

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: N2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: 3911T06 Materiálové inženýrství a strojírenská
metalurgie

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Testování korozní odolnosti laserových návarů na bázi měď-čedič ve
specifických korozních prostředích

Autor: **Bc. Josef Duliškovič**

Vedoucí práce: **Ing. Ondřej Chocholatý, Ph.D.**

Akademický rok 2019/2020

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta strojní

Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Josef DULIŠKOVIČ**
Osobní číslo: **S19N0038K**
Studijní program: **N2301 Strojní inženýrství**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie**
Téma práce: **Testování korozní odolnosti laserových návarů na bázi měď-čedič ve specifických korozních prostředích**
Zadávací katedra: **Katedra materiálu a strojírenské metalurgie**

Zásady pro vypracování

1. Úvod do problematiky
2. Technologie laserového navařování
3. Korozní zkoušky
4. Návrh a příprava korozních testů, volba vhodného prostředí
5. Příprava vzorků
6. Testování korozní odolnosti laserových návarů
7. Diskuze výsledků
8. Závěr

Rozsah diplomové práce: **50-60 stran**
Rozsah grafických prací: **fotodokumentace, obrázky**
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

TOYSERKANI, E., KHAJEPOUR, A., CORBIN, S. *Laser cladding*. CRC Press LLC: 2005. ISBN 0-8493-2172-7

JONES, A. D. *Principles and Prevention of Corrosion*. Pearson Education Limited 2014. ISBN 978-1292042558

REVIE, W., R., *Corrosion and Corrosion Control*, Willey Interscience 2008, ISBN: 978-0-471-73279-2

LVOVICH, V., F., *Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*, John Wiley & Sons, 2012. ISBN:9780470627785

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Ondřej Chochofatý, Ph.D.**
Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Konzultant diplomové práce: **Ing. Pavla Bartoň Klufová, Ph.D.**
Centrum energetického výzkumu

Datum zadání diplomové práce: **5. října 2019**
Termín odevzdání diplomové práce: **24. května 2020**



Doc. Ing. Milan Edl, Ph.D.
děkan

L.S.



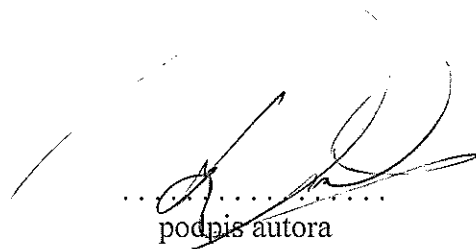
Prof. Dr. Ing. Antonín Kříž, IWE
vedoucí katedry

Prohlášení o autorství

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

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

V Plzni dne: 31.07.2020.....


.....
podpis autora

ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

AUTOR	Příjmení Duliškovič	Jméno Josef	
STUDIJNÍ OBOR	2911T016 „Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie“		
VEDOUCÍ PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) Ing. Chocholatý, Ph.D.	Jméno Ondřej	
PRACOVIŠTĚ	ZČU - FST - KMM		
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ	Nehodící se škrtněte
NÁZEV PRÁCE	Testování korozní odolnosti laserových návarů na bázi měď-čedič ve specifických korozních prostředích		

FAKULTA	strojní	KATEDRA	KMM	ROK ODEVZD.	2020
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	103	TEXTOVÁ ČÁST	73	GRAFICKÁ ČÁST	30
---------------	-----	---------------------	----	----------------------	----

STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK) ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY	Předložená diplomová práce se zabývá korozní odolností kompozitních laserových návarů na bázi měď-čedič v prostředí organických akrylátových kyselin.
KLÍČOVÁ SLOVA ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE	technologie laserového navařování; korozní odolnost; korozní zkoušky; čedič; měď; akrylátové kyseliny

SUMMARY OF DIPLOMA SHEET

AUTHOR	Surname Duliškovič	Name Josef	
FIELD OF STUDY	3911T016 „Materials Engineering and Engineering Metallurgy“		
SUPERVISOR	Surname (Inclusive of Degrees) Ing. Chocholatý, Ph.D.	Name Ondřej	
INSTITUTION	ZČU - FST - KMM		
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR	Delete when not applicable
TITLE OF THE WORK	Corrosion resistance testing of composite laser cladded in specific corrosion environments		

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	KMM	SUBMITTED IN	2020
----------------	------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	102	TEXT PART	72	GRAPHICAL PART	30
----------------	-----	------------------	----	-----------------------	----

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	The diploma thesis deals with the corrosion resistance of laser cladding of copper-basalt composite layer in the environment of organic acrylic acids.
KEY WORDS	laser cladding; corrosion resistance; corrosion tests; basalt-copper, acrylic acids

Poděkování

Touto cestou bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce Ing. O. Chocholatému, Ph.D. a konzultantce Ing. P. Bartoň Klufové, Ph.D. za jejich podporu, trpělivost a cenné rady při vypracování této diplomové práce.

V neposlední řadě bych rád poděkoval panu Doc. RNDr. J. Kaslovi CSc. FEng. a panu Ing. D. Aišmanovi, Ph.D. za možnost využití laboratorních přístrojů Výzkumného a zkušebního ústavu Plzeň, s.r.o.

Diplomová práce vznikla na základě řešení studentského projektu SGS – 2018-051 „Aplikace nových postupů úpravy a testování povrchu i objemových materiálů za účelem zvýšení uplatnitelnosti konstrukčního celku nebo pracovního nástroje v průmyslové praxi“. K realizaci diplomové práce bylo využito přístrojové vybavení finančně podpořeno Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy - projekt LQ1603 Výzkum pro SUSEN. Práce byla realizována v infrastruktuře Udržitelná energetika (SUSEN) vybudované v rámci projektu CZ.1.05/2.1.00/03.0108 a CZ.02.1.01/0.0/0.0/15008/0000293.

Obsah

Seznam zkratk	9
Úvod	10
1 Laserové technologie	11
1.1 Princip laserové technologie	11
1.1.1 Stimulovaná laserová emise	11
1.1.2 Generování laserového paprsku	12
1.1.3 Vlastnosti a charakteristika laserového paprsku	12
1.1.4 Kvalita laserového paprsku	13
1.2 Druhy laserů	14
2 Laserové navařování	14
2.1 Proces laserového navařování	15
2.1.1 Charakteristika laserového návaru	15
2.1.2 Výkon laseru	16
2.1.3 Přivádění přídavného materiálu	16
3 Koroze	17
3.1 Koroze mědi a měděných slitin	17
3.2 Potenciodynamické korozní zkoušky	18
4 Experimentální část diplomové práce	21
4.1 Popis experimentálního programu	21
4.2 Cíle experimentálního programu	21
4.3 Použité přístroje a zařízení v experimentální části diplomové práce	22
4.4 Přídavný materiál použitý pro kompozitní návar	22
4.5 Charakteristika základního materiálu	23
4.6 Metalografické hodnocení kompozitních návarů	26
4.6.1 Profil mikrotvrdosti kompozitního návaru	31
4.6.2 Hodnocení pomocí elektronové mikroskopie	32
5 Potenciodynamická korozní zkouška	35
5.1 Kyselina buthylakrylátová	35
5.2 Kyselina ethyl-hexyl-akrylátová	37
5.3 Kyselina akrylátová inhibovaná	38
5.4 Kyselina ethylakrylátová	39
5.5 Kyselina methylakrylátová	40
5.6 Kyselina akrylátová čistá	41
5.7 Hodnocení povrchu vzorků po expozici v organických kyselinách	45
5.7.1 Kyselina Buthyl-akrylátová	45
5.7.2 Kyselina Ethyl-hexyl-akrylátová	46
5.7.3 Kyselina Akrylátová Inhibovaná	48
5.7.4 Kyselina ethyl-akrylátová	50
5.7.5 Kyselina Methyl-akrylátová	51
5.7.6 Kyselina akrylátová čistá	53
5.8 Hodnocení mikrostruktury po expozici akrylátovými kyselinami	55

6	Infračervená spektrometrie s Fourierovo transformací FTIR	56
7	Diskuze výsledků	61
8	Závěr	63

Seznam zkratek

BPP	Beam Parameter Product
EIS	Elektrochemická Impedanční Spektroskopie
Nd:YAG	Neodymium Yttrium Aluminium Garnet
OES	Optická Emisní Spektrometrie
TEM	Transverzální Elektromagnetický Mód
v_{corr}	korozní rychlost [μ/rok]
M	molární hmotnost [$g * mol^{-1}$]
n	látkové množství [mol]
F	Faradyova konstanta [$C * mol^{-1}$]
Rp	mez kluzu
Rm	mez pevnosti
A	tažnost
E	modul pružnosti v tahu
G	modul pružnosti ve smyku
KV	nárazová práce
Rp	polarizační odpor
i_{corr}	korozní proud [μA]
E_{corr}	smíšený elektrochemický potenciál [$mV vs. Ref$]
ATR	Attenuated Total Reflection
FT-IR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Úvod

Koroze je nejčastější případ snižující životnost strojírenských výrobků. Důsledky korozního působení mají značný vliv na zvyšování ekonomických nákladů, jakožto nákladů na údržbu a opravy či nákladů vzniklých při odstávkách strojírenských zařízení. Za účelem minimalizace důsledků korozních dějů, je třeba hledat nová inženýrská řešení, která zvýší životnost výrobků a omezí mechanismy jejich degradace. S využitím laserové technologie je možné vytvořit korzně odolný povlak na strojních součástech s velice dobrou metalurgickou vazbou mezi návarem a substrátem. Technologii laserového navařování je tedy možné využít pro zvýšení korozní odolnosti nádob určených k uskladňování organických kyselin a chemických látek a dalších aplikací, jako například zvýšení životnosti obalových souborů sloužících k hlubinnému ukládání vyhořelého jaderného paliva. V obou případech je třeba zajistit vysokou odolnost proti korozi. Předložená diplomová práce je zaměřena na problematiku korozní odolnosti laserem navařeného kompozitního materiálu, jehož základní matrice je tvořena kovem (konkrétně mědí o vysoké čistotě) a plnivem z přírodních oxidických materiálů sopečného původu (čedič). Cílem diplomové práce je stanovit korozní odolnost měď-čedičového kompozitu a na základě dosažených výsledků predikovat potenciální možnosti aplikace laserem navařeného kompozitu. [1]

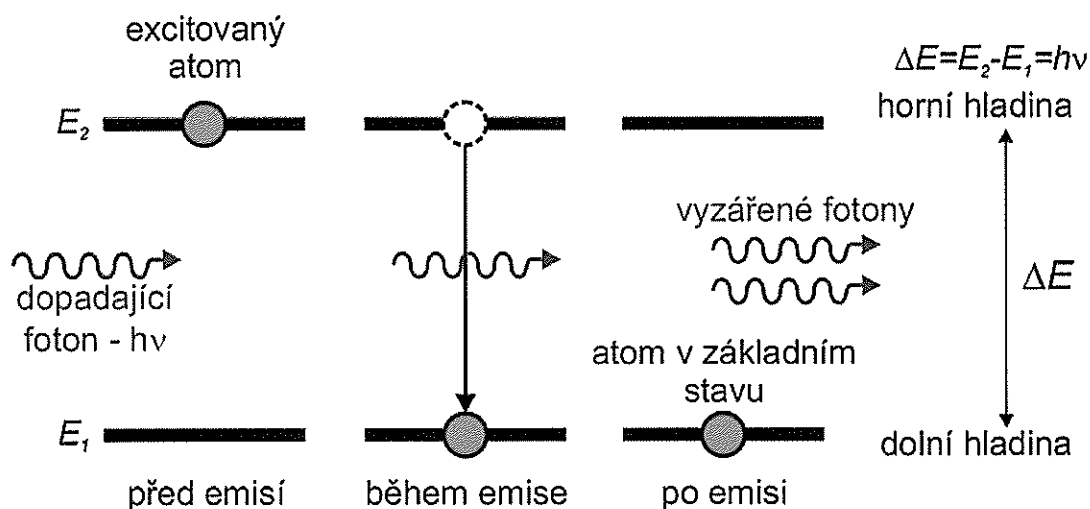
1 Laserové technologie

1.1 Princip laserové technologie

Samotné slovo LASER je akronymem od počátečních písmen anglického popisu metody, tedy Light Amplification by Stimulated Emission of adiation, což lze přeložit jako zesilování světla pomocí stimulované emise záření. Laserové záření je v principu světlo nebo obecněji na záření, na které je nutné pohlížet jako na druh elektromagnetického vlnění a zároveň jako na proud částic. Setkáváme se zde tedy s pojmy jako vlnový a korpuskulární charakter světla. [2, 3]

1.1.1 Stimulovaná laserová emise

Pro pochopení stimulované emise záření předpokládejme jednoduchý případ kvantové soustavy se dvěma energetickými hladinami. Mezi těmito hladinami dochází k přeskoku elektronů. V daném okamžiku dojde k vybuzení předpokládané kvantové soustavy. Aby se soustava mohla vrátit zpět do základního tvaru je zapotřebí vyzáření fotonu s energií $W_1 - W_0$ s náhodným směrem šíření, fází a polarizací záření. Přivedeme-li v okamžiku těsně před vznikem spontánní emise do soustavy foton s energií, která je rovna rozdílu uvažovaných hladin, přejde soustava do základního stavu. Foton, který tento mechanismus způsobí, nazýváme *stimulující foton*. Jelikož díky stimulujícímu fotonu došlo k přechodu ze soustavy s vyšší energií do soustavy s nižší energií, dochází k vyzáření fotonu o stejné energii, stejném směru, fází i polarizací záření. Stimulovaný foton však není soustavou pohlcen, ale jenom soustavou projde. Do soustavy tak přichází jeden foton ale vychází fotony dva. Tento jev se pak nazývá *stimulovaná emise záření*. Schématický náčrt je uveden na obr. 1-1 [2, 3]



Obrázek 1-1 Schéma stimulované emise záření, kde h je Planckova konstanta, ν je frekvence záření, E_1 je nižší energetická hladina a E_2 je vyšší energetická hladina. [19]

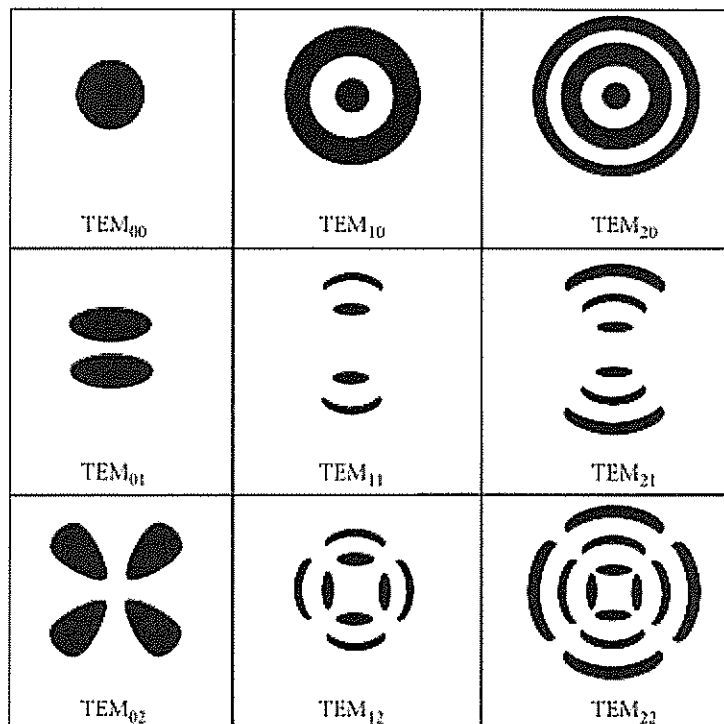
1.1.2 Generování laserového paprsku

1.1.3 Vlastnosti a charakteristika laserového paprsku

Laserové záření není zcela absolutně monochromatické. Ve skutečnosti žádný zdroj záření není zcela monochromatický, to znamená že monochromaticnost nelze určit pomocí stejné vlnové délky λ nebo frekvence světelné vlny ν , ale místo toho využít velikost fluktuace frekvence $\Delta\nu$ okolo střední hodnoty frekvence ν , nebo $\Delta\lambda$ v případě vlnové délky λ . Monochromaticnost je pak definována rovnicí $\Delta\nu/\nu$. V případě absolutní monochromaticnosti je $\Delta\nu = 0$. Například u běžného světla ($\lambda = 0,6\mu\text{m}$, $\nu = 5 \times 10^{14}$) je monochromaticnost přibližně 2×10^{-5} v porovnání s monochromaticností laserového svazku ($\nu = 5 \times 10^{14}$), u kterého dosahuje hodnoty $\lambda = 10^{-12}$. Další vlastností laserového svazku je koherentnost, tzn. že délka světelné vlny se v čase mění pouze s minimální odchylkou, čehož se využívá zejména v metrologii. Koherentní záření musí mít navzájem stejné kmitočty, délky vlny, fáze i polarizaci kmitání. Laserové svazky se také vyznačují velice malou divergencí. Lze je tedy fokusovat na malý průměr a dosáhnout tak vysoké hustoty energie. S tím souvisí i další vlastnost laserového záření, kterým je intenzita laserového svazku. Laserový svazek je silně intenzivní oproti běžnému světlu. V okamžiku kdy je laserový svazek koncentrován do velice malého průměru (několik mm), může přenést obrovskou intenzitu elektromagnetického záření. Pro představu, laserový svazek o výkonu 1 W může vytvořit intenzitu záření o velikosti 10^9W/m^2 . Obecně se tedy laserové záření vyznačuje monochromaticností, koherencí, malou divergencí a vysokou intenzitou. [4]

Módy laserového paprsku

Optická dutina ze které vychází laserový paprsek je v principu optický rezonátor, ve kterém jsou simulovanou emisí generovány fotony o předem definované vlnové délce. Tento rezonátor pracuje na principu Fabryova-Perotova interferometru. Bylo dokázáno že tento interferometr může fungovat jako otevřený rezonátor, ve kterém existují stacionární uspořádání elektromagnetického pole, které jsou označovány termínem mód nebo vid. Tato uspořádání jsou obdobou módů v uzavřených rezonátorech, což jsou v podstatě válcové rezonátory podobné rezonátorům akustickým. Uspořádání elektromagnetického pole se může v různých směrech lišit. Proto se rezonátorům připisují dle směru x, y, z indexy m, n, l . Tyto indexy pak označují počet průchodů elektromagnetického pole nulovou hodnotou v daném směru, tzv. minima. Dále se v rezonátoru může lišit uspořádání elektrické složky vůči složce magnetické elektromagnetického pole. V případě kdy neexistuje elektrická složka ve směru z jedná se o pole příčně elektrické, které označujeme TE_{mnl} . V případě, kdy ve směru z neexistuje ani elektrická a ani magnetická složka, nazýváme toto pole příčně elektromagnetické a značíme ho TEM_{mn} . Takovým elektromagnetickým polem je i pole světelné vlny. V případě, kdy zrcadla tvořící rezonátor mají kruhový tvar budou počty minim udávány v jiných směrech než tomu bylo u zrcadel s tvarem obdélníkovým. První číslo se značí r a udává počet minim, které připadají na poloměr kružnice. Druhé číslo je značeno s a udává nám počet minim v azimutálním směru, tedy po obvodu kružnice. Počet minim v podélném směru se značí číslem q , ale v případě módu TEM se neuvádí. Příklady některých módů jsou ukázány na obrázku 1-2. [5,6]



Obrázek 1-2: Prostorové uspořádání energie v optickém rezonátoru laseru (tzv. módy nebo vidy) [7]

1.1.4 Kvalita laserového paprsku

V laserových technologiích včetně laserového navařování je zásadním parametrem charakter a kvalita laserového paprsku. Kvalita laserového paprsku se vyjadřuje jako minimální velikost bodu, na který může být paprsek zaostřen je omezena Abbého difrakčním limitem, paprsek tedy nemůže konvergovat do "nekonečně" malého bodu. Kvalitu laserového svazku je vyjadřována podle nejmenšího průměru paprsku. Kvalita paprsku je tedy dána schopností zaostření (tj. velikostí minimálního průměru svazku a ohniskovou vzdáleností) a divergencí úhlu laserového svazku. Nejlepší kvalitou disponují lasery v módu TEM_{00} jehož intenzita má Gaussovské rozložení. Schopnost zaostření lze určit několika způsoby.

- Určení pomocí faktoru K

$$K = \frac{\lambda}{\pi d_b \theta} \quad (1)$$

kde d_b je průměr dopadajícího paprsku, λ je vlnová délka a θ je celková divergence úhlu laserového paprsku. Pro laserový paprsek v módu TEM_{00} je faktor $K = 1$. Pro vyšší mód je pak hodnotu faktoru $K < 1$. Plynové lasery, které se běžně využívají v praxi mají hodnotu K v přibližném rozmezí 0,7 - 0,2. Čím se hodnota K blíží k 1, tím je laserový paprsek kvalitnější.

- pomocí hodnoty M^2

Tento přístup je pouze analogií předchozího případu, jelikož:

$$M^2 = \frac{1}{K} = \frac{\lambda}{\pi d_b \theta} \quad (2)$$

Například paprsek s hodnotou $M^2 = 1,4$ by vytvářel o 40% větší průměr paprsku než paprsek v módu TEM_{00} .

- Nejběžnější hodnota, která se však používá při hodnocení kvality laserového svazku je hodnota BPP (beam parameter product), která se udává v jednotkách [mm.mrad] a je úměrná průměru paprsku a divergenci laserového svazku. Tato hodnota je pak výsledkem rovnice 3 [7].

$$BPP = \frac{d_b \theta}{4} = M^2 \frac{\lambda}{\pi} \quad (3)$$

1.2 Druhy laserů

Existuje řada laserů, které lze využít pro technologii laserového navařování. Jeho volba závisí především na materiálu substrátu, na kterém má být vytvořen návar, požadované tloušťce návaru a složitosti tvaru komponenty. V případě kdy je požadovaná tloušťka návaru několik milimetrů, a zároveň je třeba provést navaření velké plochy s jednoduchou geometrií, je vhodné použít CO_2 laser. V dnešní době se ale ve většině případů setkáváme s pevnolátkovým laserem s označením Nd:YAG (neodymium yttrium aluminium garnet), díky němuž je možné nanášet i návary o tloušťce menší než 1 mm a dále s diskovými či diodovými lasery. [7].

2 Laserové navařování

Laserové navařování je jedna z klíčových technologií, používaných při povlakování povrchů strojních součástí. Jedná se o interdisciplinární proces, při kterém dochází pomocí laserového paprsku k natavení základního a přídavného materiálu. Po natavení dochází k rychlému ochlazení přídavného materiálu, čímž vzniká tenká vrstva se silnou vazbou k substrátu, který se naopak taví pouze v malé míře. Vlastnosti povrchu, jako například tvrdost, korozivzdornost, otěruvzdornost jsou pak dány především druhem přídavného materiálu a zvolenou metodou navařování. Přídavný materiál může být na substrát deponován dvěma způsoby. Prvním způsobem je využití přídavného materiálu ve formě prášku, který je do místa návaru přiváděn pomocí hlavy laseru. Tímto způsobem vzniká vrstva o tloušťce 0,05 až 2 mm. V druhém případě je přídavný materiál dodáván pomocí drátu - více viz 2.1.3. Aplikací, na které lze využít technologii laserového navařování, existuje opět velká škála. Mezi základní patří navařování nových povrchů, což je ve své podstatě nanesení tenké vrstvy kovu, keramiky nebo cermetu na substrát. Technik, kterými lze deponovat povlak existuje mnoho (laserové navařování, žárové nástřiky atd.), z těžší lze určit tu nejvýhodnější, jelikož je nutné vždy uvažovat vstupní parametry, jako velikost součásti, chemické složení substrátu, požadovanou pevnost spoje, atd. Nicméně, se stále se zlepšující účinností laserů a se snižující se jejich pořizovací cenou, má povlakování pomocí laseru vysoký aplikační potenciál v mnoha hlavních strojních odvětvích. Dále se technologie laserového navařování využívá k opravám a renovacím různých nástrojů nebo například turbínových lopatek, na kterých došlo k degradaci povrchu opotřebením. Laserovým navařováním jdou realizovat obdobné věci jako 3D tiskem. Tato technologie se pak nazývá **Rapid Prototyping** nebo **Rapid Tooling**. Své uplatnění nachází tyto technologie především v letectví. [7,8].

Tabulka 1: Porovnání laserového navařování s různými procesy povrchových úprav: ROS (ruční obloukové svařování), MIG (svařování v ochranné atmosféře inertního plynu), SAW (svařování pod tavidlem), TIG (Svařování wolframovou elektrodou v ochranné atmosféře inertního plynu), HVOF (vysokorychlostní nástřik plamenem) [7].

	Laser	ROS	MIG	SAW	TIG	Nástřik plazmou	Plamen	HVOF	Plazmový oblouk
Tloušťka [mm]	0,2-2,0	1,6-10	1-6	2-10	0,5-3,0	0,1-0,2	0,8-2	0,3-1,5	1-5
Množství depozice [kg/h]	0,2-7	0,5-2,5	2,3-11	5-25	0,5-3,5	0,5-7	0,45-2,7	1-5	2,5-6,5
Deformace	Nízké	Střední	Střední	Vysoké	Vysoké	Nízké	Vysoké	Nízké	Střední
Promíšení [%]	1-5	15-25	15-20	10-50	10-20	5-30	1-10	Nízké	Střední
Porozita	Vysoká	Vysoká	Vysoká	Vysoká	Střední	Nízká	Střední	Střední	Střední

2.1 Proces laserového navařování

2.1.1 Charakteristika laserového návaru

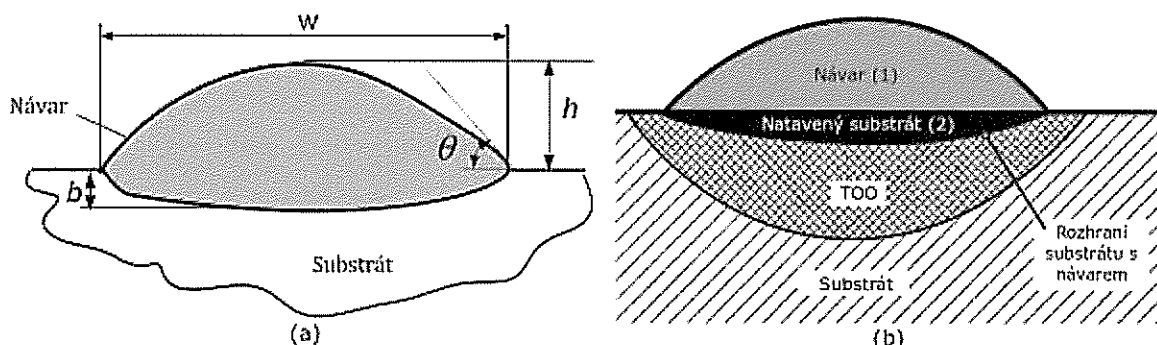
Na obrázku 2-3a je ilustrována geometrie laserového návaru, kde h je výška návaru, w je šířka návaru, b je hloubka natavení substrátu a θ je úhel smáčení. Díky těmto parametrům lze stanovit důležité parametry **Promíšení**, které je pak dáno rovnicí 4. Druhá možnost výpočtu stupně promíšení je zobrazena na obrázku 2-3b, kde jsou vyznačeny plochy návaru a plochy nataveného substrátu. Ze znalosti velikostí vyznačených oblastí lze vypočítat stupeň promíšení dle rovnice 5. Třetí alternativní přístup k výpočtu stupně promíšení vychází ze znalosti chemického složení návaru - viz rovnice 6 [8]:

$$\text{Promíšení} = \frac{h}{h + b} * 100[\%] \quad (4)$$

$$\text{Promíšení} = \frac{A_1}{A_1 + A_2} * 100[\%] \quad (5)$$

$$\text{Promíšení} = \frac{\rho_P(X_D - X_P)}{\rho_S(X_S - X_D) + \rho_P(X_D - X_P)} * 100 * 100[\%] \quad (6)$$

kde ρ_P [$g \cdot mm^{-3}$] je měrná hmotnost přídavného materiálu, ρ_S [$g \cdot mm^{-3}$] měrná hmotnost substrátu, X_D , X_P a X_S jsou procentuální hmotnost chemického prvku X v návaru (X_D), v přídavném materiálu (X_P) a v substrátu (X_S) [8]



Obrázek 2-3: Ilustrace (a) průřezu běžného návaru a (b) jednotlivých oblastí návaru [8, 11]

2.1.2 Výkon laseru

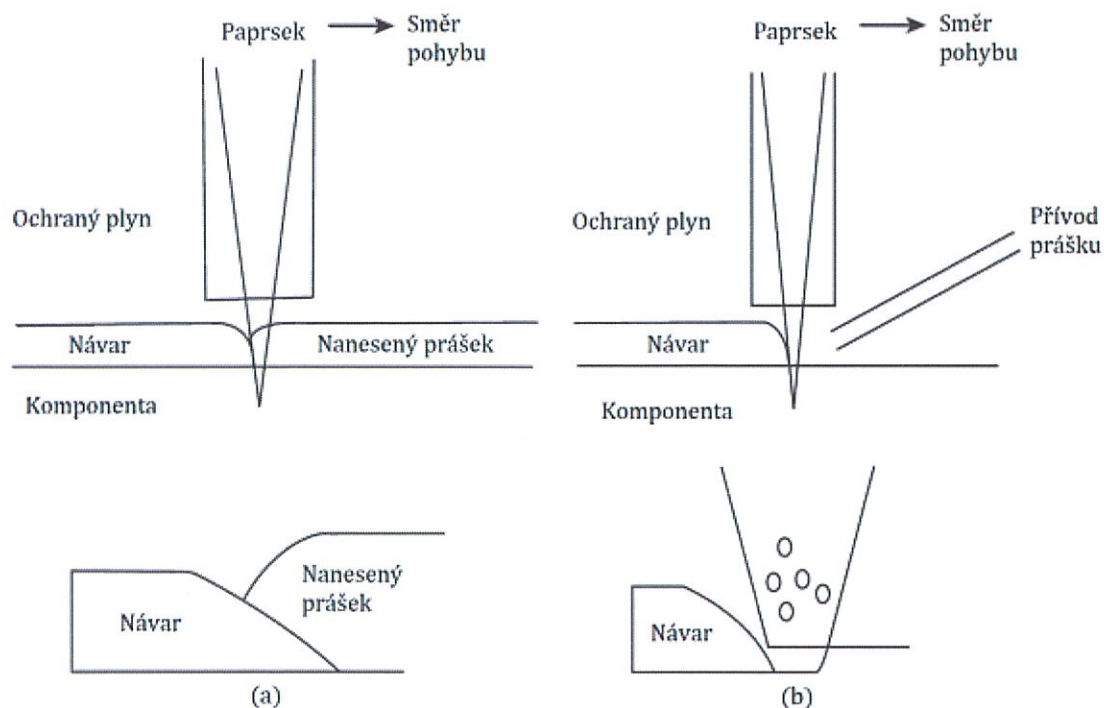
Další neméně důležitou charakteristikou při laserovém navařování je **hustota výkonu** laserového paprsku - E . Je určena výkonem laseru - P a radiusem svazku - r_B . Hustotu výkonu lze pak snadno vypočítat dle vztahu [7]:

$$E = \frac{P}{\pi r_B^2} [W/m^2] \quad (7)$$

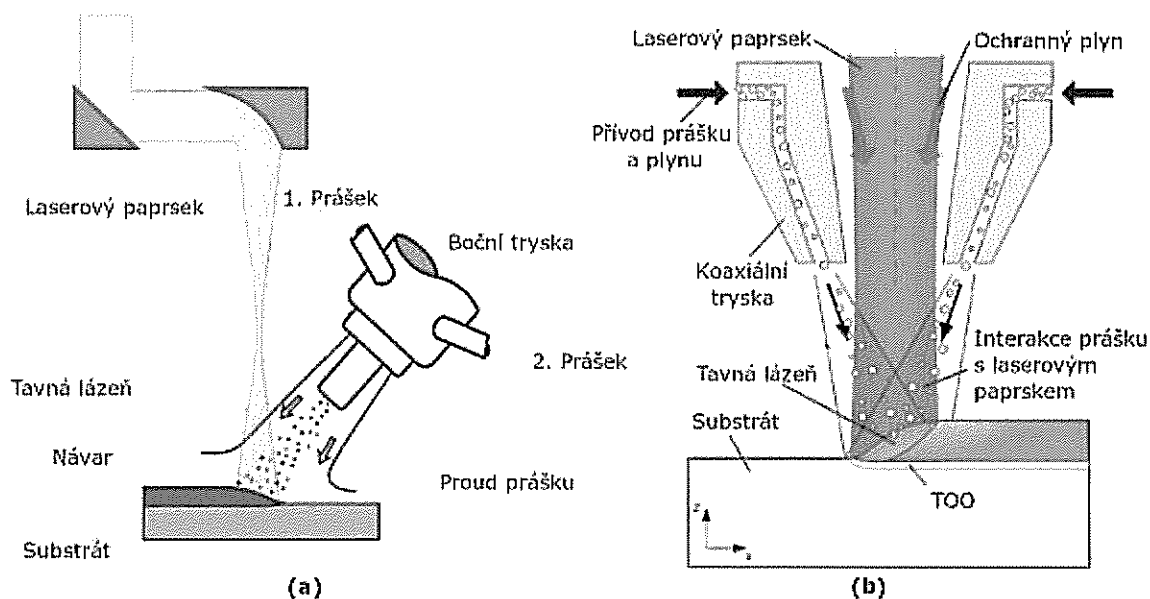
Hustota výkonu ovlivňuje nejen geometrii svarové lázně ale i výšku a šířku návaru. Dále musí být hustota výkonu dostatečná aby byla zajištěna homogenita návaru. [10].

2.1.3 Přivádění přídavného materiálu

Jak již bylo zmíněno, základními prvky procesu laserového navařování je kontrolované nanášení přídavného materiálu na substrát, který je před dopadem na substrát nataven. Jako substrát se nejčastěji používají běžné konstrukční oceli nebo nerezové ocele legované například titanem, hliníkem a niklem, nebo například slitiny mědi. Jako přídavný materiál se pak často používá, wolfram, titan, nikl nebo kobalt. V případě kdy je přídavný materiál dodáván pomocí prášku můžeme rozlišit dva procesy laserového navařování a to **predepoziční** a **kodepoziční** - viz obr. 2-4. V případě predepozičního procesu se nejdříve připraví přídavný prášek na substrát. Je nutné zajistit dostatečně pevné spojení prášku se substrátem aby nedošlo proudem plynu při tavení k jeho odstranění. Často je tento problém vyřešen pomocí chemických pojiv, které však mohou zapříčinit tvorbu pórů v návaru. Po nanesení přídavného materiálu se pomocí laseru vytvoří tavná lázeň, kterou je prášek nataven k substrátu. Naopak při kodepozičním procesu je přídavný prášek vstříkován přímo do laserem vytvořené tavné lázně [7, 8, 10].



Obrázek 2-4: (a) predepoziční a (b) kodepoziční proces laserového navařování [7]



Obrázek 2-5: Schéma laserového navařování - (a) laterální tryskou, - (b) koaxiální tryskou [9]

3 Koroze

3.1 Koroze mědi a měděných slitin

Měď a její slitiny jsou často využívány v aplikacích, kde je vyžadována vysoká odolnost proti korozi, která je často spojena s kombinací dalších požadavků jako tepelná či elektrická vodivost, snadnost výroby a nebo odolnost vůči biologickému znečištění. V neznečištěné atmosféře koroduje měď zanedbatelnou rychlostí. Historické artefakty byly nalezeny téměř v nedotčeném stavu, poté co byly pohřbeny pod zemí přes tisíce let. Experimentálně bylo také zjištěno, že měděné střechy v prostředí neznečištěné atmosféry korodují rychlostí menší než 0,4 mm za 200 let. Slitiny mědi mají pak výbornou korozní odolnost v prostředí solných roztoků, alkalických roztoků nebo například v prostředí organických chemikálií. Korozní vlastnosti čisté mědi jsou naopak sniženy především v prostředí oxidujících kyselin, soli těžkých kovů, nebo například v prostředí čpavku nebo síry. Slitiny mědi nacházejí své uplatnění především v těchto aplikacích: [30,31]

- Aplikace vyžadující odolnost vůči atmosférickým vlivům.
- Vodovodní potrubí a vodovodní armatury, pro které je důležitá vynikající korozní odolnost u různých typů vod a půd.
- V aplikacích, kde je požadována odolnost vůči mořské vodě, a biologickému znečištění z mořských organismů - nejčastěji sladkovodní a mořská přírodní vedení, výměníky tepla, kondenzátory, hřídele.
- Průmyslové a chemické zařízení pro zpracování rostlin zahrnující expozici celé řadě organických a anorganických chemikálií

- Elektrické kabely, hardware a konektory; desky plošných spojů; a elektronické aplikace, které vyžadují náročné kombinace elektrických, tepelných a mechanických vlastností.

3.2 Potenciodynamické korozní zkoušky

Chceme-li posuzovat korozní chování kovů, velký význam nacházíme v měření elektrodových potenciálů. Je třeba však zdůraznit, že mezi měřeným elektrodovým potenciálem a korozní rychlostí neexistuje jednoduchá a jednoznačná spojitost. Pomocí potenciodynamické zkoušky se snažíme určit závislost mezi elektrodovým potenciálem a časem. Dále se snažíme určit ustálené hodnoty potenciálu. Elektrodový potenciál má zásadní dopad na chování a průběh elektrodové reakce. Pro každý rovnovážný stav elektrochemické reakce existuje i její rovnovážný potenciál, který označujeme jako E_r . Platí-li rovnice $E = E_r$, tedy že potenciál elektrody se rovná rovnovážnému potenciálu, reakce je v rovnováze a její děj neprobíhá. Pokud jsou však elektrodové a rovnovážné potenciály od sebe navzájem odlišné, reakce bude probíhat ze zásady ve směru oxidace. Jelikož rozdíl potenciálů mezi roztokem a elektrodou nelze přímo měřit, je třeba měřit elektromotorické napětí galvanického článku, ve které jsou dvě elektrody. První elektroda je vzorek (pracovní WE) a druhá je elektroda kovová nebo kalomelová tzv. referenční. Potenciál referenční elektrody je známý, stabilní a ze statistického hlediska dobře reprodukovatelný. Obvykle se jako referenční elektroda používá tzv. nasycená kalomelová elektroda (SCE), tato elektroda bude použita i v experimentální části diplomové práce. V další části elektrodou, která se používá jako referenční je argenticchloridová elektroda nebo vodíková elektroda, ta je ale oproti předešlým dvěma zmiňovaným elektrodám obtížně realizovatelná, smluvně je u ní stanoveno že její potenciál je nulový. Hodnoty potenciálu některých vybraných referenčních elektrod jsou uvedené v tabulce 2. Rovnovážný potenciál E_r elektrody závisí na elektrochemické ušlechtilosti kovu, ze kterého je elektroda vyrobena, má charakter termodynamické veličiny a je také závislý na změně Gibbsovy energie $\Delta G(N)$ při průběhu příslušné elektrodové reakce. Změnu Gibbsovy volné energie můžeme určit z rovnice:

$$-\Delta G = zFE, \quad (8)$$

kde z je mocnoství vzniklého kovového iontu a F je Faradayova konstanta, která je rovna 96 494 C.

