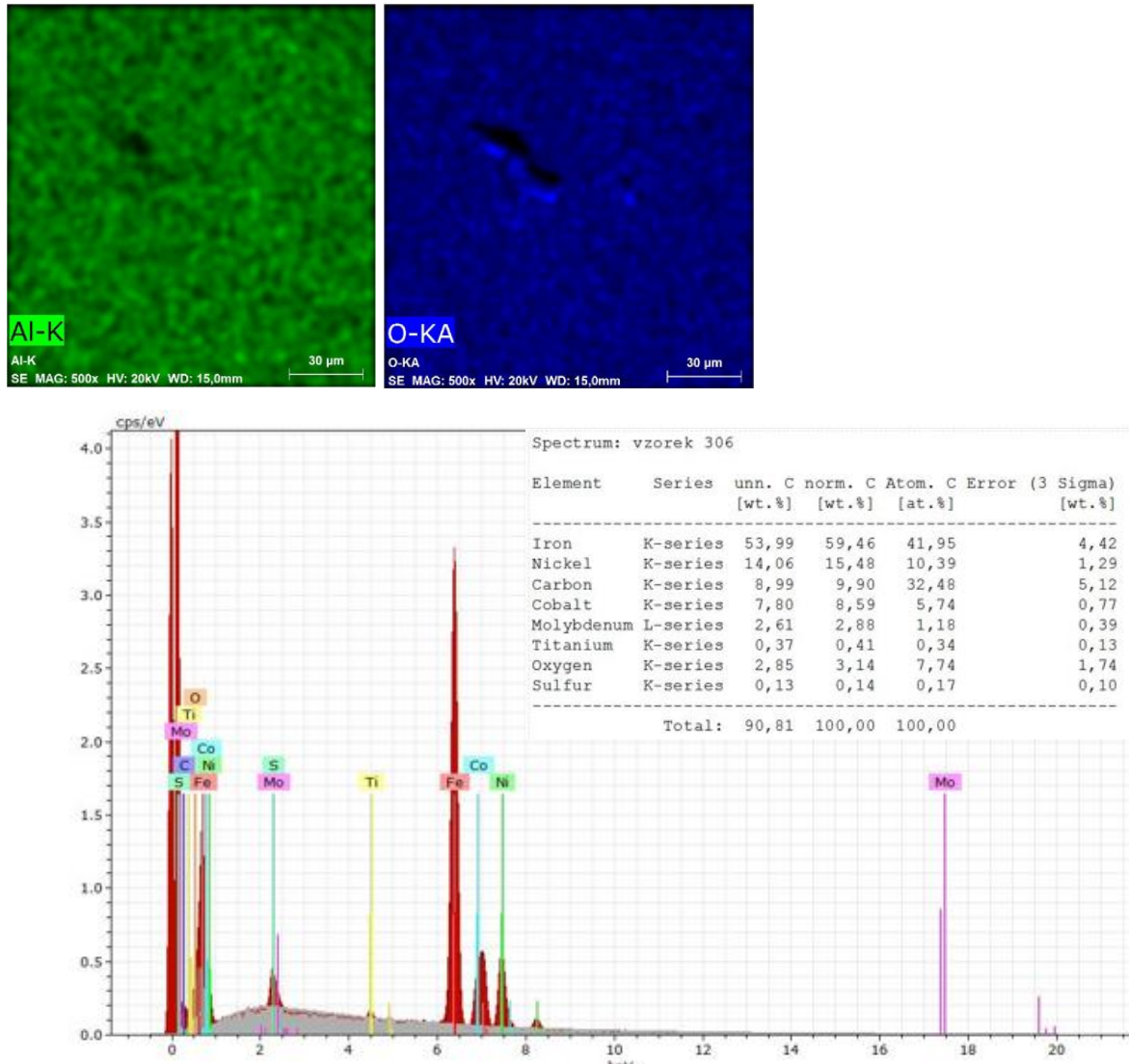
Zkoumání iniciace koroze na SEM

Pro ještě bližší zkoumání iniciace koroze na vzorku MS1 po tisku po posledním 20minutovém cyklu ponorů byla použita SEM analýza. Pravděpodobně byla zachycena korozní skvrna (Obrázek 59). V tomto místě byla provedena EDS analýza, aby se zjistilo, jestli nedochází k segregaci některých prvků.



