

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI  
**FAKULTA STROJNÍ**

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

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

Náhrada tvrdého chromování technologií Laser Cladding

Autor: **Jakub Boček**

Vedoucí práce: **Ing. Pavla Fišerová**

Akademický rok 2014/2015

## 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

## ANOTAČNÍ LIST BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

|                      |  |                   |                         |
|----------------------|--|-------------------|-------------------------|
| <b>AUTOR</b>         | Příjmení<br>Boček  | Jméno<br>Jakub    |                         |
| <b>STUDIJNÍ OBOR</b> | Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie (MSMB) |                   |                         |
| <b>VEDOUcí PRÁCE</b> | Příjmení (včetně titulů)<br>Ing. Fišerová                | Jméno<br>Pavla    |                         |
| <b>PRACOVISŤE</b>    | ZČU - FST - KMM  |                   |                         |
| <b>DRUH PRÁCE</b>    | <b>DIPLOMOVÁ</b>   | <b>BAKALÁŘSKÁ</b> | Nehodící se<br>škrtněte |
| <b>NÁZEV PRÁCE</b>   | Náhrada tvrdého chromování technologií laser cladding    |                   |                         |

|                |         |                |     |                    |      |
|----------------|---------|----------------|-----|--------------------|------|
| <b>FAKULTA</b> | strojní | <b>KATEDRA</b> | KMM | <b>ROK ODEVZD.</b> | 2015 |
|----------------|---------|----------------|-----|--------------------|------|

### POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

|               |    |                     |    |                      |    |
|---------------|----|---------------------|----|----------------------|----|
| <b>CELKEM</b> | 42 | <b>TEXTOVÁ ČÁST</b> | 25 | <b>GRAFICKÁ ČÁST</b> | 17 |
|---------------|----|---------------------|----|----------------------|----|

|   |   |
|---|---|
| <p style="text-align: center;"><b>STRUČNÝ POPIS<br/>(MAX 10 ŘÁDEK)</b></p> <p><b>ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL<br/>POZNATKY A PŘÍNOSY</b></p>                                       | <p>Bakalářská práce je zaměřena na náhradu tvrdého chromování, jelikož při výrobě vznikají v chromovacích lázních karcinogenní sloučeniny chromu. Jako dobrá volba se jeví technologie laser cladding, při které můžeme dosáhnout podobných povlaků, ale již bez nebezpečných sloučenin chromu.</p> |
| <p style="text-align: center;"><b>KLÍČOVÁ SLOVA</b></p> <p style="text-align: center;"><b>ZPRAVIDLA<br/>JEDNOSLOVNÉ POJMY,<br/>KTERÉ VYSTIHUJÍ<br/>PODSTATU PRÁCE</b></p> | <p>tvrdé chromování, laser cladding, Cr6+, tribologie, korozie</p>  |

## SUMMARY OF BACHELOR SHEET

|                          |   |                 |
|--------------------------|---|-----------------|
| <b>AUTHOR</b>            | Surname<br>Boček  | Name<br>Jakub   |
| <b>FIELD OF STUDY</b>    | Materials Engineering and Engineering Metallurgy                  |                 |
| <b>SUPERVISOR</b>        | Surname (Inclusive of Degrees)<br>Ing. Fišerová                   | Name<br>Pavla   |
| <b>INSTITUTION</b>       | ZČU - FST - KMM   |                 |
| <b>TYPE OF WORK</b>      | <del>DIPLOMA</del>  | <b>BACHELOR</b> |
| <b>TITLE OF THE WORK</b> | Replacement of hard chromium plating by laser cladding technology |                 |
|                          | <b>Delete when not applicable</b>                                 |                 |

|                |                        |                   |     |                     |      |
|----------------|------------------------|-------------------|-----|---------------------|------|
| <b>FACULTY</b> | Mechanical Engineering | <b>DEPARTMENT</b> | KMM | <b>SUBMITTED IN</b> | 2015 |
|----------------|------------------------|-------------------|-----|---------------------|------|

### NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

|                |    |                  |    |                       |    |
|----------------|----|------------------|----|-----------------------|----|
| <b>TOTALLY</b> | 42 | <b>TEXT PART</b> | 25 | <b>GRAPHICAL PART</b> | 17 |
|----------------|----|------------------|----|-----------------------|----|

|   |   |
|---|---|
| <b>BRIEF DESCRIPTION</b><br><br><b>TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS</b> | Bachelor thesis is focused on the replacement of hard chrome plating, because the production produced in Chrome-plating baths carcinogenic chromium compounds. As a good choice seems laser cladding technology in which we can achieve similar coatings, but without the dangerous chromium compounds. |
| <b>KEY WORDS</b>  | hard chromium, laser cladding, Cr6+, tribology, corrosion   |



# Poděkování

Touto cestou bych rád poděkoval všem, kteří mi pomohli s realizací této práce. Poděkování patří především vedoucí bakalářské práce Ing. P. Fišerové, konzultantovi Ing. O. Chocholetému Ph.D. a velký dík patří Ing. V. Průchovi. A Ing. M. Vnoučkovi Ph.D.

Dále bych chtěl poděkovat firmě MATEX PM s.r.o za možnost realizace laserových návarů, konkrétně Ing. T. Barochovi.

# Obsah

|  |    |
|--|----|
| Úvod.....  | 9  |
| 1 Technologie tvrdého chromování.....  | 10 |
| 1.1 Tvrdé chromování- úvod.....  | 10 |
| 1.2 Chrom.....   | 10 |
| 1.2.1 Využití chromu.....  | 10 |
| 1.2.2 Trojmocný chrom (Cr <sup>3+</sup> ).....   | 11 |
| 1.2.3 Šestimocný chrom (Cr <sup>6+</sup> ).....  | 11 |
| 1.3 Tvrdé chromování.....  | 12 |
| 1.3.1 Chromovací lázně [5].....  | 12 |
| 1.3.2 Volba metodiky chromování.....   | 13 |
| 1.3.2 Charakteristika chromované vrstvy.....   | 14 |
| 1.3.3 Důvody nahrazování tvrdého chromování.....   | 15 |
| 1.3.4 Vyhláška o emisních limitech.....  | 15 |
| 1.3.5 Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2011/65/EU .....   | 15 |
| 1.3.5 Dokončovací operace.....   | 16 |
| 2 Technologie laserového navařování.....   | 17 |
| 2.1 Laser.....   | 17 |
| 2.1.1 Rozdělení laserů[11].....  | 17 |
| 2.1.2 Polovodičový laser.....  | 18 |
| 2.2 Laserové navařování - úvod.....  | 19 |
| 2.2.1 Charakteristika laserového paprsku.....  | 19 |
| 2.2.2 Lasery využívané k laserovému navařování.....  | 19 |
| 2.2.3 Procesní parametry laserového navařování [31].....   | 20 |
| 2.2.4 Jakost laserového návaru [31].....   | 21 |
| 2.2.3 Přivádění přídavného materiálu [11].....   | 22 |
| 2.2.4 Přídavný materiál využívaný při náhradě tvrdého chromování.....  | 23 |
| 2.2.5 Výhody laserového navařování [31].....   | 24 |
| 2.2.6 Nevýhody laserového navařování [31].....   | 24 |
| 3 Úvod do experimentálního programu:.....  | 25 |
| 3.1 Současný stav poznání - náhrada technologie galvanického chromování.....   | 25 |
| 3.1.1 Tvrdé povlaky na bázi žárových nástřiků a laser cladding.....  | 25 |
| 3.1.2 Mikrostruktura laserově navařených povlaků ze Fe-Ti-V-Cr-C slitin.....   | 25 |
| 3.1.3 Zlepšení ořezuvzdornosti technologií laser cladding pomocí kompozitů prášků<br>(WC+W <sub>2</sub> C) Co-Cr-C a (WC+W <sub>2</sub> C) Ni-B-Si ..... | 25 |
| 3.1.4 Mikrostruktura a vlastnosti tvrdé a ořezuvzdorné vrstvy borových vláken nanesených<br>technologií laser cladding .....                             | 26 |
| 3.1.5 Mikrostruktura, opotřebení a korozivzdornost bočních válců po aplikování technologie<br>laser cladding.....  | 26 |
| 3.1.6 Mikrostruktura a vlastnosti vrstvy navařené technologií laser cladding za použití prášku<br>FeCrBSi s vyšším obsahem chromu.....                   | 26 |
| 3.1.7 Slitina W-Ni jako náhrada tvrdého chromování.....  | 26 |
| 3.1.8 Slitina Ni-Mo-Co jako náhrada tvrdého chromování.....  | 27 |
| 3.1.9 Fe-Cr a Fe-Cr-Ni nástřiky (HVOF).....  | 27 |
| 3.2 Experimentální materiál.....   | 28 |
| 3.2.1 Základní materiál S355J2.....  | 28 |
| 3.2.2 Prášek Eutroloy 16496-04 .....   | 30 |
| 3.2.3 Chromová vrstva.....   | 30 |
| 3.3 Proces laserového navařování.....  | 31 |

|                                       |    |
|---------------------------------------|----|
| 3.4 Metalografie navařené vrstvy..... | 32 |
| 3.5 Měření tvrdosti.....              | 35 |
| 3.6 Měření korozivzdornosti.....      | 36 |
| 3.7 Měření otěruvzdornosti.....       | 38 |
| 4 Závěr.....                          | 40 |

## PŘEHLED POUŽITÝCH ZKRATEK

Cr -Chrom

Cr<sup>6+</sup> - Chrom v oxidačním stavu 6+

Cr<sup>3+</sup> - Chrom v oxidačním stavu 3+

MŽP - Ministerstvo Životního Prostředí

HV - Tvrdost podle Vickerse

HV 10 – Tvrdost podle Vickerse při zatížení 100 N

HRC - Tvrdost podle Rockwella

HPDD laser- High Power Direct Diode laser (Vysokovýkoný diodový kontinuální laser)

Nd:YAG laser – Laser, kde je aktivním materiálem izotropní krystal Yttrium Aluminium Granátu dopravovaný ionty neodymu

HVOF - High Velocity Oxygen Fuel (Vysokorychlostní nástřik plamenem)

HCl – Kyselina chlorovodíková

HNO<sub>3</sub> – Kyselina dusičná

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Peroxid vodíku

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Oxid hlinitý

## Úvod

Od dob, kdy lidé začali používat kovové nástroje byla snaha dosáhnout co nejlepších vlastností použitých kovů, jako je tvrdost, korozivzdornost, nebo otěruvzdornost. Rozvítely se nové povlakovací metody (zinkování, chromování, niklování atd.). Bylo zjištěno, že při využívání tvrdého chromování má vrstva velice dobré vlastnosti a tak se uchytila v průmyslu (letectví, strojírenství, zemědělství atd.). Nevýhodou je, že při chromování v chromovacích lázních vznikají velice nebezpečné sloučeniny chromu, které jsou velice karcinogenní. Díky tomuto zjištění a následnému omezování byla snaha najít vhodnou náhradu za tvrdé chromování, která by zajistila podobné vlastnosti výsledného povlaku, jako tomu je u chromové vrstvy, ale aby se při výrobě nevyužívali nebezpečné chromovací lázně. V současnosti je několik možností, jak tuto technologii nahradit. Může to být například technologie žárových nástříků, nebo technologie laserového navařování (laser cladding), kterou se tato práce bude zabývat. Tato technologie je vysoce efektivní a nevzniká při ní šestimocný chrom, jako u tvrdého chromování.

Tato práce bude obsahovat popis technologie tvrdého chromování i laserového navařování. U technologie laserového navařování jsou velice důležité jak parametry navařování, tak vhodně zvolený prášek pro navaření. Existuje celá řada prášků (martenzitické, austenitické nerezové prášky, prášky na bázi niklu nebo kobaltu), ale tato práce bude obsahovat pouze prášky spojené s náhradou tvrdého chromování. Obvykle se využívají prášky na bázi niklu.

Dále se tato práce bude zabývat vlastnostmi chromové vrstvy a vlastnostmi povlaků navařených laserem. Bude se porovnávat korozivzdornost, otěruvzdornost a tvrdost jednotlivých povlaků. U povlaků navařených laserem se dále může experimentovat s parametry navařování. V této práci bude pouze měněna teplota předehřevu základního materiálu a bude se zkoumat, zda-li má teplota předehřevu výrazný vliv na konečné vlastnosti povrchu.

Cílem této práce je zjistit, jestli může technologie laserového navařování v budoucnu nahradit tvrdé chromování, aby mohl být omezen výskyt smrtelné rakoviny.

# 1 Technologie tvrdého chromování

## 1.1 Tvrdé chromování- úvod

Tvrdé chromování neboli tvrdochrom je elektrochemický proces, používaný k nanesení vrstvy chromu na podkladový materiál. Tvrdé, neboli funkční chromování, se používá v aplikacích, kde je požadavek na vysokou tvrdost, otěruvzdornost a životnost povrchu dílů. Jednou z výhod tvrdého chromování je možnost nanášet poměrně silné vrstvy (až do 0,6 mm) a proto se často používá na renovaci opotřebovaných částí [1].

