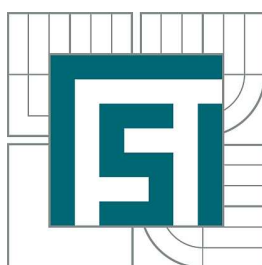


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

**STANOVENÍ VLASTNOSTÍ PŮVODNÍCH A EB-MODIFIKOVANÝCH NÁSTŘIKŮ
DEPONOVANÝCH TECHNOLOGIEMI TEPELNÉHO NANÁŠENÍ POMOCÍ
VRYPOVÉ ZKOUŠKY A TESTOVÁNÍ NANO-INDENTACÍ**

DETERMINATION OF PROPERTIES OF AS-SPRAYED AND EB- MODIFIED COATINGS
PREPARED BY THERMAL SPRAY TECHNOLOGIES USING SCRATCH TEST AND
NANO-INDENTATION METHODS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. LUKÁŠ CÉNEK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. JAN ČÍŽEK, Ph.D.

BRNO 2014

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student(ka): Bc. Lukáš Cének

který studuje v **magisterském navazujícím studijním programu**

obor: **Materiálové inženýrství (3911T011)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Stanovení vlastností původních a EB-modifikovaných nástřiků deponovaných technologiemi tepelného nanášení pomocí vrypové zkoušky a testování nano-indentací

v anglickém jazyce:

Determination of properties of as-sprayed and EB-modified coatings prepared by thermal spray technologies using scratch test and nano-indentation methods

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Procesy teplotního nanášení jsou progresivní technologie modifikace povrchu materiálů pro zvýšení jejich mechanické, tepelné, či chemické odolnosti. Při těchto procesech dochází k depozici vrstvy přidaného materiálu na připravené substráty a tím dosažení požadovaných vlastností. Vlastnosti deponovaných vrstev (např. vnitřní porozita, adhezní síla, povrchová drsnost, mechanické ukazatele) hrají klíčovou roli pro životnost, funkčnost a spolehlivost takto ochráněných komponent. Vhodná modifikace deponovaných vrstev pomocí technologie elektronového paprsku by mohla vést ke změně některých materiálových charakteristik (zvýšená tvrdost, snížená porozita, změna charakteru adheze, apod.)

Cíle diplomové práce:

- seznámit studenta s technologiemi žárového nanášení, jejich základními funkčními principy a aplikacemi a moderními trendy v této oblasti
- vyhodnotit základní strukturní a chemické analýzy vyrobených materiálů a otestovat některé jejich základní vlastnosti
- seznámit studenta s experimentálními metodami vrypové zkoušky a nano-indentace, včetně odpovídajících pokročilých postupů
- uskutečnit experimentální vyhodnocení vlastností materiálů pomocí těchto dvou zkoušek
- pokud možno, zavedení standardizovaného postupu pro hodnocení materiálů s tepelně deponovanými vrstvami
- provést modifikaci zkoumaných materiálů pomocí technologie elektronového paprsku a vypracovat vzájemné srovnání odpovídajících ukazatelů pro takto modifikované materiály a původní vrstvy

Seznam odborné literatury:

1. Tucker: ASM Handbook 5A: Thermal Spray Technology, ASM International, 2013
2. Papyrin, Kosarev, Klinkov, Alkhimov, Fomin: Cold Spray Technology, Elsevier, 2007
3. Oliver, Pharr: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, J Mater Res, 7 (6), 1992, 1564-1583
4. Saber-Samandari, Gross: Nanoindentation on the surface of thermally sprayed coatings, Surf Coat Technol, 203 (23), 2009, 3516-3520
5. Jaworski, Pawlowski, Roudet, Kozerski, Petit: Characterization of mechanical properties of suspension plasma sprayed TiO₂ coatings using scratch test, Surf Coat Technol, 202, 2008, 2644-2653
6. Sander, Tremmel, Wartzack: A modified scratch test for the mechanical characterization of scratch resistance and adhesion of thin hard coatings on soft substrates, Surf Coat Technol, 206 (7), 2011, 1873-1878
7. Zenker, Sacher, Buchwalder, Liebich, Reiter, Hassler: Hybrid Technology Hard Coating - Electron Beam Surface Hardening, Surf Coat Technol, 202 (4-7), 2007, 804-808

Vedoucí diplomové práce: Ing. Jan Čížek, Ph.D.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2013/14.