Obrázek 59 Domnělá korozní skvrna na vzorku MS1 po tisku





Obrázek 60 EDS analýza iniciace koroze na vzorku MS1 po tisku

EDS analýzou (Obrázek 60) bylo zjištěno homogenní chemické složení, to znamená, že v korozních produktech nedochází k segregaci žádných prvků. Toto chemické složení je velmi blízké chemickému složení, které uvádí materiálový list. Podobně jako u H11 oceli, zachycení kyslíku z korozních produktů může být diskutabilní a nelze ho přesně určit.

4 Diskuse výsledků

Co se týká hmotnostní úbytků, byly provedeny 2-3 168hodinové expozice každé sady vzorků v korozní komoře, po nichž byly zjišťovány hmotnostní úbytky. Pokud byl potvrzen výsledek předešlého testu, další expozice se již neprováděla. Ze všech testů vyšel z porovnání hmotnostních úbytků 3D tištěného a konvenčního materiálu vítězně materiál 3D tištěný. U oceli MS1 to bylo naprosto jednoznačné. Materiál MS1 měl oproti konvenčnímu ekvivalentu VACO180 minimálně o 40% nižší průměrný hmotnostní úbytek. U oceli H11 už to tak jednoznačné nebylo. Při jednom z testů dokonce došlo k částečnému překrytí chybových úseček (absolutních odchylek), ale průměrná hodnota hmotnostního úbytku hovořila vždy ve prospěch 3D tištěného materiálu (rozdíl průměrných hodnot se v toto případě byl jen 7 %). Co se týká porovnání hmotnostních úbytků MS1 s MS1 tepelně zpracované, obě tepelná zpracování dosáhla vždy vyšších hmotnostních úbytků. Srovnání obou tepelných zpracování s konvenčním ekvivalentem VACO 180 vycházelo rozporuplně, někdy bylo dosaženo nižších hmotnostních úbytků u oceli VACO 180, jindy u tepelně zpracovaných MS1. U tepelně zpracované oceli H11 bylo pozorováno minimální zvýšení hmotnostních úbytků oproti H11 po tisku.

Článek od Majid Laleh a kol. [36] mluví o tom, že při výrobě austenitické nerezové oceli technologií PBF, vykazuje taková ocel ve stavu po tisku vynikající odolnost proti důlkové korozi ve srovnání s jejími konvenčními protějšky. To je z velké části způsobeno nepřítomností škodlivých vměstků MnS, které jsou nejčastějšími místy iniciace důlků na konvenčních nerezových ocelích. Vysoké rychlosti tuhnutí spojené s AM inhibují tvorbu vměstků MnS. Dále hovoří o tom, že pokud při tepelném zpracování austenitické nerezové oceli dojde k překročení teploty 1000 °C, drasticky klesá její odolnost vůči důlkové korozi. Pro takové chování byla předložena dvě možná vysvětlení. Jedním je přeměna oxidových vměstků na škodlivější vměstky MnS a druhým je uvolnění zbytkových napětí. U oceli MS1, ačkoliv se jedná o ocel martenzitickou, která může obsahovat maximálně zbytkový austenit a tepelné zpracování nepřesáhlo 1000 °C, bylo dosaženo pouze teploty 940 °C, respektive 820 °C a byla pozorována horší odolnost proti důlkové korozi oproti MS1 po tisku. U oceli H11 1030 °C/0,5 h, 2x500 °C/2 h a H11 1030 °C/0,5 h, 450 °C/4 h i přes to, že se jedná rovněž o martenzitickou ocel, dokonce došlo k překročení zmiňované teploty 1000 °C a nebylo zjištěno zásadní zhoršení náchylnosti k důlkové korozi oproti H11 po tisku.