Existují dvě hlavní oblasti aplikací galvanického chromování:

- a) dekorativní chromování, při kterém se uplatňuje vysoká světelná odrazivost povrchu a odolnost povlaku proti koroznímu napadení,
- b) funkční, tzv. tvrdé chromování, s vysokou odolností proti otěru, korozi a s nízkým koeficientem tření [2].

## 1.2 Chrom

Chrom je stříbrobílý kov s vysokou teplotou tání (1907 °C). Vyskytuje se ve všech oxidačních stavech od -2 do +6, ale pouze stavy 0, 2+, 3+ a 6+ jsou běžné. Ve sloučeninách je nejstálější v oxidačním stavu Cr<sup>3+</sup>, sloučeniny Cr<sup>6+</sup> (chromany) vykazují silné oxidační účinky. Čistý chrom je nestálý v kyslíkové atmosféře, kde chrom pasivuje povrch oceli, která je nepropustná pro kyslík a kov tak chrání [3].

### 1.2.1 Využití chromu

Chrom se často využívá v ocelářství, k výrobě speciálních slitin nebo ke galvanickému pokovování. Oxid chromový je složkou pokovovacích lázní, používá se jako oxidační činidlo a může být výchozí látkou pro přípravu některých organokovových sloučenin a esterů kyseliny chromové. Estery kyseliny chromové se uplatňují v katalytické chemii, zejména v organické syntéze. Soli chromité a chromany slouží k vybarvování tkanin, k moření a leptání kovů a v kožedělném průmyslu při vyčiňování kůží. Chromany se též užívají při výrobě organických barviv. Některé sloučeniny chromu mají upotřebení jako anorganické pigmenty (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbCrO<sub>4</sub>). Sloučeniny chromu jsou obsaženy také v některých přípravcích na konzervaci dřeva a jako inhibitory koroze v chladících vodách elektráren [3].

**Mezi antropogenní zdroje emisí chromu patří tedy zejména:**

- spalování fosilních paliv,
- odpadní vody ze strojírenského, kožedělného a textilního průmyslu,
- odpadní vody z metalurgie a povrchové úpravy kovů,
- úniky chladících vod obsahující inhibitory koroze,
- nakládání s odpady s obsahem chromu (komunální odpady, galvanické kaly) [3]

### 1.2.2 Trojmocný chrom ( $\text{Cr}^{3+}$ )

$\text{Cr}^{3+}$  patří mezi esenciální stopové prvky zúčastněné v metabolismu savců. Zvyšuje účinnost inzulínu a pomáhá tak udržovat metabolismus glukózy, cholesterolu a tuků. Nedostatek chromu může vyvolat únavu, stres, úbytek váhy a snížení schopnosti těla odstraňovat glukózu z krve. Dobrým zdrojem chromu je čerstvá strava a pивní kvasinky.  $\text{Cr}^{3+}$  je zdraví prospěšný jen do určitého množství, při vyšších dávkách je zdraví škodlivý. Inhalační expozice může mít nepříznivé účinky na respirační systém a může působit i na imunitní systém. U citlivých jedinců může inhalace vysokých dávek vyvolat až astmatický záchvat. Při orální expozici mohou dávky, které přesahují povolený denní limit užívání, vést k žaludečním potížím a vředům, křečím a k poškození ledvin a jater [3].

Chrom je v nízké koncentraci přítomen ve všech typech půd a dále v sopečném prachu a plynech. Všechn chrom přírodního původu je ve stavu  $\text{Cr}^{3+}$ .  $\text{Cr}^{3+}$  se silně váže na záporně nabitě půdní částice, proto jen malá část proniká z půdy do podzemních vod. Ve vodě se většina  $\text{Cr}^{3+}$  váže na částice nečistot a spolu s nimi klesá ke dnu, velká část nenasorbovaného  $\text{Cr}^{3+}$  tvoří nerozpustné koloidní hydroxidy. Proto je obvykle ve vodě přítomno pouze malé množství rozpuštěného  $\text{Cr}^{3+}$  [3].

### 1.2.3 Šestimocný chrom ( $\text{Cr}^{6+}$ )

Sloučeniny  $\text{Cr}^{6+}$  jsou výrazně toxičtější než  $\text{Cr}^{3+}$ . Krátkodobá vysoká expozice má nepříznivé účinky v místě kontaktu: např. vředy na kůži při dotyku, podráždění nosní sliznice a perforace nosní přepážky při inhalaci, podráždění trávicího ústrojí po orální expozici. Může také nepříznivě působit na ledviny a játra. Inhalace prachů sloučenin  $\text{Cr}^{6+}$  vyvolává astmatické potíže. Dlouhodobé působení se projevuje tvorbou vředů a nádorů nosní dutiny, plic a zažívacího traktu a leptavým účinkem na kůži a sliznice, může dojít k proděravění nosní přepážky. Kontakt kapalin a pevných látek s obsahem  $\text{Cr}^{6+}$  může vést ke tvorbě kožních vředů, u alergických jedinců také k zarudnutí kůže a svědění. Chrom je klasifikován jako lidský karcinogen, způsobující rakovinu plic. Významným protijedem je kyselina askorbová (známá jako „vitamin C“), která  $\text{Cr}^{6+}$  redukcí převádí na netoxické sloučeniny  $\text{Cr}^{3+}$  [3].



Obr. 1.2.3 Chromové krystaly a chromová kostka [4]

### 1.3 Tvrdé chromování

Počátky tvrdého (funkčního) chromování se datují okolo roku 1920. Tvrdé chromování je elektrolytický proces vytváření funkčních vrstev na součástech. Tato technologie je používána již několik desetiletí v mnoha odvětvích průmyslu (letectví, strojírenství, zemědělství, těžební a papírenský průmysl, atd.) pro aplikace, kde je třeba zajistit vysokou odolnost proti otěru a korozi [2].

#### 1.3.1 Chromovací lázně [5]

Nosnou a základní složkou tvrdochromovacích lázní je stále oxid chromový. U funkčního chromování se jeho koncentrace pohybuje v rozmezí 200 - 300 g/l. Optimální koncentrace je 250 g/l, neboť při této koncentraci je nejvyšší katodový proudový výtěžek. Primárním katalyzátorem jsou stále sírany, které se do lázně přidávají ve formě kyseliny sírové. Je paradoxní, že i znečištění používaného oxidu chromového sírany, vlastně působí katalyticky. U chromovacích lázní první generace působil v roli sekundárního katalyzátoru třímocný chrom, který bylo vhodné udržovat v rozmezí koncentrace 3 až 7 g/l pracovního elektrolytu. U lázní druhé generace byly do funkčních lázní přidávány fluoridy nebo komplexní soli obsahující fluorobo-ritanový či fluorokřemičitanový aniont. Přítomnost těchto látek v lázni sice zvýšila katodový proudový výtěžek a následně i korozní odolnost vyloučeného chromového povlaku, ale také výrazně zvýšila agresivitu elektrolytu vůči základnímu materiálu. Nejnovějším trendem v oblasti vývoje chromovacích lázní třetí generace jsou organické, sekundární katalyzátory. Jedná se především o alkyl sulfonované kyseliny a jejich deriváty. Jsou používány v kombinaci s primárním katalytickým účinkem síranů. Současně s nejvyšším dosaženým katodovým proudovým výtěžkem, dosahuje se u povlaků vyloučených z těchto elektrolytů i nejvyšší korozní odolnosti.

| Typ funkční chromovací lázně             | Katodový proudový výtěžek [%] |
|--|-------------------------------|
| 1. generace (Síranová)                   | 10 - 13                       |
| 2. generace (Fluoridová)                 | 18 - 22                       |
| 3. generace (S organickým katalyzátorem) | 24 - 28                       |

Tab. 1.3.1.1 Porovnání katodových proudových výtěžků u lázní pro funkční chromování

| Typ funkční chromovací lázně             | Podíl v % v roce 2009 |
|--|-----------------------|
| 1. generace (Síranová)                   | 30 - 35               |
| 2. generace (Fluoridová)                 | 5 - 10                |
| 3. generace (S organickým katalyzátorem) | 55 - 55               |

Tab. 1.3.1.2 Porovnání průmyslového využití jednotlivých typů lázní pro funkční chromování



V Tab 1.3.1.1 a 1.3.1.2 není zahrnuta lázeň „mléčný chrom“, která se používá jako první stupeň v technologii duplexního funkčního chromování. Její podíl, v průmyslovém využití klesá a je do 5 %. V posledních létech se používá jen zřídka a to díky realizaci lázní 3. generace, u kterých je výrazně zvýšená korozní odolnost oproti lázním 1. generace. Před rozhodnutím, jaký proces funkčního chromování, zda jednoduchou vrstvou nebo duplexní, je nutné zvážit, co se od procesu očekává a jaké jsou požadované vlastnosti vyloučeného povlaku. Výhodou je, že zařízení na funkční chromování, je prakticky shodné pro všechny uvažované generace lázní. S ohledem na používané vyšší proudové hustoty u lázní 3. generace, je žádoucí prověřit výkon zdroje proudu. Základní porovnání vyloučeného povlaku je uvedeno v tab 1.3.1.3.

| Vlastnost                         | Typická hodnota  |                  |
|-----------------------------------|------------------|------------------|
|                                   | Lázeň 1.generace | Lázeň 2.generace |
| <b>Hustota (g/cm<sup>3</sup>)</b> | 6,9 – 7,1        | 6,9              |
| <b>Mikrotrhliny (počet/cm)</b>    | 100 - 150        | 400 - 700        |
| <b>Tvrdość (HV)</b>               | 900 - 1000       | 1100 - 1250      |
| <b>Úbytek (mg/10.tis.ot)</b>      | 30               | 6                |
| <b>Vzhled</b>                     | pololesk         | vysoký lesk      |

Tab. 1.3.1.3 Vlastnosti vyloučeného chromovaného povlaku [6]

### 1.3.2 Volba metodiky chromování

Volba metodiky tvrdého chromování je rovněž ovlivněna požadavky na dlouhodobé umístění zařízení v provozech a náročností spojenou s jejich případnou renovací související s omezením přístupu v rámci bezpečnosti případných demontáží, náhrady a jiných servisních aktivit, které není vždy možné aplikovat v místě umístění. Tyto povlaky musí splňovat základní předepsaná kritéria kvality v návaznosti na vysoce užité vlastnosti funkční, korozní odolnosti a zabezpečovat jejich neměnnost. Některé vlastnosti povlaků chromu preferované v oblastech průmyslového využití převážně technického charakteru jsou vysoká pevnost v tlaku, nízký součinitel tření, odolnost proti opotřebení a mechanickému zatížení, případně smáčivost. Při tlakovém zatížení povrchu povlaku je důležitým předpokladem pro zajištění dostatečné odolnosti povlaku před prolomením vyloučení větší tloušťky Cr vrstvy. Negativem těchto povlaků je nízká odolnost v tahu, difuze vodíku do základního materiálu během procesu chromování a jeho následná potřeba eliminace tepelným zpracováním, které nemusí být u ocelí vysokých pevností účelné a je náročné jak po stránce energetické, tak ekonomické. Snížení nebo případná eliminace výše uvedených rizik v oblasti technického tvrdého chromování bylo cílem dalšího vývoje této technologie. Výsledkem byla formulace chromovacích lázní 3. generace, za použití organického katalyzátoru. Vyloučený povlak obsahoval výrazně vyšší počet jemných mikrotrhlin. Zvýšila se mikrotvrdość povlaku a výrazně se zvýšila jeho oteruvzdornost. Viz. v tabulka č. 3. Nezanedbatelná je i ekonomika chromování, kdy u lázní nové generace dochází ke zvýšení katodového proudového výtěžku z původních 10 - 14 % na 25 - 27 %, což ve svém důsledku umožňuje výrazné zkrácení chromovacích časů a výraznou úsporu energie. Počet a velikost mikrotrhlin výrazně ovlivňuje korozní odolnost vyloučeného chromového povlaku. Některé mikrotrhliny jsou u lázní 1. generace tzv. průchozí a korozní odolnost takového povlaku je prakticky minimální [5].

### 1.3.2 Charakteristika chromované vrstvy

Typická tloušťka vrstvy tvrdého chrómu se pohybuje v rozmezí 2,5 - 500  $\mu\text{m}$ . V případě větších tloušťek proces vyžaduje až několik hodin (75-180  $\mu\text{m}$  povlak pro části letadlových turbin je deponován cca 10 hodin) nebo dokonce dnů. Otěruvzdornost tvrdého chrómu je dána především vysokou tvrdostí povlaku, která se pohybuje v rozmezí 950 - 1200 HV. Výhodou je též nízký koeficient tření (koeficient tření dvojice chromocel dosahuje hodnoty pouze 0,16, zatímco dvojice ocel-ocel 0,3) a korozní odolnost proti většině organických sloučenin, ropným produktům, kyslíku, síře a vlhkosti. Tvrdochromový povlak však neodolává chloridům, sírovým kyselinám a kyselině mravenčí [2].