Elektrochemickou ušlechtilost kovu můžeme vyjádřit standartním potenciálem E^0 a na aktivitě resp. koncentraci vlastních iontů - a přítomných roztoků. Rovnovážný potenciál můžeme určit podle Nernstova vztahu:

$$E_r = E^0 + \frac{RT}{2,3zF} \log a_{Me^{z+}}, \quad (9)$$

kde E_r je rovnovážný potenciál, E^0 je standartní potenciál, R je molární plynová konstanta a T je absolutní teplo. Logaritmický člen uveden v rovnici 9 zásadně určuje velikost rovnovážného potenciálu E_r a to zejména v případě kdy aktivita kovového iontu $a_{Me^{z+}}$ poklesne o několik řádů ať už díky slabě rozpustné soli nebo díky transformaci jeho vazby do komplexní formy. Analogicky můžeme pomocí Nernstovo-Petrsovo vztahu vyjádřit rovnovážný potenciál oxidačně redukční reakce (depolarizace):

$$E_r = E^0 + \frac{RT}{2,3zF} \log \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (10)$$

Rychlost elektrochemické reakce můžeme s využitím Faradayových zákonů vyjádřit pomocí elektrického proudu pomocí rovnice:

$$\frac{m}{\tau} = \frac{A_r I}{zF}, \quad (11)$$

kde $\frac{m}{\tau}$ je rychlost reakce, jinak řečeno množství zkorodovaného kovu za jednotku času gs^{-1} . I je proud v [A] a A_r je relativní atomová hmotnost kovu nebo molekulová hmotnost látky v [g]. Pokud chceme uvést závislost proudu na určitou plochu, dostáváme proudovou hustotu značenou j . Rychlost koroze, kterou vyjádříme pomocí proudové hustoty j pak můžeme dále převést na hloubku průniku h , kterou v případě rovnoměrné koroze můžeme uvádět v jednotkách délky například v mm za rok. Pokud uvážíme náboj, prošlý systémem za rok a hustotu kovu ρ udávanou v $g.cm^{-3}$ můžeme hloubku určit pomocí vzorce:

$$h = 3,27 \frac{j A_r}{z \rho} \quad (12)$$

Tabulka 2: Potenciál referenčních elektrod při teplotě 25 °C proti standardní vodíkové elektrodě

Typ elektrody	Složení	Potenciál E(V)	Teplotní součinitel (mVK)
SCE	$Hg Hg_2Cl_2 KCl$ nasycený	+0,2446	-0,76
kalomelová	$Hg Hg_2Cl_2 KCl(c(KCl) = 0,1 mol.l^{-1})$	+0,3338	-0,07
Ag-chloridová	$Ag AgCl KCl(c(KCl) = 0,1 mol.l^{-1})$	+0,2881	-0,65

V dnešní době je známo, že není nutné aby anodická a katodická reakce probíhaly odděleně, tzn. na oddělené katodě a anodě. Je však zapotřebí aby povrch materiálu byl homogenní. V takovém případě bude katodická a anodická reakce probíhat současně a zároveň dojde i ke splnutí jejich funkcí. Obě reakce tak budou probíhat při stejném korozním potenciálu, zároveň produkují a spotřebovávají totožné množství elektrického náboje. Splňují-li reakce tuto podmínku nazýváme je pak reakcemi spřaženými. Proud neprochází elektrolytem nebo kovem, přesto dochází ke spotřebě a produkovaní elektronů. To vysvětluje proč nedostatečná vodivost není překážkou pro průběh těchto elektrochemických reakcí. Na druhou stranu je zřejmé, že nejsme schopni vytvořit zcela homogenní povrch. V přírodě tedy bude částečně probíhat anodická i katodická reakce lokálně na určitých místech povrchu. Předpokládáme-li však, že na povrchu současně probíhají katodická a anodická reakce při společném resp. smíšeném korozním potenciálu E_{corr} , můžeme konstruovat tzv. Tafelovy diagramy. Prvním takovým diagramem je závislost korozního potenciálu E_{corr} na proudové hustotě j_{corr} viz obr. 3-6 a). Experimentálně, lze i sestavit korozní diagram s logaritmickou stupnicí proudové hustoty viz 3-6 b). Kde anodická a zároveň i katodická funkce vycházejí z hodnoty stejného korozního potenciálu. Křivky se vynášejí v absolutních hodnotách, tedy na stejnou stranu proudové osy. V případě kdy se jednotlivé potenciály dostatečně liší od potenciálu korozního se jejich tvar téměř neliší. Pro vyhodnocení korozního potenciálu provádíme grafickou extrapolaci, jelikož extrapolovaný průsečík je shodný s hodnotu korozního potenciálu E_{corr} a korozní proudové hustoty j_{corr} . Proudová hustota katodické a anodické reakce mají stejné hodnoty lišící se ve znaménku +/- . Pro výpočet proudové hustoty je nejdřív třeba určit

velikost polarizačního odporu podle vztahu:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta j[V]} \quad (13)$$

Poté můžeme vypočítat korozní proudovou hustotu dle rovnice:

$$j_{corr} = \frac{B}{R_p} [A.cm^{-2}], \quad (14)$$

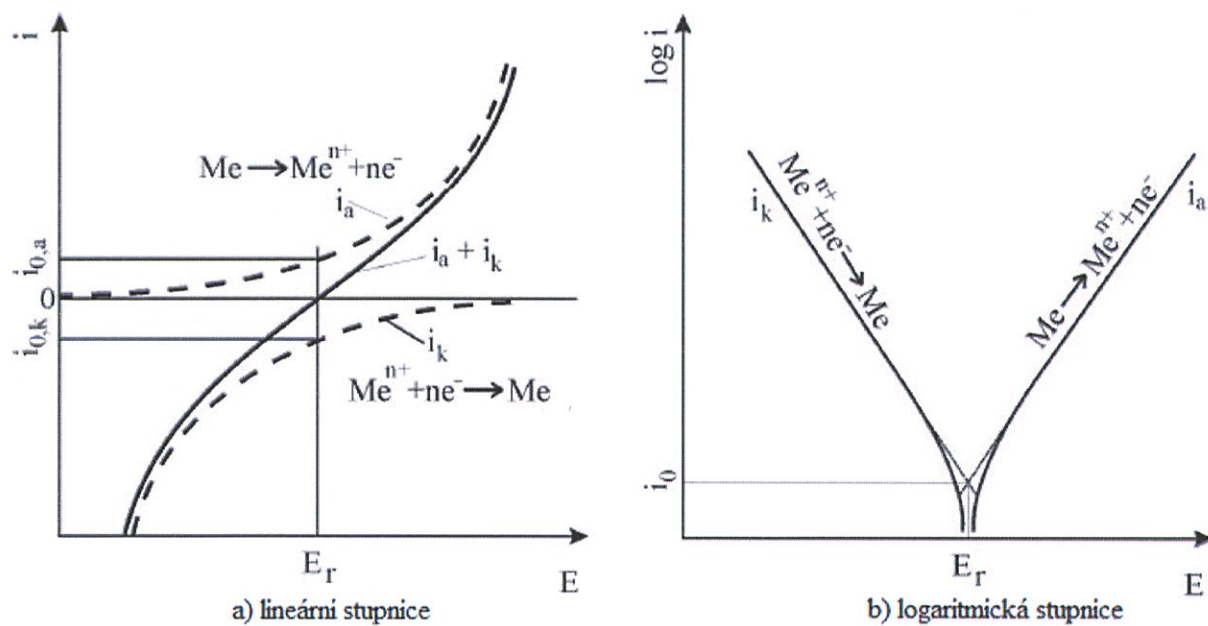
kde číselník B je určen podle vztahu:

$$B = \frac{b_A \cdot b_K}{2,303 \cdot (b_A + b_K)} [V] \quad (15)$$

V případě kdy nedochází k jiné lokální anodické reakce, napadení korozí je rovnoměrné a nedochází ke značné změně korozního potenciálu nebo korozního mechanismu můžeme vypočítat korozní rychlost v_{corr} podle rovnice:

$$V_{corr} = 3,27 \frac{j_{corr} M}{z \rho} [\mu.rok^{-1}], \quad (16)$$

kde j_{corr} je proudová hustota, M je molární hmotnost v $[g.mol^{-1}]$, z je suma počtu vyměněných elektronů a ρ je měrná hmotnost materiálu. [13–15]



Obrázek 3-6: Polarizační křivky kovu s a) lineární stupnicí proudové hustoty a b) s logaritmickou stupnicí proudové hustoty

4 Experimentální část diplomové práce

Experimentální program diplomové práce byl navržen za účelem rozšíření znalostí a poznatků v oblasti měření korozní odolnosti měď-čedičového kompozitního laserového návaru v expozičních prostředích organických akrylátových kyselin. Již dříve [20] a [21] byla studována korozní odolnost těchto návarů v expozičním prostředí uměle připravené důlní vody pomocí potenciodynamických zkoušek. V tomto prostředí byl naměřen úbytek materiálu v důsledku korozního napadení 0,3 mm za 100 000 let. Kompozitní laserový návar by mohl najít své uplatnění jako antikorozní vrstva stěn nádrží na uchovávání chemických látek.

4.1 Popis experimentálního programu

Experimentální část této práce je zaměřena především na určení korozního chování laserových měď-čedičových návarů v prostředí šesti organických akrylátových kyselin (kyselina buthylakrylátová, kyselina methylakrylátová, kyselina ethylakrylátová, kyselina ethylhexylakrylátová, kyselina akrylátová inhibovaná a čistá kyselina akrylátová). Pro experimentální část diplomové práce bylo laserem navařeno celkem pět zkušebních vzorků laserových návarů. Plocha laserem navařených vzorků byla 100x100 mm/návar. Jako substrát byla použita ocel C45 o tloušťce 20 mm. Korozní chování kompozitních laserových návarů bylo stanoveno pomocí potenciodynamické zkoušky v 0,3 % roztoku NaCl. Aby šlo však využít potenciodynamické zkoušky a tím určit korozní potenciál laserových kompozitních návarů, je zapotřebí prostředí (elektrolyt), které je schopné vést elektrický proud. Toho však organické akrylátové kyseliny, které byly použity v experimentální části diplomové práce, schopni nejsou. Z toho důvodu je nejdříve měřen korozní potenciál návarů ve vodivém prostředí, tedy 3,5 % roztoku NaCl, následně jsou návary exponovány prostředí akrylátových kyselin po dobu 60ti dnů. Po uplynutí této doby byl opět měřen korozní potenciál ve stejném vodivém prostředí. Předpoklad byl, že dojde k reakci mezi mědí, která je obohacena částicemi čediče bohatého na oxidy a organickou kyselinou a tím dojde k vytvoření ochranné vrstvy a ke změně korozního potenciálu návaru. Návary byly také podrobeny metalografické analýze pomocí světelného a řádkovacího elektronového mikroskopu a to jak před vystavením koroznímu prostředí, tak po uplynutí expoziční doby. Dále bylo měřeno infračervené spektrum organických akrylátových kyselin v dodaném stavu a po uplynutí expoziční doby.

4.2 Cíle experimentálního programu

Hlavní cíl experimentálního programu je, testování korozní odolnosti laserových návarů na bázi měď – čedič pomocí potenciodynamické korozní zkoušky. Vyhodnotit míru korozní odolnosti laserových návarů na bázi měď – čedič v prostředí organických akrylátových kyselin a porovnat naměřenou korozní odolnost s etanolem z chrom-niklové oceli AISI 304. Následně analyzovat a zdokumentovat korozní napadení povrchů laserových návarů za použití metalografie a řádkovací elektronové mikroskopie.

4.3 Použité přístroje a zařízení v experimentální části diplomové práce

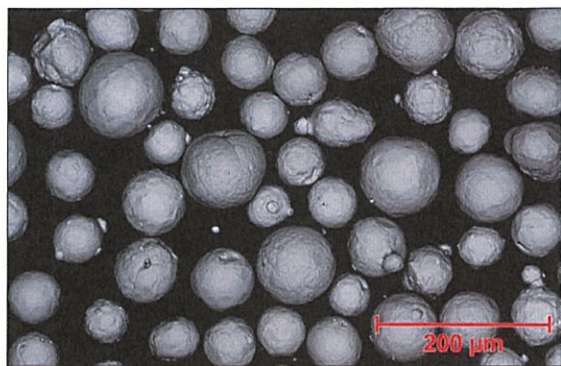
Seznam přístrojů a zařízení, které byly použity v experimentální části diplomové práce, jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3: Použité stroje a zařízení v experimentální části diplomové práce

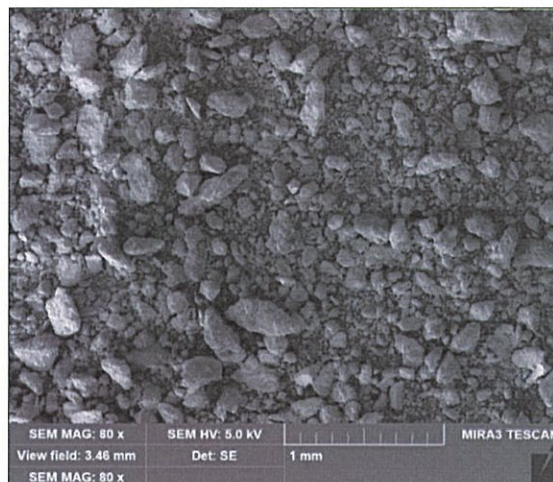
Zařízení	Označení	Specifikace
Metalografická pila Lis na zalévání vzorků Metalografická bruska	Struers Labotom-5 Struers CitoPress-20 Struers Tegramin-30	Příprava metalografických výbrusů
Binokulární lupa	Nikon SMZ 800	Pozorování a dokumentace makrostruktury
Světelný mikroskop Řádkovací elektronový mikroskop	Nikon Epiphot 300 JEOL JSM 6490 LV	Pozorování a dokumentace mikrostruktury
Energiově disperzní spektrometr Optický emisní spektrometr	Oxford Instruments INCA 300 Q4 Tasman	Analýza chemického složení
Mikrotvrdoměr	LECO AMH43 LECO DM-400	Měření profilů mikrotvrdosti
Potenciostat Korozní komora Digitální multimetr	BioLogic SP-150 Q-FOG CCT 600 DT-9205A	Korozní potenciodynamické zkoušky Korozní zkoušky v solné mlze Měření vodivosti organických kyselin
Spektrometr FTIR	Nicolet 380 FT-IR	Měření IČ spekter organických kyselin

4.4 Přídavný materiál použitý pro kompozitní návar

Pro navařování byla zvolena čistá měď smíchaná s 5 - 15% čediče. Čistá měď byla ve formě měděného prášku s označením Metco 55 (o měrné hustotě prášku 3,0 až 4,0 g/cm³ a bodu tání 1083 °C) dodaný společností Oerlikon Metco. Na obr. 4-7 je ukázán prášek Metco 55, použitý v experimentální části diplomové práce. Prášek je především využíván pro opravy strojních součástí, samokluzná ložiska nebo pro aplikace vyžadující elektrickou nebo tepelnou vodivost. Čedičový prášek, který byl pro experimentální část použit, je znázorněn na obr. 4-8



Obrázek 4-7 Snímek použitého prášku Metco 55, který byl použit v experimentální části DP [27]



Obrázek 4-8 Přídavný čedičový prášek, který byl použit v experimentální části DP, sekundární elektrony, zv. 80x [20]

Kompozitní laserový návary byly navařeny na pracovišti NTC ZČU v Plzni. Jako zdroj energie byl použit pevnolátkový diskový laser Trumpf TruDisk 8002 s průměrem laserového svazku 3,4 mm a vlnovou délkou $\lambda = 1030$ nm. Hnacím plynem byl argon o čistotě 99,99 %, který byl zároveň i ochranným plynem. Prášek byl přiváděn do koaxiální povlakovací hlavy Peritec YC52 podavačem GTV PF 2/2 MH. Konstatní průtok ochranného plynu byl zvolen 18 *lit/min* a průtok hnacího plynu byl konstantních 5 *lit/min*. [20]

4.5 Charakteristika základního materiálu

Jako substrát pro laserové navařování byla zvolena nelegovaná uhlíková ocel ČSN 12 050 (ocel C45). Tato ocel je běžně využívána pro konstrukci hřídel, hřídelů těžních strojů, turbokompresorů, výkovky svorníků pro tlakové nádoby a mnoho jiných namáhaných strojních součástí. Chemické složení této oceli dle normy je uvedeno v tabulce 4. Toto složení bylo ověřeno metodou optické emisní spektrometrie (OES) a to tak, že bylo nejdříve naměřeno 5 hodnot na vzorku dodané oceli. Podle průměrné hodnoty procentuálního zastoupení jednotlivých prvků byl vybrán soubor standardů, díky jejichž změření a znalosti chemického složení standardů byl vypočten zpřesňující koeficient pro určení výsledného složení oceli 12 050. Naměřené hodnoty, včetně naměřených standardů a vypočtených zpřesňujících koeficientů jsou uvedeny v tabulce 4. Rovnice 17 [28] znázorňuje obecný výpočet, jakým bylo stanoveno jednotlivé zastoupení prvků. Dále byla změřena mikrotvrdost HV1 základního materiálu. Oproti normě byl naměřen nižší obsah uhlíku. Norma dovoluje minimální hodnotu 0,42 %C, přičemž experimentálně bylo naměřeno pouze 0,31 %C. Naměřené hodnoty mikrotvrdosti jsou uvedeny v tabulce 3. Ostatní mechanické vlastnosti materiálu nebyly experimentálně ověřovány, hodnoty ($R_{p0,2}$, R_m , A_5 , HB , E , G) uvedené v tabulce 5 jsou převzaty z normy ČSN 41 2050 pro velikost polotovaru plechu $t = 14 - 40$ mm ve stavu normalizačně žíhaném. [22]

$$\%X = \frac{1}{n} \sum_i^{n=5} \%X_{i-\text{tého měření}} \frac{\%X_{\text{hodnota standardu}}}{\%X_{\text{měřená hodnota standardu}}} \quad (17)$$

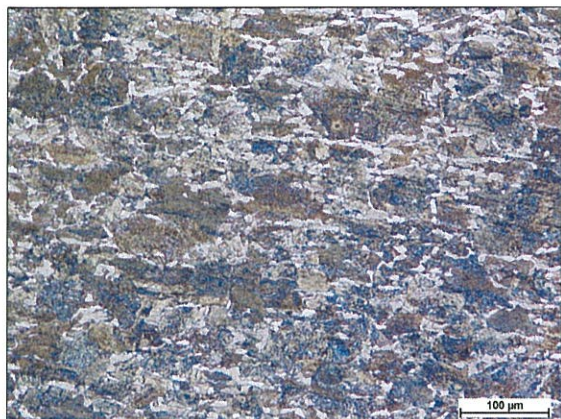
Tabulka 4: Chemické složení oceli 12 050 naměřené pomocí OES

	<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>
ČSN 41 2050	0,42- 0,5	0,17- 0,37	0,50- 0,8	max 0,040	max 0,04	max 0,25	-	max 0,3	max 0,3
Měření 1	0,292	0,237	0,754	0,011	0,006	0,152	0,039	0,321	0,159
Měření 2	0,272	0,241	0,762	0,011	0,006	0,144	0,038	0,321	0,157
Měření 3	0,342	0,236	0,757	0,011	0,006	0,166	0,040	0,315	0,17
Měření 4	0,417	0,232	0,750	0,011	0,006	0,177	0,040	0,310	0,171
Měření 5	0,305	0,223	0,745	0,010	0,006	0,144	0,037	0,303	0,147
Průměr	0,326	0,234	0,754	0,011	0,006	0,157	0,039	0,314	0,161
Odchylka	0,051	0,006	0,006	0,000	0,000	0,013	0,001	0,007	0,009
Označení stand.	186A	185A	185A	185A	185A	182A	183A	182A	182A
Hodnota stand.	0,393	0,23	0,715	0,013	0,007	0,122	0,036	0,325	0,183
Měření stand.	0,410	0,242	0,726	0,014	0,009	0,124	0,033	0,316	0,178
Zpřesňující koeficient	0,9585	0,9504	0,9848	0,9286	0,7292	0,9839	1,091	1,0285	1,0281
Složení substrátu	0,31	0,22	0,74	0,01	0,004	0,15	0,04	0,32	0,17

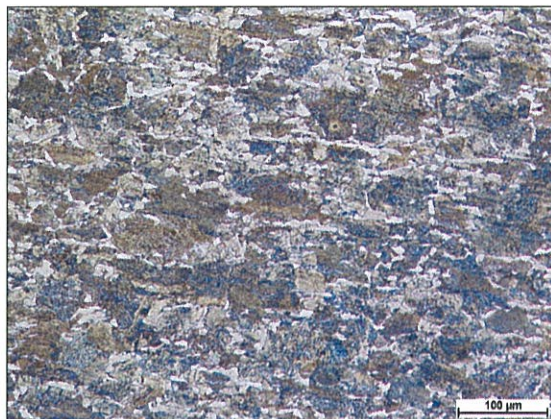
Tabulka 5: Mechanické vlastnosti oceli 12050

R _{p0,2} [MPa]	R _m [MPa]	A ₅ [MPa]	Tvrdość [HB]	E [GPa]	G [GPa]
325	min 540	17	max 225	221	79
Naměřené hodnoty HV1:					
	d1 [μm]	d2 [μm]	HV1		
Vtisk 1	84,2	85,2	258		
Vtisk 2	79,6	82,1	289		
Vtisk 3	83,6	82,2	269		
Vtisk 4	81,1	83,7	272		
Vtisk 5	85,7	84,2	257		
Průměr	82,8	83,5	269		
Sm. odchylka	2,2	1,2	12		

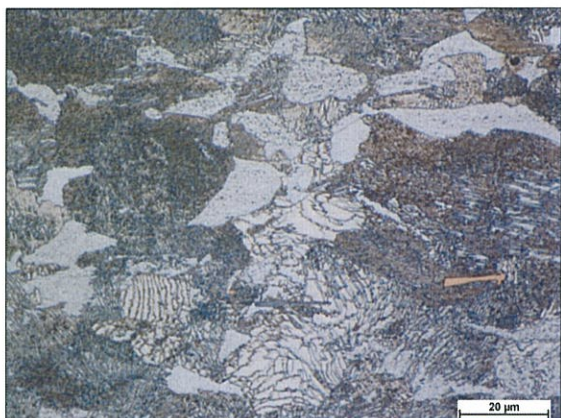
Dále byla provedena metalografická analýza substrátu oceli C45. Na obrázcích 4-9 až 4-16 je zdokumentována mikrostruktura substrátu C45. Mikrostruktura je tvořena směsí perlitu a feritu. Pomocí obrazové analýzy (obr. 4-17) byl naměřen podíl perlitu/feritu = (77 / 23) %.



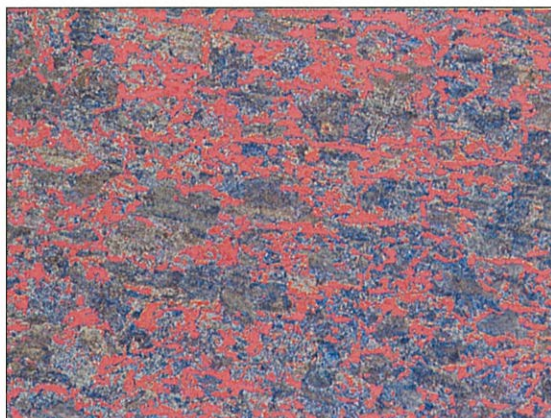
Obrázek 4-9 Perliticko-feritická mikrostruktura základního materiálu, zv. 200x, leptáno: Nital



Obrázek 4-10 Perliticko-feritická mikrostruktura základního materiálu, zv. 500x, leptáno: Nital



Obrázek 4-11 Perliticko-feritická mikrostruktura základního materiálu, zv. 1000x, leptáno: Nital



Obrázek 4-12 Ukázka obrazové analýzy měření podílu feritu ve struktuře oceli C45, zv. 200x, leptáno: Nital

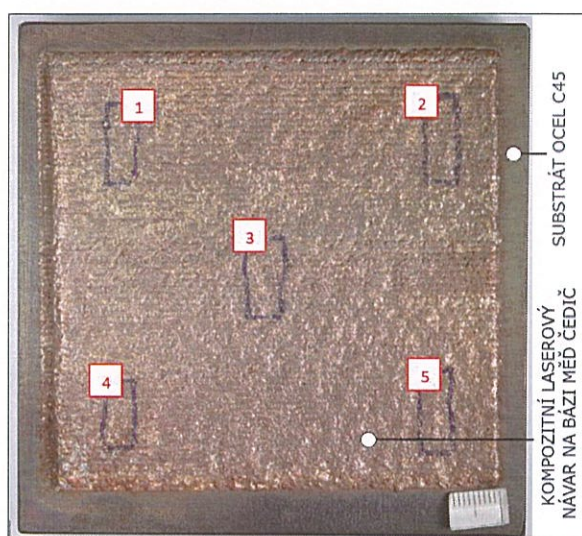
Mikrostruktura byla dále dokumentována od základního materiálu, přes tepelně ovlivněnou oblast až po první navařenou housenku. Změny mikrostruktury jsou zachyceny na obrázku 4-15. Tloušťka tepelně ovlivněné oblasti je přibližně 0,5 – 1 mm.



Obrázek 4-13: Změna mikrostruktury základního materiálu v závislosti vzdálenosti od hranice první navařené housenky, zv. 500x, leptáno: Nital

4.6 Metalografické hodnocení kompozitních návarů

Pro metalografické hodnocení byl vybrán vzorek č. 1 kompozitního návaru, ze kterého bylo vyříznuto pět menších segmentů o velikosti 20 x 20 x 5 mm, z nichž byly následně připraveny metalografické výbrusy. Pozice jednotlivých segmentů jsou znázorněny na obr. 4-14. Metalografická příprava vzorků nebude v této práci popisována, jelikož vzorky byly připraveny běžnými metalografickými postupy. Pro zviditelnění struktury kompozitních návarů byl použitý roztok chemických látek, obecně známý pod označením "Robin", které je vhodné pro zvýraznění struktur mědi a jejich slitin. Chemické složení leptacího roztoku Robin je uvedeno v tabulce 6.



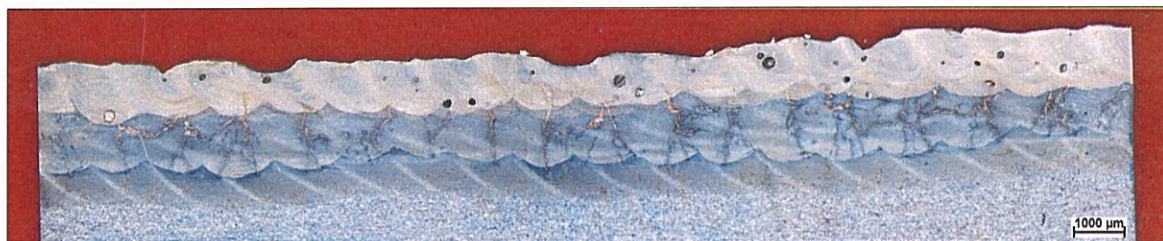
Obrázek 4-14: Makrosnímek laserem navařeného měď-čedičového kompozitu, vyznačení segmentů 1-5, ze kterých byla provedena metalografická analýza

Tabulka 6: Chemické složení činidla Robin [26]

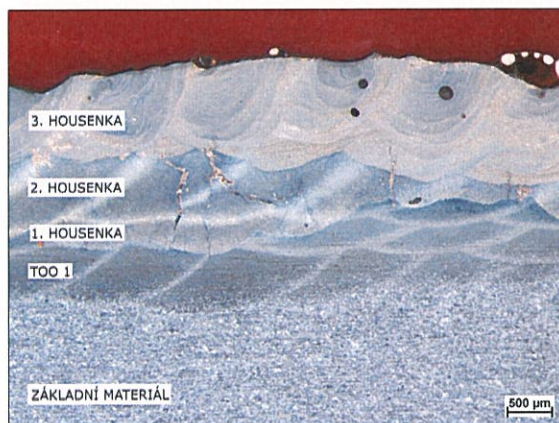
Složka	Množství
H_2O	4 ml
$FeCl_3$	5 g
HCl	25 ml
C_2H_5OH	134 ml

Pro pořízení fotodokumentace makrosnímků metalografických výbrusů kompozitních návarů byla využita binokulární lupa Nikon SMZ800. Dále pak světelný optický mikroskop Nikon Epiphot 300, na kterém byla pozorována a dokumentována mikrostruktura návarů. Snímky makrostruktury byly pořízeny při zvětšení 20x. Mikrostruktura byla zdokumentována při zvětšení 200x, 500x a 1000x. Z makrosnímků - viz obr. 4-15, 4-16 a 4-17 jsou jasně patrné jednotlivé oblasti laserového návaru. Konečná struktura vícevrstvých laserových návarů je řízena především teplotním gradientem tavné lázně. Změna gradientu tavné lázně má značný vliv na růst dendritů a tedy odlišně oblasti struktury z makroskopického hlediska. Při pohledu na makrosnímek na obr. 4-15 lze rozlišit 5 základních oblastí struktury a to základní materiál, TOO 1, a následně první druhou a třetí navařenou housenku,

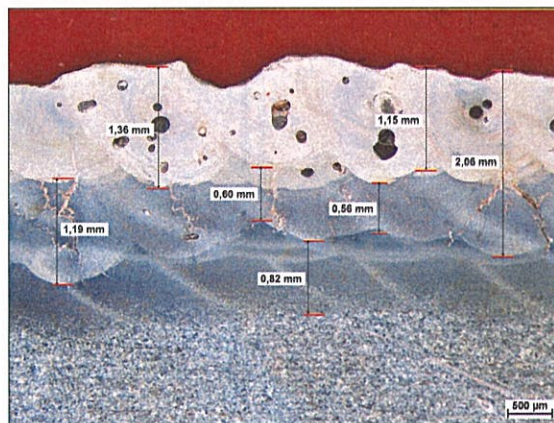
jednotlivé oblasti jsou patrnější na obr. 4-16 a 4-17. Navařování mědi na ocel je problematické, jelikož nedochází k pevné vazbě mezi kompozitním návarem a substrátem. Tvorba návaru tedy spočívala v navaření první housenky, která se následně provařila. Došlo ke smíchání jednotlivých složek v takovém měřítku, že co se týče prvkového zastoupení v první housence, Fe je jasně majoritní oproti mědi. Následovalo navaření druhé housenky, která byla opět provařena. S vrstvicím se návarem dochází ke snižování podílu Fe na povrchu návaru. Navařená třetí vrstva je nejčistší, téměř bez přítomnosti Fe. Chemické složení je detailněji popsáno v kapitole 4.6.2. V první housence došlo z důvodu vysokého vnitřního napětí ke vzniku četných trhlin. K jejich vzniku, zřejmě došlo při navařování druhé housenky, jelikož do ní v některých místech trhliny zasahují. Dále pak při navařování třetí housenky došlo k částečnému zatečení mědi do již vzniklých trhlin. Trhliny pak pokračují směrem k substrátu, na jehož hranici ztavení se jejich postup zastavuje. Ve třetí navařené housence byl zaznamenán výskyt pórů. Maximální průměr póru byl měřením stanoven na 250 μm . Makrostruktura ostatních vzorků je pak uvedena v obrazové příloze.



Obrázek 4-15: Makrostruktura vzorku 1, zv. 20x, leptáno: Robin



Obrázek 4-16 Makrostruktura vzorku 2, zv. 20x, leptáno: Robin



Obrázek 4-17 Makrostruktura vzorku 3, zv. 20x, leptáno: Robin

Při pohledu na mikrostrukturu - viz. obr 4-18 až 4-29 lze pozorovat mnoho změn jejího charakteru. Tyto změny mikrostruktury byly řízeny změnou teplotního gradientu tuhnoucí tavné lázně návaru. Substrát byl při navařování tepelně ovlivněn natolik, že pod hranicí ztavení došlo ke vzniku martenzitických jehlic, které se podle velikosti teplotního gradientu směrem k hranici ztavení zjemňovaly až do charakteru vysoce popuštěného martenzitu, což je patrné na obrázcích 4-18 a 4-19.

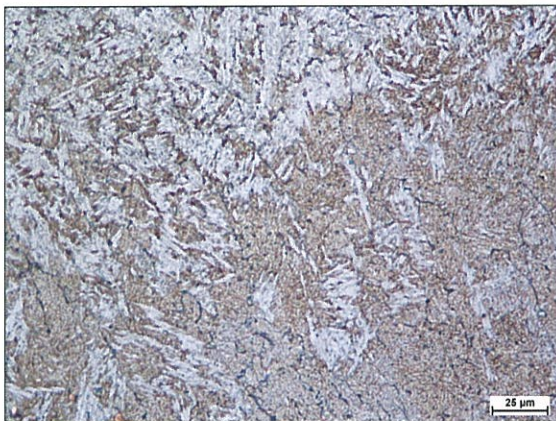


Obrázek 4-18 Přechod mezi substrátem a první housenkou u vzorku 1, zv. 500x, leptáno: Robin

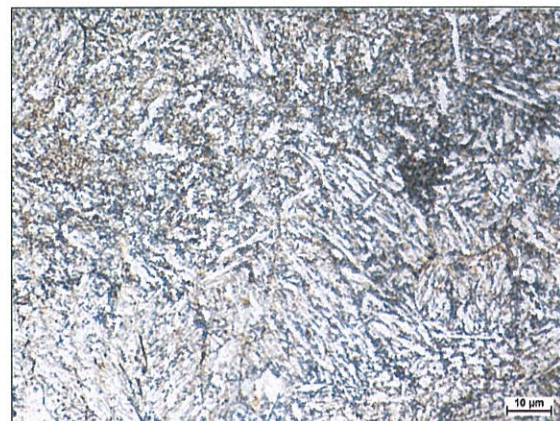


Obrázek 4-19 Přechod mezi substrátem a první housenkou u vzorku 2, zv. 500x, leptáno: Robin

Mikrostrukturu první housenky pak v blízkosti substrátu tvoří směs martenzitu a bainitu. Obecně však převažuje bainit. V mikrostruktuře se však nacházeli i oblasti, kde docházelo ve velké míře ke krystalizaci polyedrických zrn feritu a částečně ke krystalizaci zrn acikulárního feritu - viz obr. 4-20. V některých oblastech také docházelo k růstu martenzitických jehlic, ty jsou dokumentovány na obr. 4-21. Trhliny se šířily jak transkrystalicky tak interkrystalicky. Způsob jejich šíření byl s největší pravděpodobností opět ovlivněn různým gradientem tepla.



Obrázek 4-20 Mikrostruktura první housenky obsahující oblast s patrnými polyedrickými zrny, zv. 500x, leptáno: Robin



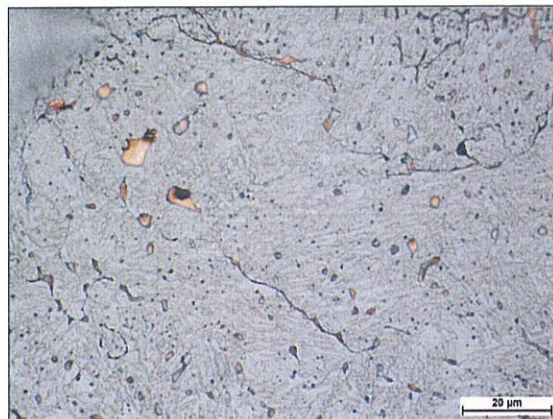
Obrázek 4-21 Oblast mikrostruktury, kde docházelo k růstu martenzitických jehlic. 1000x, leptáno: Robin

Se zvětšující se vzdáleností od substrátu směrem k povrchu kompozitního návaru, došlo k nárůstu výskytu částic mědi, které byly pozorovány v nenaleptaném stavu - viz obr. 4-22. Vyvolání mikrostruktury činidlem Robin a nebo činidlem Nital se však neukázalo jako nejvhodnější možnost pro společné zviditelnění zrn feritu, částic mědi a částic čediče. Při leptání činidlem 3% Nital docházelo k vyleptávání částic mědi a naopak při použití činidla Robin nedošlo k dostatečnému zviditelnění feritických zrn. Byly zkoušeny různé kombinace H_2O , C_2H_5OH , HCl , HNO_3 a $FeCl_3$ v různých poměrech. Jako nejvhodnější

se ukázalo činidlo, jehož složení bylo následující: 4 ml H_2O + 4 ml HNO_3 + 5g $FeCl_3$ + 25 ml HCl + 134 ml C_2H_5OH , leptání probíhalo za studena po dobu přibližně 2 sekund. Výsledkem je vyvolaná mikrostruktura na obrázku 4-23, ve které jsou patrná jak zrna feritu, tak částice mědi, v jejichž blízkosti se vyskytují i částice čediče.



Obrázek 4-22 Znázornění oblasti druhé housenky v nenaleptaném stavu, zv. 1000x, neleptáno

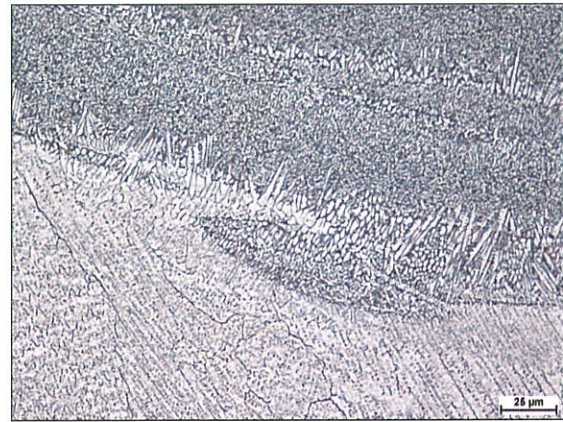


Obrázek 4-23 Mikrostruktura druhé housenky obsahující částice mědi a částice čediče, zv. 1000x, leptáno činidlem viz. výše

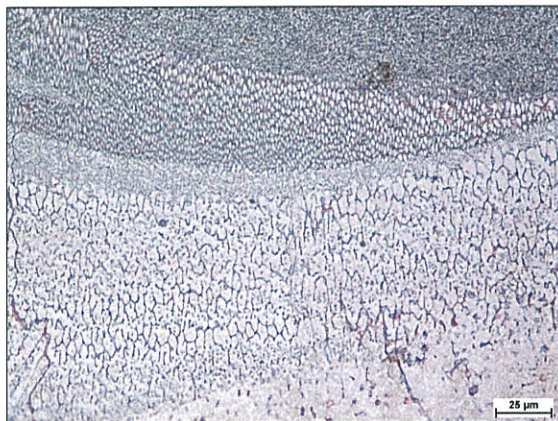
Na hranici mezi třetí navařenou housenkou a druhou housenkou lze pozorovat markantní změnu v mikrostrukturu. Jelikož třetí housenka již nebyla přetavovaná, její mikrostruktura se zásadně liší od předchozích dvou. Při jejím tuhnutí byl zajištěn trvalý odvod molární entalpie, docházelo taktéž k pohybu solidifikačního rozhraní a teplotní gradient se pohyboval na rozhraní solidus – likvidus. Tyto podmínky umožnily růst dendritických krystalů. Charakter růstu dendritů se však v různých oblastech lišil. Obecně se se zvyšujícím teplotním gradientem klesá rychlost tuhnutí. Při nízkých rychlostech tuhnutí vzniká planární mikrostruktura. Když se rychlost tuhnutí zvyšuje, vzniká pak struktura celulární a poté dendritická. Změna mikrostruktury z planární na celulární je patrná například na obr. 4-24. Na hranici celulární mikrostruktury docházelo k růstu kolumnárních dendritů a následně k růstu dendritů epitaxních – viz obr. 4-25. V některých případech téměř nedošlo k růstu kolumnárních dendritů. Změna mikrostruktury probíhala z celulární přímo na epitaxní, což je patrné na obr. 4-26. Změny růstu dendritů byly pozorovány nejen na hranici třetí a druhé housenky ale téměř na celé ploše třetí housenky - viz obr 4-27. V blízkosti makropórů se vyskytovaly oblasti, kde nedocházelo k růstu dendritů, ale strukturu v těchto místech tvořila pouze zrna mědi. Tyto oblasti jsou zobrazeny na obrázcích 4-28 a 4-28. Další snímky mikrostruktury jsou uvedené v obrazové příloze.