Sampath a kol. [37] dospěli k závěru, že všechny hodnocené ukazatele potvrzují, že náchylnost ke korozi je u 3D tištěného materiálu SS316L nižší než u jeho tvářeného (konvenčního) protějšku. Tištěná ocel SS316L je vysoce legovaná korozivzdorná ocel, která byla vyrobena procesem PBF. Tato ocel se vzdáleně podobá svým chemickým složením i procesem výroby oceli MS1. Sampath a kol. pozorovali, že 3D tištěné vzorky vykazují z kvalitativního hlediska nižší hustotu důlků. Na oceli SS316L po tisku zaznamenali procentuální ztrátu hmotnosti o 34–35 % nižší než na jejím konvenčně vyráběném ekvivalentu. Tohoto výsledku bylo dosaženo testem chronoamperometrie, při kterém bylo aplikováno konstantní napětí 1250 mV po dobu 30 minut. Z hodnocení hmotnostních úbytků zkoumaných vzorků v této bakalářské práci vyplynul rovněž závěr, že 3D tištěná ocel MS1 dosahuje nižších hmotnostních úbytků než konvenční ekvivalent VACO180 (při jednom měření o 40%, při druhém o 46 %). U oceli H11 byly pozorovány hmotnostní úbytky nižší (jednou o 7 % a podruhé o 19 %) než u H11 konvenční. Korozní chování velmi záleží na chemickém složení, v případě H11 už se nejedná o vysoce legovanou ocel jako tomu bylo u MS1, ale jedná se o typickou nástrojovou ocel s menším množstvím legujících prvků oproti MS1 a SS 316 L. Tomu, že výsledky H11 a H11 konvenční vyšly velmi podobně, mohlo napovědět i to, že na podélném řezu oceli H11 po tisku, nebyly pozorovány žádné viditelné hranice tavných lázní jako tomu bylo u oceli MS1.

Dále Sampath a kol. na základě stejného testu (chronoamperometrie, při napětí 1250 mV po dobu 30 minut) hodnotili odolnost materiálu SS316L proti důlkové korozi. U 3D tištěné oceli byl změřen korozní potenciál o 42 % vyšší než v případě tvářeného materiálu. Důlky, které při tomto testu vznikly, dále zkoumaly pomocí SEM. Pozorovali, že důlky u tvářené oceli SS316L jsou při stejných korozních podmínkách zásadně širší. Ačkoliv nebyl měřen potenciál, lze srovnat alespoň vizuální výsledky. Na 3D tištěném materiálu MS1, zkoumaného v této práci, byly pozorovány korozní důlky o průměrech jednotek mikrometrů, zatímco u konvenčního ekvivalentu VACO180 se průměry důlků pohybovaly kolem 80 μm . U oceli H11 tento jev potvrzen nebyl, na vzorcích z oceli H11 konvenční i 3D tištěné bylo pozorováno množství důlků v rozmezí 100 – 200 μm , s tím že u H11 po tisku byla jejich četnost větší a ojediněle se vyskytovaly i důlky větší, a to zásadně. S tvrzením, že u konvenčních ocelí dochází k tvorbě širších korozních důlků, lze souhlasit pouze u oceli MS1.

Byly pozorovány značné odchylky mezi jednotlivými vzorky. Sampath a kol. [37] připisují velký rozptyl v potenciálu důlkové koroze u zkorodovaných 3D tištěných vzorků prostorovým heterogenitám, které vznikají během procesu 3D tisku, jako jsou teplotní změny, rozstříky a další mikrostrukturální defekty. Toto zajisté může mít vliv, ale výzkum v této práci ukázal, že rozptyly v odchylkách mezi jednotlivými vzorky vyrobenými 3D tiskem jsou menší než u ocelí vyrobených konvenčním způsobem. Větší rozptyly v odchylkách byly zaznamenány především u tepelně zpracovaných vzorků 3D tištěných ocelí. Tyto odchylky částečně vysvětluje norma ČSN EN ISO 9227 [35], která po 48 h expozici v neutrální solné mlze na referenčním vzorku z uhlíkové oceli uvádí odchylku až 28 %. Tyto odchylky může způsobovat ne úplně rovnoměrné rozprašování solné mlhy v korozní komoře.