Povlak může být použit v poměrně širokém rozmezí pracovních teplot; tvrdost a otěrůvzdornost zůstává nezměněna i při teplotách nad 200  $^{\circ}\text{C}$ , degradace těchto vlastností byla pozorována až při teplotách nad 400  $^{\circ}\text{C}$ . Jeho tepelná vodivost je jednou z nejvyšších - pouze měď, stříbro a zlato vedou teplo lépe. V Cr povlaku působí tahové zbytkové pnutí vzniklé během procesu depozice uvolňováním vodíku a rozpadem intermediálních Cr-H fází. Tahové pnutí způsobuje vznik sítě jemných mikrotrhlin. Prochází-li praskliny celou tloušťkou povlaku až k základnímu materiálu, dochází k výraznému snížení korozní odolnosti. Jsou-li praskliny hustě rozložené, mělké a jemné, nemají na korozivzdornost negativní vliv a naopak jsou přínosem v případě aplikací s kluzným uložením (např. hydraulické válce), kde umožňují udržet na povrchu olejovou vrstvu a tím snižují koeficient tření. Povlaky bez prasklin jsou z hlediska korozivzdornosti nejvýhodnější, avšak nevyhovují z důvodů nízké tvrdosti a otěrůvzdornosti. Tahové pnutí je příčinou snížení únavových vlastností povlakovaných součástí, které může dosáhnout až 40 %. Protože by vzhledem k technologii procesu mohlo dojít k vodíkové křehkosti povlaku, a protože obráběním povrchu součásti před povlakováním by mohlo dojít k vnesení přílišného pnutí, je před a po povlakování často vyžadováno tepelné zpracování na odstranění vodíkové křehkosti a ke snížení pnutí [2].



Obr. 1.3.2 Síťové povrchových trhlin chromového povlaku [6]

### 1.3.3 Důvody náhrady tvrdého chromování

Největší nevýhodou tvrdého chromování je zcela jistě neekologičnost celého procesu. V průběhu povlakování jsou používány sloučeniny obsahující šestimocný chrom. Ačkoli kovový chrom a třímocné chromové sloučeniny nejsou toxické, šestimocné sloučeniny chromu jsou velmi nebezpečné. Chrom patří mezi látky s nejvyšším potenciálem ke způsobení rakovinových onemocnění. Příprava kyselinové lázně vyžaduje používání vysokého stupně ochrany pracovníků [2].

### 1.3.4 Vyhláška o emisních limitech

Podle Vyhlášky MŽP 117 z roku 2002 "Emisní limity a další podmínky provozu stacionárních zdrojů znečišťování a ochrany ovzduší" je emisní limit pro  $\text{Cr}^{6+}$   $0,5 \text{ mg/m}^3$  při toku  $10 \text{ g/hod}$ . Co se týká vodního hospodářství, tak podle Nařízení vlády 82/99 "Ukazatele a hodnoty přípustného stupně znečišťování vod" jsou stanoveny limity pro obsah Cr v odpadních vodách Cr celkem maximálně  $1 \text{ mg/l}$  a pro  $\text{Cr}^{6+}$   $0,1 \text{ mg/l}$ . Nařízení vlády (178/2001 Sb.), kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví pracovníků při práci, přesně stanovuje denní limity toxických látek, kterým může být obsluha zařízení vystavena. Celosvětová tendence je výrazné snižování těchto limitů, což může v konečném důsledku výrazně prodražit technologii tvrdého chromování. Například v USA je plánováno snížení denní dávky šestimocného chromu, které může být obsluha vystavena, z původních  $0,1 \text{ mg/m}^3$  na  $0,0005\text{-}0,005 \text{ mg/m}^3$ . Toto výrazné snížení limitů akcelerovalo snahu najít vhodnou náhradu za technologie tvrdého chromování [2],[8].

### 1.3.5 Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2011/65/EU

Evropská komise ohlásila v prosinci 2008 záměr uskutečnit revizi původní Směrnice Evropského parlamentu a Rady č. 2002/95/ES, jejíž podoba je diskutována na odborné i politické úrovni. Nahradila ji nová: Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2011/65/EU ze dne 8. června 2011 [16].

Dostupné důkazy svědčí o tom, že opatření týkající se sběru, zpracování, recyklace a zneškodnění odpadních EEZ, stanovená ve směrnici Evropského parlamentu a Rady 2002/96/ES ze dne 27. ledna 2003 o odpadních elektrických a elektronických zařízeních (OEEZ), jsou nezbytná ke zmírnění problémů v nakládání s odpady spojenými s těžkými kovy a s dotyčnými retardéry hoření. Navzdory těmto opatřením se však bude i nadále při současných postupech zneškodňování uvnitř i vně Unie objevovat významný podíl odpadních EEZ. I kdyby byla odpadní EEZ sbírána odděleně a byla předávána k recyklaci, jejich obsah rtuti, kadmia, olova, šestimocného chromu, polybromovaných bifenyly (PBB) a polybromovaných difenyletherů (PBDE) by pravděpodobně nadále představoval riziko pro zdraví a životní prostředí, zejména je-li s nimi nakládáno za ne zcela optimálních podmínek [17].

Omezené látky a maximální hodnoty hmotnostní koncentrace tolerované v homogenních materiálech [17]

|                                    |          |
|------------------------------------|----------|
| Olovo                              | (0,1 %)  |
| Rtuť                               | (0,1 %)  |
| Kadmium                            | (0,01 %) |
| Šestimocný chrom                   | (0,1 %)  |
| Polybromované bifenyly (PBB)       | (0,1 %)  |
| Polybromované difenylethery (PBDE) | (0,1 %)  |

### 1.3.5 Dokončovací operace

Povrchy, na které je nanášena vrstva tvrdochromu, se dále musí opracovávat, aby dosáhly požadované kvality. Obecně u válců spalovacích motorů se jedná o technologii honování a u vnějších ploch (dříky ventilů, pístní kroužky) jsou dokončovací operace prováděny pomocí broušení. Vzhledem k vysoké tvrdosti povrchové vrstvy nelze používat běžné honovací a brusné materiály. Pro proces zpravidla třístupňového honování se podle katalogu firmy Atlantic tedy používají pro předhonování diamantové lišty. Mezihonování a honování načisto je prováděno pomocí honovacích kamenů z karbidu křemíku o velikosti zrn při mezihonování 95 až 120  $\mu\text{m}$  a při konečném honování se používají kameny se zrnitostí 17  $\mu\text{m}$ . Honovací kameny mohou být navíc napuštěny sírou nebo voskem. Díky tomuto napuštění vzniká během honování mezi obrobkem a honovacím kamenem kluzný film, který má pozitivní vliv na kvalitu obrobku, opotřebení nástroje a odvod třísek. Broušení vnějších ploch se také provádí ve více stupních (zpravidla ve dvou stupních). Při broušení nahrubo i načisto jsou používány brusné kotouče z normálního korundu (stupeň čistoty 95 - 96 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) s pojivem ze syntetické pryskyřice. Velikost zrn korundu při hrubování je 80  $\mu\text{m}$  a při broušení načisto se pohybuje kolem 48  $\mu\text{m}$  čímž lze dosáhnout drsnosti povrchu až 0,1 Ra [14].

## 2 Technologie laserového navařování

### 2.1 Laser

Laser byl vynalezen ve dvacátém století a od prvního využití uplynulo již téměř šedesát let. V posledních letech laserová technika zaznamenává stálý dynamický vývoj. Objevují se nová konstrukční provedení laserů a do praxe se začínají dostávat i takové systémy, které ještě před několika lety byly prakticky nevyrobitelné či pohybově nedokonalé. V souladu s požadavky na náročnější trendy průmyslové výroby je snaha o stále vyšší kvalitu laserového paprsku, a tím i jeho vyšší výkon. Jako přístroj se dnes využívá v medicíně, technologii, astronomii, geodézii, metrologii, chemii, biologii, spektroskopii, energetice, technice spojů, automatizaci, dálkovém řízení, ve výpočetní technice, vojenské technice, ale i při studiu a vývoji termojaderné fúze jako nového zdroje energie. Co se týká oblasti strojírenské výroby, kde se používá laser, tak se i přes jeho univerzálnost stále hovoří o nekonvenční technologii výroby. Při zaměření do této oblasti se laser používá při měření, pozorování, tváření, nanášení materiálů, čištění, tepelném zpracování (svařování, zpevňování povrchů) a obrábění [10].

#### 2.1.1 Rozdělení laserů[11]

Různé typy laserů lze rozdělit na základě fyzikálních a provozních parametrů, které se podílejí na generaci laserového paprsku. Existuje několik způsobů, jak třídit typy laserů, ale nejčastější způsob rozdělování je na základě jejich aktivního materiálu.

Podle tohoto kritéria, lasery lze rozdělit do následujících kategorií:

- Plynové lasery
- Excimerové lasery
- Pevnolátkové lasery
- Polovodičové (Diodové) lasery
- Kapalinové (Barvivové) lasery
- Vláknové lasery

V laserovém navařování se nejčastěji používá polovodičový (HPDD) laser.



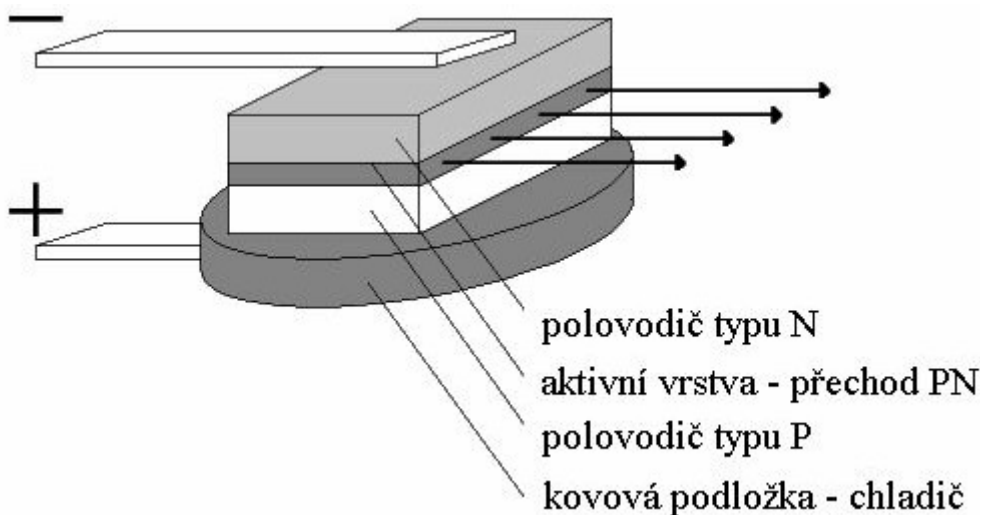
Obr. 2.1.1 Ukázka laserové hlavy [9]

### 2.1.2 Polovodičový laser

Polovodičové, neboli diodové lasery, jsou ve srovnání s historicky staršími CO<sub>2</sub> lasery rozměrově menší zařízení, která využívají poměrně malé množství energie. Aktivním materiálem je vlastní polovodič nebo příměsové polovodiče. Podle buzení lze je dělit na lasery s elektronovým svazkem nebo buzené elektrickým proudem. Aktivní prostředí polovodičových laserů je polovodičový materiál, ve kterém jsou aktivními částicemi nerovnovážné elektrony a díry, to znamená volné nosiče náboje, které lze injektovat. Vyznačují se kompaktností a velkou účinností dosahující až 50 %. Předností je také spektrální přeladění v širokém pásmu (ve vlnových délkách od 0,3 μm do 30 μm). Nevýhodou je rozbíhavost generovaného paprsku a to hlavně na teplotě aktivního polovodičového materiálu. Tyto materiály jsou založeny na polovodičích skupiny III-V [12].

Představitelem polovodičových laserů je laser buzený svazkem elektronů - nazývaný diodový laser, kde aktivní prostředí je tvořeno blokem polovodičů. Aktivní prostředí jsou galium arsenid (GaAs), kadmium sulfid (CdS), kadmium selen (CdSe). Výstupní paprsek diodových laserů je obdélníkové plochy. K některým vlastnostem diodových laserů patří velká divergence paprsku, nesymetrické vyzařování světla a nižší energetická náročnost v jednotlivých oblastech [11],[12].