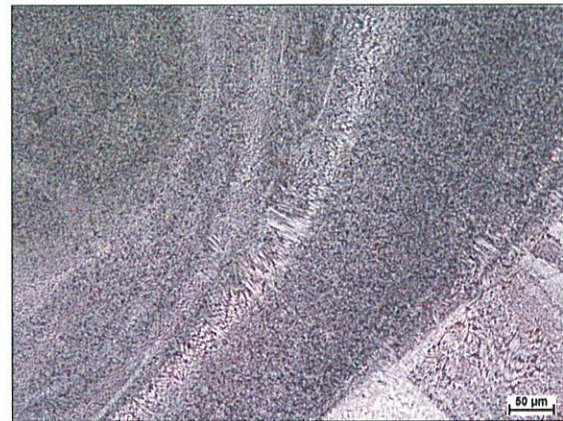
Obrázek 4-24 Změna mikrostruktury z planární na celulární, zv. 1000x, leptáno: Robin



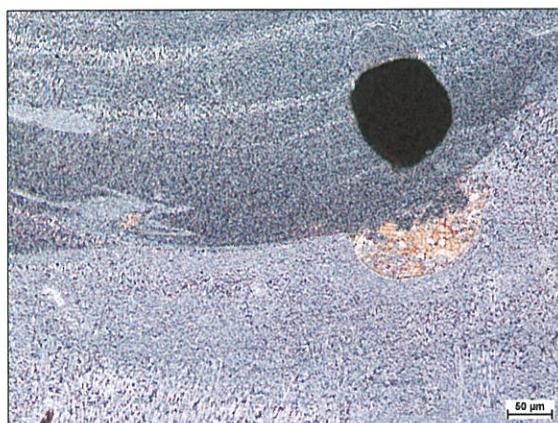
Obrázek 4-25 Růst kolumnárních a epitaxních dendritů, zv. 500x, leptáno: Robin



Obrázek 4-26 Změna mikrostruktury z celulární na epitaxní, zv. 500x, leptáno: Robin



Obrázek 4-27 Pohled na mikrostrukturu třetí housenky, zv. 200x, leptáno: Robin



Obrázek 4-28 Pohled na zrna mědi vyskytující se v blízkosti pórů, zv. 200x, leptáno: Robin



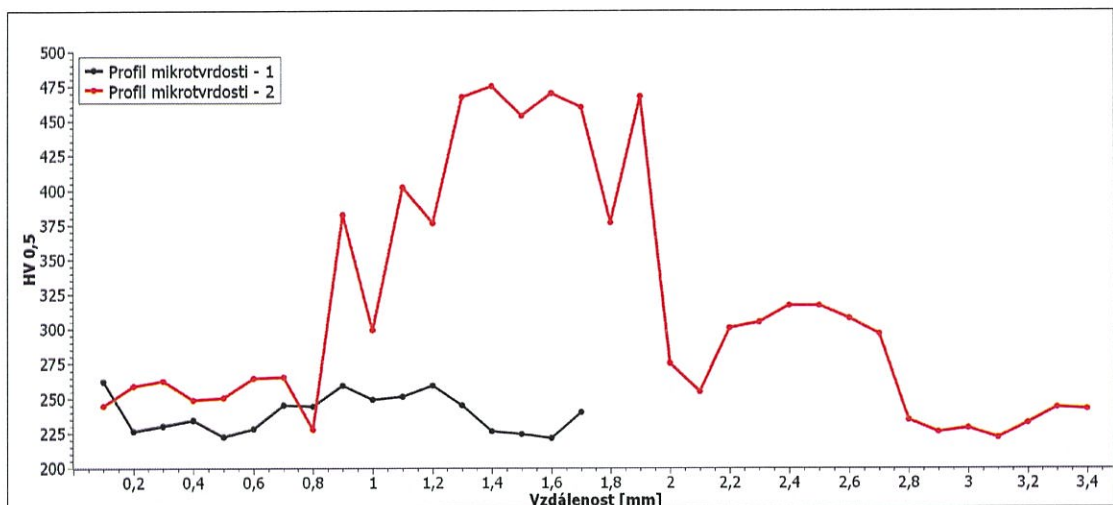
Obrázek 4-29 Pohled na zrna mědi vyskytující se v blízkosti pórů, zv. 1000x, leptáno: Robin

4.6.1 Profil mikrotvrlosti kompozitního návaru

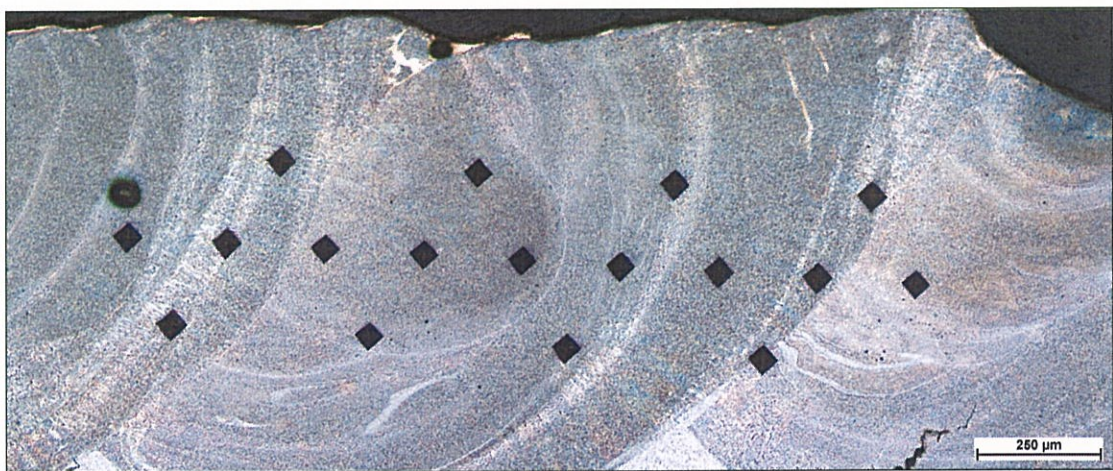
Na metalografickém výbrusu kompozitního návaru byly měřeny profily mikrotvrlosti HV 0,5. Nejdříve bylo naměřeno 17 vtisků vzdálených od sebe 0,1 mm po délce příčného řezu třetí housenky - profil mikrotvrlosti 1. Následně bylo měřeno 34 vtisků od čela návaru směrem k substrátu - profil mikrotvrlosti 2. Vtisky byly od sebe vzdálené 0,1 mm. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 7 a graficky znázorněny na obrázku 4-30. Vtisky jsou dokumentovány na obr. 4-31 a 4-32. Na třetí housence (profil mikrotvrlosti 1) bylo naměřeno v průměru 239 jednotek se směrodatnou odchylkou 13 jednotek, což není nějak zásadní rozdíl. Podle naměřených hodnot lze ale říct, že ve středu housenky byly naměřeny nižší hodnoty HV 0,5 než na krajích housenky. Při měření tvrdosti od čela návaru směrem k substrátu korespondují naměřené hodnoty v oblasti první housenky s hodnotami profilu 1. Na hranici mezi třetí a druhou housenkou (Vtisk č. 10 ve vzdálenosti 1,0 mm od čela návaru) byl naměřen pokles tvrdosti na 299 jednotek. Na druhé housence bylo pak naměřeno v průměru 389 jednotek. V první housence, která byla nejvíce přetavena byl zaznamenán nárůst tvrdosti až na hodnotu 475 jednotek. U první a druhé housenky došlo ke zpevnění díky precipitaci měděných částic, což je obvyklé u slitin CuFe bohatých na železo. [23] Pokles mikrotvrlosti u vtisku 18 je z důvodu pozice vtisku, který se nachází přesně v místě trhliny. Ve vzdálenosti 2,0 - 2,1 mm od čela návaru došlo z důvodu navařování vedlejší housenky ke zhrubnutí zrna a tudíž byl naměřen i pokles mikrotvrlosti na průměrnou hodnotu 265 jednotek. Následoval opět nárůst tvrdosti na hodnotu 301 jednotek (vtisky se nacházejí v oblasti pouštěného martenzitu) a poté pokles tvrdosti na hodnotu 243 jednotek.

Tabulka 7: Naměřené hodnoty tvrdosti HV 0,5

Profil mikrotvrlosti 1			Profil mikrotvrlosti 2					
Vtisk #	Vzdálenost	Tvrlost	Vtisk #	Vzdálenost	Tvrlost	Vtisk #	Vzdálenost	Tvrlost
1	0,1 mm	262 HV	1	0,1 mm	244 HV	18	1,8 mm	377 HV
2	0,2 mm	226 HV	2	0,2 mm	258 HV	19	1,9 mm	468 HV
3	0,3 mm	230 HV	3	0,3 mm	262 HV	20	2,0 mm	275 HV
4	0,4 mm	234 HV	4	0,4 mm	248 HV	21	2,1 mm	255 HV
5	0,5 mm	222 HV	5	0,5 mm	250 HV	22	2,2 mm	301 HV
6	0,6 mm	228 HV	6	0,6 mm	264 HV	23	2,3 mm	305 HV
7	0,7 mm	245 HV	7	0,7 mm	265 HV	24	2,4 mm	317 HV
8	0,8 mm	244 HV	8	0,8 mm	227 HV	25	2,5 mm	317 HV
9	0,9 mm	259 HV	9	0,9 mm	382 HV	26	2,6 mm	308 HV
10	1,0 mm	249 HV	10	1,0 mm	299 HV	27	2,7 mm	297 HV
11	1,1 mm	251 HV	11	1,1 mm	402 HV	28	2,8 mm	235 HV
12	1,2 mm	259 HV	12	1,2 mm	376 HV	29	2,9 mm	226 HV
13	1,3 mm	245 HV	13	1,3 mm	467 HV	30	3,0 mm	229 HV
14	1,4 mm	226 HV	14	1,4 mm	475 HV	31	3,1 mm	222 HV
15	1,5 mm	224 HV	15	1,5 mm	454 HV	32	3,2 mm	233 HV
16	1,6 mm	221 HV	16	1,6 mm	470 HV	33	3,3 mm	244 HV
17	1,7 mm	240 HV	17	1,7 mm	460 HV	34	3,4 mm	243 HV



Obrázek 4-30: Profil mikrotvrdosti HV 0,5



Obrázek 4-31: Vtisky HV0,5 na příčném průřezu housenky, 100x, leptáno: Robin

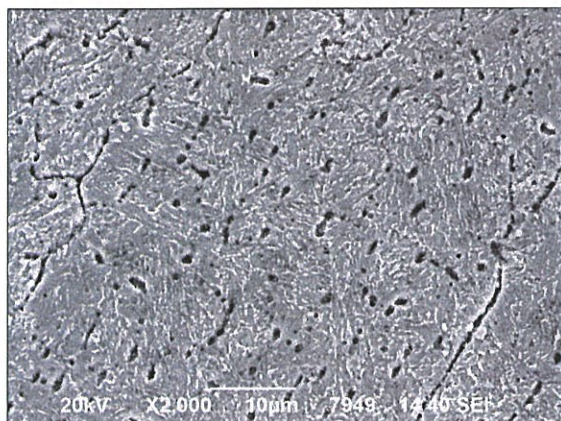


Obrázek 4-32: Vtisky HV0,5 od povrchu návaru k substrátu, 100x, leptáno: Robin

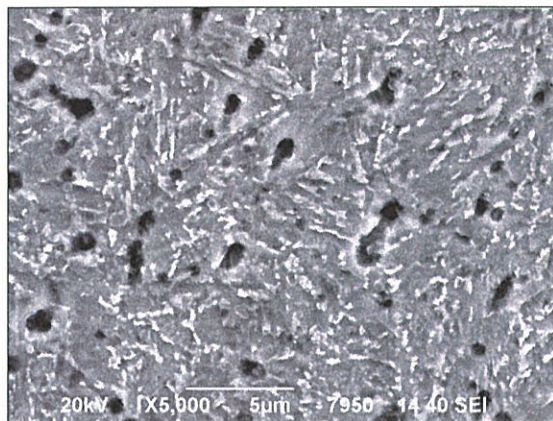
4.6.2 Hodnocení pomocí elektronové mikroskopie

Mikrostruktura vzorku 1 byla pozorována pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu (ŘEM) JEOL JSM 6490 LV vybaveného energiově disperzním analyzátozem rtg. záření

Oxford Instruments INCA 300, díky němuž bylo možné stanovit chemické složení různých oblastí zájmu na vzorku. Na mikrostrukturu znázorněnou na obrázcích 4-33 a 4-34, která odpovídá první housence, bylo detekováno v průměru pouze 9,15 % mědi - viz spektrum 1 a 2 v tabulce 8. Chemické složení odpovídá v obou případech oblasti pozorované na zmíněných snímcích. V této oblasti jsou patrné dutiny, které vznikly s největší pravděpodobností odleptáním měděných částic.

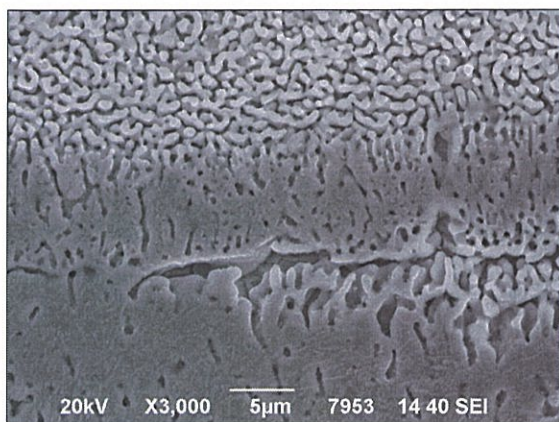


Obrázek 4-33 Snímek mikrostruktury první housenky, zv. 2000x, sekundární elektrony, leptáno: Robin

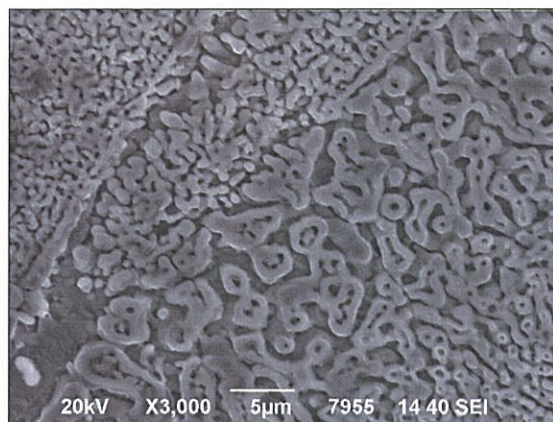


Obrázek 4-34 Snímek mikrostruktury první housenky, zv. 5000x, sekundární elektrony, leptáno: Robin

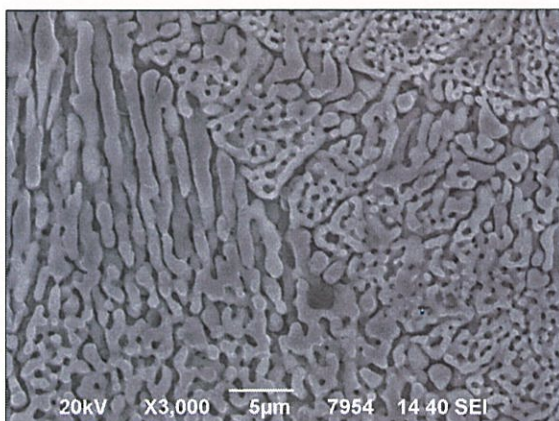
Na snímku 4-35 je dokumentován přechod mezi druhou a třetí housenkou. I ve druhé housence, docházelo místy k růstu dendritů. ED mikroanalýzou bylo zjištěno, že druhá housenka je tvořena ze 75% Fe a jen 25% Cu. Chemickému složení druhé housenky odpovídají spektra 3 - 6 v tabulce 8. Snímek 4-36 dokumentuje změnu struktury z planární na celulární, obdobně tomu je i na snímku 4-37 a 4-38, kde si lze všimnout i nerozpuštěných částic čediče. Chemickému složení těchto částic odpovídá spektrum 8 v tabulce 8. Částice čediče jsou velice bohaté na oxidy a to především na oxidy křemíku, manganu a železa. Jelikož v žádné oblasti nebyl detekován kyslík, lze předpokládat, že k rozpuštění čediče při navařování vůbec nedocházelo, a tudíž nedošlo k obohacení mědi a ke vzniku CuO či CuO₂. Na snímcích 4-39 a 4-40 je pak dokumentována struktura třetí housenky. Chemickému složení třetí housenky odpovídá spektrum 7 v tabulce 8. I přestože nebyla třetí housenka přetavována, pomocí ED mikroanalýzy bylo detekováno 8,5% Fe. Dále pak bylo detekováno 1,8% Al. Jelikož v tomto spektru nebyl detekován jiný prvek odpovídající prvků obsaženým v částicích čediče, lze předpokládat, že hliník byl detekován buď kvůli tomu, že vzorek byl při pozorování zabalen do hliníkové fólie a nebo se může jednat o dvojnásobný pík jiného prvku, který může vzniknout při dopadu dvou fotonů na detektor. Další snímky mikrostruktury vzorku před expozicí organickým kyselinám jsou uvedeny v obrázkové příloze 1.



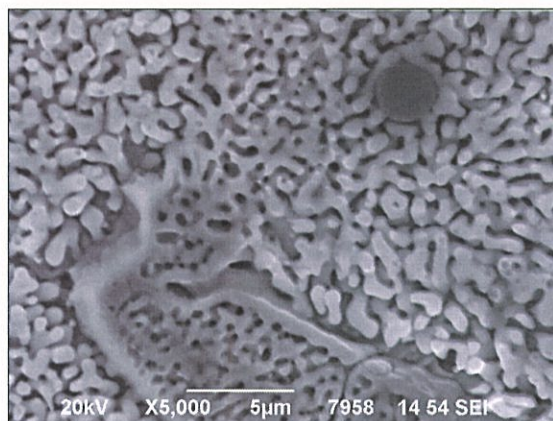
Obrázek 4-35 Přechod mezi druhou a třetí housenkou, zv. 3000x, sekundární elektrony, leptáno: Robin



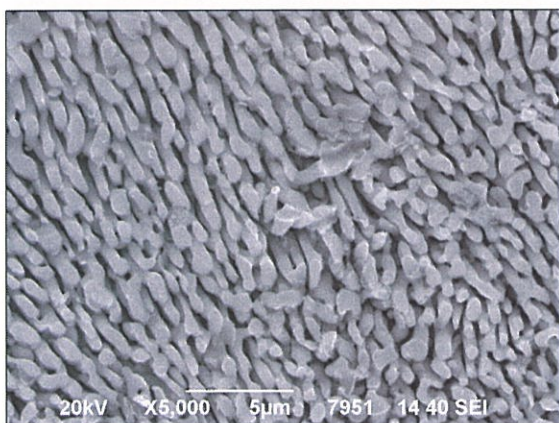
Obrázek 4-36 Přechod mezi druhou a třetí housenkou, zv. 3000x, sekundární elektrony, leptáno: Robin



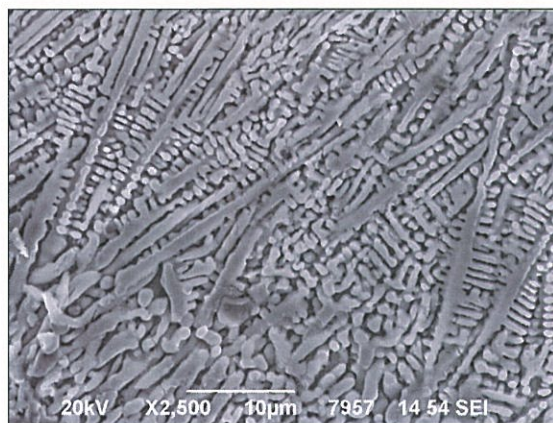
Obrázek 4-37 Přechod mezi druhou a třetí housenkou, zv. 3000x, sekundární elektrony, leptáno: Robin



Obrázek 4-38 Přechod mezi druhou a třetí housenkou, zv. 5000x, sekundární elektrony, leptáno: Robin



Obrázek 4-39 Mikrostruktura třetí housenky, zv. 5000x, sekundární elektrony, leptáno: Robin



Obrázek 4-40 Mikrostruktura třetí housenky, zv. 2500x, sekundární elektrony, leptáno: Robin

Tabulka 8: Prvkové složení v % hm metalografického výbrusu segmentu 1 kompozitního návaru

Spectrum Label	<i>O</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Cl</i>	<i>Ti</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>
Spectrum 1									90,90	9,10
Spectrum 2									90,80	9,20
Spectrum 3			1,80						74,20	24,00
Spectrum 4									75,10	24,90
Spectrum 5									74,30	25,70
Spectrum 6									86,80	13,20
Spectrum 7			1,80						8,50	89,70
Spectrum 8	21,50	0,60	4,30	17,10	0,50	2,40	0,80	15,10	31,40	6,40

5 Potenciodynamická korozní zkouška

Potenciodynamická korozní zkouška, při které probíhá měření odolnosti laserových návarů proti koroznímu napadení, byla provedena na potenciostatu BioLogic SP-150. Pro měření laserových návarů byla zadána hustota $\rho = 8,96g/cm^3$ a ekvivalentní hmotnost $meq = 31,8$ g. Pro porovnání korozní odolnosti laserových návarů byly zvoleny standardy z chrom-niklové austenitické oceli AISI 304 (1.4301), pro kterou byla zadána hustota $\rho = 7,87g/cm^3$ a ekvivalentní hmotnost $meq = 28$ g. Pro měření byla použita korozní celá o ploše $1,77$ cm². Jako expoziční prostředí byl zvolen 3,5% roztok NaCl. Před měřením byly vzorky laserových návarů zbrúšeny. U některých vzorků došlo k ubroušení celé třetí housenky, což zásadně ovlivnilo měření korozní odolnosti. Ještě před samotným měřením byly vzorky přebroušeny brusným papírem o zrnitosti 1000. Následně omyty a odmaštěny ethanolem a proudem vzduchu osušeny. Při samotném testu nejdříve dochází k měření samovolného elektrochemického potenciálu (ustalovací čas byl zvolen 30 minut.), při tomto procesu dojde k ustálení elektrochemického potenciálu vůči referenční elektrodě. Naměřené hodnoty se následně převedou do logaritmických souřadnic - viz. obr. 5-43. Ze závislosti uvedené na obrázku 5-43 lze pak vyznačit tečny, díky nimž se určí korozní rychlost. V prvním kroku bylo provedeno celkem pět měření z pěti různých míst kompozitního návaru ve stavu před expozicí. Z těchto pěti měření byl následně určen průměrný korozní potenciál $-463,6 \pm 20$ [mV vs Ref.] a průměrná korozní rychlost $5,95 \pm 1,56$ $\mu m/rok$. Následovalo měření vzorku z oceli AISI 304, který byl zvolen jako standard. U tohoto vzorku byl naměřen korozní potenciál -123 ± 18 [mV vs Ref.] a korozní rychlost $0,51 \pm 0,15$ $\mu m/rok$. Tyto hodnoty byly určeny jako průměrná hodnota z celkem tří měření. Následně byly vzorky exponovány organickými kyselinami. Po expozici byly vzorky řádně očištěny ethanolem v ultrazvukové čističce po dobu 15 minut. Následně byly vzorky proudem vzduchu vysušeny. Tento proces se opakoval celkem třikrát. Poté byl každý ze vzorků jemně přebroušen papírem o zrnitosti 1000. Měření opět probíhalo v 3,5 % roztoku NaCl.

5.1 Kyselina buthylakrylátová

Jako první proběhlo měření na vzorcích exponovaných kyselinou buthylakrylátovou. Povrch vzorku před expozicí a po expozici, na kterém bylo provedeno měření je uveden na obr. 5-41 a 5-42. Na těchto snímcích lze dobře pozvat heterogentiu povrchu kompozitního návaru. Výsledné tafelovy křivky jsou znázorněny na obrázku 5-43. Křivky získané

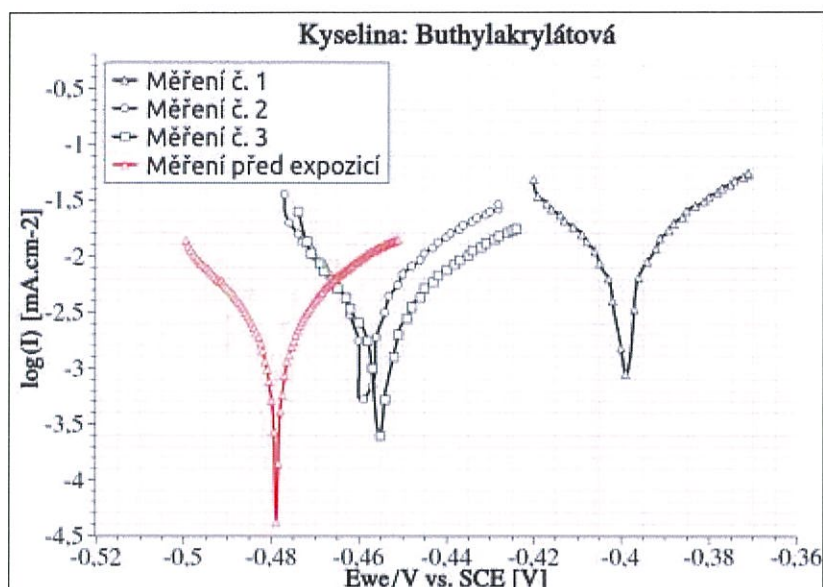
měření po expozici vzorků jsou v grafu znázorněny černě. Pro porovnání byla vybrána jedna křivka, která byla získána měření na vzorku před expozicí. Z toho grafu si lze všimnout, že došlo ve všech třech případech ke snížení korozního potenciálu a to přibližně o 25 mV. Ve výsledku to znamená, že korozní odolnost vzorku se snížila přibližně o 6%. Tomu pak odpovídá i zvýšená korozní rychlost, která je rovna $18,07 \pm 11,01 \mu\text{m}/\text{rok}$, což bez uvažování směrodatné odchylky je urychlení o téměř 200 %. V případě kdy budeme uvažovat spodní hranici směrodatné odchylky, tedy hodnotu $7,06 \mu\text{m}/\text{rok}$ vychází pak rychlost koroze přibližně o 18 % horší než na vzorku před expozicí. A naopak, vezmeme-li v úvahu horní hranici směrodatné odchylky, tedy hodnotu $29,08 \mu\text{m}/\text{rok}$ pak je hodnota rychlosti koroze o až o 388 % vyšší. Vysoká směrodatná odchylka a tedy i vysoké rozdíly korozní rychlosti jsou způsobeny vysokou heterogenitou svaru. Jelikož byly vzorky před expozicí rozřezány na menší segmenty byl výběr místa pro měření potenciodynamických křivek značně limitován. V případě vzorku exponovaného kyselinou buthylakrylátovou nebylo možné zvolit pro měření místo, které by odpovídalo nižší heterogenitě a nižší porovistosti. Oproti vzorku z oceli AISI 304 je hodnota koroze vyšší $17,92 \mu\text{m}/\text{rok}$. Je třeba ale vzít v úvahu, že standart z oceli AISI 304 nebyl exponována organickými kyselinami a tedy porovnávání těchto výsledků je třeba brát s jistou nadsázkou. Výsledky jednotlivých měření jsou uvedeny v tabulce 9. V této tabulce jsou uvedeny i další naměřené hodnoty jako polarizační odpor R_P a korozní proud I_{CORR} . Dále pak v tabulce 10 jsou uvedeny průměrné výsledky korozních rychlostí se směrodatnými odchylkami.



Obrázek 5-41 Zbroušený povrch kompozitního návaru před expozicí kyselinou buthylakrylátovou, zv. 10x



Obrázek 5-42 Zbroušený povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou buthylakrylátovou, zv. 10x



Obrázek 5-43 Závislost korozního potenciálu na logaritmu procházejícího proudu po expozici kyselinou butylakrylátovou

5.2 Kyselina ethyl-hexyl-akrylátová

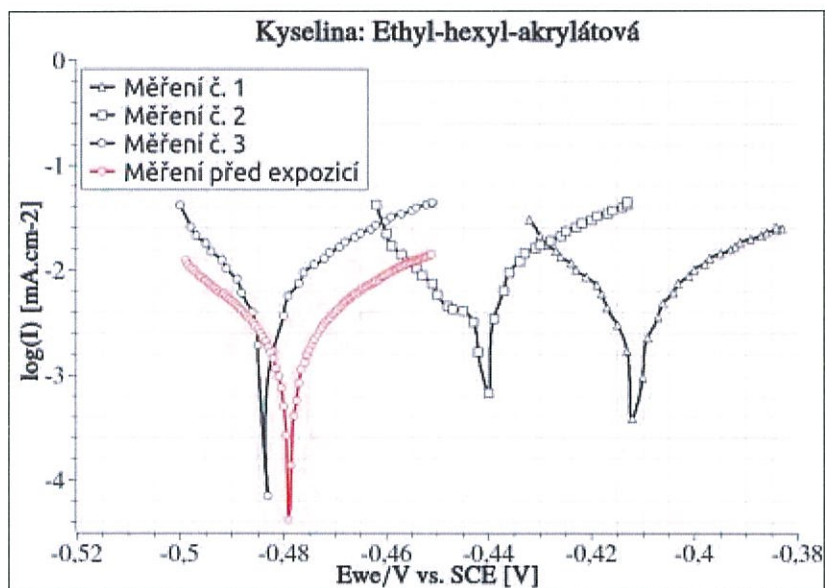
U vzorku exponovaného kyselině ethyl-hexyl-akrylátové je výsledek měření obdobný jako u předchozí kyseliny butylakrylátové. Povrch vzorku před expozicí a po expozici je ilustrován na obrázcích 5-44 a 5-45. Na vzorku byl naměřen průměrný korozní potenciál $446 \pm 36 \text{ mV}$, což je cirká 4 % rozdíl oproti vzorku před expozicí. Korozní rychlost byla naměřena $16,64 \pm 1,42 \mu\text{m}/\text{rok}$, což je přibližně o 180 % vyšší než před expozicí. Naměřené tafelovy křivky jsou znázorněny na obrázku 5-46. Na tomto obrázku si lze všimnout, že křivka získaná při třetím měření téměř kopíruje tvar i pozici křivky získané při měření vzorku před expozicí, přesto korozní potenciál a korozní rychlost se vzájemně liší. To je způsobeno pozicí "ostrého bodu", který vznikne jako průsečík tafelových tečen. V případě křivky po expozici leží tento ostrý bod výše na y-ové souřadnici, tudíž k reakční změně z anodické na katodickou reakci došlo při nižší hodnotě proudové hustoty a tedy i korozní potenciál musí vyjít nižší a korozní rychlost vyšší.



Obrázek 5-44 Zbroušený povrch kompozitního návaru před expozicí kyselinou ethyl-hexyl-akrylátovou, zv. 10x



Obrázek 5-45 Zbroušený povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou ethyl-hexyl-akrylátovou, zv. 10x



Obrázek 5-46 Závislost korozního potenciálu na logaritmu procházejícího proudu po expozici kyselinou ethyl-hexyl-akrylátovou

5.3 Kyselina akrylátová inhibovaná

V případě prostředí kyseliny akrylátové inhibované nedošlo téměř k žádné změně v korozní rychlosti. V případě druhé měření vyšel dokonce i vyšší korozní potenciál než u vzorku před expozicí a to přibližně o 48 mV oproti průměrné hodnotě korozního potenciálu vzorku před expozicí. Po expozici byl naměřen průměrný korozní potenciál 444 ± 63 mV. Vysoká směrodatná odchylka je zřejmě způsobena opět heterogenitou povrchu kompozitního návaru, na kterém probíhalo měření - viz obr. 5-47 a 5-48. Korozní potenciál se liší pouze o 19 mV. Průměrná korozní rychlost je po expozici $= 9,39 \pm 0,50$ $\mu\text{m}/\text{rok}$. Což je sice hodnota vyšší o 58 % než u vzorku před expozicí ale zároveň je to pouze o 3,5 $\mu\text{m}/\text{rok}$ více než před expozicí. Naměřené Tafelovy křivky jsou znázorněny na obrázku 5-49 Celkově byl v tomto prostředí naměřen nejmenší rozdíl v hodnotách korozního

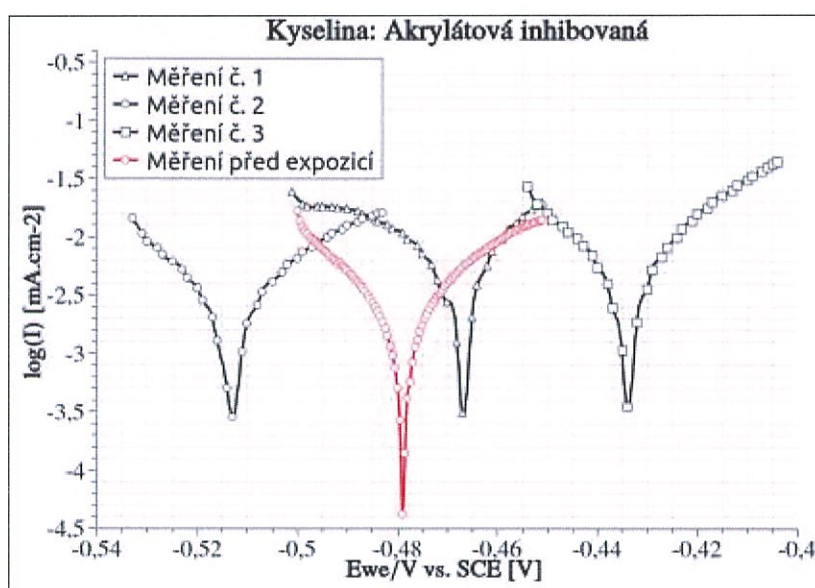
potenciálu a korozní rychlosti před expozicí a po expozici, což lze vidět na obr . 5-59.



Obrázek 5-47 Zbroušený povrch kompozitního návaru před expozicí kyselinou akrylátovou inhibovanou, zv. 10x



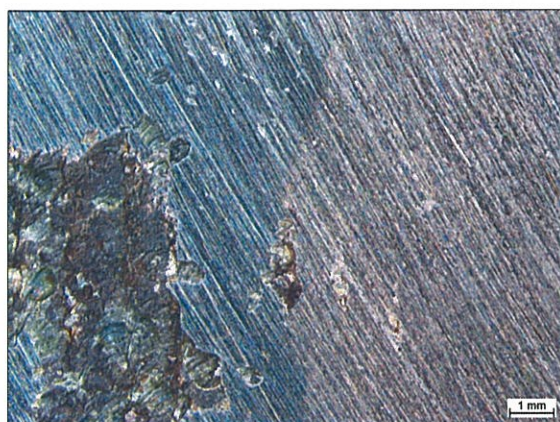
Obrázek 5-48 Zbroušený povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou akrylátovou inhibovanou, zv. 10x



Obrázek 5-49 Závislost korozního potenciálu na logaritmu procházejícího proudu po expozici kyselinou akrylátovou inhibovanou

5.4 Kyselina ethylakrylátová

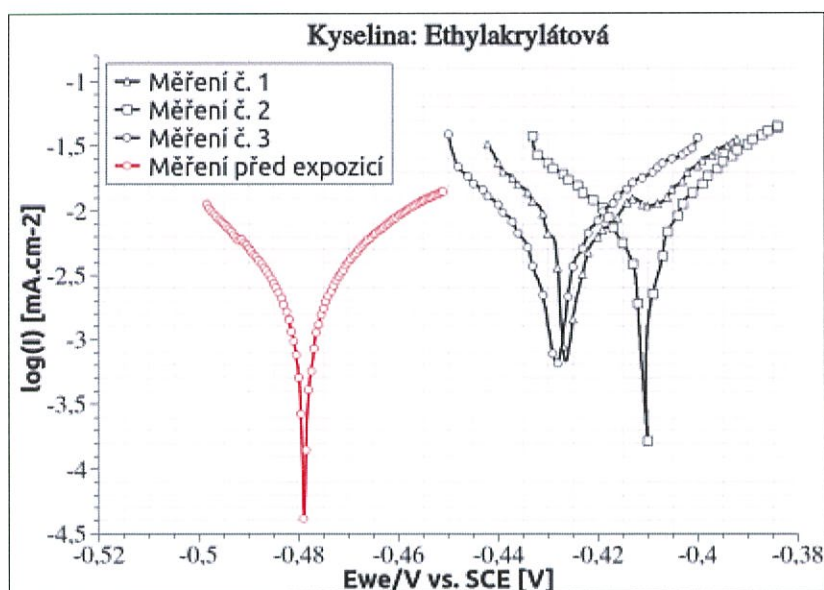
Naopak v případě prostředí kyseliny ethylakrylátové byla naměřena největší změna korozní rychlosti. Ačkoliv korozní potenciál byl v průměru naměřen $422 \pm 10 \text{ mV}$, což je pouze o 10 % nižší hodnota než před expozicí. Velký rozdíl byl naměřen u hodnoty korozního proudu a to o 280 %. Průměrná korozní rychlost pak vyšla $26,29 \pm 1,46 \mu\text{m}/\text{rok}$. Korozní rychlost je tedy o 342 % vyšší než tomu bylo ve stavu před expozicí. Povrch vzorků kompozitního návaru, na kterém probíhalo měření je ukázán na obr. 5-50 a 5-51. Naměřené tafelovy křivky jsou znázorněny na obrázku 5-52. V případě, kdybychom uvažovali tloušťku třetí housenky kompozitního návaru 1 mm, došlo by k její celkové oxidaci přibližně za 52 let, budeme-li počítat s hodnotami získanými v tomto experimentu.