V Brně, dne 20.1.2014



prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.
Děkan

ABSTRAKT

Vlastnosti vzorků a jejich povlaků mohou být ovlivněné elektronovým paprskem. Tato práce se zabývá analýzou mikrostruktury, fázového a chemického složení a určením vybraných mechanických charakteristik substrátu z inconelové oceli a povlaků CoNiCrAlY deponovaných různými způsoby tepelného nanášení (HVOF, cold spray), v kombinaci s různými parametry tepelného ovlivnění pomocí elektronového paprsku.

V průběhu studie bylo zjištěno, že depozicí nedochází ke změnám chemického složení. Dále bylo zjištěno, že interakcí elektronového paprsku s materiálem se rovněž nemění chemické složení, ale dochází ke změně struktury, snížení porozity a povrchové drsnosti, což má za následek změnu mechanických vlastností, jako je snížení tvrdosti nebo nárůst modulu pružnosti.

ABSTRACT

Properties of samples and their coatings may be affected by the electron beam. This paper deals with the analysis of the microstructure, phase and chemical composition and the determination of mechanical characteristics of inconel steel substrate and CoNiCrAlY coatings deposited via different types of thermal spraying (HVOF, cold spray), in combination with modifications by the electron beam technology.

During the study it was found that the deposition did not change the chemical composition. Further it was found that the interaction of the electron beam with the material did not change the chemical composition, but there is a change in the structure and a reduction of porosity and surface roughness, resulting in a change of mechanical properties such as decreasing hardness or increase of the modulus of elasticity.

KLÍČOVÁ SLOVA

Žárové technologie, cold spray, HVOF, nano-indentace, vrypová zkouška, elektronový svazek, inconel

KEYWORDS

Thermal spray technology, cold spray, HVOF, nano-indentation, scratch-test, electron beam, Inconel

CÉNEK, L. Stanovení vlastností původních a EB-modifikovaných nástřiků deponovaných technologiemi tepelného nanášení pomocí vrypové zkoušky a testování nano-indentací. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 75 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jan Čížek, Ph.D.

V průběhu tvorby diplomové práce byla provedena některá měření související s technologií scratch test, jejichž výsledky byly prezentovány na konferenci 6RIPT v Limoges, Francie:

L. CELKO, J. CIZEK, S. HOUDKOVA, T. CHRASKA, K. SLAMECKA, L. CENEK, L. ,KLAKURKOVA, M. JULIS, J. KAISER, J. SVEJCAR: *The Role of Substrate Surface Roughness on Adhesion Properties of APS and HVOF Sprayed Nickel Coating*. Les Rencontres Internationales sur la Projection Thermique, 2013, Limoges (France)

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně, s využitím literatury a podkladů na základě konzultací a pod vedením vedoucího diplomové práce. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FSI VUT v Brně.

V Brně dne:

.....

Podpis

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu mé diplomové práce Ing. Janu Čížkovi, Ph.D za odborné vedení a pomoc při vypracování této diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat panu Ing. Petrovi Kotrbáčkovi, Ph.D. za přípravu vzorků, slečně Ing. Michaele Matějkové, a pánům Ing. Janu Filipenskému a Ing. Jaroslavu Mílotovi z firmy PlasmaMetal, s.r.o. za pomoc při výrobě povlaků. Dále panu Bc. Janu Kouřilovi za pomoc při povrchovém kalení pomocí elektronového svazku, paní Ivě Davidové za pomoc při tvorbě vzorků, Mgr. Janu Čuperovi za pomoc u elektronového mikroskopu a Ing. Pavle Roupcové Ph.D. za pomoc při měření rentgenové difrakční analýzy. V neposlední řadě také všem pracovníkům Ústavu materiálových věd a inženýrství za jejich pomoc.