V dnešní době se využívají různé druhy diodových laserů, které se výrazně liší výkonem. Nejběžnější typy můžeme nalézt v populárních a velmi využívaných CD přehrávačích, nebo v laserových tiskárnách. Tyto laserové diody mají výkon okolo 3 – 5 mW. Nová generace vysokovýkonostních laserů (HPDD) může mít výkon okolo 6 kW. Tyto lasery se pak využívají k laserovému navařování, řezání nebo kalení [11].



Obr. 2.1.2 Schéma polovodičového laseru, šipky znázorňují laserový paprsek [13]

## 2.2 Laserové navařování - úvod

Laserová technologie navařování se řadí mezi nejnovější a nejdokonalejší způsoby navařování. Navařované místo je prakticky studené a návary touto technologií naprosto precizní. Opravy laserem mají obrovský ekonomický význam, jsou velmi výhodným aspektem při snižování výrobních nákladů pro případ oprav a údržby nástrojů. Laserový návar vzniká v důsledku působení laserového svazku na materiál, který se nataví a do místa natavení se přidáním přídavného materiálu vytvoří návar. Díky malému teplenému ovlivnění se dají laserem navařovat velmi jemné detaily a drobné součásti, aniž by se součást zdeformovala či poškodila [7].

### 2.2.1 Charakteristika laserového paprsku

V procesu laserového navařování je nezbytné zajistit potřebnou hustotu energie svazku, která je dána typem použitého laseru a interakční čas mezi laserovým paprskem a základním materiálem. Kvalita laserového paprsku je hlavní vlastnost k úspěšnému provedení návaru. Další důležitou vlastností pro jakoukoliv práci s laserovým paprskem je odraz světla z povrchu kovů. Odraz světla se v různých kovech liší, je závislý jak na stavu povrchu, tak na vlnové délce laseru. Nezanedbatelný vliv na odrazivost laserového paprsku od povrchu strojního dílu má teplota. Se zvyšující teplotou se v zóně navařování zvyšuje pohltivost materiálu, což ukazuje na potenciál materiálu více absorbovat teplo [11].

### 2.2.2 Lasery využívané k laserovému navařování

Na trhu existuje mnoho druhů laserů (viz 2.1.1). Nicméně ne všechny jsou vhodné k laserovému navařování. Používají se CO<sub>2</sub> lasery, Nd:YAG laser, vláknový laser ,ale nejvíce využívaný je HPDD laser [11].

| Vlastnost                                   | CO <sub>2</sub> laser             | Nd:YAG laser                      | Vláknový laser | HPDD laser                        |
|---|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------|-----------------------------------|
| Vlnová délka (μm)                           | 10,64                             | 1,06                              | 1,070          | 0,65 – 0,94                       |
| Účinnost (%)                                | 5 - 10                            | 10 - 12                           | 30             | 30 - 50                           |
| Maximální výkon(kW)                         | 45                                | 5                                 | 80             | 6                                 |
| Průměrná hustota výkonu(W/cm <sup>2</sup> ) | 10 <sup>6</sup> - 10 <sup>8</sup> | 10 <sup>6</sup> - 10 <sup>9</sup> |                | 10 <sup>3</sup> - 10 <sup>5</sup> |

Tab. 2.2.2 Vlastnosti jednotlivých laserů používaných v laserovém navařování [11]

### 2.2.3 Procesní parametry laserového navařování [31]

Proces navařování laserem je charakteristický svou interakcí mezi laserovým paprskem, přídatným materiálem ve formě prášku a substrátem. Průběh navařování je možné kontrolovat poměrně s vysokou přesností, avšak nezbytná je v tomto případě znalost a plné porozumění dílčích procesů, jako je formování tavné lázně, solidifikace, nastavení procesních parametrů laseru a jejich dopad na výsledné vlastnosti návaru, energetické rozložení laserového svazku atd. Nicméně ne všechny dílčí procesy je možné kontrolovat, popř. měřit a kvantifikovat. Mezi základní procesní parametry technologie laser cladding patří výkon laseru  $P$  [W] (představuje intenzitu záření laserového paprsku). Pro kvantifikaci energie laserového paprsku vnesené do substrátu je zaveden parametr  $P/S$ , kde  $S$  [mm/s] představuje rychlost pohybu laserového paprsku po povrchu součásti. Dále je zaváděn parametr  $F/S$ , vyjadřující množství přídatného materiálu ( $F$  [mg/s]) na jednotku délky návaru. Rychlost podávání přídatného materiálu do místa návaru  $v_p$  je určována rychlostí proudění ochranného plynu unášejícího částice prášku. Nicméně měření rychlosti  $v_p$  je značně problematické. Za hodnotu  $v_p$  je obecně považována rychlost proudění unášecího plynu v okamžiku otevření trysek s přídatným materiálem a začátku tvorby návaru. Díky vzájemné interakci mnoha jednotlivých parametrů (ovlivňujících proces navařování) je možné definovat téměř bezpočet možných závislostí. např. laserový paprsek vs rychlost proudění přidávaného prášku, laserový paprsek vs povrch substrátu, laserový paprsek vs tavná lázeň atd.

## Parametry vstupující do procesu

### Materiál

Chemické složení základního materiálu, tepelné zpracování základního materiálu, přídatný materiál, tepelná kapacita přídatného prášku, zrnitost prášku, drsnost povrchu základního materiálu, povrchové napětí základního materiálu, metalurgické vlastnosti základního a přídatného materiálu, termo- fyzikální vlastnosti základního a přídatného materiálu, optické vlastnosti základního materiálu, latentní teplo, koeficient teplotní roztažnosti.

### Laser

Typ laseru, příkon a výkon laseru, vlnová délka, pulzní/kontinuální režim, energetické rozložení paprsku, průměr spotu v ohnisku, ohnisková vzdálenost, polarizace.

### Relativní pohyb

Příčná a podélná rychlost pohybu laserového paprsku, relativní zrychlení, přesnost systému.

### Podavač prášku

Množství přídatného materiálu na jednotku délky návaru, koaxiální/laterální uspořádání podavače, rychlost unášení paprsku inertním plynem do místa návaru, rychlost proudění inertního plynu ochraňující tavnou lázeň.

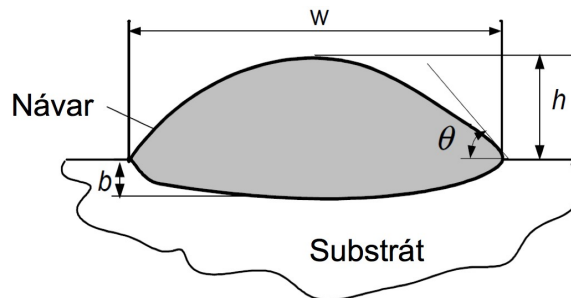
### Ostatní

Předehřev základního materiálu, směr kladení housenek, druh inertního plynu, začátek a konec návaru, poloha ohniska laserového paprsku vůči povrchu substrátu.



### 2.2.4 Jakost laserového návaru [31]

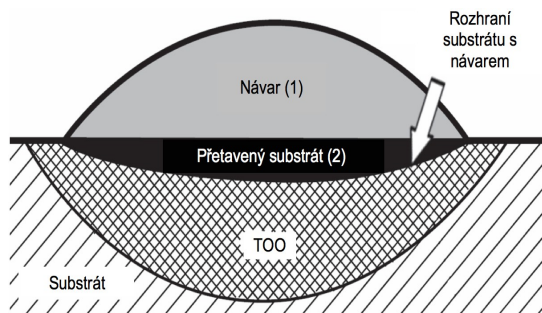
Pro vytvoření jakostního návaru s optimálními vlastnostmi (výška a šířka návaru, metalurgické spojení se základním materiálem, hustota, bez vnitřních vad) je nezbytné definovat základní geometrické charakteristiky navařené vrstvy, viz. Obr. 2.2.4.1. Na obr. 2.2.4.1 jsou zachyceny základní parametry jednostopého návaru. Jedná se o výšku návaru  $h$ , šířku  $w$ , smáčivost danou úhlem  $\theta$ , a hloubku  $b$ , která představuje tloušťku nataveného základního materiálu během procesu navařování. Tloušťka  $b$  (často označována jako  $D$  z anglického dilution - promíšení) je měřítkem kvality laserem navařené vrstvy.



Obr. 2.2.4.1 Příčný řez jednostopým návarem

Promíšení je možné definovat dvěma způsoby:

**a) geometrická definice** (viz. vztah 1) – poměr mezi natavenou plochou substrátu a celkovou natavenou plochou návaru i substrátu – viz. Obr. 2.2.4.2 .



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

Vztah (1)

Obr. 2.2.4.2 Geometrická definice promíšení jednostopého návaru

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

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

Vztah (2)

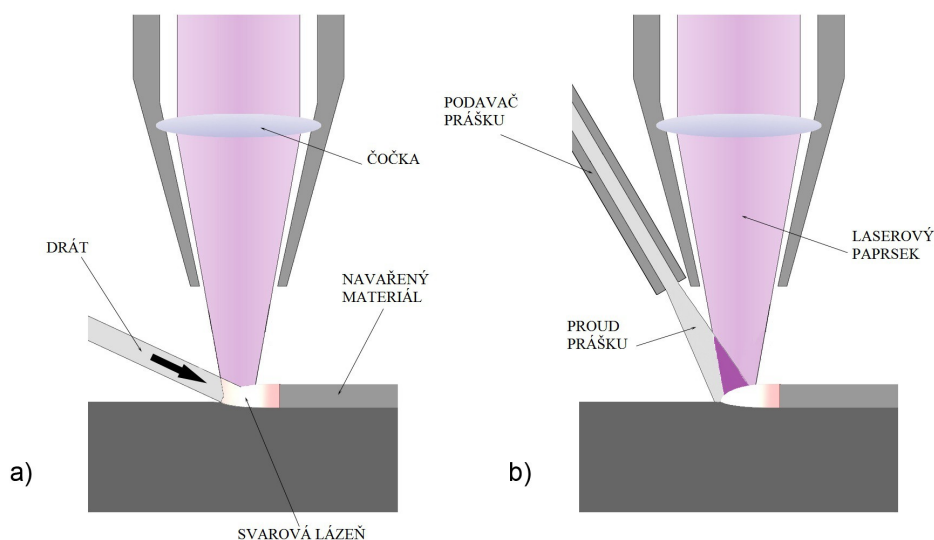
kde  $\rho_p$  [g/mm<sup>3</sup>], resp.  $\rho_s$  [g/mm<sup>3</sup>] je měrná hmotnost nataveného přídavného prášku, resp. substrátu.  $X_d$ ,  $X_p$  a  $X_s$  představují procentuální hmotnost chemického prvku  $X$  v návaru, v přídavném materiálu a v substrátu. Ideální hodnota promíšení, zajišťující laserovému návaru dostatečně pevné spojení se základním materiálem je okolo 5 %.

### 2.2.3 Přivádění přídavného materiálu [11]

V laserovém navařování je přídavný materiál přidáván do tavné lázně. Přídavný materiál může být přiváděn těmito různými způsoby:

- Vstřikováním prášku
- Dávkováním drátu

Pro zamezení oxidace povrchu základního materiálu za vysokých teplot, je nutné, aby se spolu s přídavným materiálem přiváděl i inertní plyn. V praxi se více využívá metoda vstřikování prášku, protože zde není přímý kontakt s taveninou a laserový paprsek může snadno projít proudem prášku. V následujícím textu bude popsána pouze tato metoda.



Obr. 2.2.3 a) Dávkování drátu; b) Vstřikování proudu prášku [15]

## 2.2.4 Přídavný materiál využívaný při náhradě tvrdého chromování

### 2.2.4.1 Korozivzdorné vrstvy

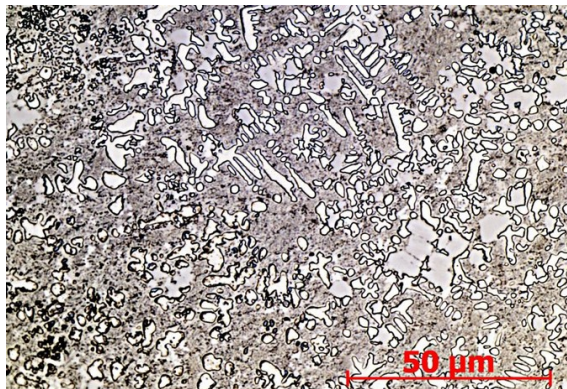
Kromě celé řady austenitických a martenzitických nerezových prášků (např. Metco 41C, 42C) je možné navařovat materiály na bázi niklu (např. NiBSi dále zpevňované chromem, wolframem). Tvrdosti se pohybují od 25 do 62 HRC [9].