Autoři Özer a Karaaslan [38] porovnávali vliv různého tepelného zpracování na mikrostrukturu, mechanické vlastnosti a korozní chování materiálu MS1. Korozní chování bylo zkoumáno Tafelovou polarizační metodou. Byla zjištěna korozní rychlost 0,0016 mm/rok u MS1 po tisku a 0,0437 mm/rok u MS1 940 °C/ 2 h, 490 °C/6 h. Toto tepelné zpracování vyšlo ze všech zkoumaných tepelných zpracování v této studii nejhůře. Vzorky se stejným tepelným zpracováním (940 °C/2 h, 490 °C/6 h) byly zkoumány i v této práci. V této práci bylo pozorováno ještě horší korozní chování materiálu MS1 na základě hmotnostních úbytků u tepelného zpracování 820 °C/ 1 h, 490 °C/6 h, které však Özer a Karaaslan nezkoumali. Byla potvrzena lepší korozní odolnost MS1 po tisku oproti MS1 940 °C/2 h, 490 °C/6 h.

Studie B. Zhang, X.L. Ma [39] pojednává o tom, že makro důlky se vždy vyskytují na MnS vměstcích a obecně se má za to, že důlky jsou výsledkem lokálního rozpouštění vměstků MnS. Schaller a kol. [40] zaznamenali sníženou odolnost proti důlkové korozi u nerezové oceli 17-4 PH vyrobenou procesem SLM při výskytu pórů s průměrem větším než 50 μm , zatímco pasivní stav stále nastával, když byla velikost pórů menší než 10 μm . Póry s průměrem pod 10 μm v nerezové oceli 316L vyrobené procesem SLM byly stále korodované v agresivnějších prostředích, jako je například vysokoteplotní kyselina sírová. Při pokusu o iniciaci koroze byla pozorována tvorba domnělých korozních skvrn právě kolem pórů a vměstků. V případě vměstků se pravděpodobně jednalo o vměstky sulfidické. Ačkoliv velikost pórů se pohybovala kolem zmíněných 10 μm a destilovaná voda není nikterak agresivní prostředí, docházelo k tvorbě domnělých korozních skvrn právě kolem těchto pórů.

5 Závěr

V této práci byla zkoumána korozní odolnost 3D tištěných ocelí MS1 a H11. Ačkoliv se v obou případech jedná o martenzitické nástrojové oceli, obě oceli jsou velmi odlišné svým chemickým složením. Ocel MS1 je vysoce legovaná niklem (18 %), zatímco ocel H11 je legována menším množstvím chromu (5 %). Už na základě tohoto se dá soudit, která z těchto dvou ocelí bude mít lepší korozní chování. Porovnání těchto dvou ocelí vlastně nebylo předmětem této práce. Tato práce se snaží zjistit, zda může být dosaženo lepší korozní odolnosti zvolením vhodné technologie výroby. Bylo tedy srovnáno korozní chování oceli vyrobené 3D tiskem a konvenčně (válcováním). Dále byl pozorován vliv tepelného zpracování na korozní odolnost obou 3D tištěných materiálů.

U materiálu MS1 po tisku byla zjištěna metodou hmotnostních úbytků po 168 h expozici v korozní komoře vyšší odolnost proti korozi ve srovnání s konvenčně vyráběným VACO180. Horších výsledků, co se týká hmotnostních úbytků, dosáhly i MS1 820 °C/1 h, 490 °C/6 h a MS1 940 °C/2 h, 490 °C/6 h. Při posuzování důlkové koroze vyšel znovu vítězně materiál MS1 po tisku, na kterém byly pozorovány jen velmi jemné důlky, ty však byly tak malé, že je nebylo možné na konfokálním mikroskopu měřit. Na vzorcích z materiálů VACO180, MS1 820 °C/1 h, 490 °C/6 h a MS1 940 °C/2 h, 490 °C/6 h se většinou nacházely důlky s průměrem do 100 μm a hloubkou do 35 μm.

U materiálu H11 po tisku bylo rovněž dosaženo nižších hmotnostních úbytků oproti konvenčnímu ekvivalentu, nebylo to ale už tak výrazné jako u materiálu MS1 (jednou o 7 % a podruhé o 19 % méně). Nepatrně horších výsledků dosáhly i H11 1030 °C/0,5 h, 2x500 °C/2 h a H11 1030 °C/0,5 h, 450 °C/4 h. Tyto horší výsledky, po přihlédnutí k nerovnoměrnosti atmosféry v korozní komoře a rozptylu absolutních odchylek, lze označit za totožné s H11 po tisku. Značné množství korozních důlků vykazovaly materiály H11 po tisku, H11 1030 °C/0,5 h, 2x500 °C/2 h a H11 1030 °C/0,5 h, 450 °C/4 h. I přes vyšší hmotnostní úbytky byly na materiálu H11 konvenční pozorovány nejměkčí korozní důlky.