Obsah

1	ÚVOD.....	9
2	LITERÁRNÍ PŘEHLED ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY.....	10
2.1	Technologie žárového nanášení	10
2.1.1	Historický vývoj žárových technologií	10
2.1.2	Žárové nástřiky	11
	Vznik a struktura žárového nástřiku	12
	Faktory ovlivňující vlastnosti výsledných vrstev	13
	Vývoj a příprava materiálů pro žárové technologie	16
2.1.3	Plazmatický nástřik	18
	Plazmové stříkací pistole	18
	Charakteristiky plasmového nástřiku	19
2.1.4	Cold spray	20
	Zařízení pro cold spray naprašování	21
	Charakteristiky nástřiku cold spray	22
	Kritická rychlost	23
2.1.5	HVOF	24
	Princip a popis zařízení pro HVOF naprašování	25
	Charakteristiky nástřiku	26
2.2	Technologie zpracování elektronovým paprskem	26
2.2.1	Historický vývoj elektronového svazku	26
2.2.2	Popis metody	27
2.2.3	Zdroje elektronů	28
2.2.4	Interakce elektronového paprsku s materiálem	29
2.2.5	Technologie využívající elektronový paprsek	30
2.2.6	Ztráty energie	32
2.2.7	Elektronová optika	33
2.3	Měření nano-indentací metodou a vrypovou zkouškou	33
2.3.1	Nano-indentace	33
2.3.2	Scratch test - Vrypová zkouška	38
2.4	Materiály	44
2.4.1	MCrAlY	44
2.4.2	Inconel	46
	Inconel 718	46
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	48
3.1	Materiály	48
3.1.1	Prášek CoNiCrAlY	48
3.1.2	Substrát Inconel 718	49
3.2	Depozice žárových nástřiků	50
3.2.1	HVOF	50
3.2.2	Cold spray	50
3.3	Modifikace nástřiku elektronovým paprskem	51
3.3.1	Optimalizace parametrů EB	51

3.3.2	Vyhodnocení optimalizace	53
3.4	Metalografická a chemická analýza	54
3.5	Stanovení povrchové drsnosti nástřiků	55
3.6	Nano-indentace.....	56
3.7	Scratch - vrypová zkouška	57
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	59
4.1	Metalografická analýza.....	59
4.2	Chemická analýza	63
4.3	Měření tloušťky a porozity.....	66
4.4	Povrchová drsnost.....	67
4.5	Nanoindentace.....	69
4.6	Vrypová zkouška	71
5	ZÁVĚR	74
6	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	75
7	SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ S JEDNOTKAMI	79
8	SEZNAM OBRÁZKŮ	80
9	SEZNAM TABULEK	81

1 ÚVOD

Technologie žárových nástřiků a elektronový paprsek jsou procesy, které slouží k ovlivnění funkčních ploch. Pomocí těchto metod lze vytvářet nové povrchy a tím měnit vlastnosti součástí. Právě změnou vlastností povrchů lze docílit nárůstu doby, po kterou bude součást plnit správně svoji funkci v provozu. U součástí lze životnost ovlivnit mnoha parametry, např. zvýšením biokompatibility, lepší odolností vůči chemikáliím, zvýšením odolnosti vůči opotřebení pomocí ochranných otěruvzdorných povlaků, s čímž je spojena i změna kluzných vlastností, lepší korozní odolností, menší degradace způsobena přehřátím součásti pomocí povlaků s nižší tepelnou vodivostí a jiné faktory.