Obr. 2.2.4.1 Metco 41C (korozivzdorný) [9]

### 2.2.4.2 Otěruvzdorné vrstvy

Materiál prášku se může pohybovat od vysokolegované nástrojové oceli až po karbidické částice. Tepelně namáhané povrchy tvoří karbidy WC v niklové matrici, pro vysoce namáhané povrchy je upřednostněna kobaltová matrice s WC. Nejčastější volbou ale zůstává Stellite (na bázi kobaltu) [9].



Obr. 2.2.4.2 Karbidická struktura NiCrBSiW [9]

### **2.2.5 Výhody laserového navřování [31]**

- vysoká rychlost ochlazování, která zajiřt'uje jemnou strukturu výsledného materiálu,
- promísení základního a přídavného materiálu je do 10 %,
- vysoká přilnavost návaru na základní materiál,
- minimální ovlivnění okolního materiálu a s tím spojené malé deformace,
- množství přídavného materiálu lze plynule regulovat,
- tlouřka návaru v rozmezí od 0.2 mm do desítky mm,
- použití více než jednoho druhu prářku při navařování.

### **2.2.6 Nevřhody laserového navařování [31]**

- vysoké investiční náklady nezbytné k pořízením zařzení pro navařování laserem (laser, manipulátor, úprava pracoviřt'e, řkolení personálu atd.),
- tepelné ovlivnění základního materiálu,
- změna struktury základního materiálu v oblasti hranice ztavení,
- vysoká energetická náročnost procesu,
- zbytková napětí v navařené vrstvě,
- možnost výskytu vnitřních vad při nesprávném nastavení procesu.

## 3 Úvod do experimentálního programu:

Experimentální program bakalářské práce byl řešen ve spolupráci s firmou MATEX PM s.r.o. K navařování byl použit diodový laser a byl zde zhodnocen současný stav poznání náhrady technologie galvanického chromování.

Jako základní materiál pro navařování byla použita ocel S355J2 na které bude proveden metalografický rozbor a měření tvrdosti pro posouzení výsledků s navařenými vrstvami.

### 3.1 Současný stav poznání - náhrada technologie galvanického chromování

#### 3.1.1 Tvrdé povlaky na bázi žárových nástřiků a laser cladding

V roce 2008 se v Indii Anand Sawroop zabýval vývojem tvrdých korozivzdorných vrstev. K vývoji využíval žárové nástřiky a technologii laser cladding. V Ni-Cr prášku byl impregnovaný Wolfram Carbide, nebo Cobalt pro zvýšení ochrany trubek výměníku tepla z krbu proti erozi a korozi. Pro zvýšení tvrdosti a odolnosti proti otěru bylo využíváno karbidu chromu v Ni-Cr prášku nebo karbidu Wolframu v W-Cr prášku. K nanášení byly využívány plasmové nástřiky nebo technologie laser cladding. Bylo dosaženo závěru, že nejlepší vlastnosti mělo složení 15-30% WC/Co v NiCr matici. Výsledná vrstva byla velmi odolná proti korozi a erozi trubek. Dále měla výborné vlastnosti co se týče tvrdosti a byla uspokojivě otěruvzdorná [18].

#### 3.1.2 Mikrostruktura laserově navařených povlaků ze Fe-Ti-V-Cr-C slitin

V roce 2011 se v Číně Xiaorong Wang zabýval mikrotvrdostí a odolností proti opotřebení vrstev ze slitin Fe-Ti-V-Cr-C nanesených pomocí technologie laser cladding. Vliv Fe-Cr na mikrostrukturu a vlastnosti povlaků byl zkoumán pomocí optického, řádkovacího mikroskopu a rentgenové difrakce. Bylo dospěno k závěru, že se zvyšujícím obsahem Fe-Cr se zvyšuje mikrotvrdost i odolnost proti otěru. Při hmotnostním podílu 12% Fe-Cr měla vrstva kompaktní mikrostrukturu a výbornou odolnost proti otěru. Nicméně, pokud byl obsah Fe-Cr vyšší než 15%, hrubl ledeburit, což mělo za následek vznik mikrotrhlin a výsledné selhání povlaku [19].

#### 3.1.3 Zlepšení otěruvzdornosti technologií laser cladding pomocí kompozitů prášků (WC+W<sub>2</sub>C) Co-Cr-C a (WC+W<sub>2</sub>C) Ni-B-Si

V roce 1990 se v USA R.C. Gassmann zabýval rozdílem navařování tří různých kompozitních prášků karbidu wolframu a dvě matrice slitiny typu Co-Cr-C a Ni-B-Si a navařování pomocí drátu. Dále byli zkoumány účinky variace parametrů, jako je objemový podíl karbidů v matici a intenzita paprsků. Bylo dosaženo závěru, že navařování s kompozitními prášky je lepší než konvenční navařování s pomocí svařovacího drátu [20].

### **3.1.4 Mikrostruktura a vlastnosti tvrdé a otěruvzdorné vrstvy borových vláken nanesených technologií laser cladding**

V roce 2009 se Fin Janne Nurminen zabýval otěruvzdorností vrstvy borových vláken nanesených technologií laser cladding. Volba kovové matice byla provedena na základě požadavků od výsledných vlastností vrstvy. Povlaky se skládaly z vanadu, wolframu, titanu a karbidu chromu ve směsi s nástrojovou ocelí M2, Stellite 21, NiCrBSi slitiny a Inconelu 625. Odolnost proti otěru byla testována pomocí gumových kotoučů. Nejlepší výsledky otěruvzdornosti byly dosaženy při správné volbě karbidu pro každý materiál matice [21].

### **3.1.5 Mikrostruktura, opotřebení a korozivzdornost bočních válců po aplikování technologie laser cladding**

V roce 2014 se v indii A. Ray zabýval vlastnostmi vrstev bočních válců po aplikování technologie laser cladding, které se využívají při kontinuálním lití. Při navařování byly použity tři různé kompozice niklu základních prášků s různým obsahem chromum, molybdenu, boru a niobu. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při větší koncentraci niklu a boru. U aplikace ostatních prášků byly pozorovány jemné mikrotrhliny [22].

### **3.1.6 Mikrostruktura a vlastnosti vrstvy navařené technologií laser cladding za použití prášku FeCrBSi s vyšším obsahem chromu**

V roce 2013 se Yibo Wang z Číny zabýval vlastnostmi vrstvy nanesené technologií laser cladding. Použil při tom prášek složený ze železa, křemíku, boru a Chromu (více). Využil při tom 3kW polovodičový laser. Do prášku byl přidán ještě prášek na bázi Niklu a železa, aby se zamezilo jemnému praskání. Prášky byly navařeny na podkladový materiál, který měl dvě různé fáze, tvrdou a houževnatou. Výsledná vrstva měla dobré vlastnosti jak u tvrdé, tak u tvárné fáze. Průměrná tvrdost tří navařených vrstev se pohybovala mezi 760HV a 950 HV [23].

### **3.1.7 Slitina W-Ni jako náhrada tvrdého chromování**

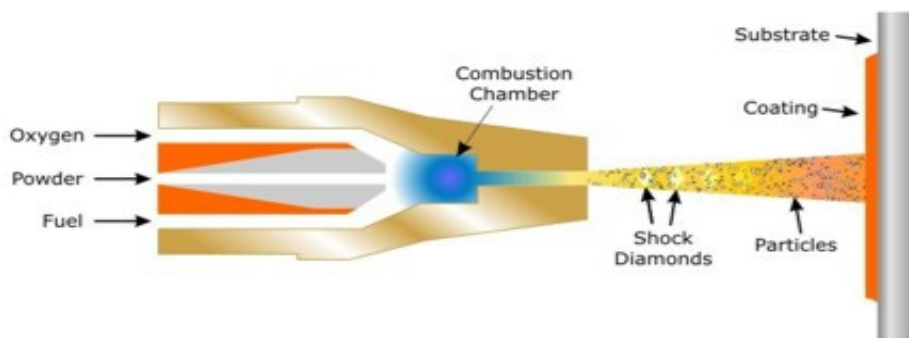
V roce 2013 se Zhimin Zhong z USA zabýval náhradou tvrdého chromování pro omezení produkce šestimocného chromu. Snažil se najít takový způsob, aby bylo docíleno podobně otěruvzdorné vrstvy jako při galvanickém chromování. Nové Nikl-wolframové pokovování je založeno na amoniako-citrátové koupeli. Povlak je složen ze 60% niklu a 40% wolframu. Díky přítomnosti wolframu je vrstva teplotně stabilní. Může být krátkodobě vystavena teplotám až k 500°C, aniž by způsobila růst zrna a změknutí, jako je tomu u tvrdého chromování [24].

### 3.1.8 Slitina Ni-Mo-Co jako náhrada tvrdého chromování

V roce 2013 se B.V. Elsevier zabýval náhradou tvrdého chromování. V tomto výzkumu byla vyvinuta nikl-molybdenová slitina legovaná kobaltem. Na tomto povlaku byla zjišťována mikrotvrдость, korozivzdornost, otěruvzdornost a koeficient tření. Povlak byl rovněž podroben tepelnému zatěžování v teplotách v rozmezí od 200°C do 600°C. Bylo zjištěno, že tvrdostí nejvíce odpovídá tvrdému chromování. Ortěruvzdornost a korozivzdornost měli dokonce lepší než tvrdochrom. Nejlepší vlastnosti měla slitina Ni-Mo-Co po tepelném zpracování (400°C) [25].

### 3.1.9 Fe-Cr a Fe-Cr-Ni nástříky (HVOF)

V roce 2013 se A.M. Osmanda z Anglie zabýval náhradou tvrdého chromování vysokorychlostními nástříky plamenem. Nástříky na bázi železa jsou považovány jako náhrada za tradiční povlaky, jako je tvrdochrom, nebo WC/Co, kdy je požadavek na otěruvzdornost a korozivzdornost. Pro výrobu Fe-Cr prášků byla použita technika vodního rozprašování. U procesu vysokorychlostního nástřiku plamenem (HVOF) vzniká proud plynu smícháním zažehávacího kyslíku a paliva (plynné či kapalné) ve spalovací komoře a plyn pod vysokým tlakem je urychlován průchodem přes trysku. Jakmile je tento proud zahřát a urychlen směrem k povrchu komponenty, je do proudu přidán prášek. Výsledný povlak se skládá z tenkých překrývajících se destiček [26][27].



Obr. 3.1.9 Schéma HVOF [28]



## 3.2 Experimentální materiál

### 3.2.1 Základní materiál S355J2

Jako substrát pro navařování tuto bakalářskou práci byla zvolena ocel S355j2 (dle ČSN 41 1531) ve stavu válcovaném za tepla. Jedná se o nelegovanou konstrukční jemnozrnou jakostní ocel vhodnou ke svařování. Tento materiál byl zvolen pro jeho dobrou dostupnost, příznivou cenu (polotovary 80x30x1500mm; 28,30 Kč/Kg) a dobrou svařitelnost ( $C_{ekv} < 0,45$  hm %). Pro potřeby experimentu byl polotovar nařezán na metalografické pile Struers Discotom 6 na 15 stejně velkých kusů (80x30x150mm), které poté byly zbrušeny na magnetické brusce. Z polotovaru byly dále odebrány 2 vzorky A a B (obr. 3.1).



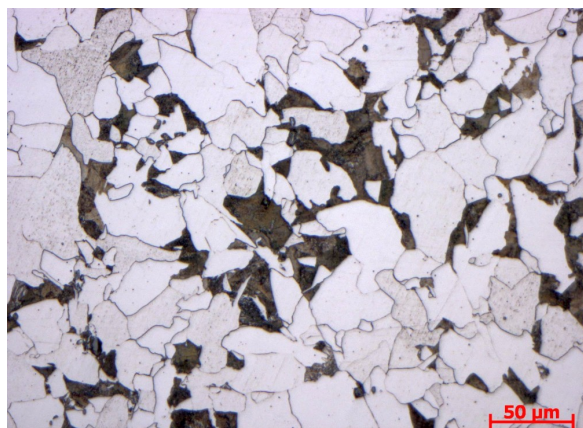
Obr. 3.2.1 Odebrané vzorky A a B

Vzorky byly vybroušeny a vyleštěny na přístrojích značky Struers. Dále byly naleptány (Nital 3%). Vzorky byly hodnoceny v příčném a podélném směru (znázorněno bílým fixem na obr.3.1) na optickém mikroskopu Observer Zeiss Z1M. Mikrostruktura dané oceli byla feriticko-perlitická, jak je patrné z obr. 3.2 a 3.3. Chemické složení oceli je uvedeno v tabulce 3.1.