Pro lepší porozumění koroznímu chování 3D tištěných nástrojových ocelí by bylo třeba zařadit další korozní zkoušky, například zkoušky elektrochemické polarizace na potenciostatu. Dále by bylo třeba vzorky zkoumat po delší době expozice a zároveň provést více opakování při stejných parametrech zkoušky, aby byly výsledky jasně potvrzeny. A nakonec by nebylo od věci zkoumat jejich korozní odolnost v různých korozních prostředích.

Seznam použitých zdrojů

- [1] LASEK, Stanislav. ZÁKLADY DEGRADAČNÍCH PROCESŮ. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2013. ISBN 978-80-248-3373-6.
- [2] KRAUS, Václav. Povrchy a jejich úpravy. Plzeň: Západočeská univerzita, Strojní fakulta, 2009. ISBN 978-80-7043-668-1.
- [3] ÚŘAD PRO TECHNICKOU NORMALIZACI, METROLOGII A STÁTNÍ ZKUŠEBNICTVÍ. Metalografické vyhodnocování korozního napadení. Praha, 1989.
- [4] Pilling–Bedworth ratio. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2024, 2001-2024 [cit. 2024-04-29]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Pilling%E2%80%93Bedworth_ratio
- [5] REICHL, Jaroslav a Martin VŠETIČKA. Encyklopedie fyziky - Voltův článek [online]. 2006 - 2024 [cit. 2024-04-29]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1704-voltuv-clanek>
- [6] ČERMÁKOVÁ, Veronika. Materiály pro strojní zařízení v biotechnických a technických zpracování agresivních látek. Praha, 2015. Bakalářská práce. České vysoké učení.
- [7] ROBERGE, Pierre R. Handbook of corrosion engineering. 2nd ed. New York: McGraw-Hill, 2012. ISBN 978-0-07-175037-0.
- [8] KORB, Lawrence J. Korb a David L. OLSON, ed. Metals handbook Volume 13: Corrosion. 9. Metals Park: American Society for Metals, 1987. ISBN 08-717-0007-7.
- [9] ČESKÁ AGENTURA PRO STANDARTIZACI. Korozní zkoušky v umělých atmosférách - Zkoušky solnou mlhou. Praha, 2023.
- [10] ČESKÁ AGENTURA PRO STANDARTIZACI. Koroze kovů a slitin - směrnice pro hodnocení bodové koroze. Praha, 2021.
- [11] ČESKÁ AGENTURA PRO STANDARTIZACI. Metody korozních zkoušek kovových a jiných anorganických povlaků na kovových podkladech - Hodnocení vzorků a výrobků podrobených korozním zkouškám. Praha, 2001.
- [12] Cyclic Corrosion Tester Technical Manual: LF-8151-TM [pdf]. Q-FOG, 2017.
- [13] ANDERSON MATERIALS EVALUATION, INC. Corrosion Analysis & Electrochemistry [online]. 2006 - 2024 [cit. 2024-05-15]. Dostupné z: <https://andersonmaterials.com/electro/>
- [14] SHLIAKHETKA, Khrystyna, Iryna POHRELYUK, Halyna CHUMALO, Roman PROSKURNYAK, Serhii LAVRYS a Halyna VESELIVSKA. Influence of concentration of sulfuric and hydrochloric acids on corrosion resistance of porous titanium. Journal of Materials Science [online]. 2023, 58(38), 15047-15060 [cit. 2024-05-21]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-023-08964-9
- [15] KO, Gyeongbin, Wooseok KIM, Kyungjung KWON a Tae-kyu LEE. The Corrosion of Stainless Steel Made by Additive Manufacturing: A Review. Metals [online]. 2021, 11(3) [cit. 2024-03-11]. ISSN 2075-4701. Dostupné z: doi:10.3390/met11030516
- [16] RALLS, Alessandro M., Merbin JOHN, Jennifer NOUD, Jose LOPEZ, Kasey LESOURD, Iar NAPIER, Nicholas HALLAS a Pradeep L. MENNEZES. Tribological, Corrosion, and Mechanical Properties of Selective Laser Melted Steel. Metals [online]. Department of