Cílem žárových nástřiků je zhotovení povlaků pomocí nanášení materiálu ve formě prášků, drátu, nebo tyčí na substrát za účelem zlepšení výsledných vlastností. Povlaky je možné zhotovit pomocí různých metod, lišících se teplotou a rychlostmi deponovaného materiálu. Vysoké teploty jsou typické pro plamen, elektrický oblouk, nebo plazmové nanášení a dochází tak k úplnému natavení nanášeného materiálu. U novějších metod nedochází k natavení (pouze ohřátí ke zvýšení plasticity), ale k vysokému urychlení směrem k povlakované součásti. Typickým představitelem tohoto novějšího směru jsou technologie nazývané HVOF a cold spray, kde jsou využívány rychlosti prášku dosahující až několikrát násobek rychlosti zvuku. Každá metoda ze skupiny žárových nástřiků má svá specifika, která se musí zohlednit při výběru technologie s ohledem na požadované výsledné vlastnosti nástřiku, dále zda je konkrétní materiál vůbec možné danou metodou nanášet, ale i z ekonomického hlediska. Mezi nejčastěji uvažované vlastnosti při žárovém zhotovování nástřiků se řadí adheze nástřiku k substrátu, kohezní síly v povlaku, tvrdost, procentuální podíl vměstků, pórů a oxidů.

Elektronový paprsek (EB) představuje moderní technologii zpracování materiálu, umožňující díky širokému nastavení parametrů svařování špatně svařitelných materiálů, svařování do značné hloubky, ale také dovoluje modifikaci povrchu v tenkých vrstvách a přesně definovaných oblastech např. povrchovým kalením. Další možností využití elektronového paprsku je při speciálním přesném obrábění a jiných druzích tepelného zpracování. V současnosti můžeme nalézt elektronový paprsek zejména v kosmickém, leteckém, automobilovém a kolejovém průmyslu.

Předkládaná práce je zaměřena na zjištění změn vlastností povrchů vzorků z Inconelové oceli, na kterých je proveden nástřik pomocí žárových technologií HVOF a cold spray práškem CoNiCrAlY. Po nanesení žárových povlaků byly některé povrchy vzorků ovlivněny elektronovým paprskem při rozdílných hodnotách výkonu svazku. Cílem této práce bylo zjištění vlivu jednotlivých povrchových úprav při kalení pomocí EB na výsledné vlastnosti v kombinaci s dvěma metodami žárového nanášení. Kromě toho bylo součástí práce seznámení se a naučení se ovládat přístroje pro měření nanoindentace a vrypové zkoušky

(scratch test). Z měřených vlastností lze očekávat zvýšení tvrdosti povrchové vrstvy u obou technologií a tím i zvýšenou odolnost vůči otěru. Propojení žárových nástřiků a EB není úplně běžné a na toto téma nebylo napsáno mnoho publikací.