Obrázek 5-50 Zbroušený povrch kompozitního návaru před expozicí kyselinou ethylakrylátovou, zv. 10x



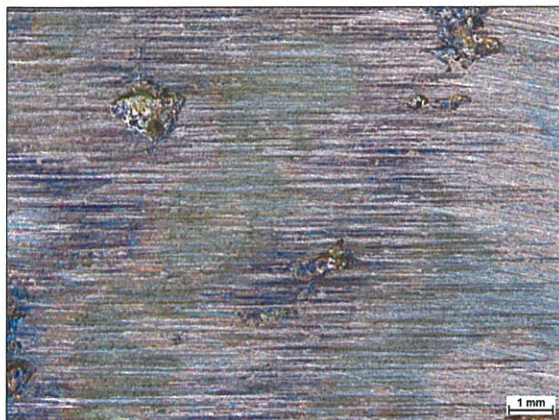
Obrázek 5-51 Zbroušený povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou ethylakrylátovou, zv. 10x



Obrázek 5-52 Závislost korozního potenciálu na logaritmu procházejícího proudu po expozici kyselinou ethylakrylátovou

5.5 Kyselina methylakrylátová

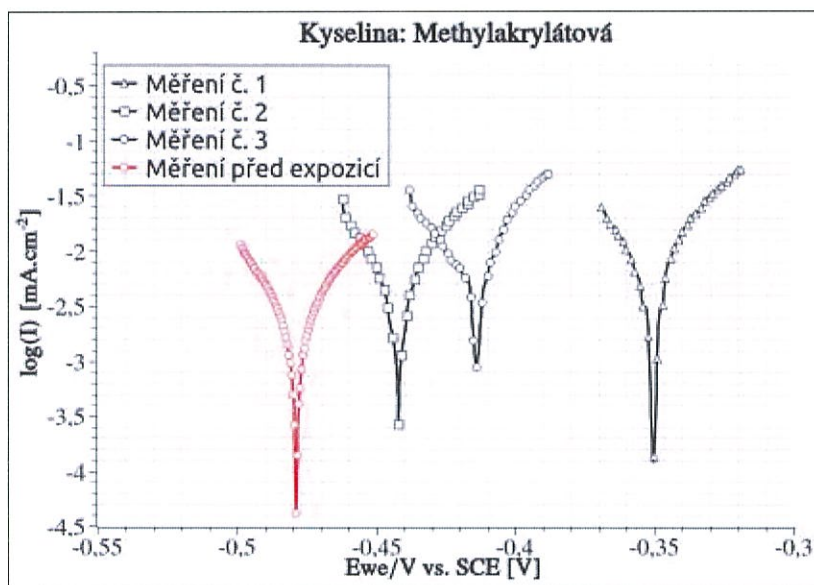
Druhý největší rozdíl byl naměřen na vzorku, který byl exponován kyselině methylakrylátové – viz obr 5-59. Na tomto vzorku byl naměřen průměrný korozní potenciál $-402 \pm 47 \text{ mV}$, což znamená, že korozní odolnost se snížila o 15 %. Hodnota korozní rychlosti se však zvýšila přibližně o 234 %, jelikož průměrná korozní rychlost po expozici je $19,89 \pm 1,94 \mu\text{m}/\text{rok}$. Oproti standardu se je však korozní rychlost přibližně o 3800 %. Opět ale je třeba vzít v potaz, že se srovnávají hodnoty návaru po expozici kyselinou methylakrylátovou a hodnoty standardu, který nebyl exponován žádnému koroznímu prostředí. I když je rychlost koroze v podstatě vysoká, celková oxidace třetí housenky o tloušťce 1 mm by trvala přibližně 50 let. Měření probíhalo na povrchu vzorků, které jsou ilustrovány na obrázcích 5-53 a 5-54. Naměřené tafelovy křivky jsou znázorněny na obr. 5-55



Obrázek 5-53 Zbroušený povrch kompozitního návaru před expozicí kyselinou methylakrylátovou, zv. 10x



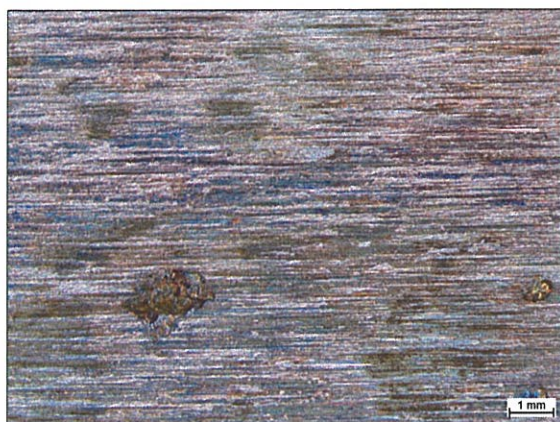
Obrázek 5-54 Zbroušený povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou methylakrylátovou, zv. 10x



Obrázek 5-55 Závislost korozního potenciálu na logaritmu procházejícího proudu po expozici kyselinou methylakrylátovou

5.6 Kyselina akrylátová čistá

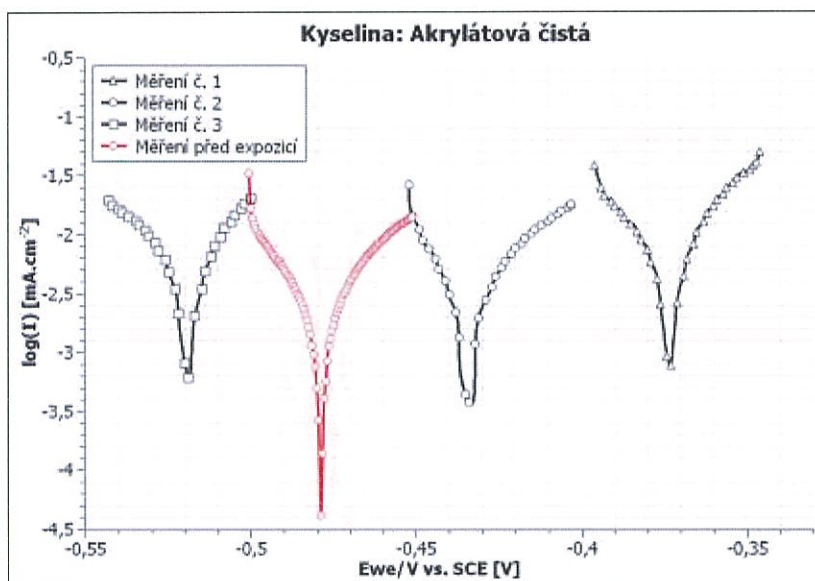
Jako poslední byl měřený vzorek exponovaný čisté kyselině akrylátové. Povrch vzorku kompozitního návaru před expozicí a po expozici je ukázán na obrázcích 5-56 a 5-57. Naměřené hodnoty jsou velice podobné hodnotám získaných při měření vzorků exponovaných kyselině ethyl-hexyl akrylátové. V průměru byla naměřena hodnota korozního potenciálu 442 ± 73 mV. Nebudeme-li uvažovat směrodatnou odchylku, liší se hodnota korozního potenciálu pouze o 5 % oproti koroznímu potenciálu před expozicí. Na druhou stránku, průměrná rychlost koroze byla naměřena $15,65 \pm 3,36$ $\mu\text{m}/\text{rok}$, což je o 163 % vyšší než před expozicí. Celkově byla v tomto korozním prostředí oproti ostatním naměřena druhá nejmenší korozní rychlost. Naměřené tafelovy křivky jsou znázorněny na obr. 5-58.



Obrázek 5-56 Zbroušený povrch kompozitního návaru před expozicí čistou kyselinou akrylátovou, zv. 10x



Obrázek 5-57 Zbroušený povrch kompozitního návaru po expozici čistou kyselinou akrylátovou, zv. 10x



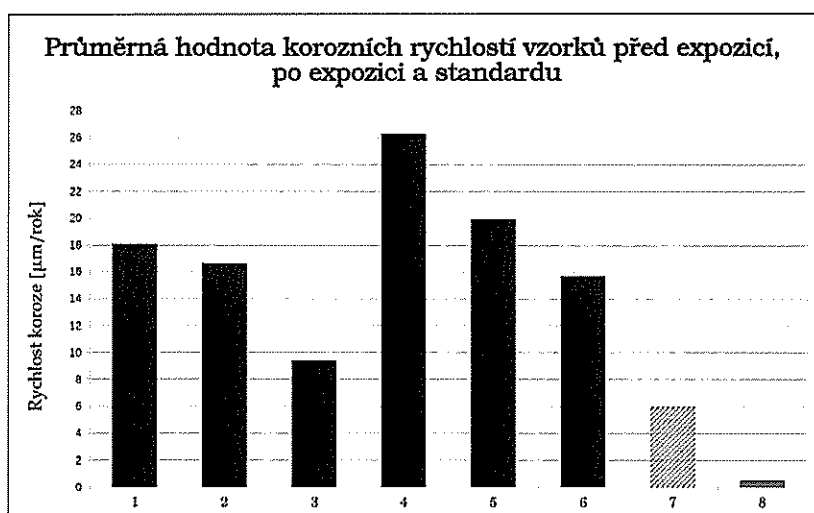
Obrázek 5-58 Závislost korozního potenciálu na logaritmu procházejícího proudu po expozici čistou kyselinou akrylátovou

Tabulka 9: Naměřené hodnoty potenciodynamické korozní zkoušky

Prostředí	Číslo měření	R _p $\Omega.cm^2$	E _{coor} mV vs Ref.	I _{coor} mA	Rychlost koroze $\mu m/rok$
kys. Buthylakrylátová	1	619	-400	4,37	28,29
	2	1231	-458	2,98	19,52
	3	1794	-455	0,98	6,41
kys. Ethyl.hexyl-akrylátová	1	1167	-412	2,60	17,07
	2	1034	-443	2,30	15,06
	3	819	-483	2,71	17,80
kys. Akrylátová inhibovaná	1	972	-388	1,37	8,97
	2	1971	-512	1,52	9,95
	3	1000	-433	2,70	9,26
kys. Ethylakrylátová	1	1044	-426	4,26	27,92
	2	767	-410	3,94	25,83
	3	1006	-429	3,83	25,12
kys. Methylakrylátová	1	791	-350	2,81	18,41
	2	1057	-442	3,37	22,09
	3	797	415	2,92	19,16
kys. Methylakrylátová	1	1130	-519	2,66	17,49
	2	1361	-434	1,80	11,78
	3	936	-373	2,89	17,69
Vzorek před expozicí	1	3077	-486	1,17	5,60
	2	2570	-479	1,05	5,65
	3	2041	-435	1,28	8,41
	4	2645	-458	0,62	4,09
	5	2138	-460	1,16	6,00
AISI 304	1	44557	-118	0,58	0,63
	2	46090	-144	0,57	0,56
	3	106645	-108	0,05	0,34

Tabulka 10: Průměrná hodnota korozních rychlostí vzorků před expozicí, po expozici a standardu

Prostředí	Průměrná rychlost koroze $\mu\text{m}/\text{rok}$	σ
kys. Buthylakrylátová	18,07	11,01
kys. Ethyl.hexyl-akrylátová	16,64	1,42
kys. Akrylátová inhibovaná	9,39	0,50
kys. Ethylakrylátová	26,29	1,46
kys. Methylakrylátová	19,89	1,94
kys. Akrylátová čistá	15,65	3,36
Vzorek před expozicí	5,95	1,56
AISI 304	0,51	0,15



Obrázek 5-59 Grafické znázornění rychlosti koroze vzorků exponovaných: 1) kyselinou buthylakrylátovou; 2) kyselinou Ethyl-hexyl-akrylátovou; 3) kyselinou Akrylátovou inhibovanou; 4) kyselinou Ethylakrylátovou; 5) kyselinou Methylakrylátovou; 6) čistou kyselinou akrylátovou kyselinou, dále pak vzorku měřeného před expozicí 7) a měřeného standardu z oceli AISI 304 - 8

5.7 Hodnocení povrchu vzorků po expozici v organických kyselinách

Před samotnou expozicí byly vzorky rozřezány na menší segmenty a poté ponořeny do organických kyselin po dobu šedesáti dnů. Ve všech případech však došlo zároveň k rozpouštění substrátu (ocel C45) a následné tvorbě korozních produktů na bázi železa na povrchu kompozitního návaru. Aby šlo rozlišit, který korozní produkt vznikl díky rozpouštění mědi, a který díky rozpouštění substrátu z nelegované oceli byla použita ED mikroanalýza. Pomocí ŘEM byl pozorován povrch vzorků v nezbroušeném stavu a to jak sekundárními elektrony tak odraženými elektrony v režimu COMPO. V tomto režimu je tvořen kontrast pozorované oblasti v závislosti na rozdílnosti chemického složení. Povrch vzorků byl také pozorován pomocí binokulární lupy a to jak před tak i po expozici.

5.7.1 Kyselina Buthyl-akrylátová

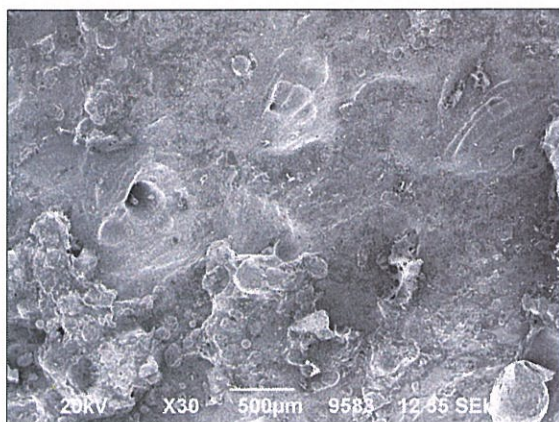
Na snímku 5-60 je dokumentován povrch před expozicí v kyselině buthyl-akrylátové. Na snímcích 5-61, který byl pořízen pomocí binokulární lupy a na snímku 5-62 (ŘEM) je dokumentován povrch vzorku po expozici. Povrch vzorku se po expozici nijak zásadně nezměnil. Především došlo ke ztrátě lesku povrchu. S využitím ŘEM bylo však pozorováno značné množství korozních splodin. Jelikož při expozici došlo i k rozpuštění substrátu, vytvořil se na povrchu vzorku film, který je z chemického hlediska tvořen především z oxidů mědi a železa. Dále bylo detekováno velké množství křemíku a velice malé množství chlóru, síry a uhlíku, což jsou prvky typické pro minerály vytvářející se při oxidaci mědi - viz spektra v tabulce 11.



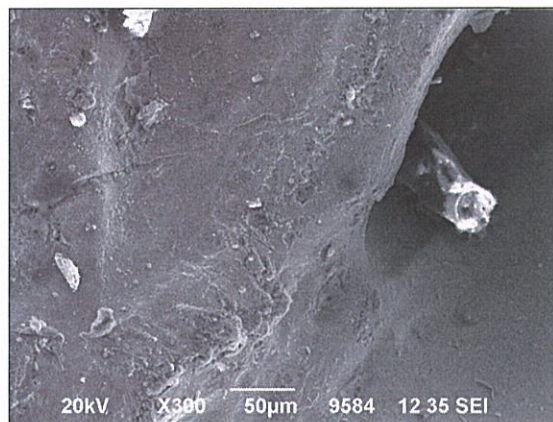
Obrázek 5-60 Povrch kompozitního návaru před expozicí kyselinou buthyl-akrylátovou, zv. 10x



Obrázek 5-61 Povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou buthyl-akrylátovou, zv. 10x



Obrázek 5-62 Povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou buthylakrylátovou, zv. 30x, sekundární elektrony



Obrázek 5-63 Povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou buthylakrylátovou, zv. 300x, sekundární elektrony

Tabulka 11: Prvkové složení v % hm povrchu vzorku exponovaného kyselině buthylakrylátové

Spec. Label	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu
Spectrum 1	10,77	20,72	1,08	1,28	1,07	9,45	0,26	0,19	0,37	1,16	2,72	0,23	0,27	0,33	29,78	20,33
Spectrum 2	21,05	18,60	1,00	1,14	3,48	11,51	0,31	0,43	0,25	0,66	1,23	0,23	0,00	0,31	25,69	14,09
Spectrum 3	22,69	7,04	0,84	0,95	0,42	3,99	0,16	0,09	0,46	0,00	0,84	0,17	0,15	0,17	6,06	55,97
Spectrum 4	0,00	16,76	2,62	1,47	1,10	21,40	0,29	0,00	0,12	2,04	2,68	0,47	0,48	0,82	32,08	17,67

5.7.2 Kyselina Ethyl-hexyl-akrylátová

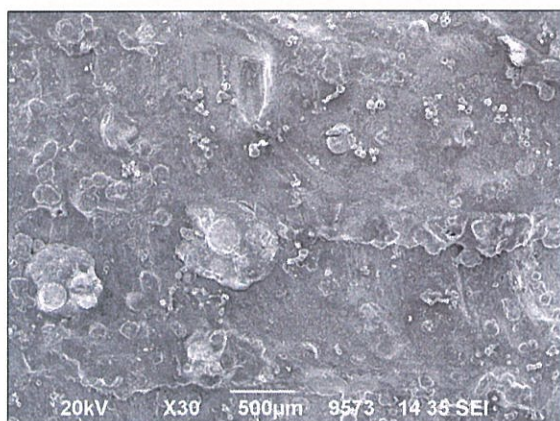
Na vzorcích, které byly ponořené do kyseliny ethyl-hexyl akrylátové nebyly při pozorování povrchu binokulární lupou pozorovány zásadní rozdíly před expozicí a po expozici - viz obrázek 5-64 a 5-65. Pomocí ŘEM se však ukázalo, že na povrchu vzorku se vyskytovaly oblasti bohaté na oxidy železa a dále oblasti, kde byla detekovaná převážně měď s malým obsahem kyslíku. Na snímku 5-68, který byl pořízen pomocí odražených elektronů, jsou tyto oblasti zřejmé. Světlým oblastem, tedy oblastem bohatých na měď odpovídají spektra 1,4 a 5 v tabulce 12 a oblastem, ve kterých bylo detekováno převážně železo a kyslík odpovídají spektra 2 a 3 v tabulce 12. Na snímku se tyto oblasti jeví jako tmavě šedé. Spektrum 6 v tabulce 12 bylo získáno z částice, která je zachycena na obrázku 5-69.



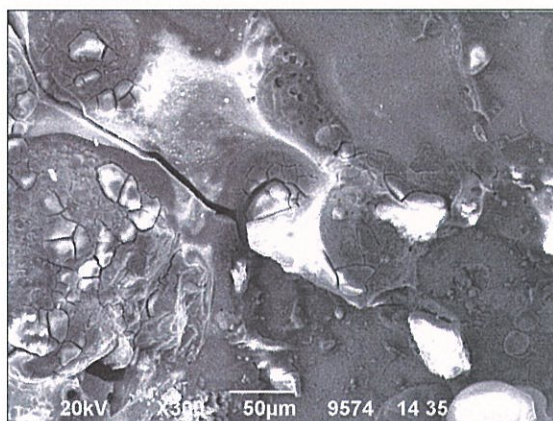
Obrázek 5-64 Povrch kompozitního návaru před expozicí kyselinou ethylhexylakrylátovou, zv. 10x



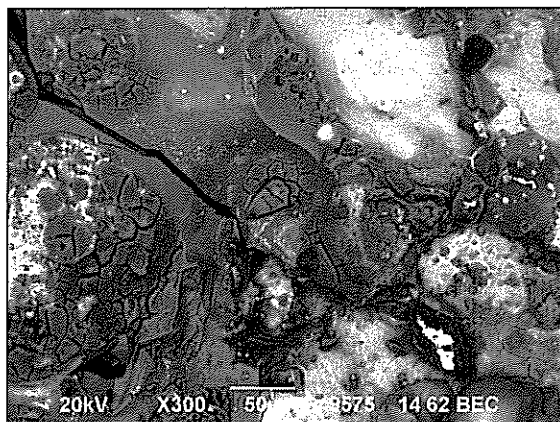
Obrázek 5-65 Povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou ethylhexylakrylátovou, zv. 10x



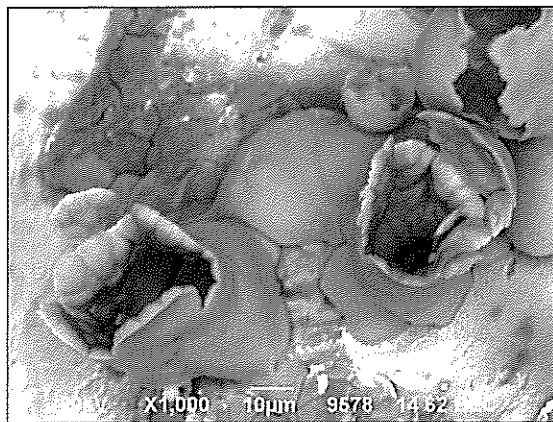
Obrázek 5-66 Povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou ethylhexylakrylátovou, zv. 30x, sekundární elektrony



Obrázek 5-67 Povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou ethylhexylakrylátovou, zv. 300x, sekundární elektrony



Obrázek 5-68 Povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou ethyl-hexyl-akrylátovou, zv. 300x, odražené elektrony, režim COMPO



Obrázek 5-69 Detail korozního produktu vzniklého po expozici kyselinou ethyl-hexyl-akrylátovou, zv. 1000x, sekundární elektrony

Tabulka 12: Prvkové složení v % hm povrchu vzorku exponovaného kyselině ethyl-hexyl-akrylátové

Spec. Label	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu
Spectrum 1	15,45	0,00	0,39	0,08	0,07	0,06	0,00	0,05	0,00	0,00	0,17	0,00	0,00	0,00	5,97	77,76
Spectrum 2	0,00	16,70	2,03	4,47	4,21	18,47	0,95	0,00	0,00	1,20	13,67	3,27	0,27	0,66	24,32	9,77
Spectrum 3	0,00	24,49	0,00	0,30	0,27	0,76	0,00	0,45	4,87	0,09	0,48	0,11	0,08	0,00	63,44	4,65
Spectrum 4	0,00	4,70	0,64	0,36	0,19	0,70	0,10	0,27	0,00	1,02	8,14	0,30	0,00	0,00	5,78	77,80
Spectrum 5	0,00	5,58	1,44	0,38	0,30	1,10	0,00	0,00	0,20	0,51	5,15	1,08	0,00	0,31	8,95	75,00
Spectrum 6	12,13	7,40							0,51						71,25	8,71

5.7.3 Kyselina Akrylátová Inhibovaná

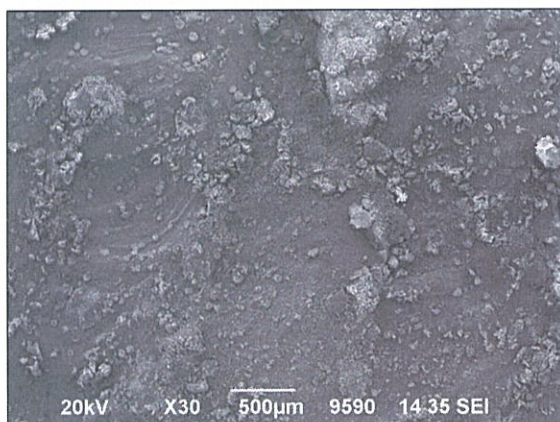
Po expozici vzorku kyselinou akrylátovou inhibovanou bylo na povrchu kompozitního návaru pozorováno mnoho světlemodrých útvarů - viz obr. 5-71, které jsou patrnější na snímku 5-73. Tyto útvary jsou složeny převážně z mědi, kyslíku a uhlíku - viz spektrum 1, 4 a 5 v tabulce 13. Při expozici kyselině akrylátové inhibované, téměř nedocházelo k rozpouštění substrátu. Ani na povrchu nebylo detekováno železo ve větší míře. Obecně se na povrchu vyskytovali oblasti bohatší na uhlík, tzn. cca 30% C a oblasti chudé na uhlík a to přibližně 3% C. Tyto oblasti jsou patrné na obr. 5-74, který byl pořízen pomocí odražených elektronů v režimu COMPO. Na stejném snímku pak můžeme pozorovat (tmavé) korozní důlky, ze kterých bylo získáno spektrum 9 v tabulce 13. Na snímku 5-75 můžeme pozorovat nenatavenou částici čediče, kolem které probíhalo rozpouštění rychleji než v jiných oblastech povrchu návaru.



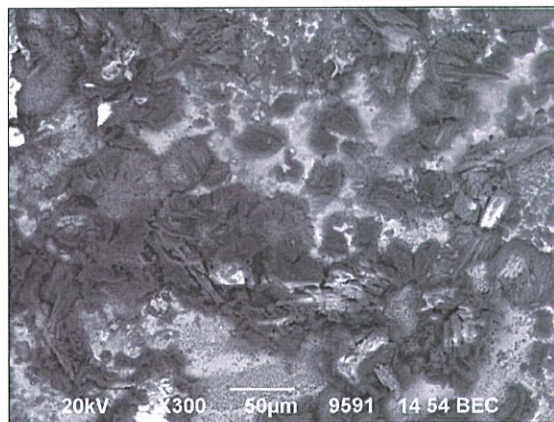
Obrázek 5-70 Povrch kompozitního návaru před expozicí kyselinou akrylátovou inhibovanou, zv. 10x



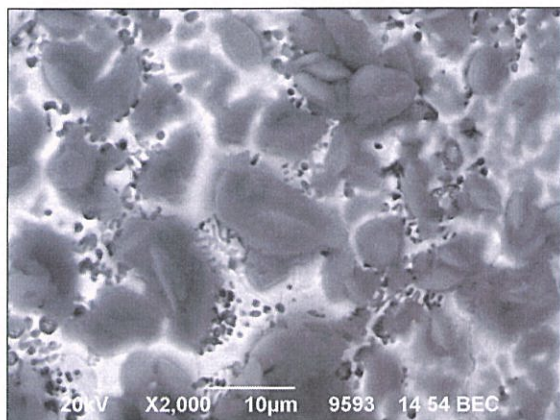
Obrázek 5-71 Povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou akrylátovou inhibovanou, zv. 10x



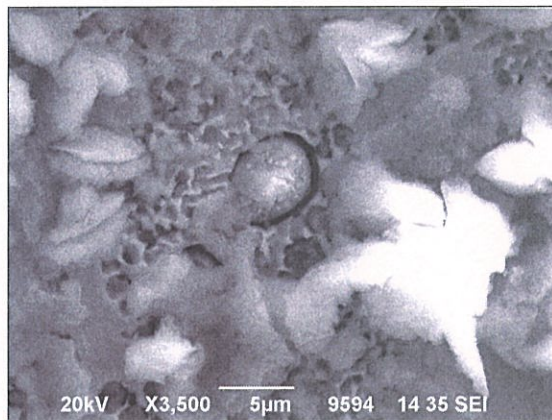
Obrázek 5-72 Povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou akrylátovou inhibovanou, zv. 30x, sekundární elektrony



Obrázek 5-73 Povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou akrylátovou inhibovanou, zv. 300x, odražené elektrony, režim COMPO



Obrázek 5-74 Povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou akrylátovou inhibovanou, zv. 2000x, odražené elektrony, režim COMPO



Obrázek 5-75 Detail na nenatavenou částici čediče na povrchu vzorku po expozici kyselinou akrylátovou inhibovanou, zv. 3500x, sekundární elektrony

Tabulka 13: Prvkové složení v % hm povrchu vzorku exponovaného kyselině akrylátové inhibované

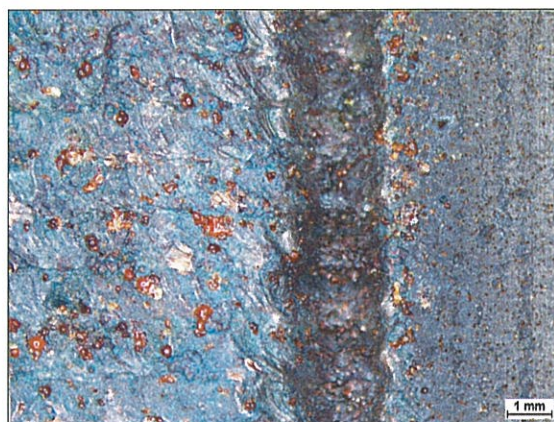
Spectrum Label	C	O	Si	Fe	Cu	Ca	Cr	Mn	Ni
Spectrum 1	33,73	21,35	0,17	4,12	40,62				
Spectrum 2	4,86	1,29	0,00	10,03	83,82				
Spectrum 3	11,87	3,77	0,24	8,03	76,08				
Spectrum 4	33,07	18,56	0,00	6,27	42,11				
Spectrum 5	27,57	14,66	0,37	4,38	53,01				
Spectrum 6	2,37	0,56	0,08	5,44	91,56				
Spectrum 7	29,05	10,72	0,23	11,91	48,09				
Spectrum 8	28,06	12,85	0,42	7,76	50,91				
Spectrum 9	3,35	0,88	0,11	13,27	82,39				
Spectrum 10	14,31	3,85	0,91	7,63	72,10	0,67	0,23	0,09	0,20

5.7.4 Kyselina ethyl-akrylátová

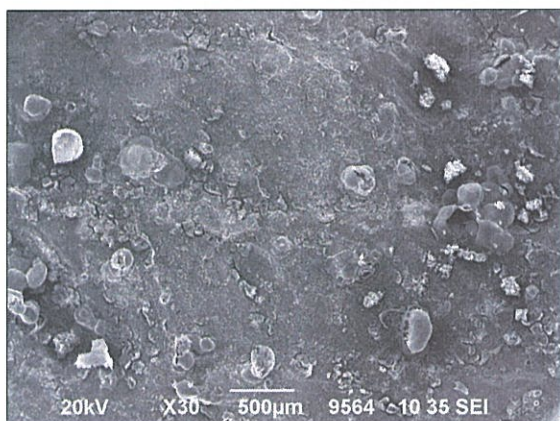
Na snímku 5-76 je znázorněn povrch vzorku před expozicí kyselinou ethyl-akrylátovou. Již v tomto stavu si lze všimnout výskyt modrozelených oblastí na povrchu. Na snímku 5-76, který byl pořízen pomocí binokulární lupy je dokumentován stav po expozici. Na celém povrchu došlo k vytvoření modrozelené patiny. Při pozorování povrchu pomocí ŘEM si lze všimnout, že vytvořená patina je silně popraskaná - viz. obr. 5-78 a detailněji pak na obr. 5-79. Chemickou analýzou byly v malém zastoupení detekovány síra, chlór a kyslík, což jsou pro typické prvky pro minerály mědi. V některých oblastech bylo detekováno železo v majoritním zastoupení, což opět potvrzuje rozpouštění substrátu v kyselině. V tomto případě byl uhlík detekován pouze ojedinelé.



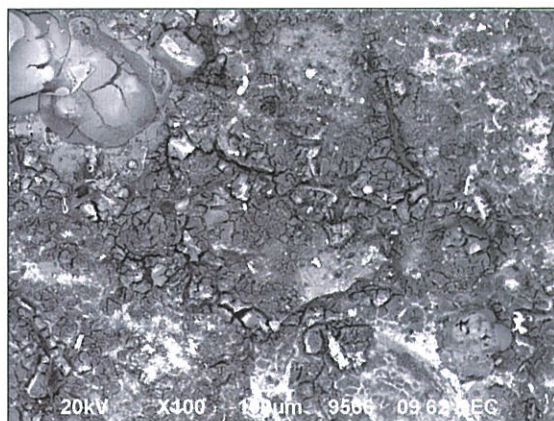
Obrázek 5-76 Povrch kompozitního návaru před expozicí kyselinou ethylakrylátovou, zv. 10x



Obrázek 5-77 Povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou ethylakrylátovou, zv. 10x



Obrázek 5-78 Povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou ethylakrylátovou, zv. 30x, sekundární elektrony



Obrázek 5-79 Povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou ethylakrylátovou, zv. 100x, odražené elektrony, režim COMPO

Tabulka 14: Prvkové složení v %hm povrchu vzorku exponovaného kyselině ethylakrylátové

Spectrum Label	C	O	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Cu
Spectrum 1	0,00	23,72	0,00	0,19	0,00	0,36	1,42	0,00	0,00	0,00	72,72	1,59
Spectrum 2	0,00	13,89	0,00	0,07	0,09	0,15	0,72	0,08	0,18	0,00	79,40	5,42
Spectrum 3	16,70	6,89	0,00	0,09	0,87	0,07	0,16	0,17	0,68	0,18	7,89	66,29
Spectrum 4	0,00	10,19	0,00	0,15	0,50	0,32	0,32	0,42	0,96	0,18	4,87	82,10
Spectrum 5	0,00	4,67	1,05	0,32	4,44	0,19	0,19	0,11	1,39	0,34	4,67	82,64
Spectrum 6	0,00	25,82	0,00	0,04	0,07	0,54	3,81	0,00	0,23	0,00	50,44	19,05

5.7.5 Kyselina Methylakrylátová

Při pohledu na snímky 5-84 a 5-85 lze konstatovat, že nedošlo k žádné změně povrchu při expozici v kyselině methylakrylátové. Ve skutečnosti však došlo k markantnímu rozpouš-

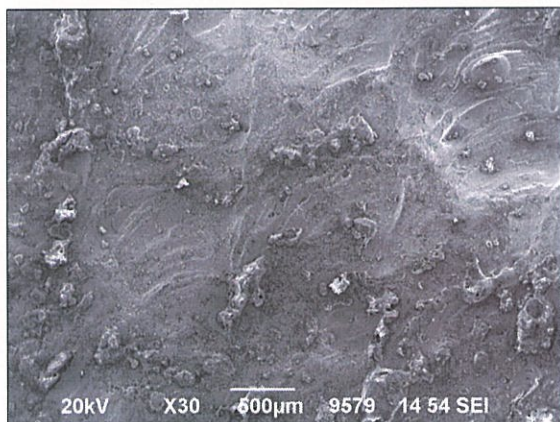
tění substrátu, díky němuž došlo na celém vzorku k růstu korozních produktů, které jsou patrné na obr. 5-82 a detailněji pak na obr. 5-83. Hraně toho korozního produktu odpovídá spektrum 4 v tabulce 15. Korozní produkt je z pohledu chemismu tvořen především železem a uhlíkem. Uvnitř tohoto korozního produktu docházelo zřejmě k usazení zbytků kyseliny, jelikož zde bylo detekováno až 54,44% C - viz. spektrum 3 v tabulce 15. Kolem těchto útvarů pak byla odebrána spektra 1,2,5 a 6 v tabulce 15. Okolí je tedy tvořeno převšim z oxidů mědi, které vytvořili oxidický film na povrchu vzorku. Ze snímku 5-83 lze soudit, že nejdříve došlo k tvorbě oxidického filmu a až poté na tomto filmu začaly růst korozní produkty bohaté na železo.



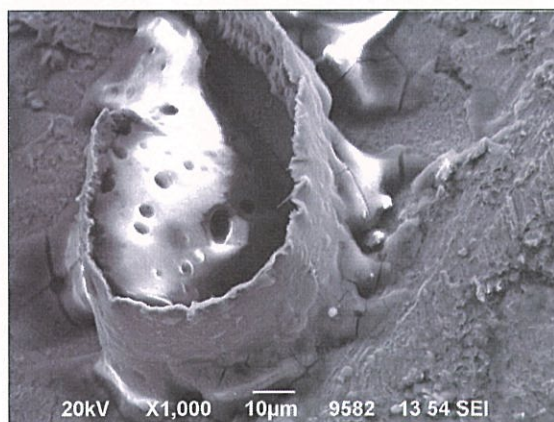
Obrázek 5-80 Povrch kompozitního návaru před expozicí kyselinou methylakrylátovou, zv. 10x



Obrázek 5-81 Povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou methylakrylátovou, zv. 10x



Obrázek 5-82 Povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou methylakrylátovou, zv. 30x, sekundární elektrony



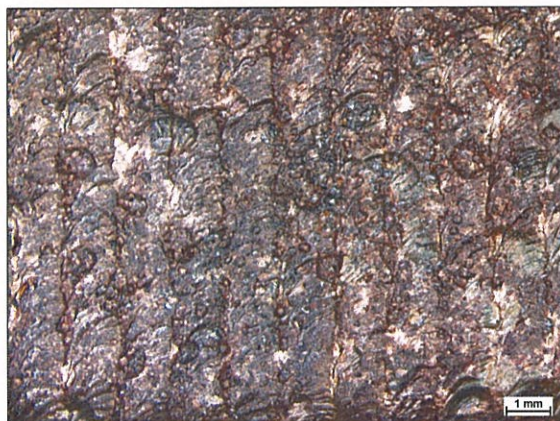
Obrázek 5-83 Detail korozního produktu tvořeného především z Fe, zv. 1000x, sekundární elektrony

Tabulka 15: Prvkové složení v % hm povrchu vzorku exponovaného kyselině methylakrylátové

Spectrum Label	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>Ca</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>
Spectrum 1	17,53	2,62	0,20	0,00	0,12	0,00	0,13	0,00	27,68	51,73
Spectrum 2	19,68	3,26	0,16	0,08	0,25	0,00	0,19	0,00	23,63	52,75
Spectrum 3	54,44	12,68	0,13	0,00	0,21	0,19	0,31	0,17	16,06	15,82
Spectrum 4	13,82	2,16	0,17	0,19	0,39	0,05	0,18	0,48	76,52	6,03
Spectrum 5	15,73	2,24	0,00	0,09	0,08	0,00	0,00	0,00	39,62	42,24

5.7.6 Kyselina akrylátová čistá

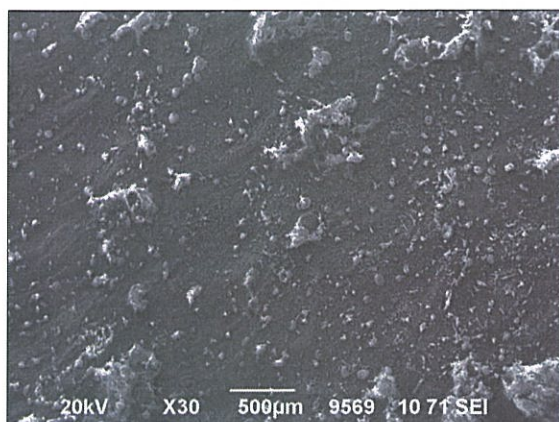
Na obr. 5-84 a 5-85 je možné pozorovat markantní změnu povrchu po expozici v čisté kyselině akrylátové. Na snímku 5-86, detailněji pak na snímku 5-87 lze pozorovat malý počet světlých oblastí, které vznikly opět díky rozpouštění substrátu, těmto oblastem odpovídá spektrum 3 v tabulce 16 a jsou tvořena především ze železa, uhlíku a kyslíku. Kromě těchto oblastí se vytvořily na celém povrchu vzorku oxidické jehlice, které jsou dobře znázorněny na snímku 5-88, který byl pořízen pomocí odražených elektronů. Detailněji jsou zachyceny na obrázku 5-89. Jelikož jsou ale tvořeny z velké části z kyslíku a uhlíku - viz spektrum 2 v tabulce 16, jejich pozorování bylo při větším zvětšení, z důvodu tzv. nabíjení, téměř nemožné.