- Mechanical Engineering, University of Nevada Reno, Reno, NV 89557, USA, 2022, 12(10) [cit. 2024-03-11]. ISSN 2075-4701. Dostupné z: doi:10.3390/met12101732
- [17] KONG, Decheng, Chaofang DONG, Xiaoqing NI a Xiaogang LI. Corrosion of metallic materials fabricated by selective laser melting. *Npj Materials Degradation* [online]. 2019, 3(1) [cit. 2024-03-11]. ISSN 2397-2106. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1038/s41529-019-0086-1
- [18] ŠPLÍCHAL, Jan. BUSINESS MEDIA CZ S.R.O. 3D tisk kovových materiálů. *Technický týdeník* [online]. 2020 [cit. 2024-05-22]. Dostupné z: https://www.technickytydenik.cz/rubriky/poutaky/3d-tisk-kovovych-materialu_50018.html
- [19] KANISHKA, Kumar a Bappa ACHERJEE. Revolutionizing manufacturing: A comprehensive overview of additive manufacturing processes, materials, developments, and challenges. *Journal of Manufacturing Processes* [online]. 2023, 107, 574-619 [cit. 2024-05-19]. ISSN 15266125. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmapro.2023.10.024
- [20] GRAF, Benjamin. 3D laser metal deposition: process steps for additive manufacturing. *Welding in the world* [online]. 2018, (62), 877–883 [cit. 2024-05-01]. Dostupné z: doi:10.1007/s40194-018-0590-x
- [21] WEBER, Ben, Xin MENG, Ruizhi ZHANG, Masashi NITAWAKI, Takayuki SAGAWA a Leroy GARDNER. Tensile behaviour of WAAM high strength steel material and members. *Materials & Design* [online]. 2023, 237 [cit. 2024-03-11]. ISSN 02641275. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2023.112517
- [22] RAJESH, K. V. Durga, Abdul Munaf SHAIK a Tanya BUDDI. WEAR AND CORROSION ANALYSIS ON MARAGING STEEL MS1 AND STAINLESS STEEL 316L DEVELOPED BY DIRECT METAL LASER SINTERING PROCESS. *Advances in Materials and Processing Technologies* [online]. 2022, 8(sup3), 1135-1150 [cit. 2024-03-11]. ISSN 2374-068X. Dostupné z: doi:10.1080/2374068X.2021.1930797
- [23] Konformní chlazení. In: *Konformni-chlazení.cz* [online]. 2012 [cit. 2024-03-11]. Dostupné z: http://www.konformni-chlazení.cz/
- [24] LEAL, R., F. M. BARREIROS, L. ALVES, F. ROMEIRO, J. C. VASCO, M. SANTOS a C. MARTO. Additive manufacturing tooling for the automotive industry. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* [online]. 2017, 92(5-8), 1671-1676 [cit. 2024-03-14]. ISSN 0268-3768. Dostupné z: doi:10.1007/s00170-017-0239-8
- [25] ASM HANDBOOK COMMITTEE. *Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys*. ASM International, 1990. ISBN 978-1-62708-161-0.
- [26] EOS GROUP. Data sheet steel MS1. *Eos.info* [online]. [cit. 2024-03-11]. Dostupné z: https://www.eos.info/03_system-related-assets/material-related-contents/metal-materials-and-examples/metal-material-datasheet/werkzeugstahl_ms1_cx/ms1/ms-ms1-m280_m290_400w_material_data_sheet_07-22_en.pdf
- [27] KUČEROVÁ, Ludmila, Karolina BURDOVÁ, Štěpán JENÍČEK a Iveta CHENA. Effect of solution annealing and precipitation hardening at 250 °C–550 °C on microstructure and mechanical properties of additively manufactured 1.2709 maraging steel. *Materials Science & Engineering A* [online]. University of West Bohemia in Pilsen, RTI, Univerzitní 8, 301 00, Pilsen, Czech Republic, 2021, 814(141195) [cit. 2024-03-11]. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.142439