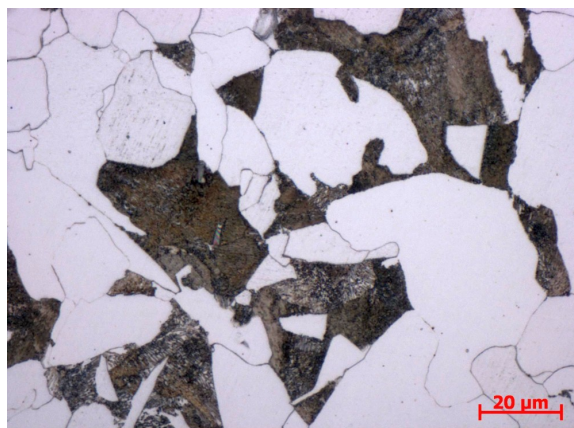
| Ocel S355J2 (97% Fe) |       |       |       |        |        |
|----------------------|-------|-------|-------|--------|--------|
| Prvek                | C     | Mn    | Si    | P      | S      |
| max hm. %            | 0,20% | 1,60% | 0,55% | 0,025% | 0,025% |

Tab 3.1 Chemické složení oceli S355J2 [29]

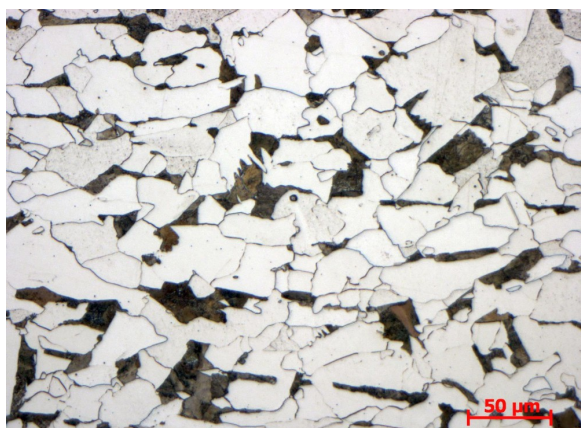




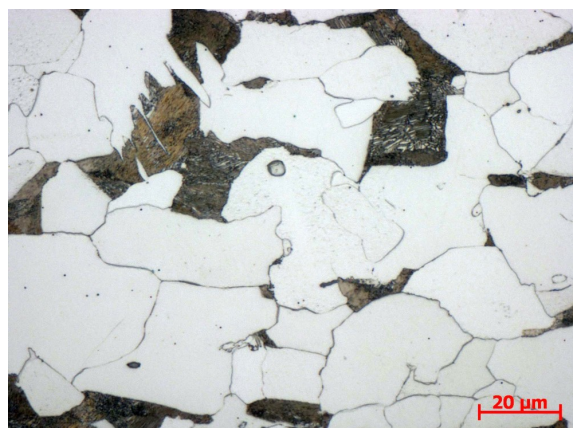
Obr.3.2.2 Struktura S355J2 (A), zvětšeno 200x



Obr.3.2.3 Struktura S355J2 (A), zvětšeno 500x



Obr.3.2.4 Struktura S355J2 (B), zvětšeno 200x



Obr. 3.2.5 Struktura S355J2 (B), zvětšeno 500x

### 3.2.1.1 Tvrdost substrátu

Na substrátu pro navařování bylo provedeno měření tvrdost dle Vickerse (ČSN 42 0374) při zatížení 100 N. Průměrné tvrdosti jsou znázorněny v tab. 3.2.1.1

|          | Tvrdost HV 10 |
|----------|---------------|
| Vzorek A | 181±25        |
| Vzorek B | 186±16        |

Tab. 3.2.1.1 Průměrné tvrdosti substrátu pro navařování

### 3.2.2 Prášek Eutroloy 16496-04

Eutroloy 16496-04 od firmy Castolin Eutectic je niklový prášek, využívaný při navařování tvrdých, otěruvzdorných a korozivzdorných povrchů [30].

Velikost částic: 50-150  $\mu\text{m}$ ,

Cena prášku je 1788 Kč/kg,

Deklarované vlastnosti:

Tvrdost – 650 HV

Maximální provozní teplota – 538 °C

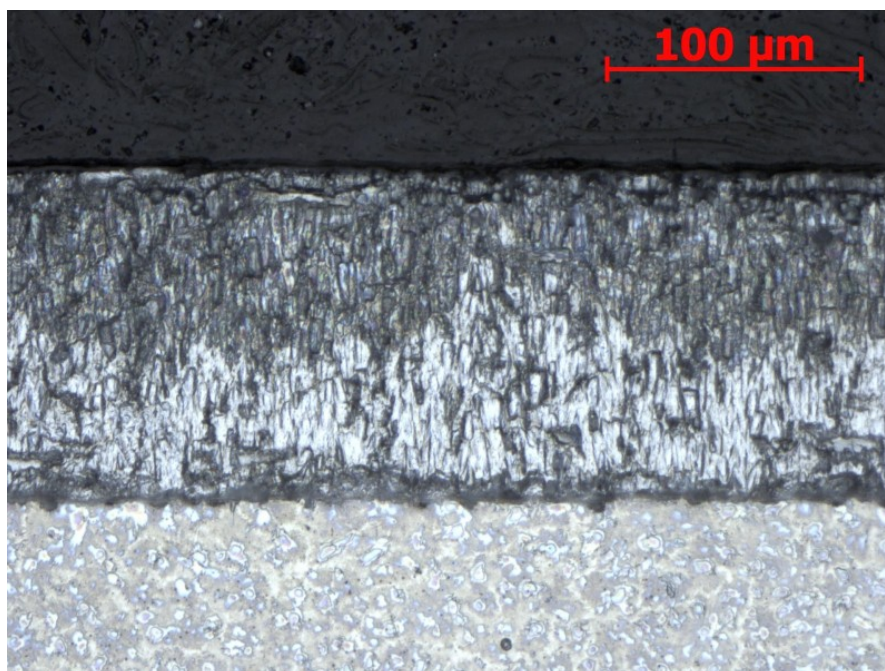
Deklarované chemické složení:

| Eutroloy 16496-04 (obsah Ni cca 74 %) |     |    |     |     |        |
|---------------------------------------|-----|----|-----|-----|--------|
| Prvek                                 | C   | Cr | Si  | B   | Fe     |
| Chemické složení v hm. %              | 0,7 | 15 | 4,2 | 3,3 | Max. 3 |

Tab.3.2.2 Deklarované chemické složení prášku Eutroloy 16496-04 [30]

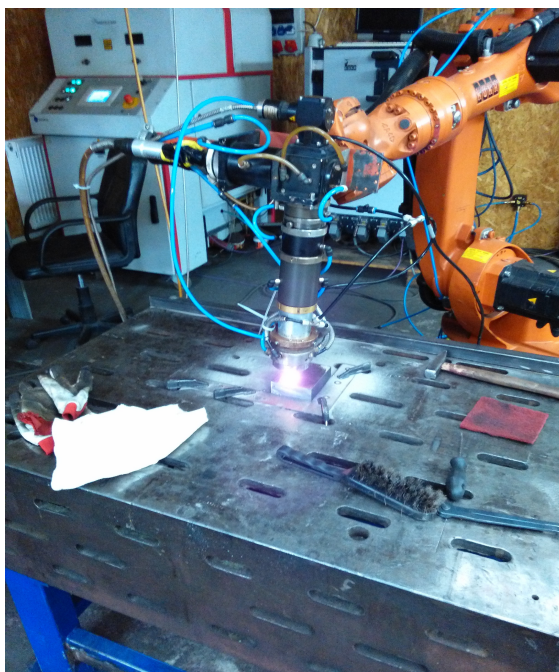
### 3.2.3 Chromová vrstva

Chromová vrstva byla nanesena na ocel 316L ve firmě BUZULUK a.s (Komárov). Tvrdost chromové vrstvy by se měla pohybovat kolem 1000 HV. Leptadlo bylo zvoleno 50ml methyalkoholu, 50 ml HCl a cca 5 kapek  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



Obr. 3.2.3 Struktura chromové vrstvy, zvětšeno 200x

### 3.3 Proces laserového navařování



Obr. 3.3 Ukázka procesu laser cladding

Laserové návary byly provedeny ve firmě Matex PM s.r.o. Z 15 vzorků bylo náhodně vybráno 6 kusů. Jednotlivé vzorky byly před provedením návaru předehřáty v peci s odstupněním po 50 °C, aby mohla být zjištěna závislost výsledné vrstvy na teplotě předehřevu. Parametry samotného procesu navařování jsou uvedeny v tab. 3.3.1. Teploty předehřátých vzorků jsou uvedeny v tab. 3.3.2.

|              |          |
|--------------|----------|
| Výkon laseru | 3500W    |
| posuv        | 0,4m/min |
| překryv      | 3,5mm    |
| prášek       | 40 RPM   |

Tab. 3.3.1 Parametry procesu navařování

| Číslo vzorku | Teplota předehřevu [°C] |
|--------------|-------------------------|
| 1            | 20                      |
| 2            | 70                      |
| 3            | 120                     |
| 4            | 170                     |
| 5            | 220                     |
| 6            | 270                     |

Tab. 3.3.2 Teploty předehřátých vzorků



### 3.4 Metalografie navařené vrstvy

Vzorky pro metalografii byly nařezány na metalografické pile Struers Discotom 6 tak, aby na každém byly vidět alespoň 3 přechodové oblasti mezi jednotlivými navařenými housenkami. Dále byly broušeny a leštěny. Při leptání bylo zvoleno leptadlo na nikl-chromové slitiny (20 ml destilované vody, 20 ml  $\text{HNO}_3$ , 20 ml  $\text{HCl}$  a 10 ml peroxidu vodíku). Toto naleptání bylo vhodné pro zvýraznění sturktury při zvětšení 500x. Pro zvýraznění TOO bylo použito leptadlo Adler (9 g chloridu mědnato-amonného, 150 ml  $\text{HCl}$ , 45ml  $\text{FeCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ), 75 ml destilované vody a pár kapek ethanolu. Vzorky byly zkoumány na mikroskopu Observer Zeiss Z1M.



Obr. 3.4.1 Předehřev 20 °C, leptadlo Adler, zvětšení 25x



Obr. 3.4.2 Předehřev 70 °C, leptadlo Adler, zvětšení 25x



Obr. 3.4.3 Předehřev 120 °C, leptadlo Adler, vleká prasklina, zvětšení 25x



Obr. 3.4.4 Předehřev 170 °C, leptadlo Adler, zvětšení 25x

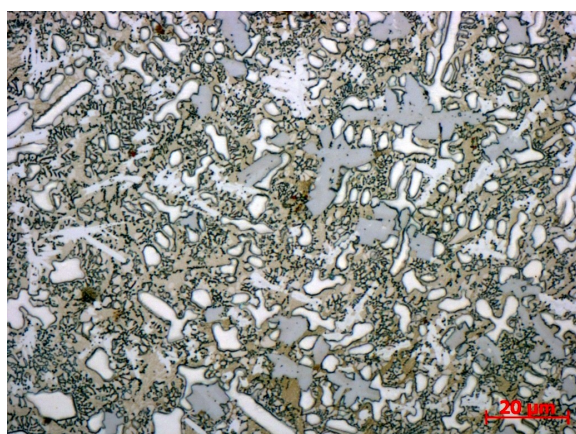




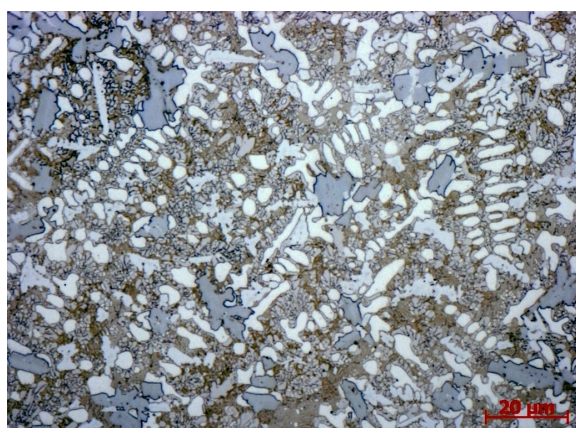
Obr. 3.4.5 Předehřev 220 °C, leptadlo Adler, velká prasklina, zvětšení 25x