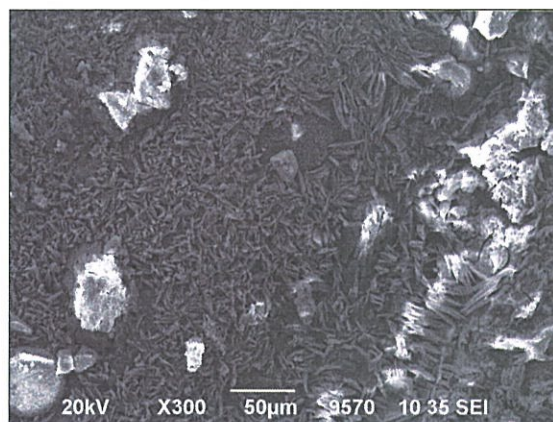
Obrázek 5-84 Povrch kompozitního návaru před expozicí čistou kyselinou akrylátovou, zv. 10x



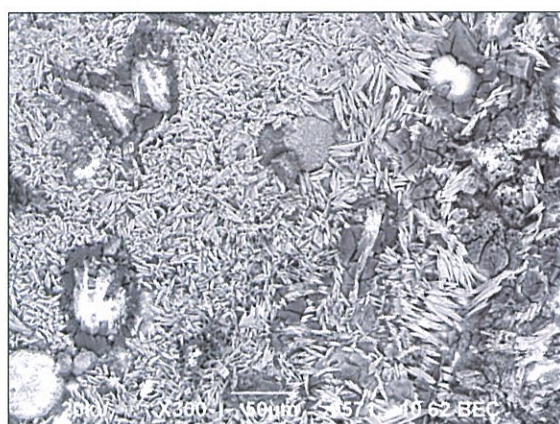
Obrázek 5-85 Povrch kompozitního návaru po expozici čistou kyselinou akrylátovou, zv. 10x



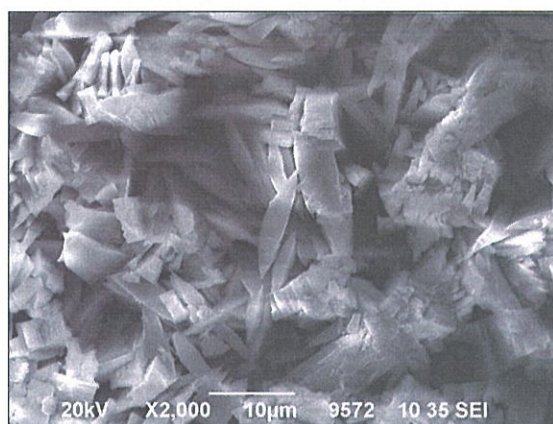
Obrázek 5-86 Povrch kompozitního návaru po expozici čistou kyselinou akrylátovou, zv. 30x, sekundární elektrony



Obrázek 5-87 Povrch kompozitního návaru po expozici čistou kyselinou akrylátovou, zv. 300x, sekundární elektrony



Obrázek 5-88 Povrch kompozitního návaru po expozici čistou kyselinou akrylátovou, zv. 300x, odražené elektrony, režim COMPO



Obrázek 5-89 Detail korozního produktu na povrchu kompozitního návaru po expozici čistou kyselinou akrylátovou, zv. 2000x, sekundární elektrony

Tabulka 16: Prvkové složení v % hm povrchu vzorku exponovaného čisté akrylátové kyselině

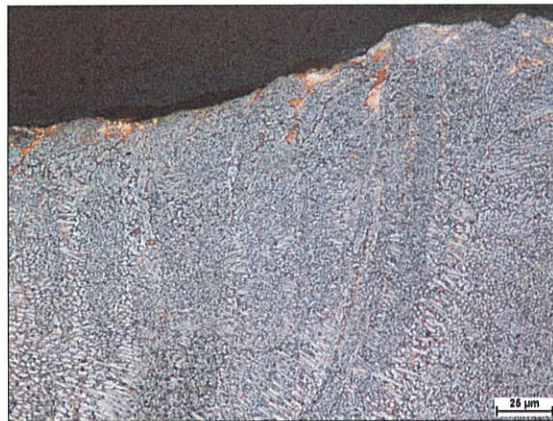
Spectrum Label	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Mg</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>
Spectrum 1	0,00	14,95	0,00	0,00	0,00	0,27	0,00	0,00	0,00	5,82	78,95
Spectrum 2	14,52	14,28	0,00	0,10	0,00	0,13	0,00	0,09	0,00	5,53	65,35
Spectrum 3	20,46	18,06	0,80	0,36	0,29	0,11	0,00	0,81	0,46	43,84	14,81
Spectrum 4	16,69	15,07	0,18	0,13	0,00	0,21	0,00	0,09	0,09	6,56	60,98
Spectrum 5	0,00	7,37	0,47	0,12	0,07	0,35	0,00	0,11	0,13	8,11	83,28
Spectrum 6	14,36	17,39	0,41	0,15	0,06	0,43	0,05	0,09	0,00	7,12	59,95

5.8 Hodnocení mikrostruktury po expozici akrylátovými kyselinami

Metalografické výbrusy byly provedeny na totožných vzorcích, na kterých byl pozorován povrch pomocí ŘEM a BM ve stavu před expozicí a po expozici. Pro zvýraznění mikrostruktury bylo použito opět činidlo Robin. V tomto případě byla pozornost zaměřena pouze na oblast blízko povrchu vzorku. Z tohoto důvodu nebyla dokumentována mikrostruktura první a druhé housenky. Snímky mikrostruktury byly pořízeny při zvětšení 500x. Pouze ve dvou případech došlo k iniciaci bodové koroze. V případě expozice kyselinou buthyl-akrylátovou rostly korozní důlky do maximální hloubky $8 \mu\text{m}$ a maximální šířky $10 \mu\text{m}$. Dalším případem, při kterém docházelo k růstu korozních důlku byl u vzorků, které byly exponovány kyselinou akrylátovou inhibovanou. V tomto případě docházelo k růstu důlku do přibližné šířky $25 \mu\text{m}$ a hloubky cirká $12 \mu\text{m}$. U obou vzorků byla však na povrchu vrstva tvořená ze zrn mědi. Jak lze pozorovat na snímcích 5-90 a 5-92. U ostatních pozorovaných vzorků je struktura tvořena dendrity až k povrchu vzorku. Na žádném vzorku nebyl pozorován růst oxidické vrstvy a to ani v případě vzorků, který byl exponován kyselinou ethylakrylátovou, na jehož celém povrchu byla pozorována modrozelená patina. Ať už byly na povrchu vzorků pozorovány jakékoliv korozní produkty, nedošlo u žádného vzorku k zásadnímu koroznímu napadení.



Obrázek 5-90 Mikrostruktura vzorku po expozici kyselinou Buthyl-akrylátovou, zv. 500x, leptáno: Robin



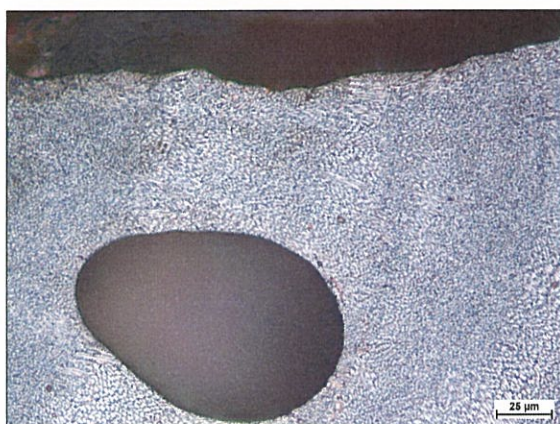
Obrázek 5-91 Mikrostruktura vzorku po expozici kyselinou Ethyl-hexyl akrylátovou, zv. 500x, leptáno: Robin



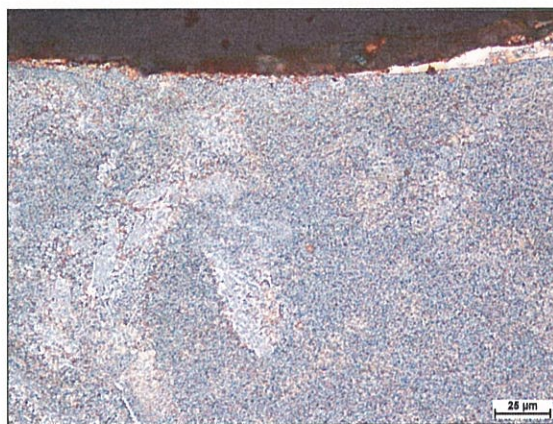
Obrázek 5-92 Mikrostruktura vzorku po expozici kyselinou Akrylátovou inhibovanou, zv. 500x, leptáno: Robin



Obrázek 5-93 Mikrostruktura vzorku po expozici kyselinou Ethylakrylátovou, zv. 500x, leptáno: Robin



Obrázek 5-94 Mikrostruktura vzorku po expozici kyselinou Methylakrylátovou, zv. 500x, leptáno: Robin

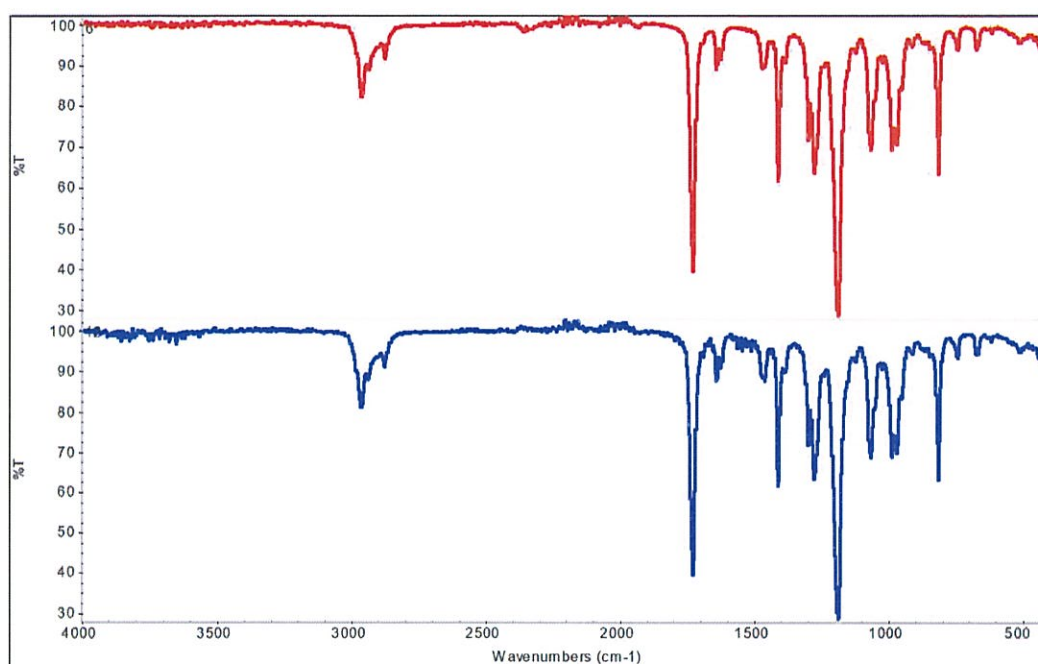


Obrázek 5-95 Mikrostruktura vzorku po expozici kyselinou Ethylhexylakrylátovou, zv. 500x, leptáno: Robin

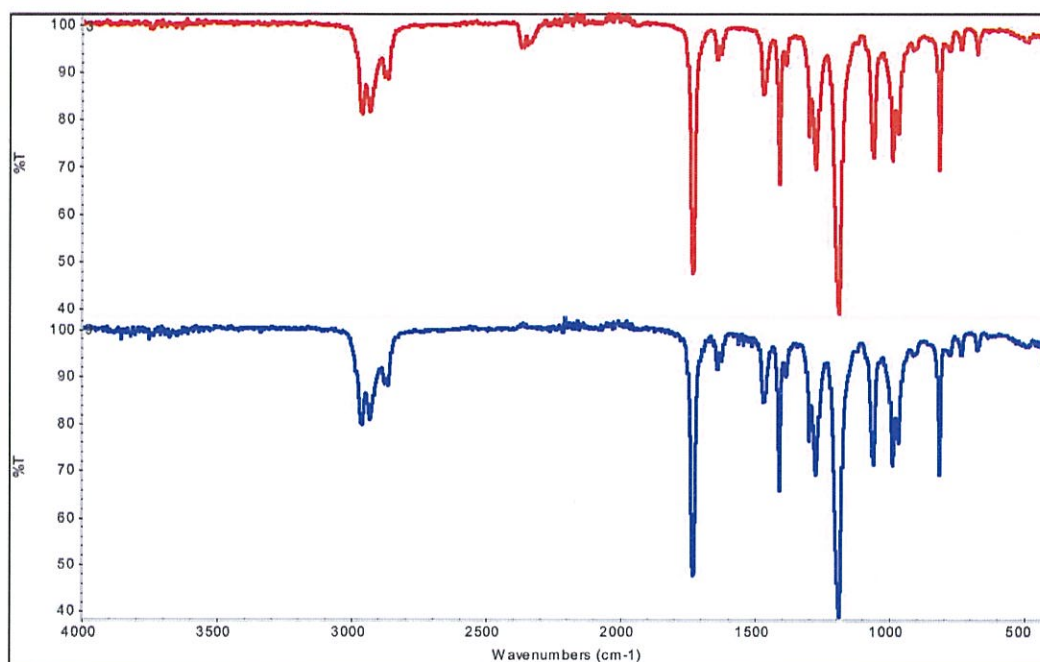
6 Infračervená spektrometrie s Fourierovo transformací FTIR

K identifikaci neznámých látek v organických kyselinách byla použita metodika infračervené spektrometrie (FTIR), která umožňuje identifikovat neznámé látky ve vzorku na základě shody, resp. neshody spektra vzorku (v případě experimentální části DP to jsou organické kyseliny po expoziční době) se spektrem standartního vzorku (v předložené práci to jsou organické kyseliny v dodaném stavu). Při vzájemném porovnávání spekter je největší důraz kladen na shodu spekter v tzv. oblasti "otisku palce", která se nachází v oblasti vlnočtů od $1\,500\text{ cm}^{-1}$ do 700 cm^{-1} . K vlastnímu měření byla použita technika ATR (Attenuated Total Reflection), která umožňuje sejmout infračervené spektrum vzorku z povrchu a to do hloubky $0,85\ \mu\text{m}$. Měření probíhalo na diamantovém krystalu.

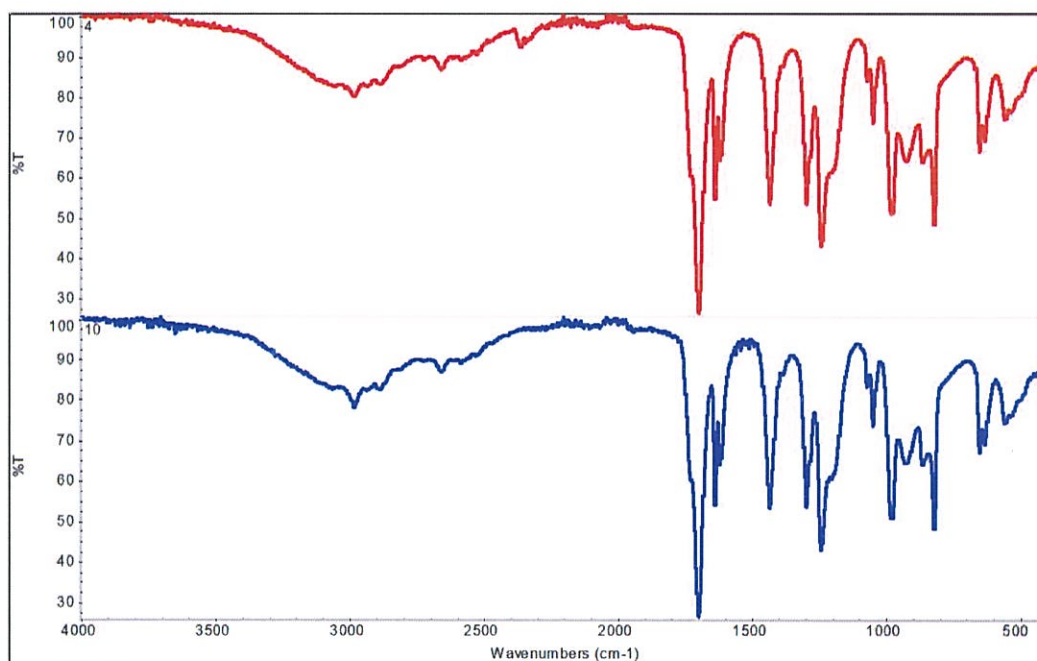
V experimentální části diplomové práce bylo měřeno celkem dvanáct vzorků organických kyselin (6 vzorků organických kyselin před korozní zkouškou a 6 vzorků organických kyselin, ve kterých byly exponovány vzorky laserových kompoziních návarů). Na obrázcích 6-96 až 6-101 jsou ukázány naměřená spektra. Červená spektra patří kyselinám, které byly ve stavu před expozicí a modrá spektra kyselinám po korozní zkoušce. Při hodnocení spekter byl hledán pokles pásů, či posunutí jednotlivých píků a to především v oblasti "otisku palce", tedy v rozmezí vlnočtů od 700 cm^{-1} do 1700 cm^{-1} . Dále byly pozorovány změny píku při vlnočtu 2926 cm^{-1} a 2958 cm^{-1} . Tyto vlnočty jsou charakteristické pro alifatické řetězce ($-CH_2$ a $-CH_3$). Dále byl pozorován pík při vlnočtu 575 cm^{-1} , který je charakteristický pro oxid železitý a pík při vlnočtu 525 cm^{-1} , který je charakteristický pro oxid měďnatý. Spektra těchto oxidů jsou ukázány na obr. 6-102. Ani v jednom případě nedošlo k žádnému poklesu pásů, či posunutí píku a to na jakémkoliv vlnočtu.



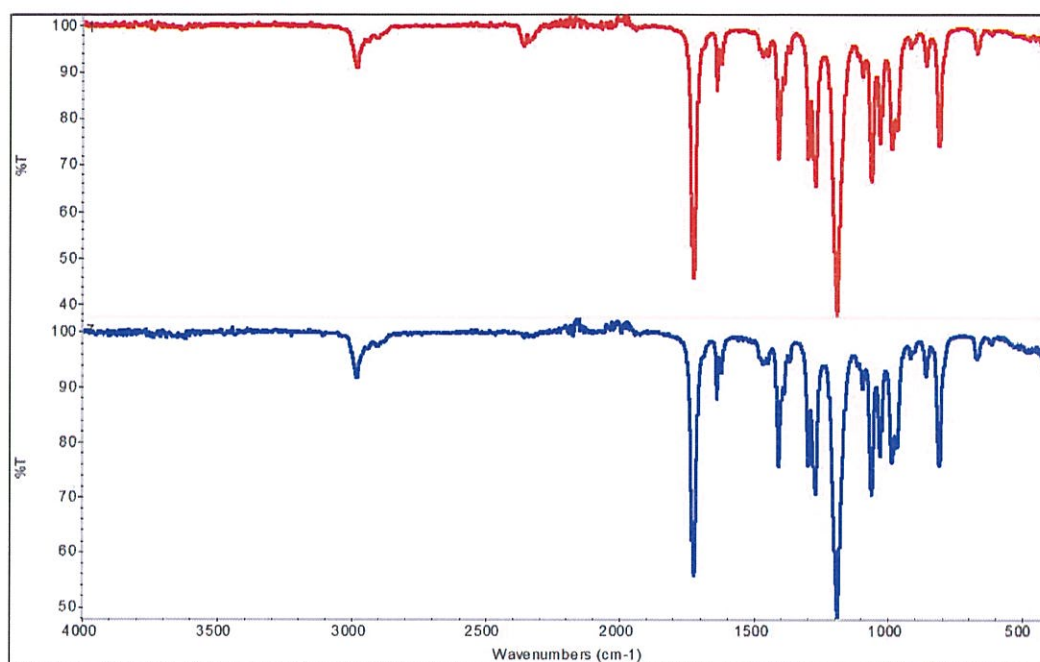
Obrázek 6-96 Infračervené spektrum vzorku kyseliny butylakrylátové před korozní zkouškou (červené spektrum) a po korozní zkoušce (modré spektrum)



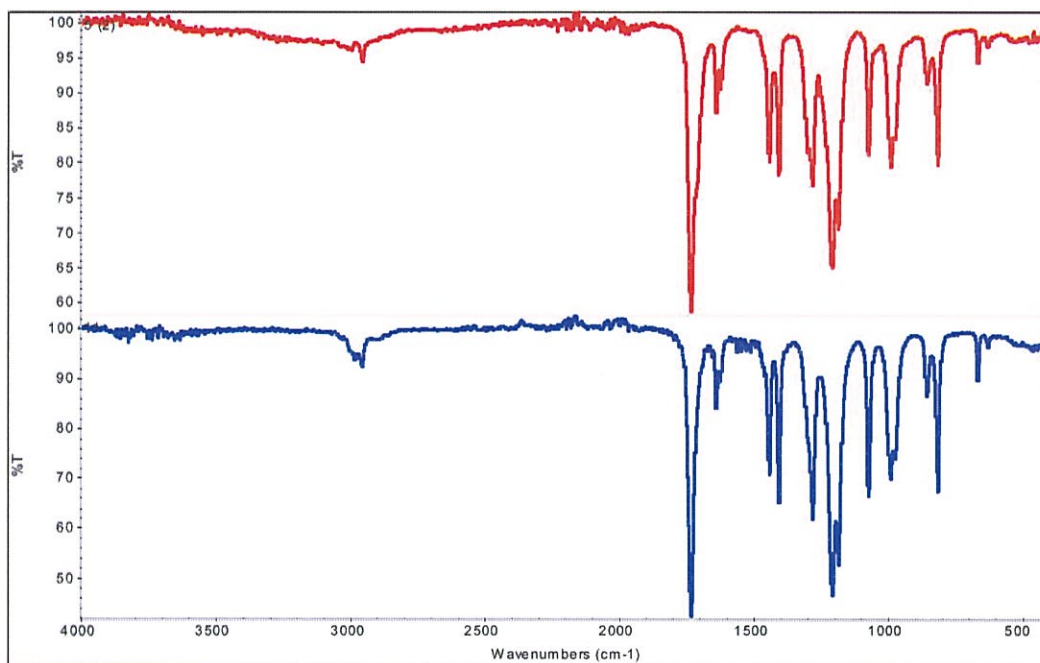
Obrázek 6-97 Infračervené spektrum vzorku kyseliny ethyl-hexyl-akrylátové před korozní zkouškou (červené spektrum) a po korozní zkoušce (modré spektrum)



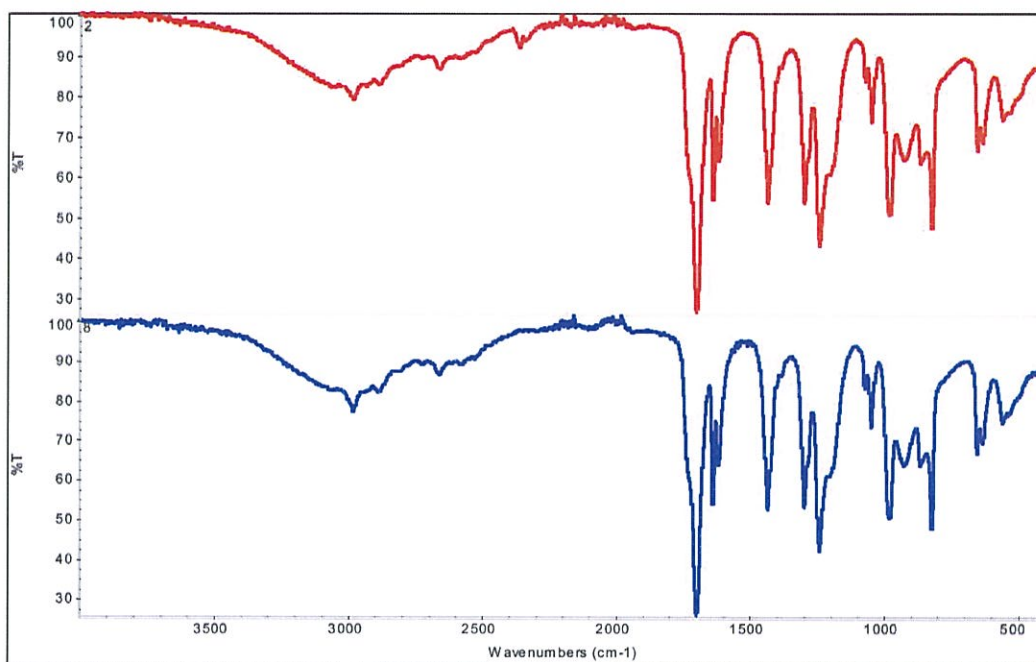
Obrázek 6-98 Infračervené spektrum vzorku kyseliny akrylátové inhibované před korozní zkouškou (červené spektrum) a po korozní zkoušce (modré spektrum)



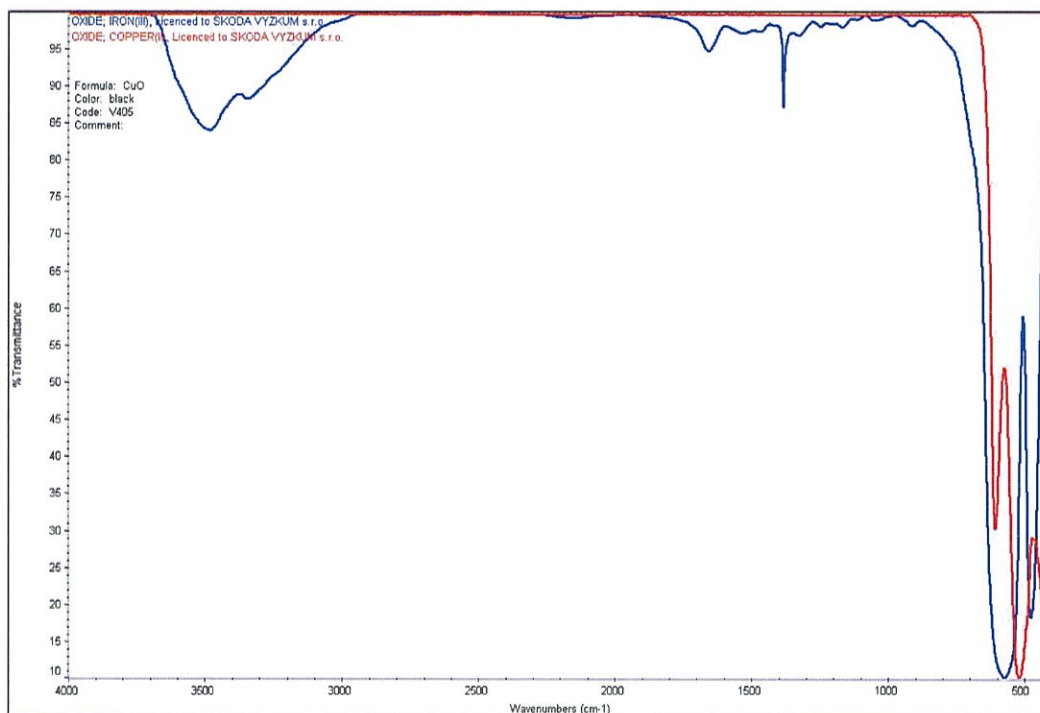
Obrázek 6-99 Infračervené spektrum vzorku kyseliny ethylakrylátové před korozní zkouškou (červené spektrum) a po korozní zkoušce (modré spektrum)



Obrázek 6-100 Infračervené spektrum vzorku kyseliny methylakrylátové před korozní zkouškou (červené spektrum) a po korozní zkoušce (modré spektrum)



Obrázek 6-101 Infračervené spektrum vzorku čisté kyseliny akrylátové před korozní zkouškou (červené spektrum) a po korozní zkoušce (modré spektrum)



Obrázek 6-102 Infračervené spektrum oxidu železitého (modré spektrum) a oxidu měďnatého (červené spektrum) [29]

7 Diskuze výsledků

Cílem této práce bylo určit korozní chování heterogenních laserových návarů na bázi měď čedič v prostředí 6-ti organických kyselin (kyselině: buthylakrylátové, ethyl-hexylakrylátové, akrylátové inhibované, ethylakrylátové, methylakrylátové a čisté akrylátové).

Jako substrát pro laserové navařování byla zvolena ocel C45 (ČSN 12 050), jedná se o nelegovanou uhlíkovou ocel. V experimentální části byly kontrolovány vlastnosti této oceli a to chemické složení pomocí optické emisní spektrometrie, mikrotvrdotost HV1 a dále pak kontrola mikrostruktury. Naměřené hodnoty nejsou v souladu s normou ČSN 41 2050, jelikož byl naměřený nedostatečný obsah uhlíku. Na mikrostrukturu nebyly pozorovány žádné defekty či jiné vady. V další části experimentu byla metalograficky analyzována mikrostruktura kompozitního návaru. Pro experiment byl vytvořen třívrstvý návar, přičemž první dvě vrstvy musely být provařeny, aby byla zajištěna dostatečná pevnost mezi substrátem a kompozitním návarem. První dvě vrstvy jsou díky provaření tvořeny z chemického hlediska převážně železem. Kromě makrostruktury a mikrostruktury byla měřena i mikrotvrdotost HV0,5. Průběh mikrotvrdotosti odpovídá předpokladům. V housenkách bohatých na železo došlo ke zpevnění díky precipitaci měděných částic. K dalšímu zpevnění došlo v TOO substrátu. Při měření profilu mikrotvrdotosti na průřezu housenky nedošlo k zásadní změně mikrotvrdotosti. Při prohlížení mikrostruktury pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu byl kladen důraz na hledání oblastí s částicemi čediče. Při vyvolání struktury pomocí činidla Robin však docházelo k rychlému rozpouštění okolí kolem částic mědi a i částic čediče a tím i k uvolnění těchto částic ze struktury. Přesto však některé částice čediče byly zdokumentovány. Pomocí ED mikroanalýzy byla měřena energetická spektra a to jak těchto částí, tak okolí kolem těchto částí. Hlavní cíl experimentální části diplomové práce bylo určení korozního chování laserových měď-čedičových návarů v prostředí šesti organických kyselin (kyselina buthylakrylátová, kyselina methylakrylátová, kyselina ethylakrylátová, kyselina ethyl-hexylakrylátová, kyselina akrylátová inhibovaná a čistá kyselina akrylátová). Korozní chování laserových měď-čedičových návarů bylo určeno pomocí potenciodynamické korozní zkoušky v 0,3 % roztoku NaCl. Jedná z podmínek pro provedení této zkoušky je mít absolutně hladký povrch vzorku. Z tohoto důvodu byly všechny vzorky návarů zbrúšeny. V některých případech však bohužel došlo k ubroušení třetí housenky, což značně ovlivnilo výsledky této zkoušky jelikož, jak již bylo řečeno, druhá housenka obsahovala téměř 70 % železa. Druhá podmínka, která musí být splněna pro provedení potenciodynamické zkoušky je prostředí, které je schopné vést elektrický proud. Při měření vodivosti organických kyselin bylo zjištěno, že žádná z těchto kyselin není schopna vést elektrický proud. Z tohoto důvodu bylo rozhodnuto, že vzorky budou těmto kyselinám exponovány. Před samotnou expozicí proběhlo měření potenciodynamických křivek na zbrúšeném povrchu měď-čedičového laserového návaru a to v prostředí 3,5 % roztoku NaCl. Na těchto vzorcích byla naměřena průměrná korozní rychlost $5,9 \pm 1,56 \mu\text{m/rok}$. Tento výsledek odpovídá i výsledkům v předešlé diplomové práci [20] nebo jiným pracím [24] a [25]. Pro porovnání byl vybrán standard z chrom-niklové austenitické oceli AISI 304. Na tomto vzorku byla naměřena průměrná korozní rychlost $0,51 \pm 0,15 \mu\text{m/rok}$. Korozní rychlost oceli AISI 304 je téměř 12x nižší než tomu je u kompozitního návaru před expozicí organickými kyselinami. Pro korozní zkoušku bylo připraveno 12 segmentů laserového návaru. Tyto segmenty byly exponovány kyselinami po dobu 60 dnů. Po uplynutí této doby byl dokumentován povrch těchto vzorků. Exponovány byly jak zbrúšené tak nezbrúšené vzorky. Ve všech případech došlo k rozpouštění substrátu z oceli C45, což zřejmě podpořilo růst korozních produktů na povrchu exponovaných vzorků. V

případě kyseliny butylakrylátové došlo především ke ztrátě lesku povrchu kompozitního návaru. Na povrchu vzorku kompozitního návaru po expozici bylo pomocí ED mikroanalýzy detekováno mimo jiné značné zastoupení kyslíku. Díky tomu by se na první pohled mohlo zdát, že došlo k vytvoření oxidické vrstvy. Při pohledu na mikrostrukturu příčného řezu vzorku, byla pozorována vrstva, tvořena zrny mědi. Jelikož ale byly místy u povrchu pozorovány i dendritické útvary, lze předpokládat, že tato vrstva nebyla vytvořena z důvodu korozního působení, ale zřejmě se vytvořila již při navařování laserového návaru. Přesto však došlo v této vrstvě k iniciaci bodové koroze a růstu korozních důlků o velikosti $(25 \times 12) \mu\text{m}$. Pro měření potenciodynamických křivek byl použit zbroušený vzorek, což znamená, že byla zbroušena i povrchová vrstva, která byla tvořena především ze zrn mědi. Před samotným měřením byly vzorky broušeny ještě brusným papírem o zrnitosti 1000 a tím došlo i k zbroušení korozních produktů, které se na povrchu vzorku vytvořily. Po expozici byla naměřena průměrná korozní rychlost $18,07 \pm 11,01 \mu\text{m}/\text{rok}$. Tato hodnota je přibližně 35x horší než rychlost koroze standartu z oceli AISI 304. Expozicí se rychlost koroze zvýšila o přibližně $12 \mu\text{m}/\text{rok}$ bez uvažování směrodatné odchylky. K celkové oxidaci třetí housenky návaru (při předpokládané tloušťce 1 mm) by tak došlo přibližně za 55 let. Při expozici kyselinou Ethyl-hexyl-akrylátovou nedošlo z makropohledu k žádné změně povrchu kompozitního návaru, žádná změna nebyla pozorována ani na mikrostrukturu na příčném řezu exponovaného vzorku. Díky rozpouštění substrátu docházelo k růstu "trubkovitých" korozních produktů tvořených převážně z kyslíku a železa o přibližném průměru $20 \mu\text{m}$. Tyto produkty byly však s největší pravděpodobností před samotným měřením brusným papírem zbroušeny a na výslednou hodnotu korozní rychlosti neměly žádný vliv. V okolí, kde se tyto korozní produkty nevyskytovaly, nebyl detekován téměř žádný kyslík. To potvrzuje, že nedošlo k vytvoření pasivační vrstvy na povrchu kompozitního návaru. Přesto však došlo k navýšení korozní rychlosti o $10,69 \mu\text{m}/\text{rok}$. Což je přibližně 33x horší než tomu bylo u měření standardu. Je ale třeba si uvědomit, že měřený standard nebyl exponován žádnému koroznímu prostředí. K celkové oxidaci by podle naměřených hodnot došlo přibližně za 60 let. U vzorků exponovaných kyselinou akrylátovou inhibovanou byly naměřeny nejmenší rozdíly mezi hodnotami před expozicí a po expozici. Je velice pravděpodobné, že inhibitory obsažené v kyselině, které mají bránit samovolné polymerizaci, můžou plnit i svoji funkci jako inhibitory koroze, které podporují tvorbu pasivační vrstvy. Tuto myšlenku můžeme podpořit i výsledky ED mikroanalýzy, jelikož analýzou bylo na povrchu detekováno velké množství kyslíku a mědi. Tudíž zřejmě mohlo dojít k tvorbě oxidační vrstvy. Při pohledu na příčný řez exponovaného vzorku byla však pozorována iniciace bodové koroze. Korozní důlky však rostli ve vrstvě tvořené zrny mědi, obdobně jako tomu bylo u vzorku exponovaného kyselině butylakrylátové. Pro měření byl však použit zbroušený vzorek, který byl exponovaný kyselině již v broušeném stavu, tudíž domněnku, že na měřeném vzorku došlo k vytvoření oxidické vrstvy nelze vyvrátit. Hodnota naměřené korozní rychlosti po expozici odpovídá přibližně hodnotám naměřených před expozicí. Byla naměřena průměrná korozní rychlost $9,39 \pm 0,50 \mu\text{m}/\text{rok}$. Což je přibližně 1,6x vyšší hodnota než ve stavu před expozicí. K celkové oxidaci třetí housenky a tloušťce 1 mm by tak došlo přibližně za 106 let. U vzorků exponovaných kyselinou ethylakrylátovou došlo vytvoření modrozelené patiny po celém povrchu vzorku. Na povrchu bylo detekováno velké množství stopových prvků. Na povrchu se také vyskytovala místa bohaté na oxid železa, které vznikly díky rozpouštění substrátu. Dále pak byly pozorovány oblasti tvořené především prvky *Cu* a *O*. Při pohledu na mikrostrukturu příčného řezu však nebyla pozorována žádná oxidická vrstva. Modrozelená patina, která se na povrchu vytvořila, musela mít tloušťku maximálně desetiny mikrometrů a před

měřeními potenciodynamických křivek byla s největší pravděpodobností ubroušena. Na vzorku exponovaném kyselinou ethylakrylátovou byla naměřena nejvyšší korozní rychlost a to průměrně $26,29 \pm 1,46 \mu\text{m}/\text{rok}$. Což je přibližně 4,5x vyšší rychlost než tomu bylo ve stavu před expozicí. I přesto, že na mikrostruktuře nebylo pozorováno korozní napadení, expozicí byl povrch určitým způsobem ovlivněn, jelikož rozdíl v naměřených hodnotách je vysoký. K celkové oxidaci třetí housenky by tak došlo přibližně za 38 let, což je doba, kterou je třeba brát v úvahu, při celkovém zhodnocení zda jsou korozní vlastnosti tohoto návaru pro toto korozní prostředí dostatečné. Vysoká korozní rychlost mohla být naměřena z důvodu celkového ubroušení první nebo dokonce druhé housenky. U vzorků exponovaných kyselině methylakrylátové nedošlo z makropohledu k výrazné změně povrchu. Opět bylo na povrchu detekováno velké procento železa, což dokazuje rozpouštění substrátu. To podpořilo růst korozních produktů. Podobně jako u kyseliny ethyl-hexylakrylátové docházelo k růstu "trubkovitých" útvarů tvořených především z oxidů železa o průměru až $100 \mu\text{m}$. Při pohledu na mikrostrukturu příčného řezu exponovaného vzorku nebylo pozorováno žádné korozní napadení. Přesto hodnota korozní rychlosti se navýšila o $13,94 \mu\text{m}/\text{rok}$. Což je druhé největší navýšení korozní rychlosti oproti ostatním exponovaným vzorkům. Celková oxidace třetí housenky by trvala přibližně 50 let. Na povrchu vzorků, které byly exponovány čisté kyselině akrylátové, docházelo k růstu jehlicovitých útvarů tvořených především z oxidů mědi. Z makropohledu se povrch zbarvil do oranžové barvy připomínající spíše zoxidovaný povrch železa, přesto však zastoupení železa bylo na povrchu minimální. Stejně tak jako u kyseliny ethylakrylátové i v tomto případě došlo k vytvoření vrstvy tvořené oxidy mědi. Při pohledu na mikrostrukturu příčného řezu vzorku je však zřejmé, že tato vrstva má tloušťku maximálně několika desetin μm a tedy nemá pro výslednou hodnotu korozní rychlosti význam. Na tomto vzorku byla naměřena průměrná korozní rychlost $15,65 \pm 3,36 \mu\text{m}/\text{rok}$. Celková oxidace třetí housenky o tloušťce 1 mm by tak trvala přibližně 63 let. Dále byla měřena infračervená spektra kyselin a to jak před korozní zkouškou, tak po uplynutí expoziční doby. Spektra byla vůči sobě porovnána. Ani v jednom případě nedošlo k poklesu, či navýšení jednotlivých pásů, nebo posunutí jednotlivých píků.

8 Závěr

Cílem experimentální části diplomové práce bylo stanovení korozní odolnosti laserových návarů na bázi měď-čedič v prostředí organických akrylátových kyselin. Dodané vzorky kompozitního návaru byly koroznímu prostředí exponovány po dobu šedesátí dnů.

- Metalografickou analýzou byly identifikovány mikrostruktury jednotlivých vrstev kompozitního laserem navařeného návaru. Mikrostruktura první a druhé vrstvy je tvořena tuhým roztokem mědi v železe s disperzně rozmístěnými částicemi čediče. Mikrostruktura třetí vrstvy je převážně dendritická. ED mikroanalýzou bylo prokázáno odlišné chemické složení jednotlivých vrstev kompozitního návaru.
- Testováním korozní odolnosti potenciodynamickou korozní zkouškou byl prokázán nárůst korozní rychlosti ve všech prostředích organických akrylátových kyselin. Nejnižší nárůst korozní rychlosti byl naměřen na vzorcích exponovaných v prostředí kyseliny akrylátové inhibované. Naopak největší nárůst byl naměřen v prostředí kyseliny ethylakrylátové. Oproti standardu s oceli AISI 304 byla na vzorcích kompozitních návaru měď-čedič naměřena nižší korozní odolnost.
- Pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu byl pozorován povrch vzorků kompozitních návaru na bázi měď-čedič po expozici v prostředí organických akrylátových kyselin. Ve všech případech došlo k rozpouštění substrátu, což podpořilo růst korozních produktů na povrchu vzorků kompozitního návaru.
- Metodou FTIR spektrometrie bylo prokázáno, že po expozici nedošlo k žádné změně infračervených spekter vzorků organických kyselin.