- [28] BOHDAN BOLZANO S.R.O. Data sheet VACO180. Bolzano.cz [online]. [cit. 2024-03-11]. Dostupné z: <https://bolzano.cz/wp-content/uploads/2020/01/Vaco-1801.pdf>
- [29] MELTIO3D © 2024. Data sheet Tool Steel H11. Meltio3d.com [online]. [cit. 2024-03-11]. Dostupné z: https://meltio3d.com/wp-content/uploads/2023/04/Meltio_Tool_Steel_H11.pdf
- [30] PRŮBĚŽNÁ ZPRÁVA PROJEKTU FW03010323: Výzkum a vývoj tvarových forem z vytvrditelných ocelí pro lití zinkových slitin při aplikaci moderních technologií aditivní výroby, tepelného zpracování, povrchových úprav a numerických simulací. 2023.
- [31] HUNAN QILU METAL CO.,LTD. Data sheet H11 konvenční [online]. [cit. 2024-04-20]. Dostupné z: https://www.qilumetal.com/H11-SKD6-BH11-1-2343-X37CrMoV5-1-4Cr5MoV-Hot-Work-Tool-Steel-pd708317098.html?gad_source=1&gclid=CjwKCAjwz42xBhB9EiwA48pT758rJPw3RrVTnkGERyEC24InnrESu3vGTFP3Tje1vCi70W3XAHFuQxoC77EQAvD_BwE
- [32] OTERO, E., A. PARDO, M.V. UTRILLA, E. SÁENZ a F.J. PEREZ. Influence of microstructure on the corrosion resistance of AISI type 304L and type 316L sintered stainless steels exposed to ferric chloride solution. *Materials Characterization* [online]. 1995, 35(3), 145-151 [cit. 2024-05-15]. ISSN 10445803. Dostupné z: doi:10.1016/1044-5803(95)00099-2
- [33] HIZLER, Leonhard, Johann HIRSCH, Burkhard HEINE, Markus MERKEL, Wayne HALL a Andreas ÖCHSNER. On the Anisotropic Mechanical Properties of Selective Laser-Melted Stainless Steel. *Materials* [online]. 2017, 10(10) [cit. 2024-03-11]. ISSN 10.3390/ma10101136. Dostupné z: doi:10.3390/ma10101136
- [34] ZÁLABSKÝ, Jan. Nástrojové oceli pro výrobu forem pro tlakové lití hliníku. Plzeň, 2023. Diplomová práce. Západočeská univerzita.
- [35] ČESKÁ AGENTURA PRO STANDARTIZACI. Korozní kovy a slitiny - odstraňování korozních produktů ze vzorků podrobených korozním zkouškám. Praha, 2021.
- [36] LALEH, Majid, Esmaeil SADEGHI, Reynier I. REVILLA, et al. Heat treatment for metal additive manufacturing. *Progress in Materials Science* [online]. 2023, 133 [cit. 2024-05-20]. ISSN 00796425. Dostupné z: doi:10.1016/j.pmatsci.2022.101051
- [37] SAMPATH, Venkata Krishnan, Praveen SILORI, Parth PARADKAR, Stanislau NIAUZORAU, Aliaksandr SHARSTNIOU, Amm HASIB, Samuel VILLALOBOS a Bruno AZEREDO. 3d printing of stainless steel 316L and its weldability for corrosive environments. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2022, 833 [cit. 2024-05-17]. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2021.142439
- [38] ÖZER, Gökhan a Ahmet KARAASLAN. A Study on the Effects of Different Heat-Treatment Parameters on Microstructure–Mechanical Properties and Corrosion Behavior of Maraging Steel Produced by Direct Metal Laser Sintering. *Steel research international* [online]. 2020, 91(10) [cit. 2024-05-22]. ISSN 1611-3683. Dostupné z: doi:10.1002/srin.202000195
- [39] ZHANG, B. a X.L. MA. A review—Pitting corrosion initiation investigated by TEM. *Journal of Materials Science & Technology* [online]. 2019, 35(7), 1455-1465 [cit. 2024-05-20]. ISSN 10050302. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmst.2019.01.013
- [40] SCHALLER, Rebecca F., Jason M. TAYLOR, Jeffrey RODELAS a Eric J. SCHINDELHOLZ. Corrosion Properties of Powder Bed Fusion Additively Manufactured

17-4 PH Stainless Steel. CORROSION [online]. 2017, 2017-02-20, 73(7), 796-807 [cit. 2024-05-20]. ISSN 0010-9312. Dostupné z: doi:10.5006/2365