Obr. 3.4.6 Předehřev 270 °C, leptadlo Adler, zvětšení 25x

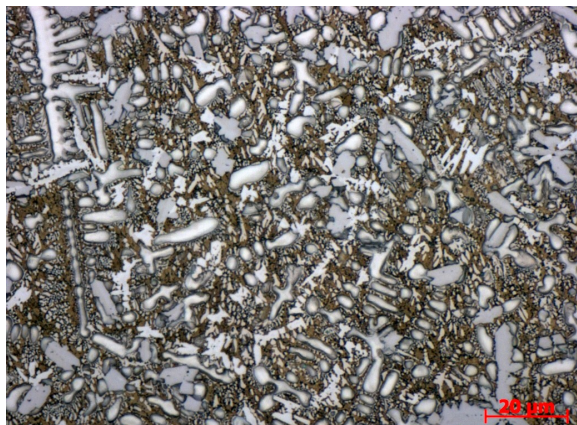


Obr. 3.4.7 Předehřev 20 °C, zvětšení 500x, dendritická struktura

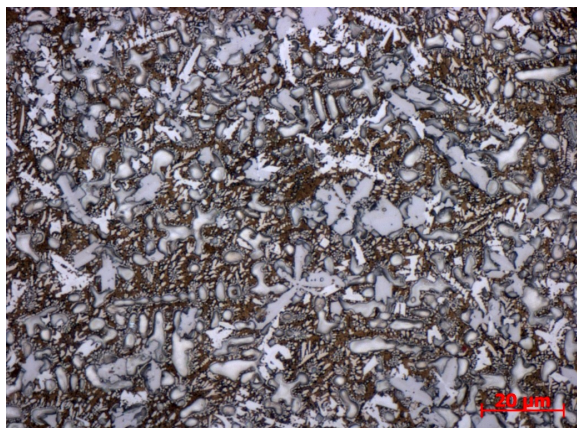


Obr. 3.4.8 Předehřev 70 °C, zvětšení 500x, dendritická struktura

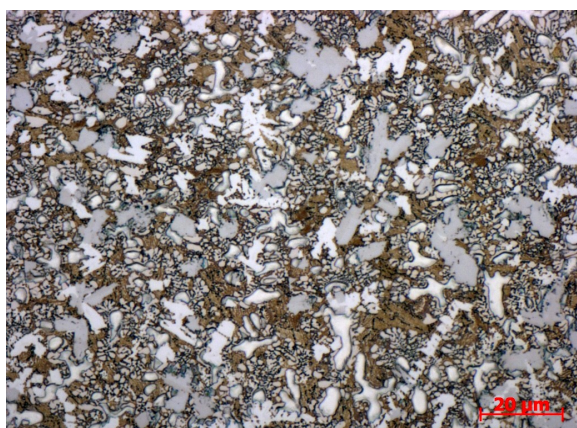




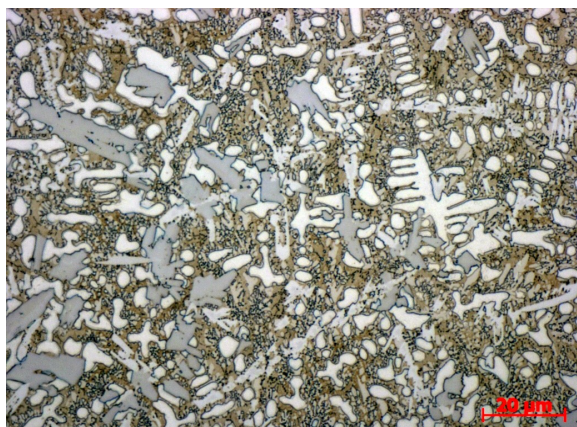
Obr. 3.4.9 Předehřev 120 °C, zvětšení 500x, dendritická struktura



Obr. 3.4.10 Předehřev 170 °C, zvětšení 500x, karbidická struktura



Obr. 3.4.11 Předehřev 220 °C, zvětšení 500x, karbidická struktura



Obr. 3.4.12 Předehřev 270 °C, zvětšení 500x, dendritická struktura

Teplota předehřevu nemá výrazný vliv na strukturu návaru. Struktura u veškerých pozorovaných vzorků byla dendritická s hrubými primárními karbidy chromu.

### 3.5 Měření tvrdosti

Měření tvrdosti bylo provedeno dle Vickerse (ČSN 42 0374) při zatížení 100N uprostřed stopy. Naměřené tvrdosti jsou uvedeny v tab. 3.7

| Teplota předehřevu [°C] | Tvrdost [HV 10] |
|-------------------------|-----------------|
| 20                      | 785±42          |
| 70                      | 843±46          |
| 120                     | 772±42          |
| 170                     | 765±21          |
| 220                     | 815±9           |
| 270                     | 791±20          |

Tab. 3.7 Naměřené hodnoty tvrdosti v závislosti na teplotě předehřevu

Jak je patrné z tab 3.7, tak z vrstev navařených laserem nejlepších výsledků dosahuje vzorek předehřátý na 70 °C. Naopak nejhorších výsledků dosáhl vzorek předehřátý na 170 °C. Stále je to asi o 100 - 150 HV více, než deklaruje výrobce prášku. Žádný z povlaků navařených laserem nedosahuje tvrdostem chromové vrstvy, která byla naměřena 1226±21 HV 0,1. Měření chromové vrstvy bylo provedeno pomocí mikrotvrdosti. Při měření pomocí makrotvrdosti by mohlo dojít při větším zatížení k proboření chromové vrstvy až na základní materiál.

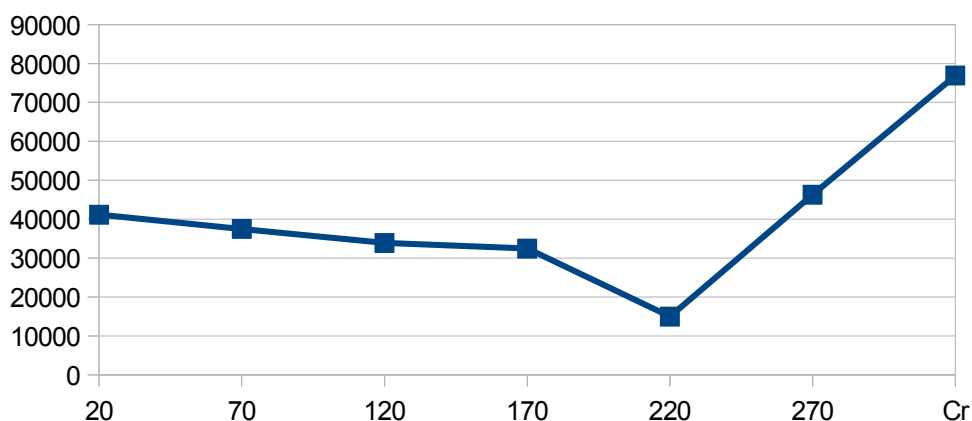
### 3.6 Měření korozivzdornosti

Měření korozivzdornosti bylo provedeno na potenciostatu SP 150 BioLogic. Testování bylo prováděno v 3,5% roztoku NaCl. E<sub>korr</sub> je stanoven vůči SCE (nasycená kalomelová elektroda).

| Vzorek (teplota předehřevu [°C]) | E <sub>korr</sub> [mV/SCE] | R <sub>p</sub> [Ohm] | I <sub>corr</sub> [mikroA] | Corr rate [mmpy] |
|----------------------------------|----------------------------|----------------------|----------------------------|------------------|
| 20                               | -233                       | 41161                | 0,633                      | 0,0005           |
| 70                               | -209                       | 37491                | 0,696                      | 0,0006           |
| 120                              | -252                       | 33910                | 0,769                      | 0,0006           |
| 170                              | -290                       | 32470                | 0,803                      | 0,0007           |
| 220                              | -292                       | 15000                | 1,735                      | 0,0015           |
| 270                              | -219                       | 46313                | 0,563                      | 0,0004           |
| Vrstva chromu                    | -396                       | 76878                | 0,339                      | 0,0002           |

Tab. 3.6 Závislost naměřených korozních vlastností na jednotlivých vzorcích

#### Polarizační odpor

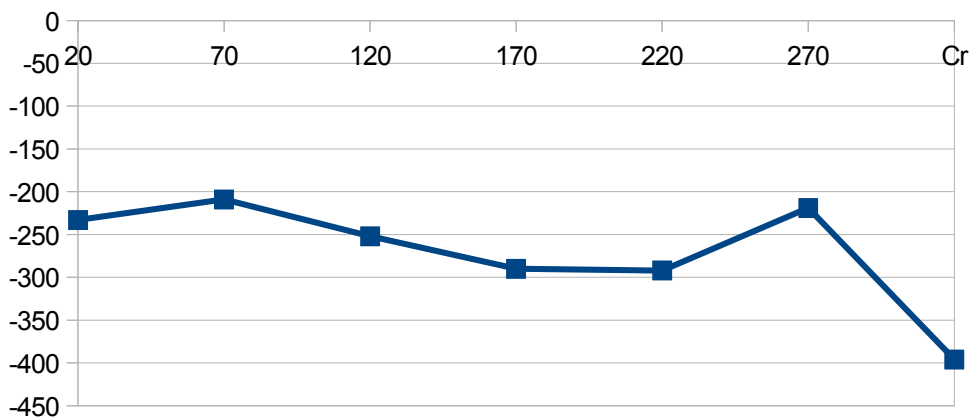


Graf 3.6.1 Závislost vzorků na polarizačním odporu

Je zajímavé, že přestože má vrstva chromu zápornější korozní potenciál, vyšší polarizační odpor, tak korozní rychlost vychází lépe. Pravděpodobně je lépe pasivován. Pasivace znamená samovolná nebo řízená tvorba ochranné vrstvy na povrchu kovu, zabraňující korozi a narušení povrchu. Co se týče navařených vrstev, tak tam výsledky samovolného korozního potenciálu vycházejí přibližně stejně. U polarizačního odporu největšího skoku dosáhly vzorky, které byly více předehřáty.

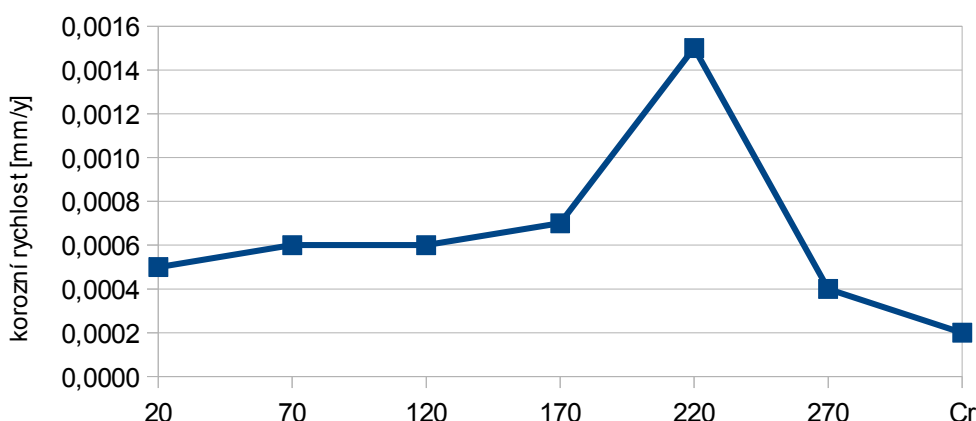


### Samovolný korozní potenciál



Graf 3.6.2 Závislost vzorků na samovolném korozním potenciálu

### Korozní rychlost



Graf 3.6.3 Závislost vzorků na korozní rychlosti

Z grafu 3.6.3 je patrné, že nejrychleji koroduje vzorek, který byl navařen laserem a byl předeřhán na teplotu 220 °C. Nejpomaleji koroduje vzorek, který byl chromovaný. Ostatní vzorky navařené laserem měly téměř stejnou korozní rychlost a proto lze tvrdit, že vliv předeřhvu na korozní rychlost je zanedbatelný. Výchylka v grafu u vzorku předeřhátého 220 °C může být způsobena výraznými prasklinami na povrchu návaru, které vznikaly již při navařování. Tyto praskliny vznikaly na všech vzorcích bez ohledu na teplotu předeřhvu. Proto je možné, že při provádění korozní zkoušky na potenciostatu došlo u vzorku předeřhátém na 220 °C ke korodování přímo v největší prasklině. Ve srovnání s chromovaným povlakem je korozní odolnost prášku EUTROLOY 16496-04 přibližně 2-3x nižší.