Zhodnocení experimentu

Experimentem se prokázalo, že korozní odolnost kompozitních laserových návarů na bázi měď-čedič je nižší v porovnání se standardem z nerezové chrom-niklové oceli AISI 304. Z důvodu nedostatku materiálu nebyl standard exponován koroznímu prostředí a tedy korozní odolnost standardu z oceli AISI 304 po expozici prostředím organických akrylátových kyselin nebyla stanovena. Z hodnot naměřených potenciodynamickou zkouškou však nelze laserem navařený měď-čedičový návar doporučit jako antikorozní ochranu stěn nádrží pro uchovávání organických akrylátových kyselin.

Reference

- [1] ZANZARIN, Simone. Laser Cladding with metallic powders. Trento, 2015. Diser. University of Trento. Vedoucí práce Alberto Molinari.
- [2] MAŤÁTKO, Jan. Elektronika: lasery : kvantové generátory světla. Praha: Idea servis, 1998. ISBN 80-85970-21-x.
- [3] PÁTEK, Karel: Lasery a kvantové generátory světla. Praha: SNTL 1964
- [4] JHA, A. K. A Textbook Of Applied Physics. New Delhi: I.K International Publishing House Pvt., 2010. ISBN 978-93-80026-77-0.
- [5] SOCHOR, V. Lasery a koherentní svazky. Praha, 1990. ISBN 80-200-0354-1.
- [6] STEEN, W. M. a J. MAZUMDER. Laser Material Processing. 4th Edition. London: Springer, [2010]. ISBN 978-1-84996-062-5.
- [7] ION, John C. Laser processing of engineering materials: principles, procedure and industrial application. Amsterdam: Elsevier/Butterworth-Heinemann, 2005. ISBN 0750660791.
- [8] TOYSERKANI, Ehsan, Amir KHAJEPOUR a Stephen CORBIN. Laser cladding. Boca Raton, FL: CRC Press, 2005. ISBN 0-8493-2172-7.
- [9] R. Vilar, A. Almeida, 2 - Laser surface treatment of biomedical alloys, Editor(s): Rui Vilar, Laser Surface Modification of Biomaterials, Woodhead Publishing, 2016, Pages 35-75, ISBN 9780081008836,
- [10] FARAYIBI, Peter Kayode. Laser Cladding of Ti-6Al-4V with Carbide and Boride Reinforcements using Wire and Powder Feedstock. Nottingham, 2014. Diser. University of Nottingham. Vedoucí práce Adam Clare.
- [11] KANNATEY-ASIBU, E. Principles of laser materials processing. Hoboken, N.J.: Wiley, c2009. Wiley series on processing of engineering materials. ISBN 978-0-470-17798-3.
- [12] JIAZHU, Wu, Zhao PENGHUI, Wei HAIYING, Lin QIDA a Zhang YI. Development of powder distribution model of discontinuous coaxial powder stream in laser direct metal deposition. Powder Technology. 2018, 2018(340), 449-458. DOI: 10.1016/j.powtec.2018.09.032. ISSN 0032-5910.
- [13] ČERNÝ, Miroslav. Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1984. DT 620.193:669.018.
- [14] AKIMOV, Georgij Vladimirovič. Theorie a zkušební metody korose kovů. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1953. DT 620.191:2.01.
- [15] KLUFOVÁ, Pavla. Odolnost proti degradaci laserem navařených austenitických vrstev. Plzeň, 2018. Disertační práce. Západočeská univerzita v Plzni.
- [16] PROŠEK, T. Accelerated cyclic corrosion tests. Korozie a ochrana materialu. 2016, 60(2), 46-49. DOI: 10.1515/kom-2016-0008. ISSN 1804-1213. Dostupné také z: <http://content.sciendo.com/view/journals/kom/60/2/article-p46.xml>

- [17] TATARKOVIČ, Michal, Gabriela BRONCOVÁ a Martin KRONĎÁK. Elektroimpedanční spektroskopie a její využití v chemické analýze. *Chemické listy*. 2012, 2012(106), 1067 - 1074.
- [18] NEUBERT, Milan. Relaxační, zejména dielektrické chování polymerních kompozitů a kapalně krystalických polymerů. Praha, 2016. Disertační práce. Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta.
- [19] Seriál na téma lasery - Základní princip laseru a jejich dělení [online]. Praha: Lao - Lasery a optika, 2011 [cit. 2019-11-12]. Dostupné z: <http://www.lao.cz/laoinfo-49/serial-na-tema-lasery—zakladni-princip-laseru-a-jejich-deleni-127>
- [20] TITTEL, Jan. Testování korozní odolnosti kompozitních laserem navařených materiálů s vysokým poločasem rozpadu. Plzeň, 2019. Diplomová práce. Západočeská univerzita. Vedoucí práce Kříž Antonín, Prof. Dr. Ing. IWE.
- [21] KLUFOVÁ, Pavla, Antonín KŘÍŽ a Marek VOSTŘÁK. Development of Laser Clads with High Corrosion Resistance for Nuclear Power Industry. ZČU Plzeň, 2018.
- [22] ČSN 41 2050. Ocel 12 050. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1978.
- [23] Wang, C. Liu, X. Ohnuma, Ikuo Kainuma, R. Ishida, Katsuyoshi. (2004). Thermodynamic Database of the Phase Diagrams in Cu-Fe Base Ternary Systems. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 25. 320-328. 10.1007/s11669-004-0150-5.
- [24] Kreislova, K. and Geiplova, H. (2016), Prediction of the long-term corrosion rate of copper alloy objects. *Materials and Corrosion*, 67: 152-159. doi:10.1002/maco.201408112
- [25] Farro, Nelson Veleza, L. Aguilar, P.. (2009). Copper Marine Corrosion: I. Corrosion Rates in Atmospheric and Seawater Environments of Peruvian Port. *The Open Corrosion Journal*. 2. 130-138. 10.2174/1876503300902010130.
- [26] Handbook of Metal Etchants. Boca Raton: CRC Press, 1991. ISBN 0-8493-3623-6.
- [27] Materiálový list: DSMTS-0104.2 – Pure Copper Powders, 2014 Oerlikon Metco
- [28] Pracovní postup Výzkumného a zkušebního ústavu v Plzni: POS-ZL/51/005: Stanovení obsahu prvků metodou OES, VZÚ Plzeň 2020
- [29] Digitalizovaná databáze IČ spekter společnosti ŠKODA VÝZKUM s.r.o.
- [30] Corrosion off Copper and Copper Alloys. Object moved [online]. Copyright © 2015 Key to Metals AG. All Rights Reserved. [cit. 30.07.2020]. Dostupné z: <http://www.totalmateria.com/Article16.htm>
- [31] Peng, Zhou Ogle, Kevin. (2017). The Corrosion of Copper and Copper Alloys. 10.1016/B978-0-12-409547-2.13429-8.

Seznam obrázků

1-1	Schéma stimulované emise záření, kde h je Planckova konstanta, ν je frekvence záření, E_1 je nižší energetická hladina a E_2 je vyšší energetická hladina. [19]	11
1-2	Prostorové uspořádání energie v optickém rezonátoru laseru (tzv. módy nebo vidy) [7]	13
2-3	Illustrace (a) průřezu běžného návaru a (b) jednotlivých oblastí návaru [8, 11]	15
2-4	(a) predepoziční a (b) kodepoziční proces laserového navařování [7]	16
2-5	Schéma laserového navařování - (a) laterální tryskou, - (b) koaxiální tryskou [9]	17
3-6	Polarizační křivky kovu s a) lineární stupnicí proudové hustoty a b) s logaritmickou stupnicí proudové hustoty	20
4-7	Snímek použitého prášku Metco 55, který byl použit v experimentální části DP [27]	23
4-8	Přídavný čedičový prášek, který byl použit v experimentální části DP, sekundární elektrony, zv. 80x [20]	23
4-9	Perliticko-feritická mikrostruktura základního materiálu, zv. 200x, leptáno: Nital	25
4-10	Perliticko-feritická mikrostruktura základního materiálu, zv. 500x, leptáno: Nital	25
4-11	Perliticko-feritická mikrostruktura základního materiálu, zv. 1000x, leptáno: Nital	25
4-12	Ukázka obrazové analýzy měření podílu feritu ve struktuře oceli C45, zv. 200x, leptáno: Nital	25
4-13	Změna mikrostruktury základního materiálu v závislosti vzdálenosti od hranice první navařené housenky, zv. 500x, leptáno: Nital	25
4-14	Makrosnímek laserem navařeného měď-čedičového kompozitu, vyznačení segmentů 1-5, ze kterých byla provedena metalografická analýza	26
4-15	Makrostruktura vzorku 1, zv. 20x, leptáno: Robin	27
4-16	Makrostruktura vzorku 2, zv. 20x, leptáno: Robin	27
4-17	Makrostruktura vzorku 3, zv. 20x, leptáno: Robin	27
4-18	Přechod mezi substrátem a první housenkou u vzorku 1, zv. 500x, leptáno: Robin	28
4-19	Přechod mezi substrátem a první housenkou u vzorku 2, zv. 500x, leptáno: Robin	28
4-20	Mikrostruktura první housenky obsahující oblast s patrnými polyedrickými zrny, zv. 500x, leptáno: Robin	28
4-21	Oblast mikrostruktury, kde docházelo k růstu martenzitických jehlic. 1000x, leptáno: Robin	28
4-22	Znázornění oblasti druhé housenky v nenaleptaném stavu, zv. 1000x, ne-leptáno	29
4-23	Mikrostruktura druhé housenky obsahující částice mědi a částice čediče, zv. 1000x, leptáno činidlem viz. výše	29
4-24	Změna mikrostruktury z planární na celulární, zv. 1000x, leptáno: Robin	30
4-25	Růst kolumnárních a epitaxních dendritů, zv. 500x, leptáno: Robin	30
4-26	Změna mikrostruktury z celulární na epitaxní, zv. 500x, leptáno: Robin	30

4-27	Pohled na mikrostrukturu třetí housenky, zv. 200x, leptáno: Robin	30
4-28	Pohled na zrna mědi vyskytující se v blízkosti pórů, zv. 200x, leptáno: Robin	30
4-29	Pohled na zrna mědi vyskytující se v blízkosti pórů, zv. 1000x, leptáno: Robin	30
4-30	Profil mikrotvrdosti HV 0,5	32
4-31	Vtisky HV0,5 na příčném průřezu housenky, 100x, leptáno: Robin	32
4-32	Vtisky HV0,5 od povrchu návaru k substrátu, 100x, leptáno: Robin . . .	32
4-33	Snímek mikrostruktury první housenky, zv. 2000x, sekundární elektrony, leptáno: Robin	33
4-34	Snímek mikrostruktury první housenky, zv. 5000x, sekundární elektrony, leptáno: Robin	33
4-35	Přechod mezi druhou a třetí housenkou, zv. 3000x, sekundární elektrony, leptáno: Robin	34
4-36	Přechod mezi druhou a třetí housenkou, zv. 3000x, sekundární elektrony, leptáno: Robin	34
4-37	Přechod mezi druhou a třetí housenkou, zv. 3000x, sekundární elektrony, leptáno: Robin	34
4-38	Přechod mezi druhou a třetí housenkou, zv. 5000x, sekundární elektrony, leptáno: Robin	34
4-39	Mikrostruktura třetí housenky, zv. 5000x, sekundární elektrony, leptáno: Robin	34
4-40	Mikrostruktura třetí housenky, zv. 2500x, sekundární elektrony, leptáno: Robin	34
5-41	Zbroušený povrch kompozitního návaru před expozicí kyselinou buthylakrylátovou, zv. 10x	36
5-42	Zbroušený povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou buthylakrylátovou, zv. 10x	36
5-43	Závislost korozního potenciálu na logaritmu procházejícího proudu po expozici kyselinou buthylakrylátovou	37
5-44	Zbroušený povrch kompozitního návaru před expozicí kyselinou ethylhexylakrylátovou, zv. 10x	38
5-45	Zbroušený povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou ethylhexylakrylátovou, zv. 10x	38
5-46	Závislost korozního potenciálu na logaritmu procházejícího proudu po expozici kyselinou ethylhexylakrylátovou	38
5-47	Zbroušený povrch kompozitního návaru před expozicí kyselinou akrylátovou inhibovanou, zv. 10x	39
5-48	Zbroušený povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou akrylátovou inhibovanou, zv. 10x	39
5-49	Závislost korozního potenciálu na logaritmu procházejícího proudu po expozici kyselinou akrylátovou inhibovanou	39
5-50	Zbroušený povrch kompozitního návaru před expozicí kyselinou ethylakrylátovou, zv. 10x	40
5-51	Zbroušený povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou ethylakrylátovou, zv. 10x	40
5-52	Závislost korozního potenciálu na logaritmu procházejícího proudu po expozici kyselinou ethylakrylátovou	40

5-53	Zbroušený povrch kompozitního návaru před expozicí kyselinou methy- akrylátovou, zv. 10x	41
5-54	Zbroušený povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou methy- akrylátovou, zv. 10x	41
5-55	Závislost korozního potenciálu na logaritmu procházejícího proudu po expozici kyselinou methylakrylátovou	41
5-56	Zbroušený povrch kompozitního návaru před expozicí čistou kyselinou akrylátovou, zv. 10x	42
5-57	Zbroušený povrch kompozitního návaru po expozici čistou kyselinou akry- látovou, zv. 10x	42
5-58	Závislost korozního potenciálu na logaritmu procházejícího proudu po expozici čistou kyselinou akrylátovou	42
5-59	Grafické znázornění rychlosti koroze vzorků exponovaných: 1) kyselinou buthylakrylátovou; 2) kyselinou Ethyl-hexyl-akrylátovou; 3) kyselinou Akrylátovou inhibovanou; 4) kyselinou Ethylakrylátovou; 5) kyselinou Methylakrylátovou; 6) čistou kyselinou akrylátovou kyselinou, dále pak vzorku měřeného před expozicí 7) a měřeného standardu z oceli AISI 304 - 8	44
5-60	Povrch kompozitního návaru před expozicí kyselinou buthyl-akrylátovou, zv. 10x	45
5-61	Povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou buthyl-akrylátovou, zv. 10x	45
5-62	Povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou buthyl-akrylátovou, zv. 30x, sekundární elektrony	46
5-63	Povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou buthyl-akrylátovou, zv. 300x, sekundární elektrony	46
5-64	Povrch kompozitního návaru před expozicí kyselinou ethyl-hexyl-akrylátovou, zv. 10x	47
5-65	Povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou ethyl-hexyl-akrylátovou, zv. 10x	47
5-66	Povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou ethyl-hexyl-akrylátovou, zv. 30x, sekundární elektrony	47
5-67	Povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou ethyl-hexyl-akrylátovou, zv. 300x, sekundární elektrony	47
5-68	Povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou ethyl-hexyl-akrylátovou, zv. 300x, odražené elektrony, režim COMPO	48
5-69	Detail korozního produktu vzniklého po expozici kyselinou ethyl-hexyl- akrylátovou , zv. 1000x, sekundární elektrony	48
5-70	Povrch kompozitního návaru před expozicí kyselinou akrylátovou inhibo- vanou, zv. 10x	49
5-71	Povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou akrylátovou inhibova- nou, zv. 10x	49
5-72	Povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou akrylátovou inhibova- nou, zv. 30x, sekundární elektrony	49
5-73	Povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou akrylátovou inhibova- nou, zv. 300x, odražené elektrony, režim COMPO	49
5-74	Povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou akrylátovou inhibova- nou, zv. 2000x, odražené elektrony, režim COMPO	50

5-75	Detail na nenatavenou částici čediče na povrchu vzorku po expozici kyselinou akrylátovou inhibovanou, zv. 3500x, sekundární elektrony	50
5-76	Povrch kompozitního návaru před expozicí kyselinou ethyl-akrylátovou, zv. 10x	51
5-77	Povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou ethyl-akrylátovou, zv. 10x	51
5-78	Povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou ethyl-akrylátovou, zv. 30x, sekundární elektrony	51
5-79	Povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou ethyl-akrylátovou, zv. 100x, odražené elektrony, režim COMPO	51
5-80	Povrch kompozitního návaru před expozicí kyselinou methyl-akrylátovou, zv. 10x	52
5-81	Povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou methyl-akrylátovou, zv. 10x	52
5-82	Povrch kompozitního návaru po expozici kyselinou methyl-akrylátovou, zv. 30x, sekundární elektrony	52
5-83	Detail korozního produktu tvořeného především z Fe, zv. 1000x, sekundární elektrony	52
5-84	Povrch kompozitního návaru před expozicí čistou kyselinou akrylátovou, zv. 10x	53
5-85	Povrch kompozitního návaru po expozici čistou kyselinou akrylátovou, zv. 10x	53
5-86	Povrch kompozitního návaru po expozici čistou kyselinou akrylátovou, zv. 30x, sekundární elektrony	54
5-87	Povrch kompozitního návaru po expozici čistou kyselinou akrylátovou, zv. 300x, sekundární elektrony	54
5-88	Povrch kompozitního návaru po expozici čistou kyselinou akrylátovou, zv. 300x, odražené elektrony, režim COMPO	54
5-89	Detail korozního produktu na povrchu kompozitního návaru po expozici čistou kyselinou akrylátovou, zv. 2000x, sekundární elektrony	54
5-90	Mikrostruktura vzorku po expozici kyselinou Butyl-akrylátovou, zv. 500x, leptáno: Robin	55
5-91	Mikrostruktura vzorku po expozici kyselinou Ethyl-hexyl akrylátovou, zv. 500x, leptáno: Robin	55
5-92	Mikrostruktura vzorku po expozici kyselinou Akrylátovou inhibovanou, zv. 500x, leptáno: Robin	56
5-93	Mikrostruktura vzorku po expozici kyselinou Ethyl-akrylátovou, zv. 500x, leptáno: Robin	56
5-94	Mikrostruktura vzorku po expozici kyselinou Methyl-akrylátovou, zv. 500x, leptáno: Robin	56
5-95	Mikrostruktura vzorku po expozici kyselinou Ethyl-hexyl akrylátovou, zv. 500x, leptáno: Robin	56
6-96	Infračervené spektrum vzorku kyseliny butylakrylátové před korozní zkouškou (červené spektrum) a po korozní zkoušce (modré spektrum)	57
6-97	Infračervené spektrum vzorku kyseliny ethyl-hexyl-akrylátové před korozní zkouškou (červené spektrum) a po korozní zkoušce (modré spektrum)	58

6-98	Infračervené spektrum vzorku kyseliny akrylátové inhibované před korozní zkouškou (červené spektrum) a po korozní zkoušce (modré spektrum)	58
6-99	Infračervené spektrum vzorku kyseliny ethylakrylátové před korozní zkouškou (červené spektrum) a po korozní zkoušce (modré spektrum)	59
6-100	Infračervené spektrum vzorku kyseliny methylakrylátové před korozní zkouškou (červené spektrum) a po korozní zkoušce (modré spektrum)	59
6-101	Infračervené spektrum vzorku čisté kyseliny akrylátové před korozní zkouškou (červené spektrum) a po korozní zkoušce (modré spektrum)	60
6-102	Infračervené spektrum oxidu železitého (modré spektrum) a oxidu měďnatého (červené spektrum) [29]	60
8-103	Makrostruktura vzorku 2, zv. 2Ox, leptáno: Robin	73
8-104	Makrostruktura vzorku 3, zv. 2Ox, leptáno: Robin	73
8-105	Makrostruktura vzorku 4, zv. 2Ox, leptáno: Robin	73
8-106	Makrostruktura vzorku 1, zv. 2Ox, leptáno: Robin	73
8-107	Makrostruktura vzorku 1, zv. 2Ox, leptáno: Robin	74
8-108	Makrostruktura vzorku 4, zv. 2Ox, leptáno: Robin	74
8-109	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin	75
8-110	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin	75
8-111	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin	76
8-112	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin	76
8-113	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin	77
8-114	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin	77
8-115	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin	78
8-116	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin	78
8-117	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin	79
8-118	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin	79
8-119	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin	80
8-120	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin	80
8-121	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin	81
8-122	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin	81
8-123	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin	82
8-124	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin	82
8-125	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin	83
8-126	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin	83
8-127	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin	84
8-128	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin	84
8-129	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin	85
8-130	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin	85
8-131	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin	86
8-132	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin	86
8-133	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin	87
8-134	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin	87
8-135	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin	88
8-136	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin	88
8-137	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin	89
8-138	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin	89

8-139	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin	90
8-140	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin	90
8-141	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin	91
8-142	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin	91
8-143	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin	92
8-144	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin	92
8-145	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin	93
8-146	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin	93
8-147	Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin	94
8-148	Povrch kompozitního návaru po korozní zkoušce, zv. 100x, odražené elek- trony	94
8-149	Povrch kompozitního návaru po korozní zkoušce, zv. 300x	95
8-150	Povrch kompozitního návaru po korozní zkoušce, zv. 300x, odražené elek- trony	95
8-151	Povrch kompozitního návaru po korozní zkoušce, zv. 300x, odražené elek- trony	96
8-152	Povrch kompozitního návaru po korozní zkoušce, zv. 150x	96
8-153	Povrch kompozitního návaru po korozní zkoušce, zv. 150x, odražené elek- trony	97
8-154	Povrch kompozitního návaru po korozní zkoušce, zv. 30x	97
8-155	Povrch kompozitního návaru po korozní zkoušce, zv. 250x	98
8-156	Povrch kompozitního návaru po korozní zkoušce, zv. 250x, odražené elek- trony	98
8-157	Povrch kompozitního návaru po korozní zkoušce, zv. 1000x	99
8-158	Povrch kompozitního návaru po korozní zkoušce, zv. 300x	99
8-159	Povrch kompozitního návaru po korozní zkoušce, zv. 300x, odražené elek- trony	100
8-160	Povrch kompozitního návaru po korozní zkoušce, zv. 1000x	100
8-161	Povrch kompozitního návaru po korozní zkoušce, zv. 3000x	101
8-162	Povrch kompozitního návaru po korozní zkoušce, zv. 3000x	101
8-163	Povrch kompozitního návaru po korozní zkoušce, zv. 3000x, odražené elek- trony	102
8-164	Povrch kompozitního návaru po korozní zkoušce, zv. 2000x	102

Seznam tabulek

1	Porovnání laserového navařování s různými procesy povrchových úprav: ROS (ruční obloukové svařování), MIG (svařování v ochranné atmosféře inertního plynu, SAW (svařování pod tavidlem), TIG (Svařování wolframovou elektrodou v ochranné atmosféře inertního plynu), HVOF (vysokorychlostní nástřik plamenem) [7].	15
2	Potenciál referenčních elektrod při teplotě 25 °C proti standartní vodíkové elektrodě	19
3	Použité stroje a zařízení v experimentální části diplomové práce	22
4	Chemické složení oceli 12 050 naměřené pomocí OES	24
5	Mechanické vlastnosti oceli 12050	24
6	Chemické složení činidla Robin [?]	26
7	Naměřené hodnoty tvrdosti HV 0,5	31

8	Prvkové složení v % hm metalografického výbrusu segmentu 1 kompozitního návaru	35
9	Naměřené hodnoty potenciodynamické korozní zkoušky	43
10	Průměrná hodnota korozních rychlostí vzorků před expozicí, po expozici a standardu	44
11	Prvkové složení v % hm povrchu vzorku exponovaného kyselině buthylakrylátové	46
12	Prvkové složení v % hm povrchu vzorku exponovaného kyselině ethylhexylakrylátové	48
13	Prvkové složení v % hm povrchu vzorku exponovaného kyselině akrylátové inhibované	50
14	Prvkové složení v %hm povrchu vzorku exponovaného kyselině ethylakrylátové	51
15	Prvkové složení v % hm povrchu vzorku exponovaného kyselině methylakrylátové	53
16	Prvkové složení v % hm povrchu vzorku exponovaného čisté akrylátové kyselině	54

Obrazová příloha



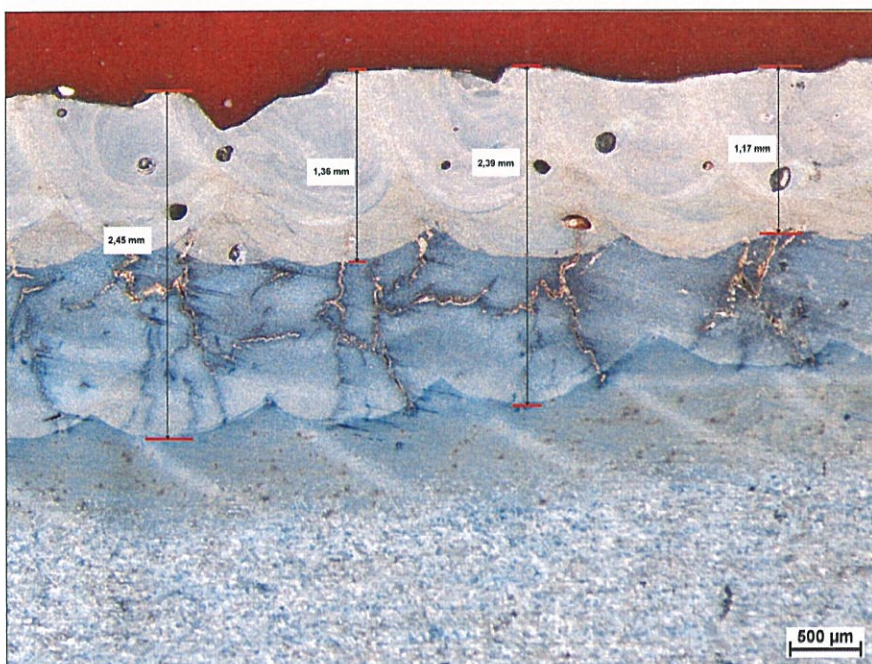
Obrázek 8-103: Makrostruktura vzorku 2, zv. 20x, leptáno: Robin



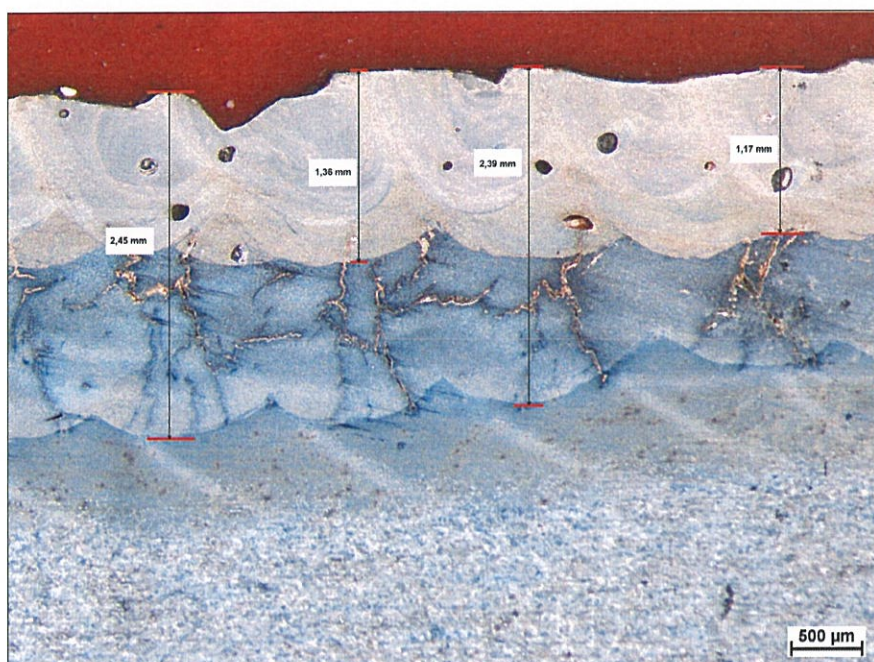
Obrázek 8-104: Makrostruktura vzorku 3, zv. 20x, leptáno: Robin



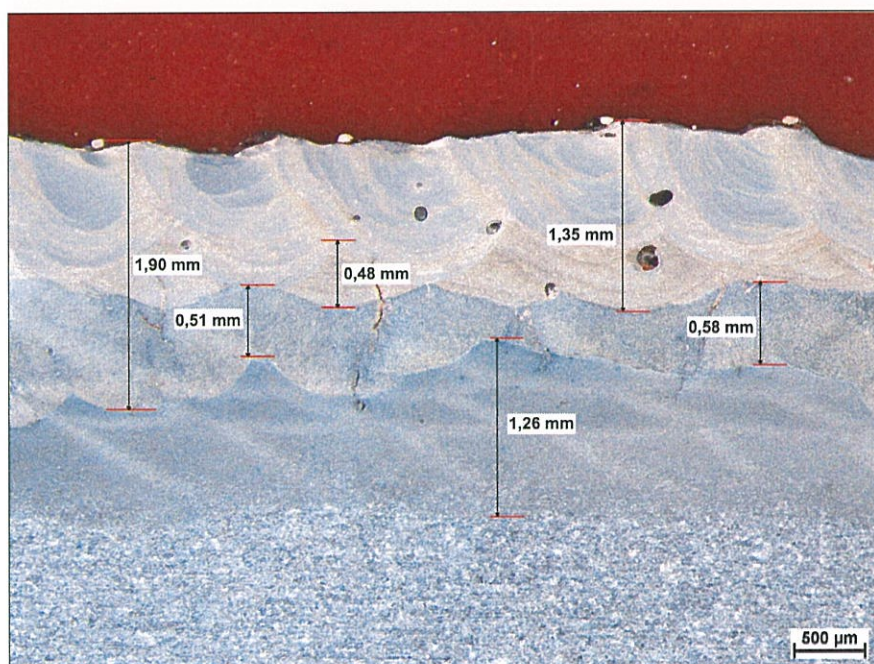
Obrázek 8-105: Makrostruktura vzorku 4, zv. 20x, leptáno: Robin



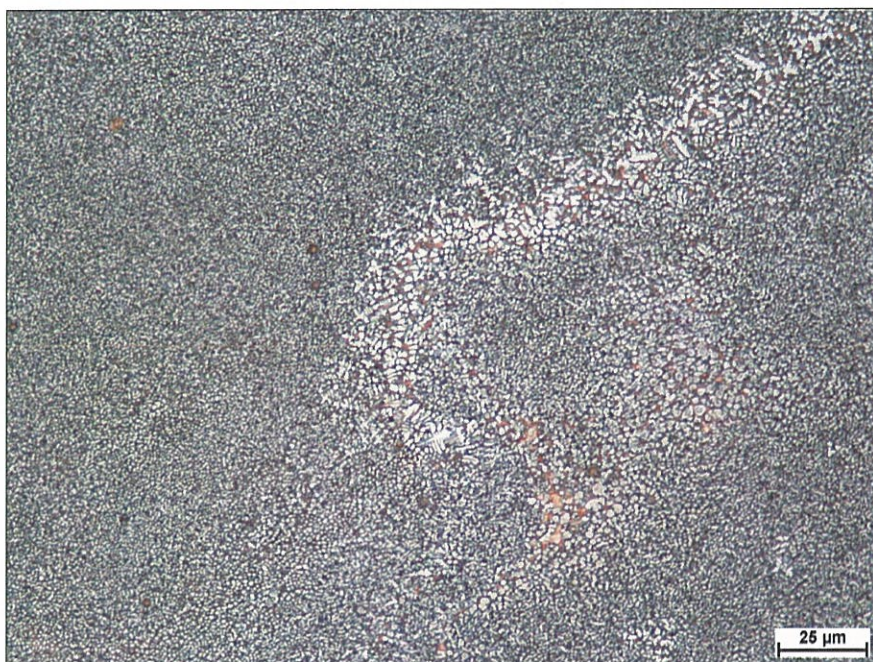
Obrázek 8-106: Makrostruktura vzorku 1, zv. 20x, leptáno: Robin



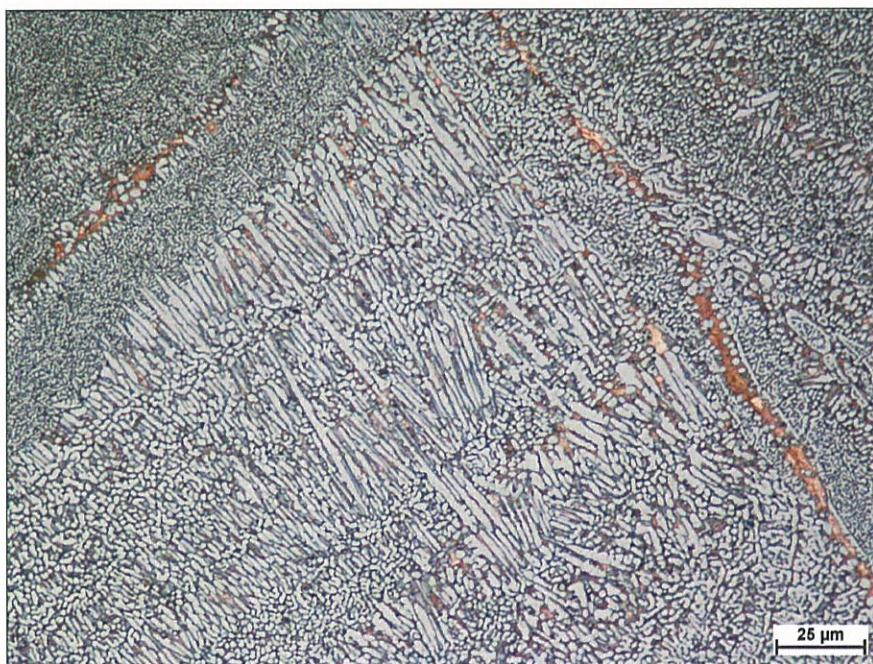
Obrázek 8-107: Makrostruktura vzorku 1, zv. 20x, leptáno: Robin



Obrázek 8-108: Makrostruktura vzorku 4, zv. 20x, leptáno: Robin



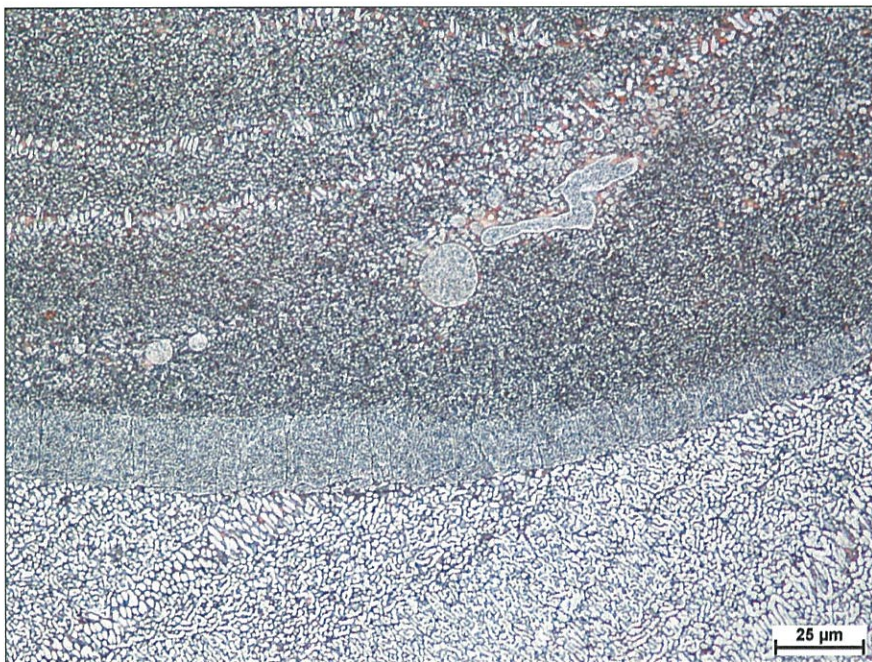
Obrázek 8-109: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin



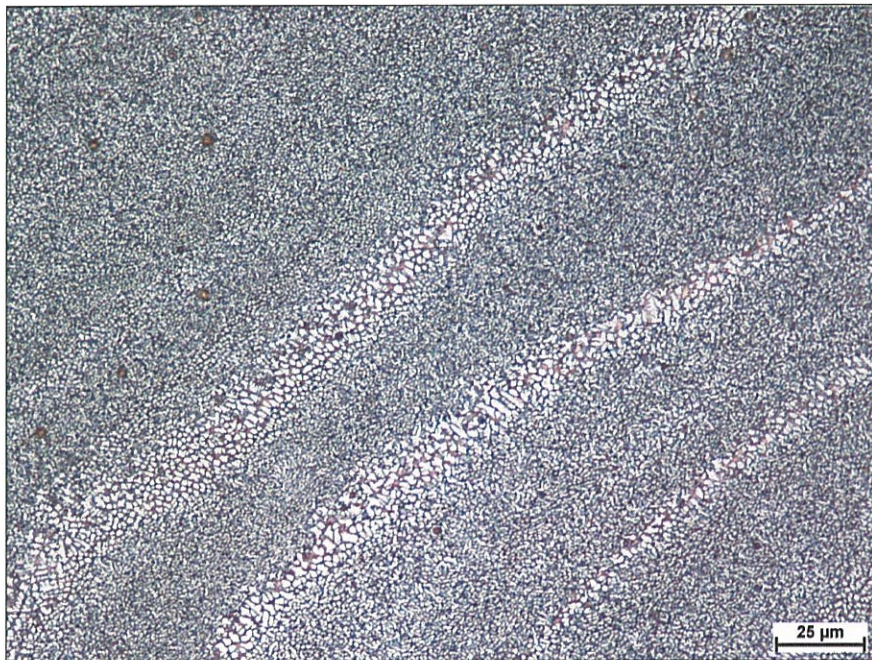
Obrázek 8-110: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin



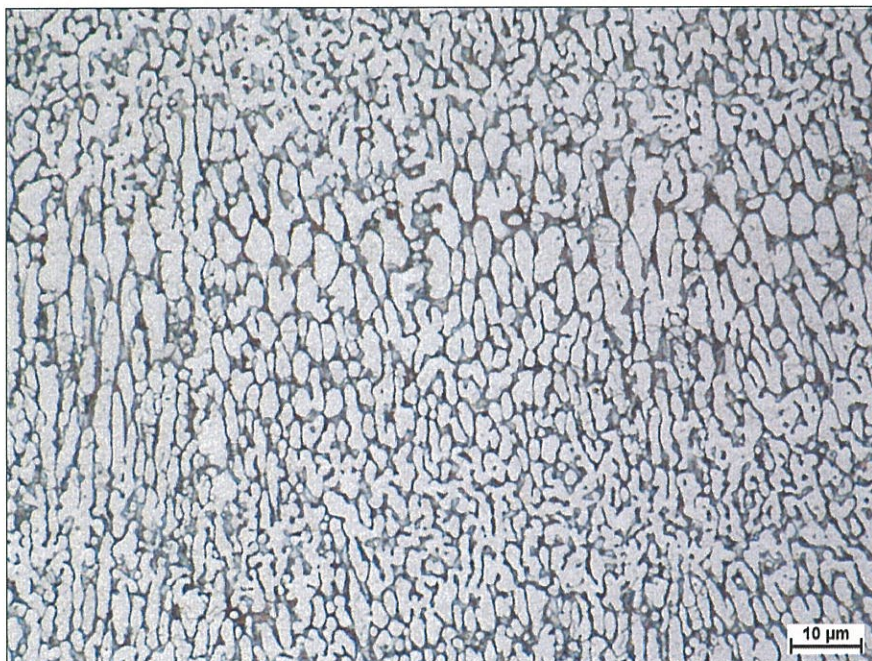
Obrázek 8-111: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin



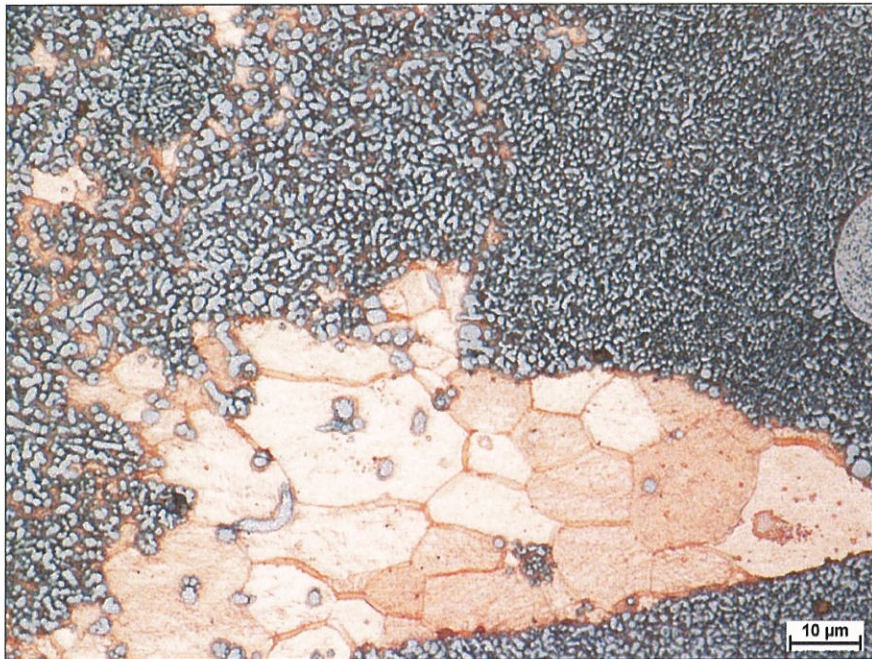
Obrázek 8-112: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin



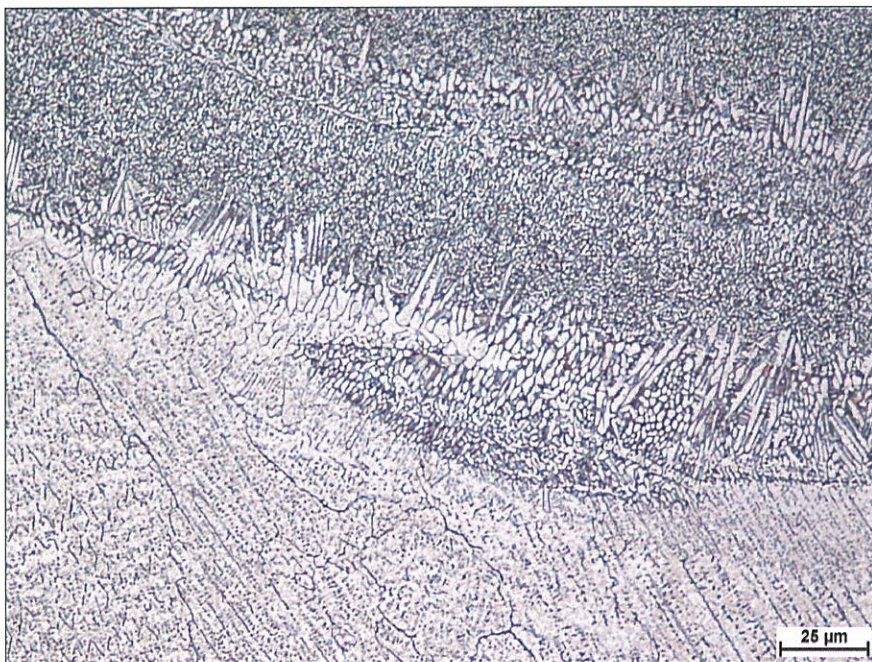
Obrázek 8-113: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin



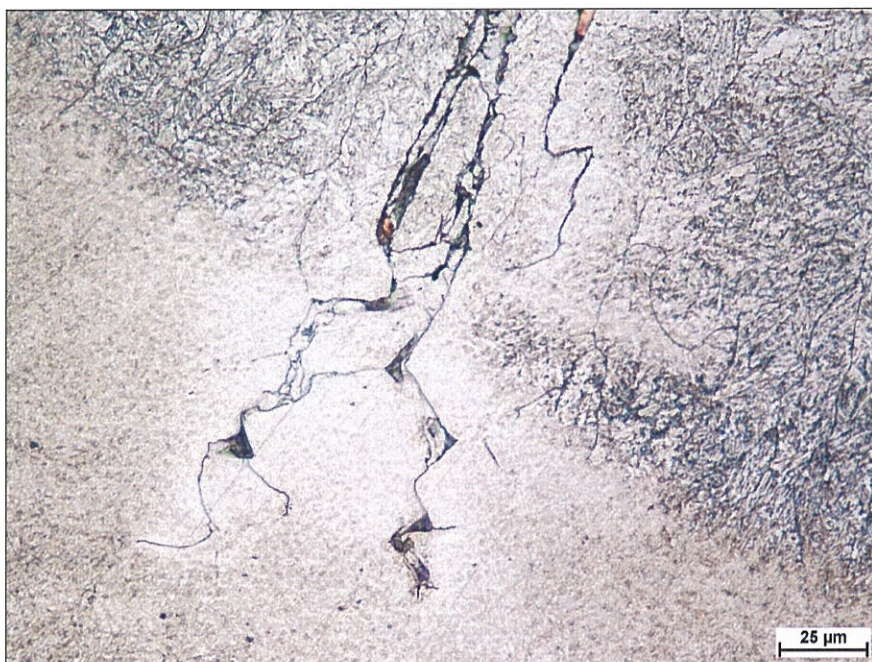
Obrázek 8-114: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin



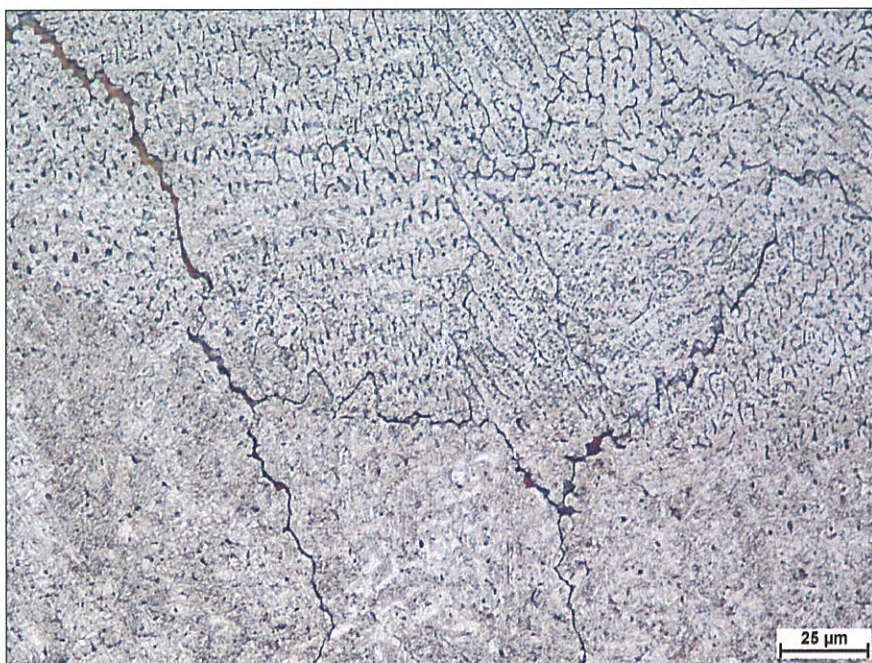
Obrázek 8-115: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin



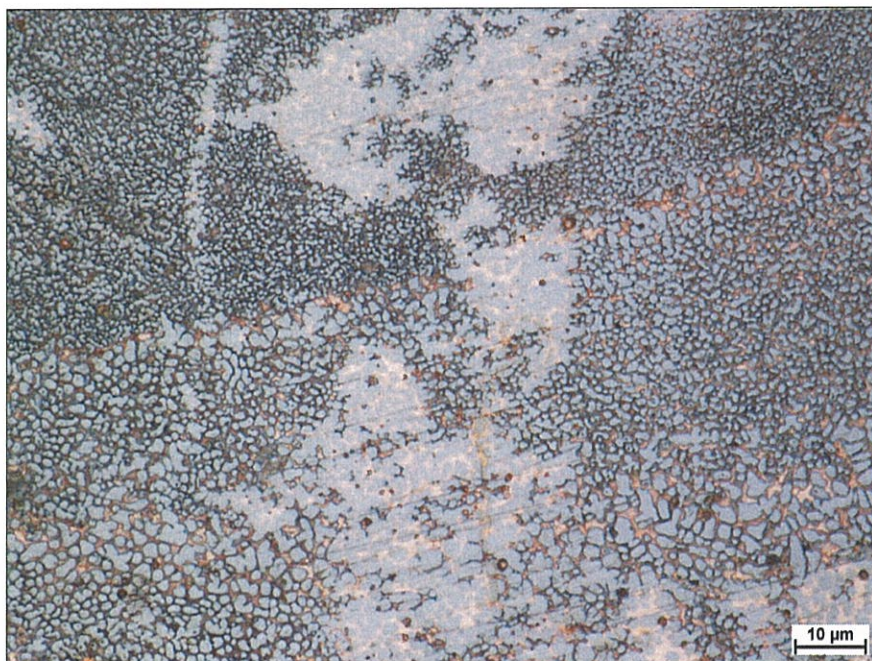
Obrázek 8-116: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 500Ox, leptáno: Robin



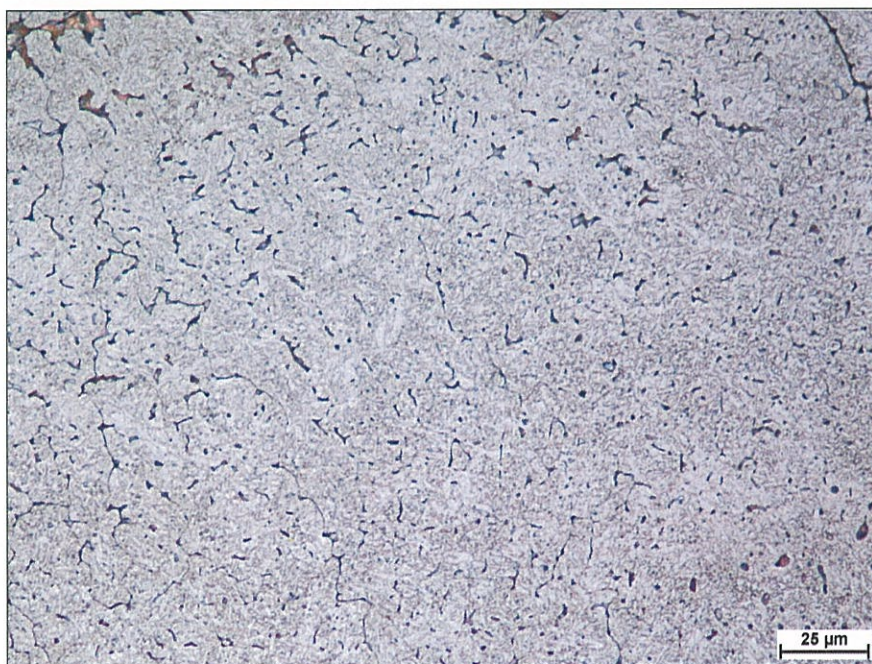
Obrázek 8-117: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin



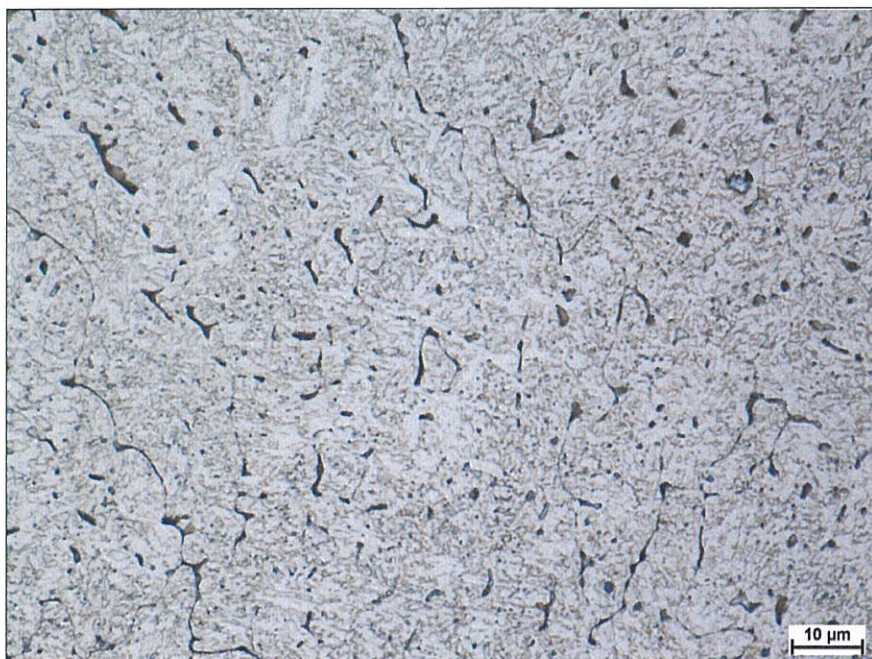
Obrázek 8-118: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin



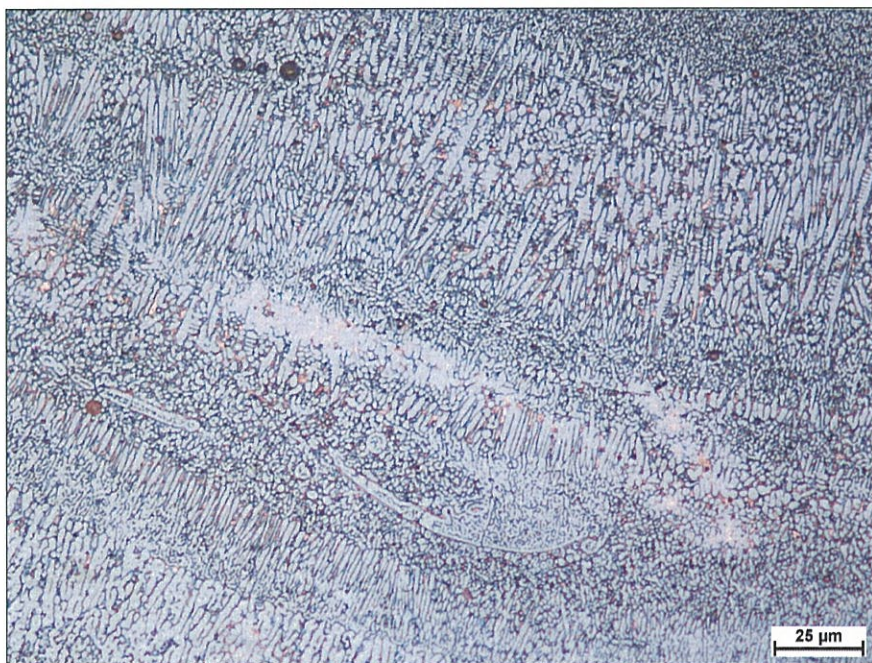
Obrázek 8-119: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin



Obrázek 8-120: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin



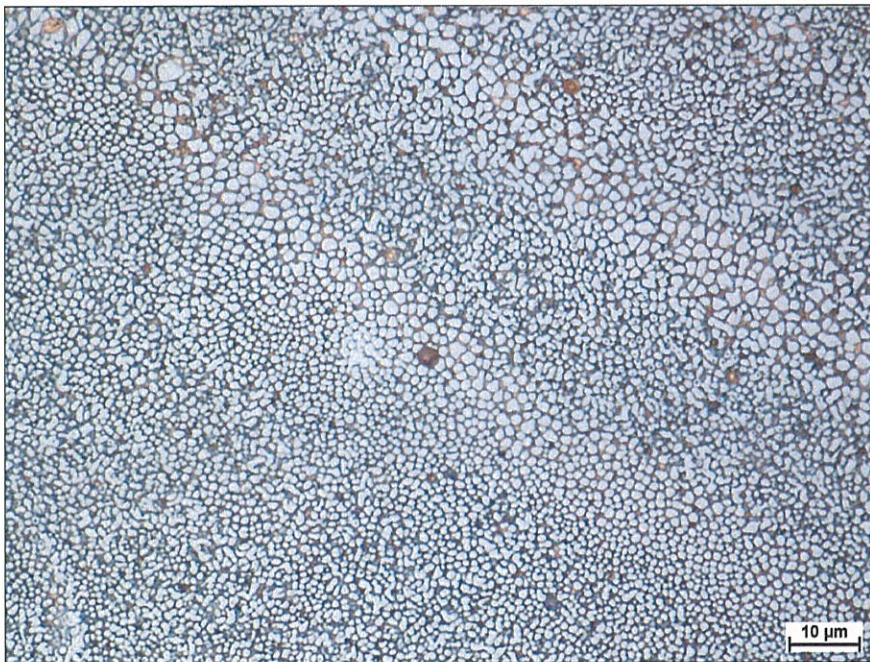
Obrázek 8-121: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin



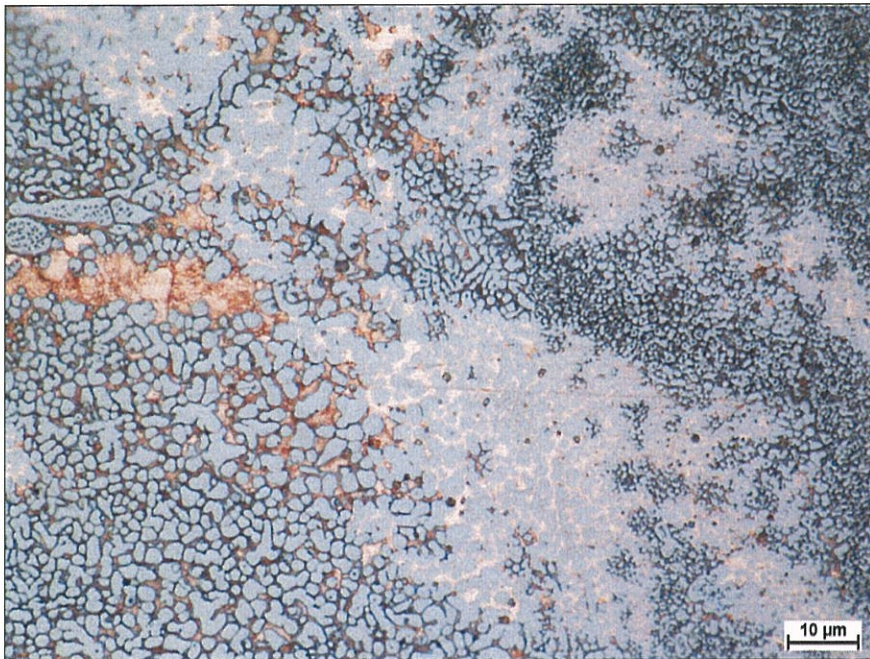
Obrázek 8-122: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin



Obrázek 8-123: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin



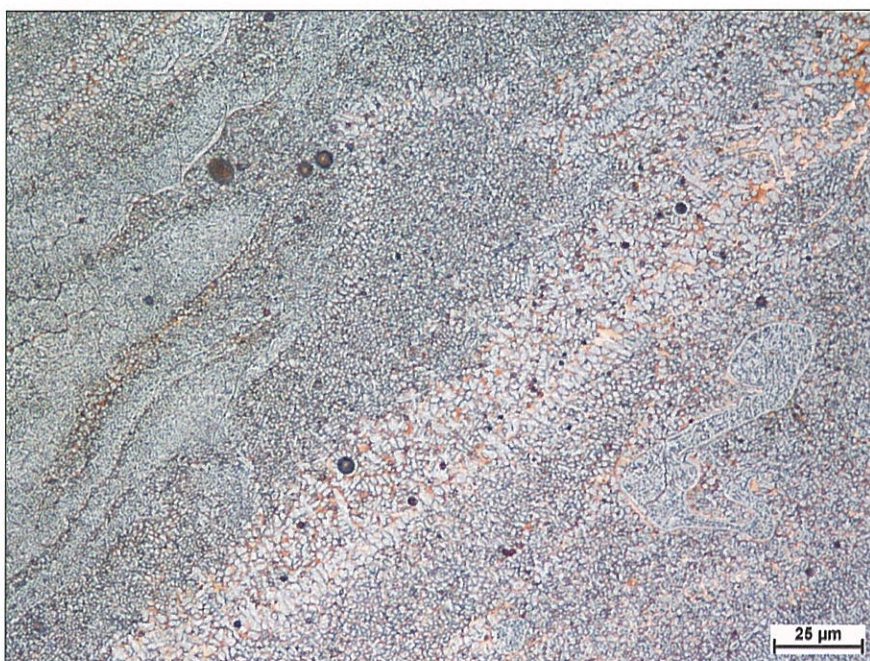
Obrázek 8-124: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin



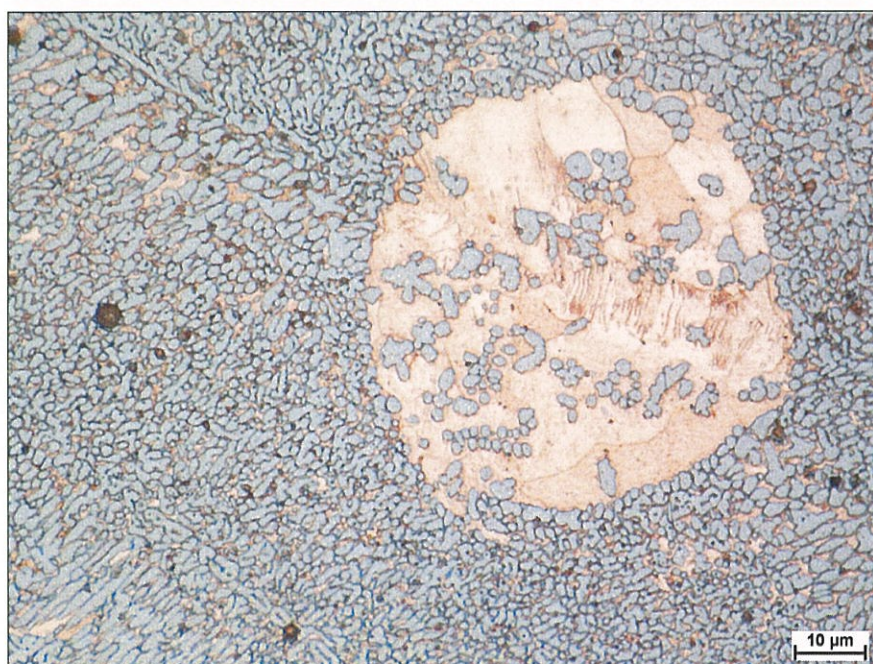
Obrázek 8-125: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin



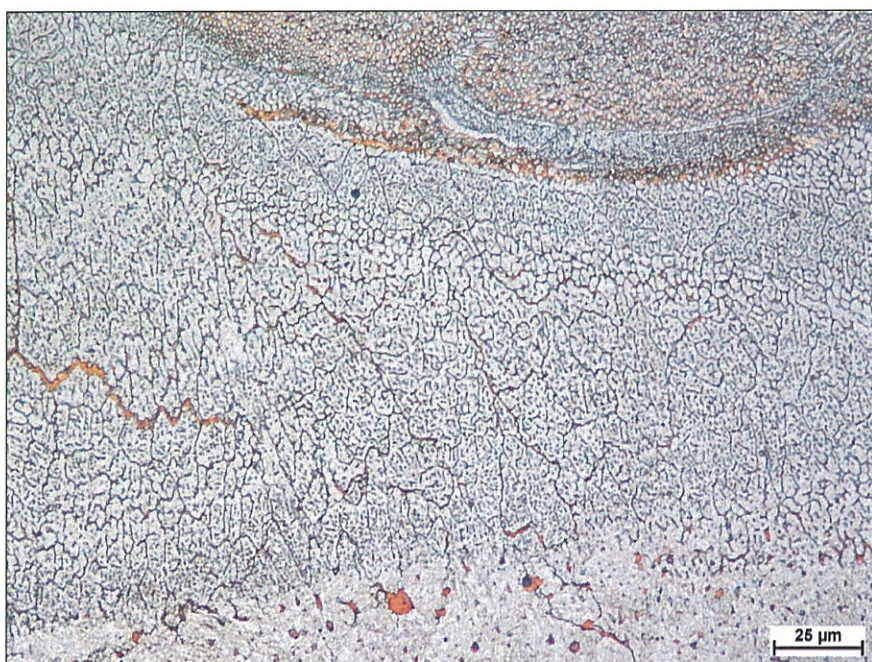
Obrázek 8-126: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin



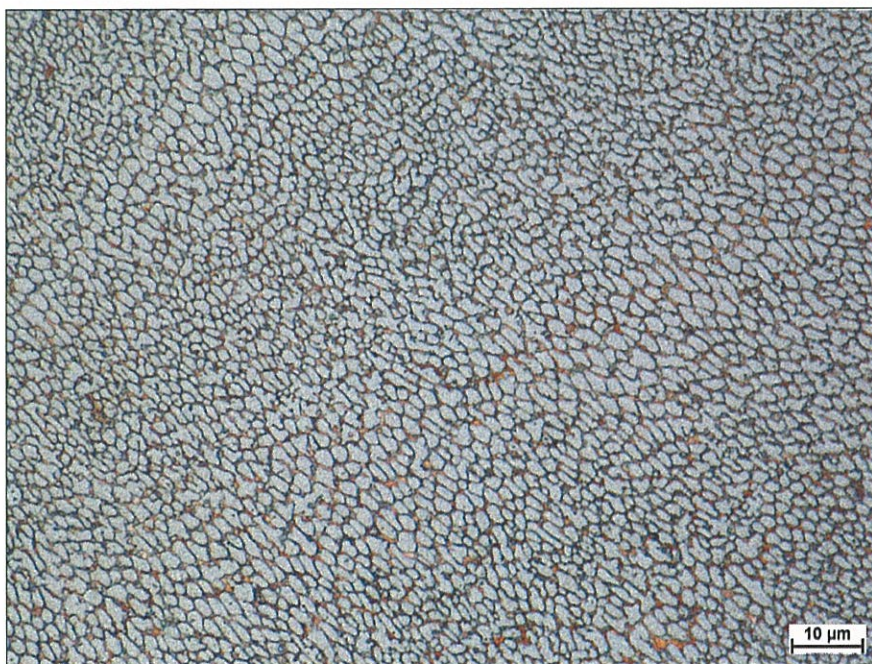
Obrázek 8-127: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin



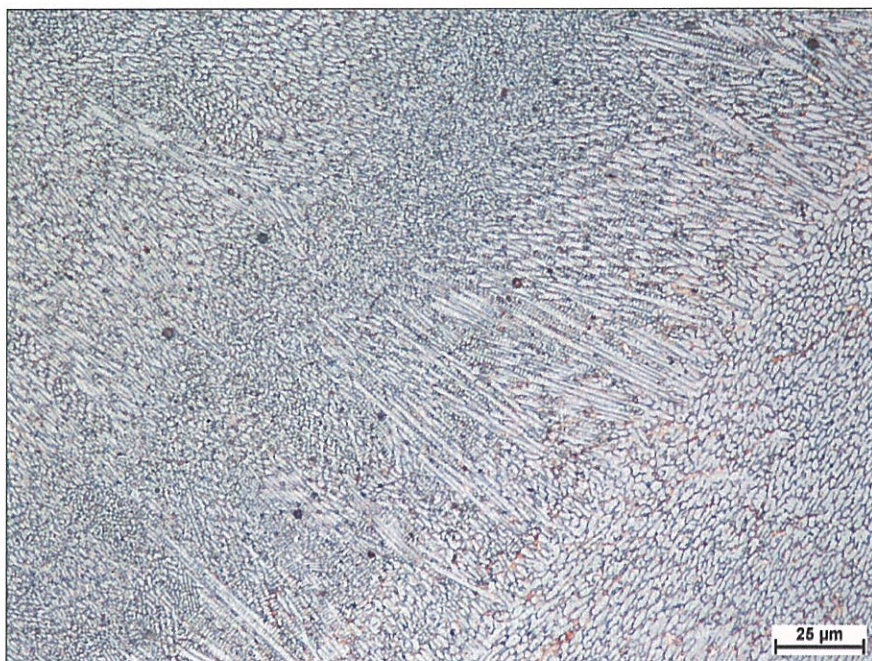
Obrázek 8-128: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin



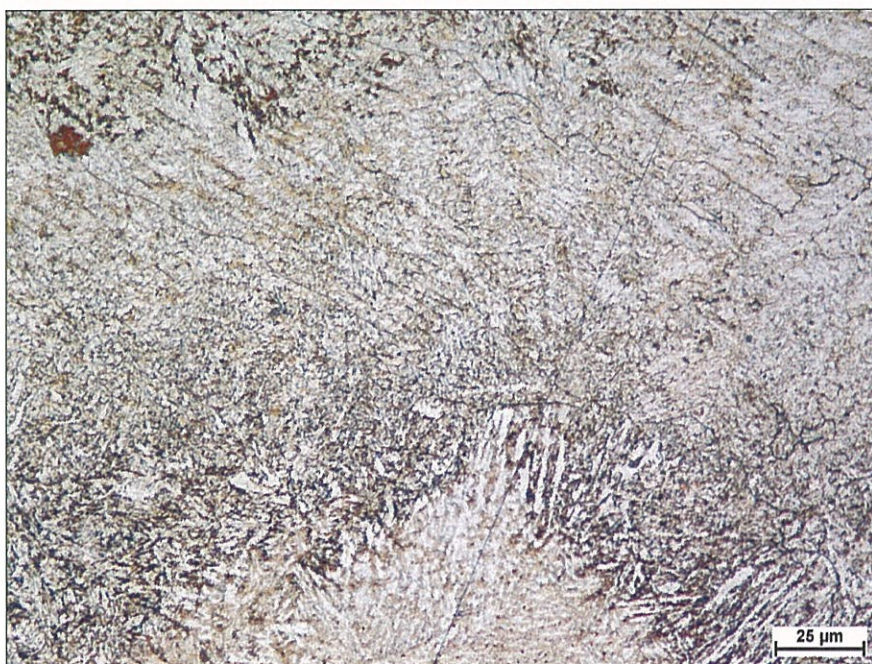
Obrázek 8-129: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin



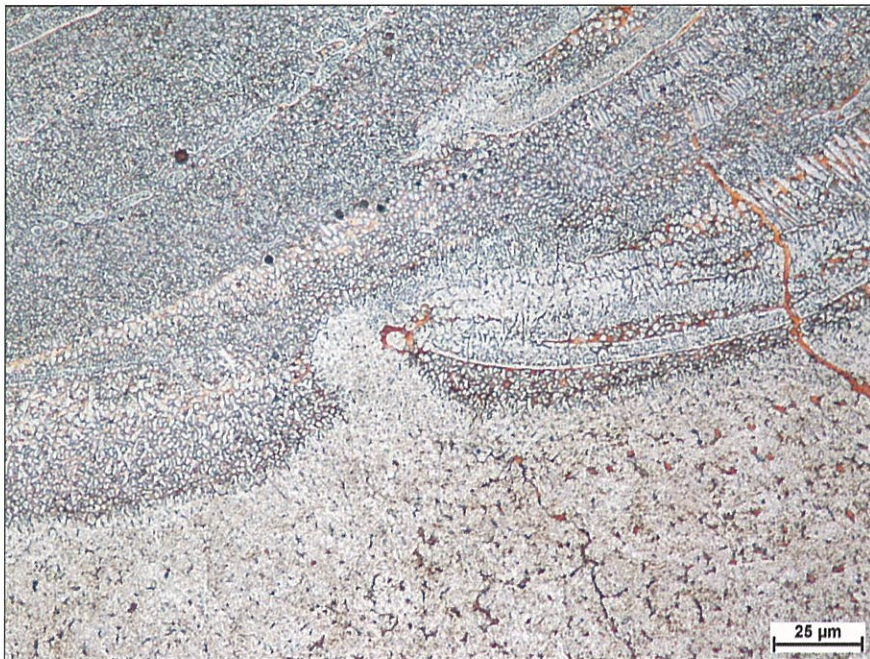
Obrázek 8-130: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin



Obrázek 8-131: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin



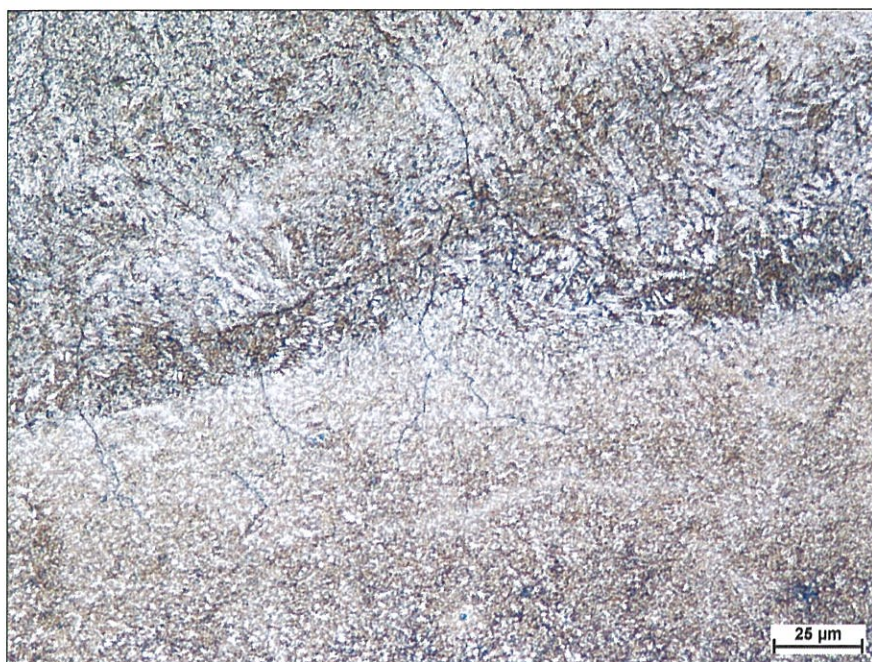
Obrázek 8-132: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin



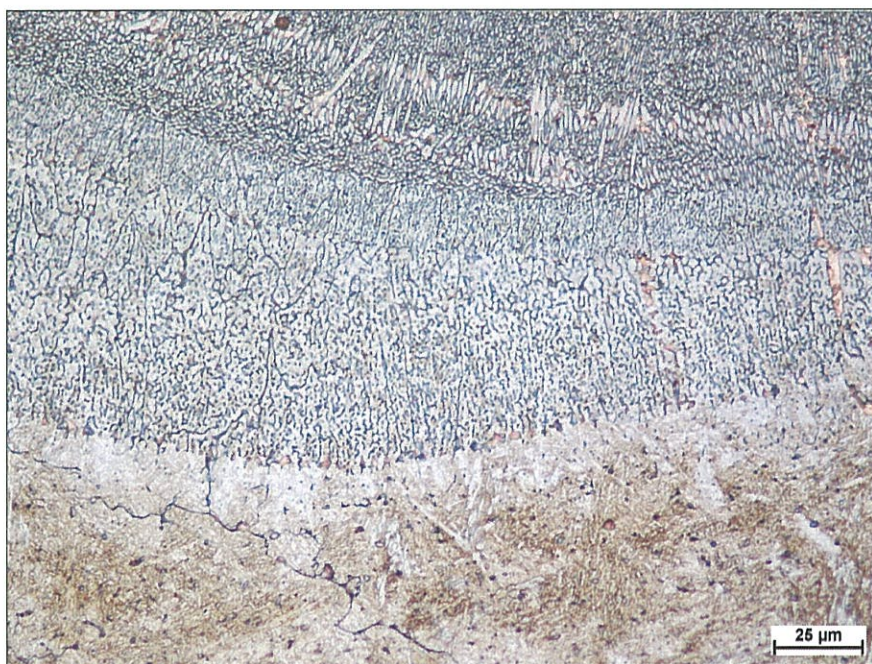
Obrázek 8-133: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin



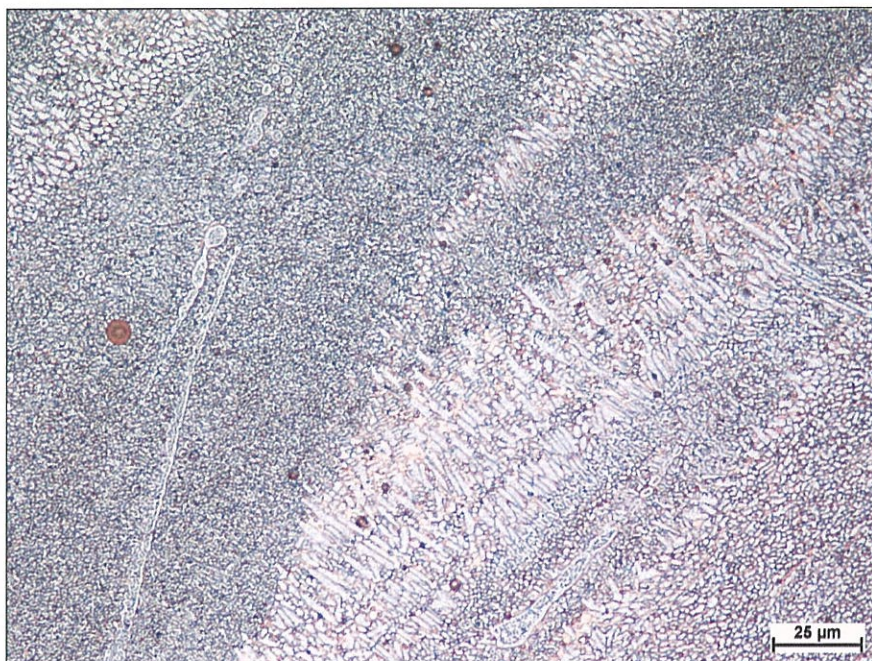
Obrázek 8-134: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin



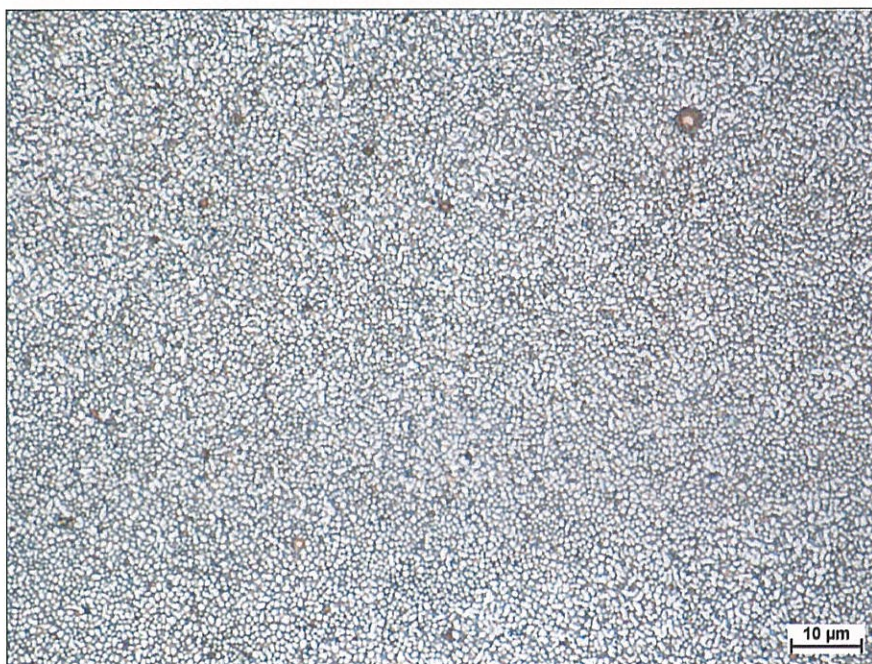
Obrázek 8-135: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin



Obrázek 8-136: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin



Obrázek 8-137: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin



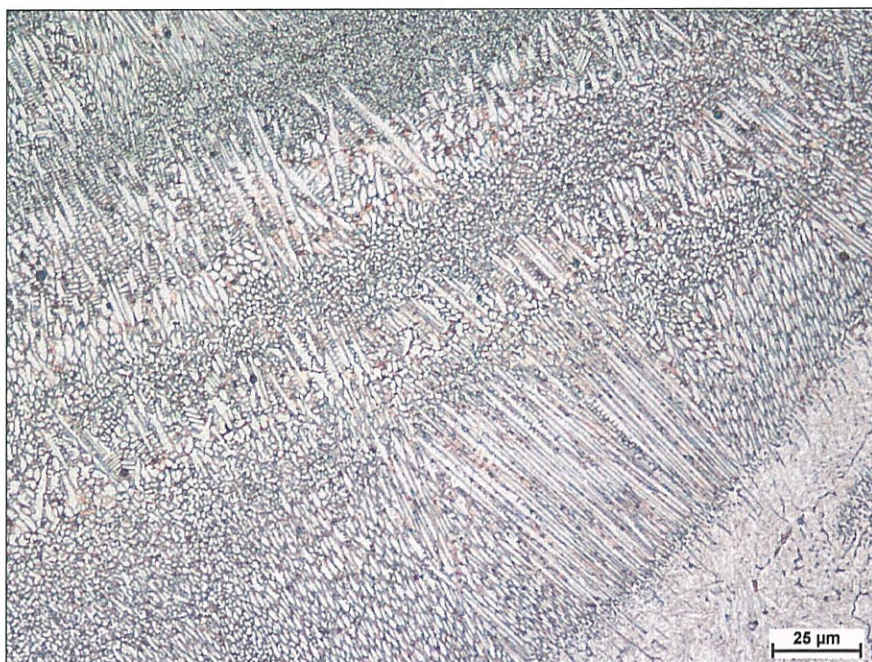
Obrázek 8-138: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin



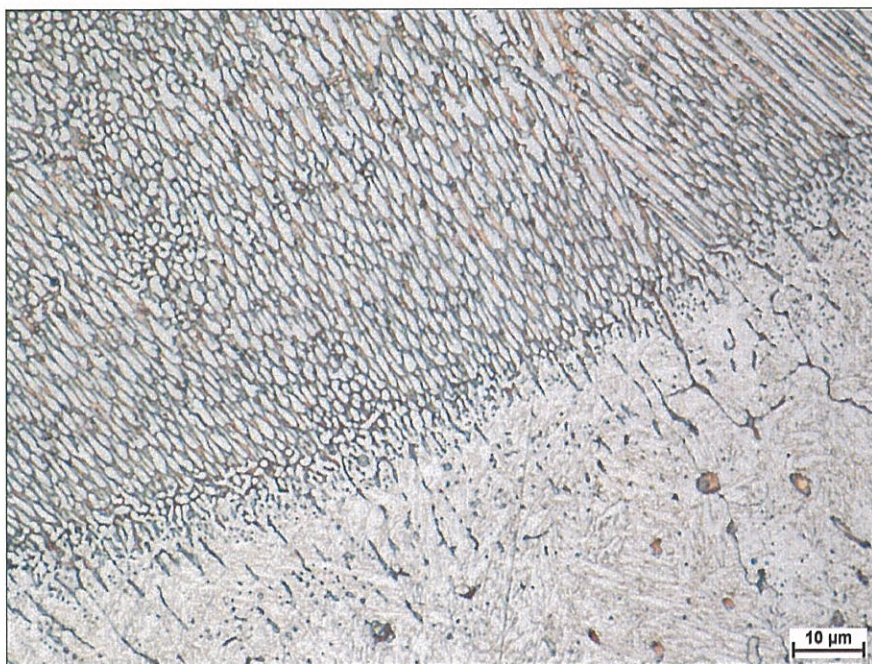
Obrázek 8-139: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin



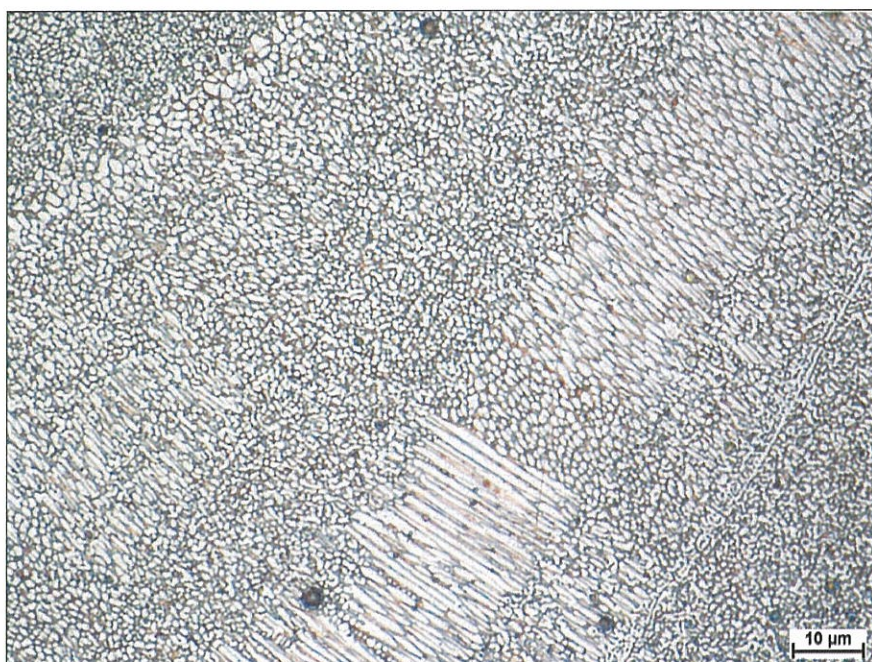
Obrázek 8-140: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin



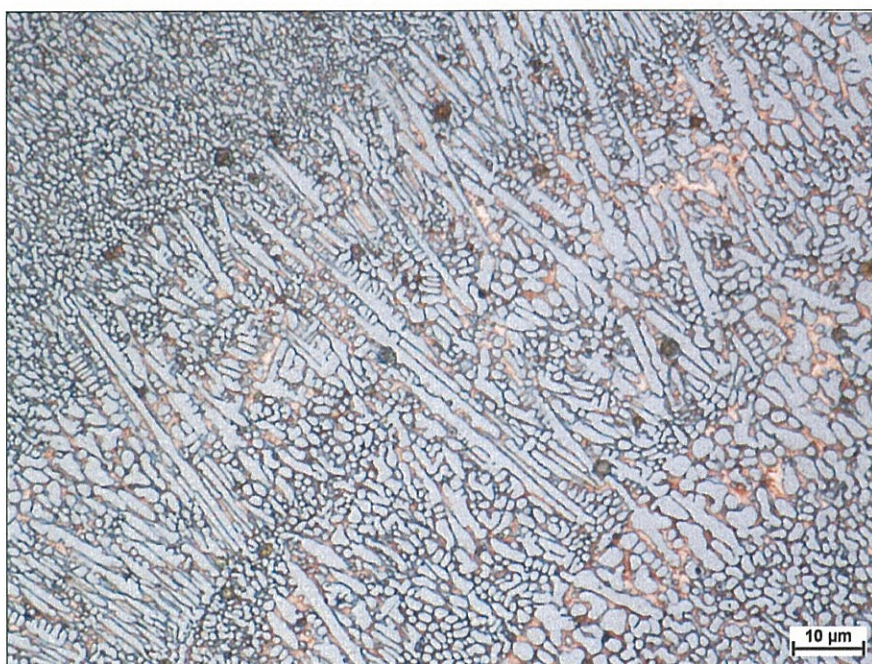
Obrázek 8-141: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin



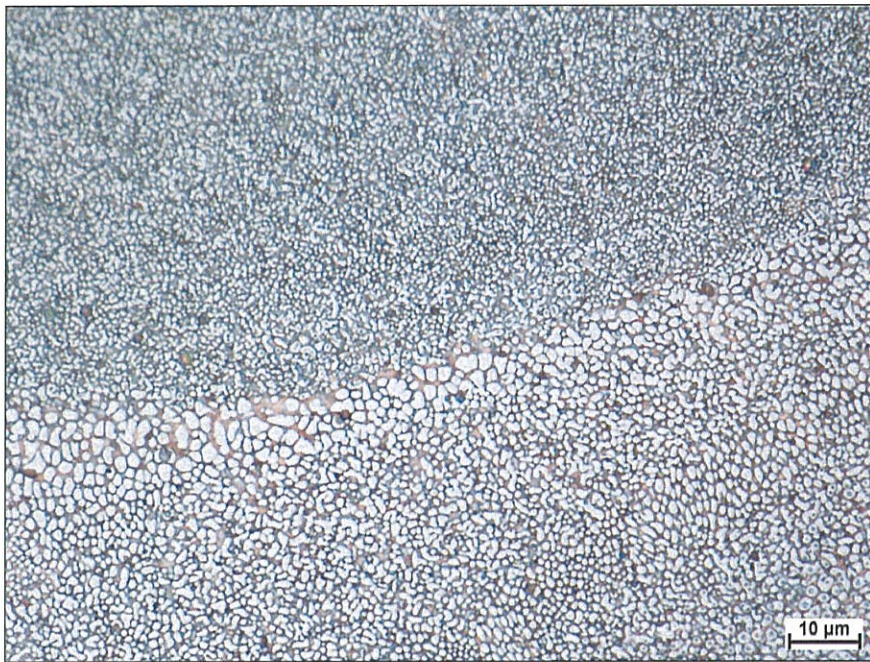
Obrázek 8-142: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin



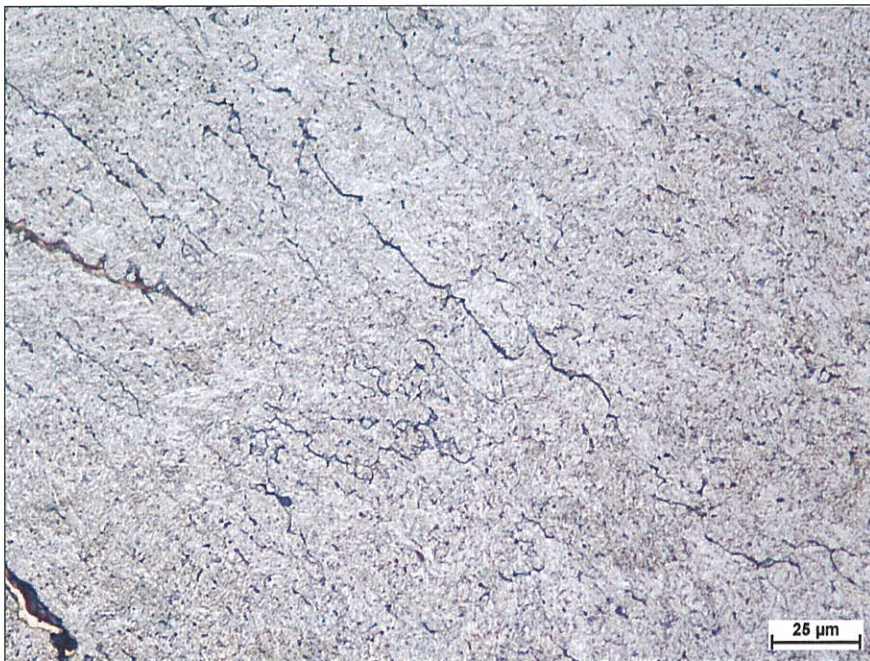
Obrázek 8-143: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 1000x, leptáno: Robin



Obrázek 8-144: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 1000x, leptáno: Robin



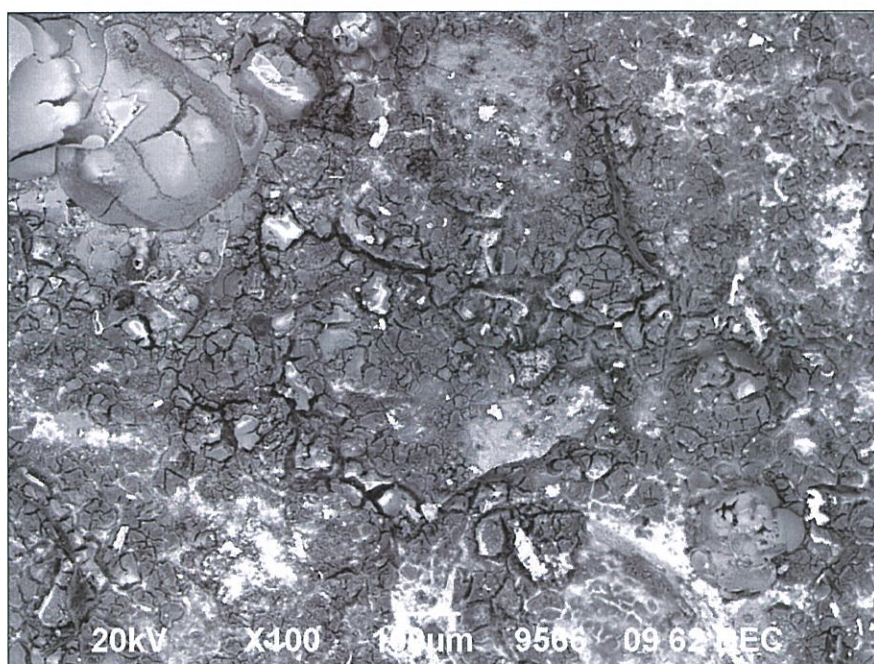
Obrázek 8-145: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin



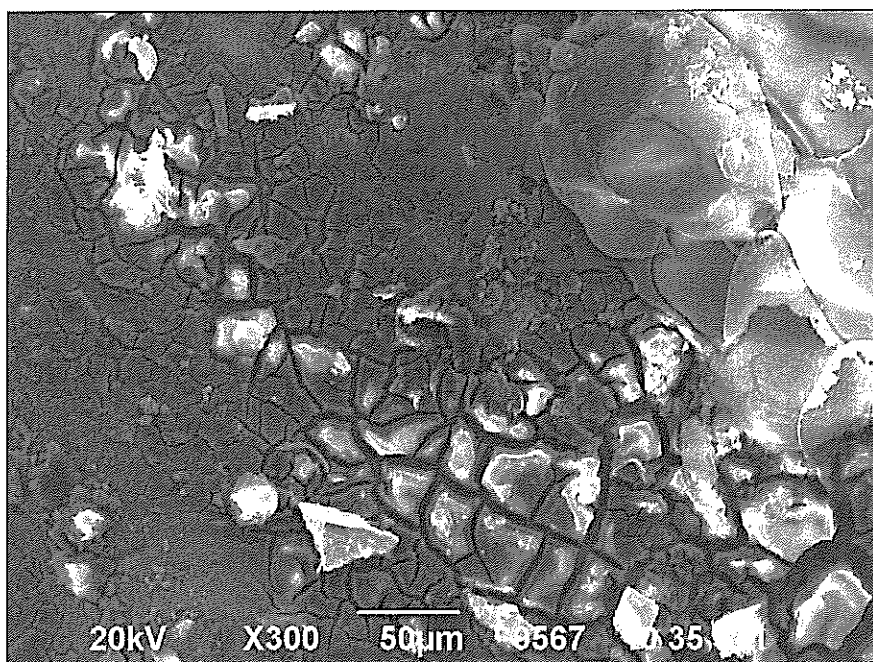
Obrázek 8-146: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 50Ox, leptáno: Robin



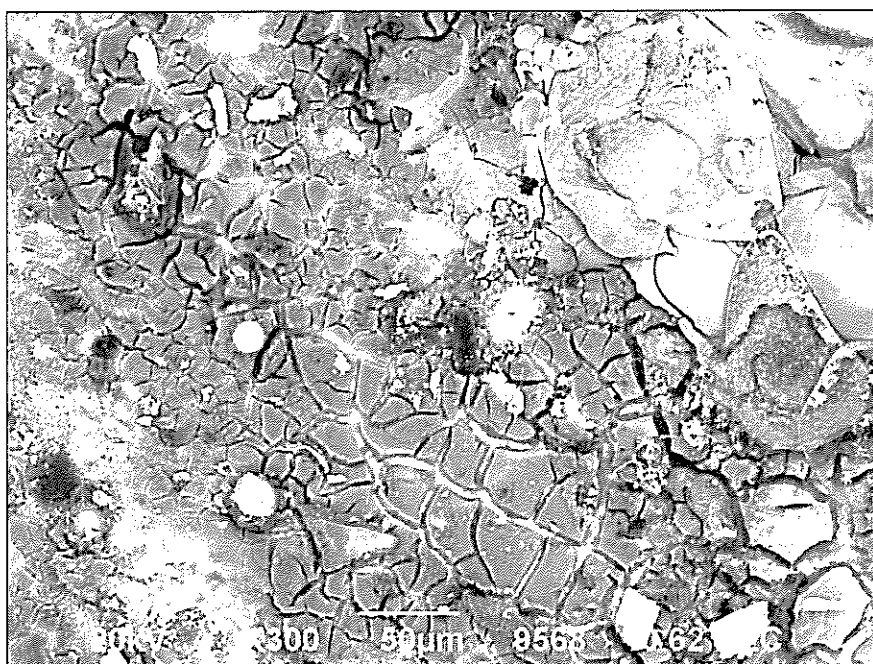
Obrázek 8-147: Mikrostruktura kompozitního návaru, zv. 100Ox, leptáno: Robin



Obrázek 8-148: Povrch kompozitního návaru po korozní zkoušce, zv. 100x, odražené elektrony



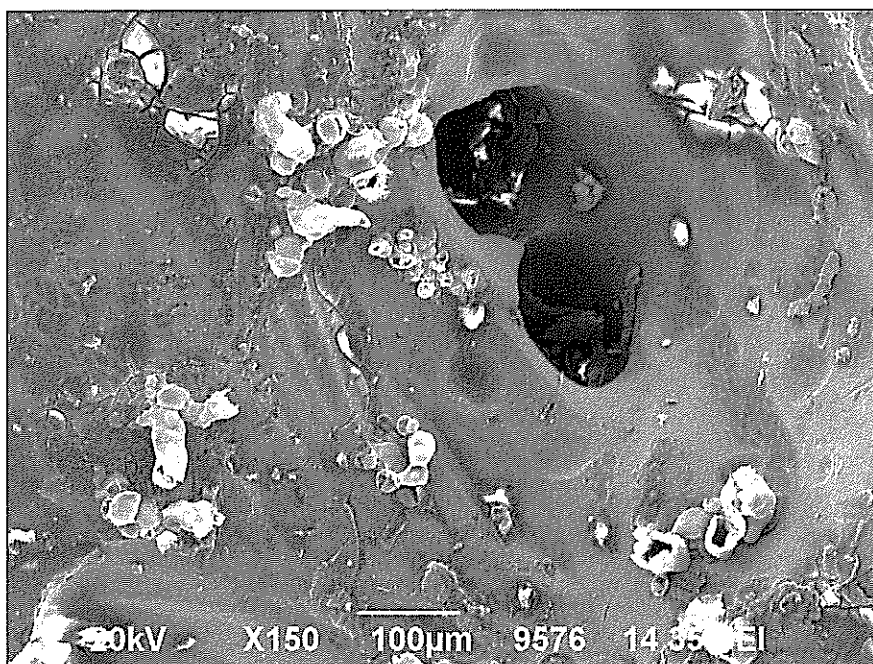
Obrázek 8-149: Povrch kompozitního návaru po korozní zkoušce, zv. 300x



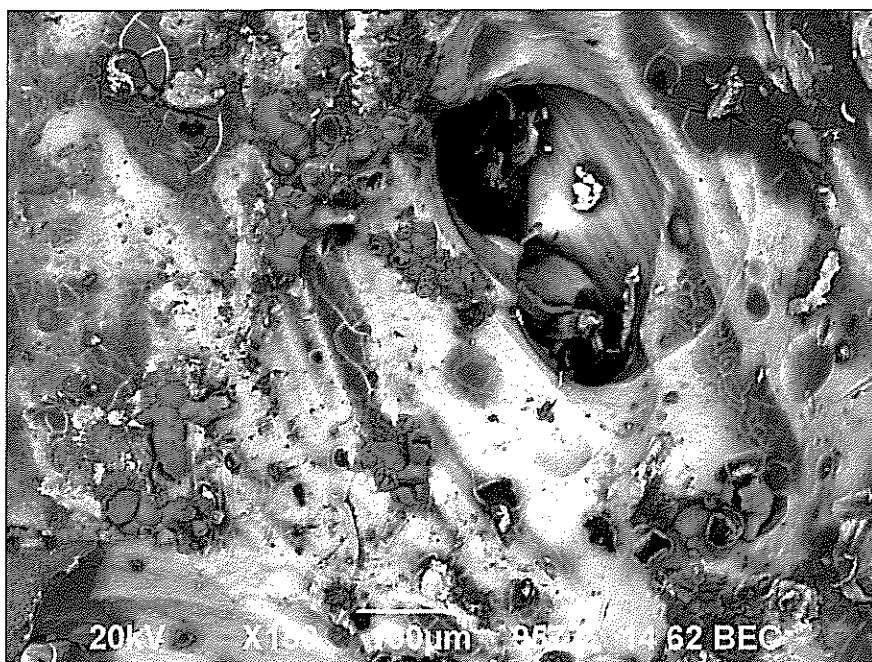
Obrázek 8-150: Povrch kompozitního návaru po korozní zkoušce, zv. 300x, odražené elektrony



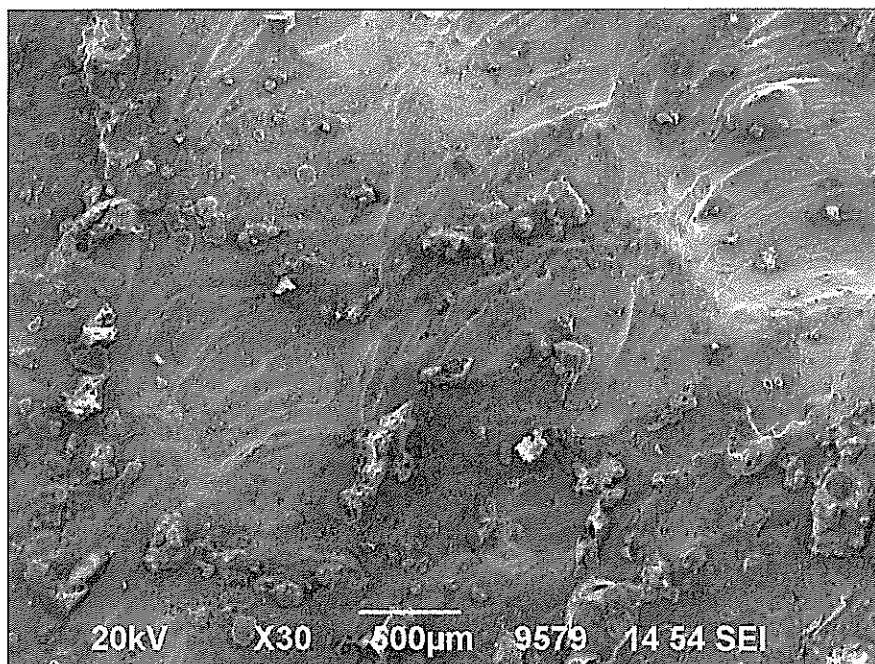
Obrázek 8-151: Povrch kompozitního návaru po korozní zkoušce, zv. 300x, odražené elektrony



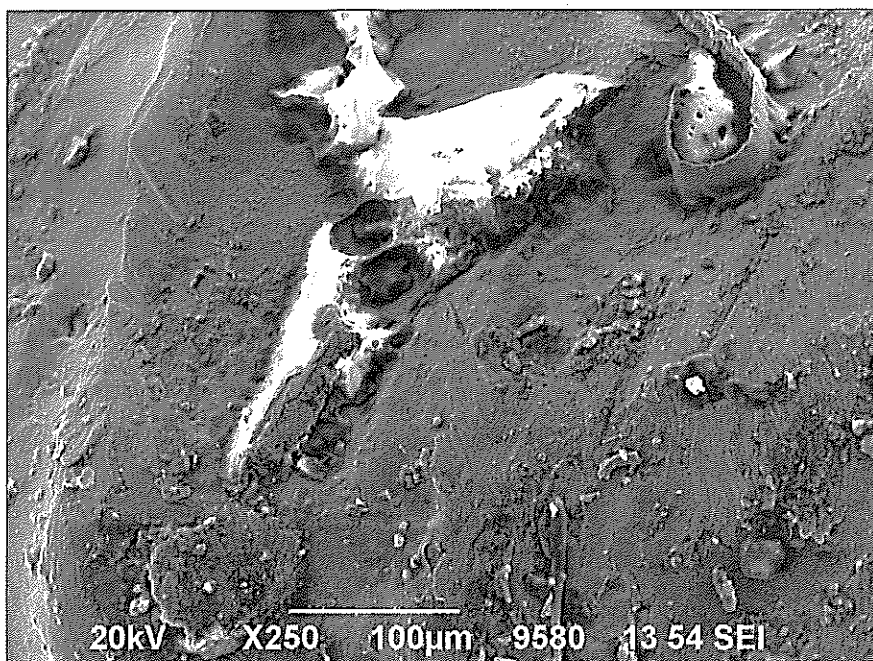
Obrázek 8-152: Povrch kompozitního návaru po korozní zkoušce, zv. 150x



Obrázek 8-153: Povrch kompozitního návaru po korozní zkoušce, zv. 150x, odražené elektrony



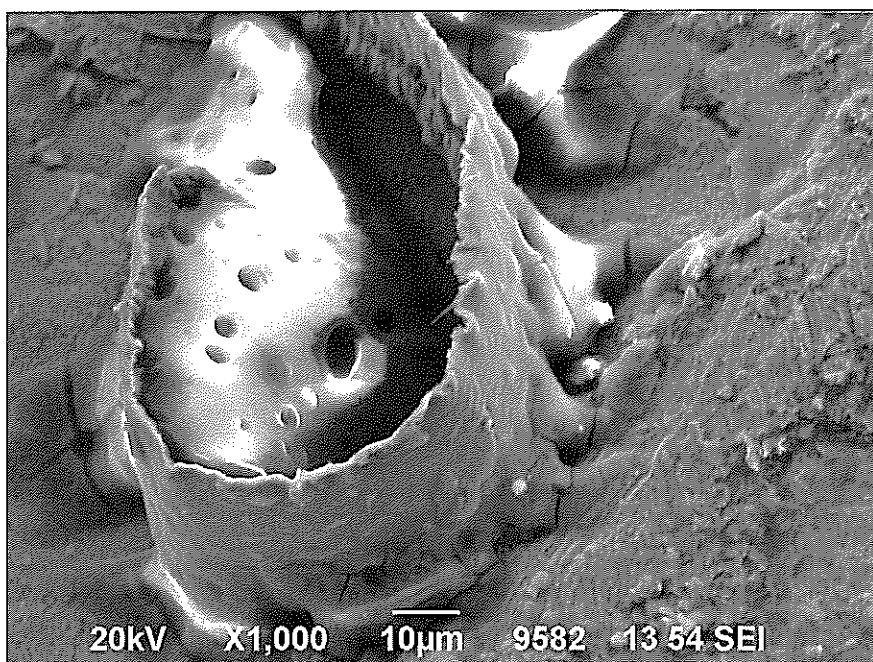
Obrázek 8-154: Povrch kompozitního návaru po korozní zkoušce, zv. 30x



Obrázek 8-155: Povrch kompozitního návaru po korozní zkoušce, zv. 250x



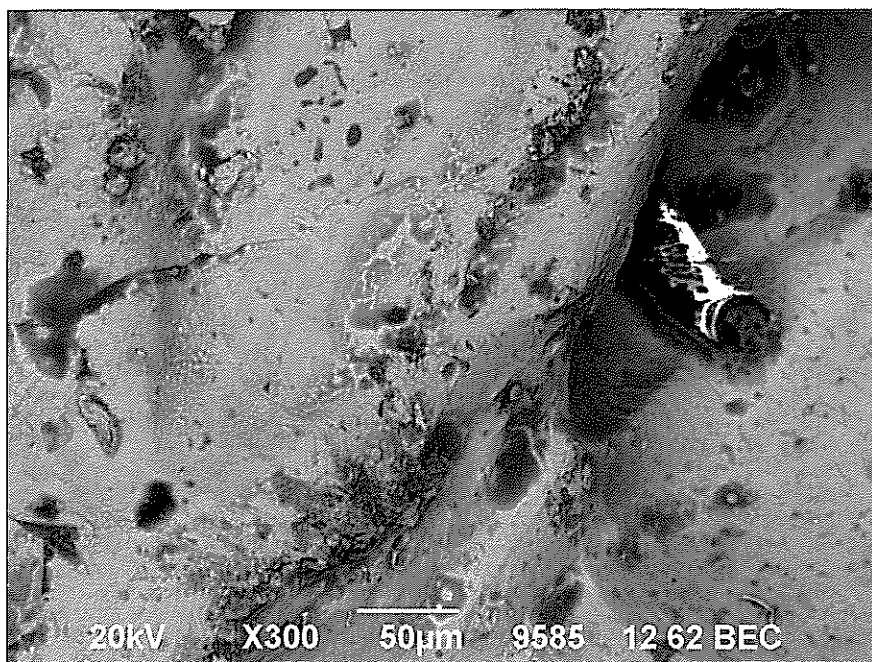
Obrázek 8-156: Povrch kompozitního návaru po korozní zkoušce, zv. 250x, odražené elektrony



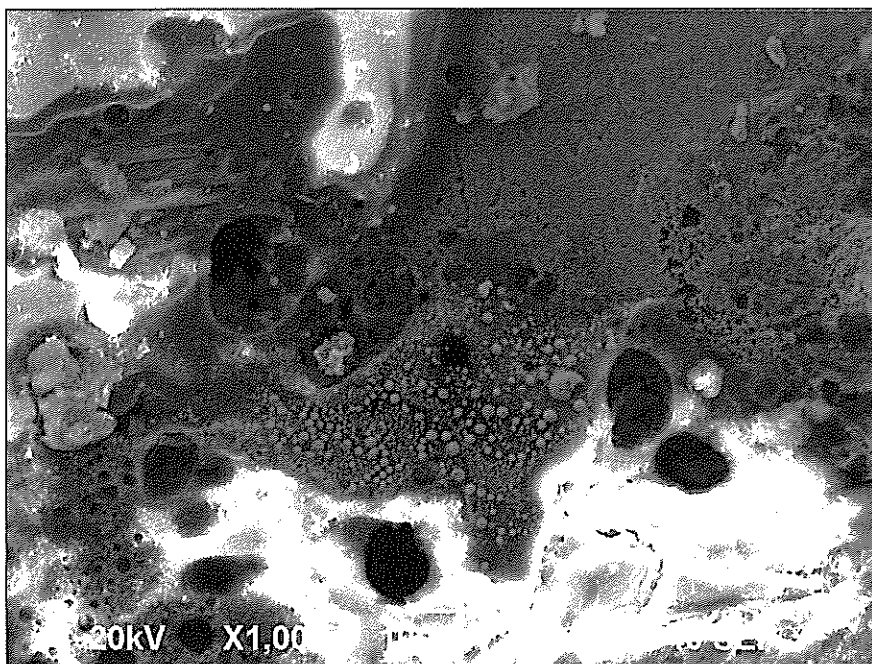
Obrázek 8-157: Povrch kompozitního návaru po korozní zkoušce, zv. 1000x



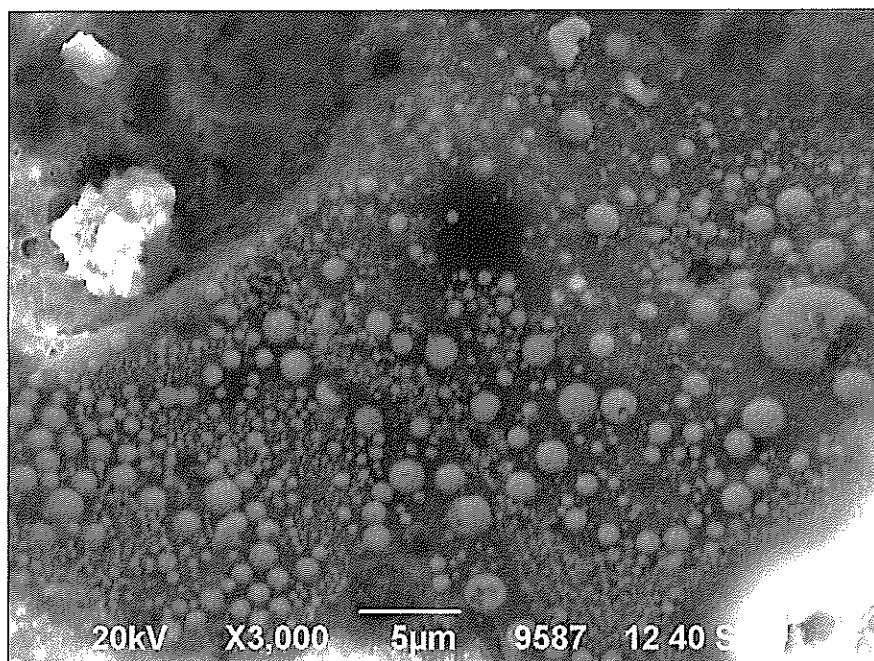
Obrázek 8-158: Povrch kompozitního návaru po korozní zkoušce, zv. 300x



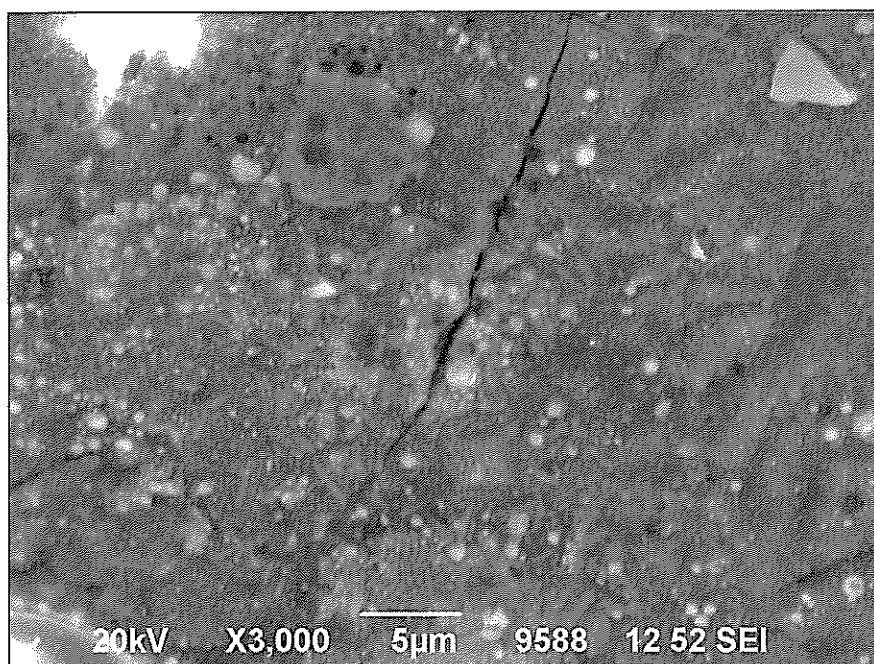
Obrázek 8-159: Povrch kompozitního návaru po korozní zkoušce, zv. 300x, odražené elektrony



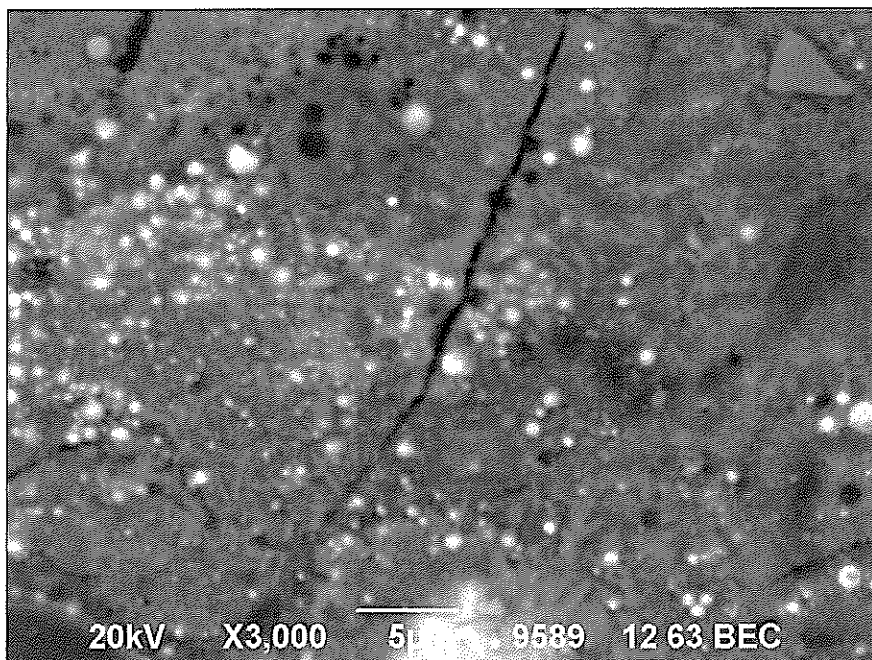
Obrázek 8-160: Povrch kompozitního návaru po korozní zkoušce, zv. 1000x



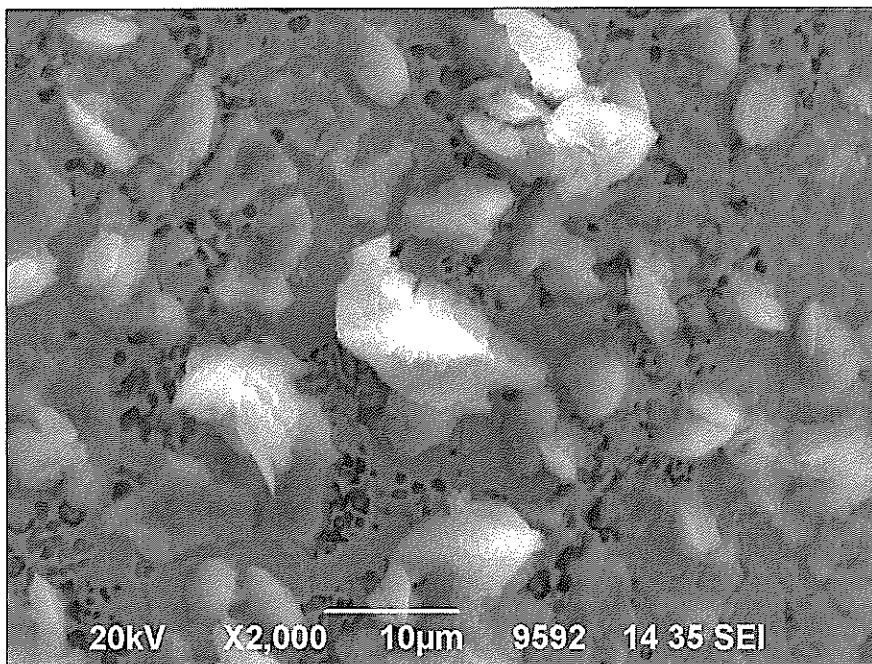
Obrázek 8-161: Povrch kompozitního návaru po korozní zkoušce, zv. 3000x



Obrázek 8-162: Povrch kompozitního návaru po korozní zkoušce, zv. 3000x



Obrázek 8-163: Povrch kompozitního návaru po korozní zkoušce, zv. 3000x, odražené elektrony



Obrázek 8-164: Povrch kompozitního návaru po korozní zkoušce, zv. 2000x