### 3.7 Měření otěruvzdornosti

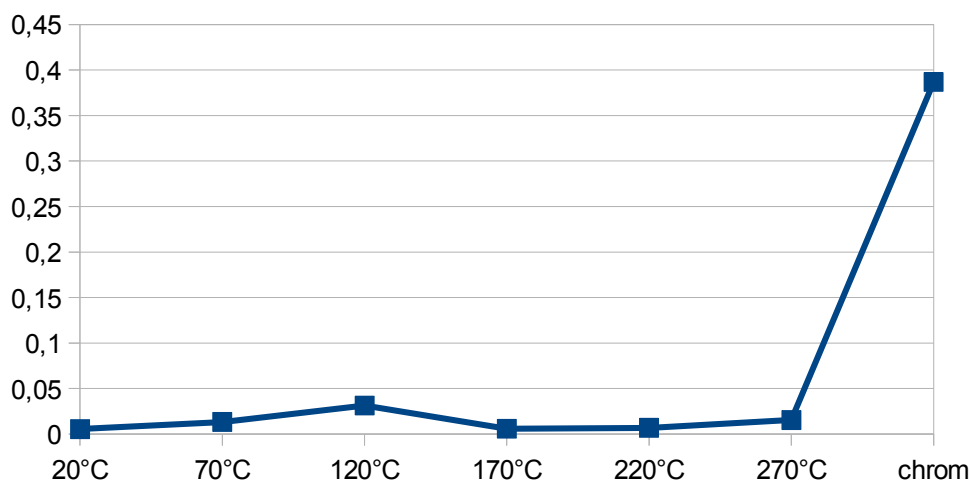
Měření otěruvzdornosti bylo provedeno metodou „PIN-on-DISC“. Na každém vzorku byly provedeny 2 stopy. Parametry, které byly použity při testování jsou uvedeny v tab. 3.7.1. Výsledky zkoušky jsou uvedeny v tab. 3.7.2. Pro přesnější výsledky byly na každém vzorku prováděny 2 měření.

|                  |                                |
|------------------|--------------------------------|
| Průměr kuličky   | 6 mm                           |
| Materiál kuličky | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Zatížení         | 10 N                           |
| Počet cyklů      | 15000                          |

Tab 3.7.1 Parametry testu pin-on-disc

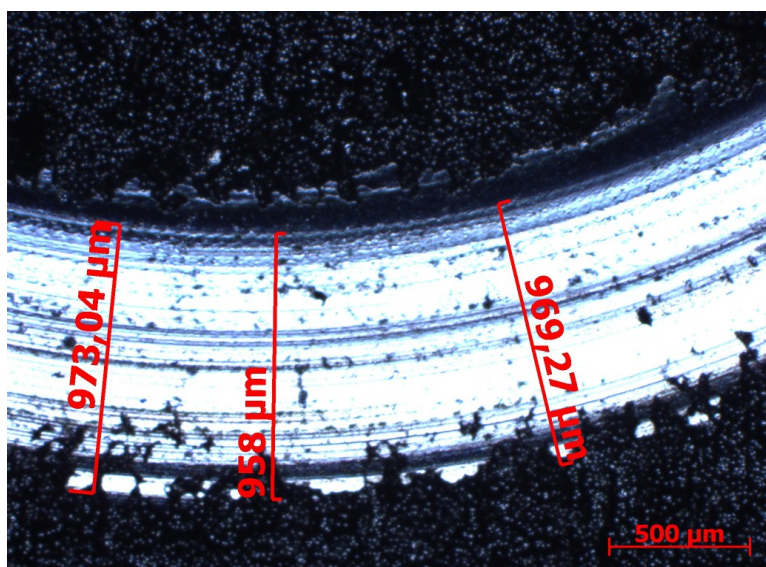
| Vzorek [°C] | Úběr materiálu [mm <sup>3</sup> ] | Koeficient opotřebení [μm <sup>2</sup> /N] |
|-------------|-----------------------------------|--|
| 20          | 0,016693                          | 0,005535                                   |
| 70          | 0,040246                          | 0,013345                                   |
| 120         | 0,094507                          | 0,031337                                   |
| 170         | 0,017737                          | 0,005881                                   |
| 220         | 0,020785                          | 0,006892                                   |
| 270         | 0,046528                          | 0,015427                                   |
| Cr          | 1,166557                          | 0,386810                                   |

Tab. 3.7.2 Výsledky tribologické zkoušky

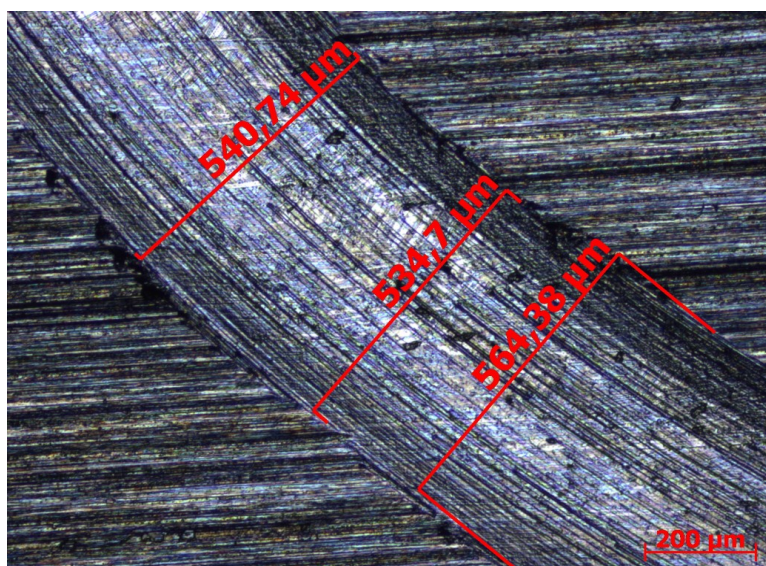


Graf 3.7 Závislost vzorků na koeficientu opotřebení

Jak je patrné z grafu 3.7, tak ze vzorků navařených laserem má nejhorší ořezvzdorné vlastnosti vzorek předehřátý na 120 °C, ale stále dosahuje velmi dobrých hodnot. Vzorek chromové vrstvy dosahuje velmi vysokých hodnot, tudíž má ze všech vzorků nejhorší ořezvzdorné vlastnosti. Na obrázku 3.7.1 a 3.7.2 je vidět porovnání tribologických stop navařené vrstvy a chromové vrstvy. Už z obrázků je velmi patrné, že stopa po kuličce chromové vrstvy je přibližně jednou tak široká, než u chromu. Ve srovnání v ořezvzdornosti a koeficientu opotřebení byl navařený prášek UETROLOY až 20x lepší než chromovaná vrstva .



Obr. 3.7.1 Ukázka tribologické stopy chromového povlaku, zvětšení 25x



Obr. 3.7.2 Ukázka tribologické stopy povlaku laserového návaru, zvětšení 50x

## 4 Závěr

### -Metalografie

Byla provedena metalografie základního substrátu z oceli S355, chromové vrstvy, i vrstev navařených laserem. Základním materiálem byla feriticko-perlitická ocel ve stavu normalizačně žíhaném. Z pohledu metalografie byl zkoumán vliv předehřevu na strukturu návaru. Dosažené výsledky neprokázaly vliv předehřevu na strukturu návaru (velikost trhlin v návaru, velikost dendritů, popř. tvar a velikost karbidů).

### -Tvrдость

U měření tvrdosti bylo dosaženo poměrně vysokých hodnot jak u chromové vrstvy, tak u vrstvy navařené laserem, kde tvrdost dokonce přesahovala hodnoty deklarované prodejcem. Prodejce deklaroval 650 HV, při experimentu bylo naměřeno i přes 800 HV. Teplota předehřevu základního materiálu neměla výrazný vliv na výslednou tvrdost povlaku. Tvrдость chromové vrstvy byla přes 1200 HV. V tomto ohledu se jeví jako lepší chromovaný povlak.

### -Korozivzdornost

Měření korozivzdornosti bylo provedeno metodou PIN-on DISC. Měření opět neměla výrazný vliv na korozní odolnost teplota předehřevu základního materiálu před navařováním, jelikož korozní rychlost byla u většiny měřených vzorků podobná. Vymyká se jen vzorek předehřátý na 220 °C, u kterého byla korozní odolnost pravděpodobně měřena v místě trhliny v návaru. U měření chromované vrstvy vyšla korozní rychlost nižší, než u všech vzorků navařených laserem. Z pohledu korozní odolnosti je tedy pro měřené prostředí výhodnější tvrdě chromovaná vrstva, než laserový návar Eutroloy.

### -Otěruvzdornost

Měření korozivzdornosti bylo provedeno na potenciostatu SP 150 BioLogic. U měření opět nebyl výrazný rozdíl mezi teplotami předehřevu základního materiálu. Koeficienty opotřebení se pohybovaly okolo 0,01  $\mu\text{m}^2/\text{N}$ . U chromované vrstvy byl výrazný rozdíl. Už z pouhého podledu na tribologickou stopu bylo patrné, že se nemůže rovnat laserovým návarům. Koeficient opotřebení byl 0,39  $\mu\text{m}^2/\text{N}$ , což je asi 20x více než u laserového návaru. Z pohledu otěrůvzdornosti bylo dosaženo nižších úbytků laserem navařených vrstev – ve srovnání s chromovým povlakem.

Bylo zjištěno, že technologie laser cladding je určitě dobrou volbou při náhradě tvrdého chromování. Při správných parametrech navařování a správné volbě prášku může být dokonce v některých případech lepší než tvrdochrom. Je důležité se ve výrobě zamyslet nad tím, zda-li je výhodné zaplatit více peněz za nezávadnou technologii, nebo méně peněz za karcinogenní chromování.

## Seznam použité literatury

- [1] <http://www.bomex.cz/cz/3-technologie/8-tvrde-chromovani.html>
- [2] ENŽL R., HOUDKOVÁ Š., SUDOVA J., BLÁHOVÁ O. *Náhrada tvrdého chromování žárovými nástřiky*; Škoda Výzkum s.r.o, Západočeská univerzita v Plzni 2002
- [3] [http://www.irz.cz/repository/latky/chrom\\_a\\_jeho\\_slouceniny.pdf](http://www.irz.cz/repository/latky/chrom_a_jeho_slouceniny.pdf)
- [4] <http://en.wikipedia.org/wiki/Chromium>
- [5] <http://www.tribotechnika.sk/tribotechnika-62014/tvrde-chromovani-inovace-chromovaciho-procesu.html>
- [6] <http://www.engineering.sk/index.php/clanky2/stroje-a-technologie/995-degradace-duplexniho-povlaku-chromu>
- [7] <http://www.lintech.cz/laserove-navarovani>
- [8] <http://www.tzb-info.cz/pravni-predpisy/vyhlaska-c-415-2012-sb-o-pripustne-urovni-znecistovani-a-jejim-zjistovani-a-o-provedeni-nekterych-dalsich-ustanoveni-zakona-o-ochrane-ovzdusi>
- [9] <http://www.matexpm.com/cz/laserove-navarovani>
- [10] <http://www.sjf.tuke.sk/transferinovacii/pages/archiv/transfer/20-2011/pdf/036-040.pdf>
- [11] TOYSERKANI E.;KHAJEPOUR A.; CORBIN S. *Laser Cladding*; Washington D.C.
- [12] <http://www.lt.cz/cs/znaceni-laserem-solaris/lasery-info-learning?start=5>
- [13] <http://www.elektrorevue.cz/clanky/01043/index.html>
- [14] International catalogues (pdf). ATLANTIC Grinding wheels & Segments.  
Dostupné z: <http://www.atlantic-grinding-wheels.com/downloads>
- [15] [http://en.wikipedia.org/wiki/Cladding\\_\(metalworking\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Cladding_(metalworking))
- [16] <http://cs.wikipedia.org/wiki/RoHS>
- [17] <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:174:0088:0110:CS:PDF>
- [18] [www.scopus.com](http://www.scopus.com) Hard coatings based on thermal spray and laser cladding
- [19] [www.scopus.com](http://www.scopus.com) Microstructure and property of laser cladding Fe-Ti-V-Cr-C alloy coatings
- [20] [www.scopus.com](http://www.scopus.com) Laser cladding with (WC+W<sub>2</sub>C)Co-Cr-C and (WC+W<sub>2</sub>C)Ni-B-Si

composites for enhanced abrasive wear resistance

- [21] [www.scopus.com](http://www.scopus.com) Microstructure and properties of hard and wear resistant MMC coatings deposited by laser cladding
- [22] [www.scopus.com](http://www.scopus.com) Laser cladding of continuous caster lateral rolls: Microstructure, wear and corrosion characterisation and on-field performance evaluation
- [23] [www.scopus.com](http://www.scopus.com) Microstructure and properties of laser cladding FeCrBSi composite powder coatings with higher Cr content
- [24] [www.scopus.com](http://www.scopus.com) Nickel-tungsten alloy brush plating for engineering applications
- [25] [www.scopus.com](http://www.scopus.com) Ni-Mo-Co ternary alloy as a replacement for hard chrome
- [26] [www.scopus.com](http://www.scopus.com) Fe-Cr and Fe-Cr-Ni based HVOF coating systems customised for wear and corrosion protection
- [27] <http://www.bodycote.cz/cs-CZ/services/surface-technology/hvof-coating.aspx>
- [28] <http://spray-molybdenum-wire.com/HVOF-Spray-Molybdenum-Wire.html>
- [29] <http://www.bolzano.cz/cz/technicka-podpora/technicka-prirucka/tycove-oceli-uhlikove-konstrukcni-a-legovane/nelegovane-konstrukcni-oceli-podle-en-10025/prehled-vlastnosti-oceli-s355j2drive-s355j2g3>
- [30] <http://www.castolin.com/sites/default/files/product/downloads//EuTroLoy-16496.pdf>
- [31] Fišerová P. *Laser cladding- zvýšení korozní odolnosti průmyslově vyráběných a dodávaných kovových prášků METCO 41C, Stellite 21 a Inconel 625*