2 LITERÁRNÍ PŘEHLED ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

2.1 Technologie žárového nanášení

2.1.1 Historický vývoj žárových technologií

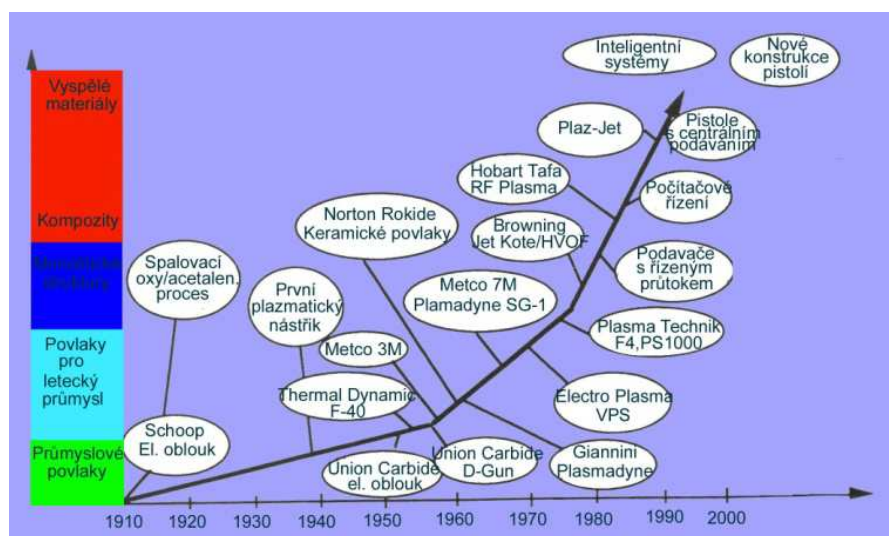
Z historického vývoje žárových nástřiků na obr. 2.1 lze spatřit, že nástřiky začaly vznikat na počátku minulého století, konkrétně roku 1917, kdy byl patentován Schoopův vynález metalizace. Ten byl primárně určen na výrobu kovových lahví pro přepravu tekutin. Tyto lahve byly z vnější strany opatřeny zinkem kvůli působení koroze a z vnitřní strany byly cínované za použití roztaveného cínu a stlačeného proudu vzduchu.

Nejstarší metodou, dodnes hojně využívanou díky své ekonomické nenáročnosti je nanášení plamenem (flame spraying), avšak nevýhodou je nižší kvalita povlaků. Následovala metoda s využitím elektrického oblouku (wire arc spraying), ten byl díky vyšší teplotě oblouku schopen nanášet většinu materiálů. Teplotně neomezený způsob vznikl v 40. letech minulého století, kdy nanášení pomocí plasmy (plasma spraying) umožnilo nanést i kovy s vysokými teplotami tání (W, Pt, Cr). V 50. letech vzniklo zařízení využívající nanášení při vysokých rychlostech díky detonacím v hlavni o délce přibližně jeden metr (detonation gun). Hlaveň je plněna směsí kyslíku a paliva, typicky acetylenu. K zapálení směsi paliva a kyslíku dochází pomocí jiskry. Výbuch urychlí částice směrem k povrchu součásti. Rychlosti pracovního plynu dosahují obvykle $1\,200\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ u a okolo $600\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ u prášku.

V 70. letech došlo k inovaci nástřiku pomocí plazmy. Nanášení probíhalo za sníženého tlaku (10 - 50 kPa) který umožnil zvýšení rychlosti v trysce a zejména snížení obsahu oxidů ve struktuře výsledného povlaku. Tyto oxidy vznikají při reakci prášku s atmosférou při průletu částice během nástřiku. Tento vakuový plazmatický nástřik je registrovaný pod firmou Sulzer Metco.

V 80. letech byl vytvořen HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) nástřik, ten využíval spalování topného plynu (vodík, propan, propylen, kerosin) s kyslíkem. Bylo dosahováno teplot od $2\,500 - 3\,100^\circ\text{C}$ a vysokých tlaků na malém průměru výstupní trysky, což mělo za následek nadzvukové rychlosti deponovaných prášků. Posun v jednotlivých metodách je také z hlediska vývoje stávajících metod, můžeme zde jmenovat nové konstrukce hořáků, lepší řízení procesu, nové způsoby přípravy přídavných materiálů k zajištění reprodukovatelnosti vytvořených povlaků.

Nejmladší technologie byla objevena v Ústavu teoretické a aplikované mechaniky Ruské akademie a věd v Novosibirsku již v 80. letech minulého století, ale patent získala Amerika až v roce 1994, Evropa o další rok později. Jak už její název cold spray napovídá, tato metoda je založena na zvýšené kinetické energii částic prášku s minimálním navýšením teploty. Zabraňuje se tak jednak propalu materiálu, oxidaci, fázovým transformacím a vzniku vnitřních pnutí při ochlazování, jak je tomu u běžných žárových nástřiků. [1], [15]



Obr. 2.1: Vývoj žárových nástřiků. [15]

2.1.2 Žárové nástřiky

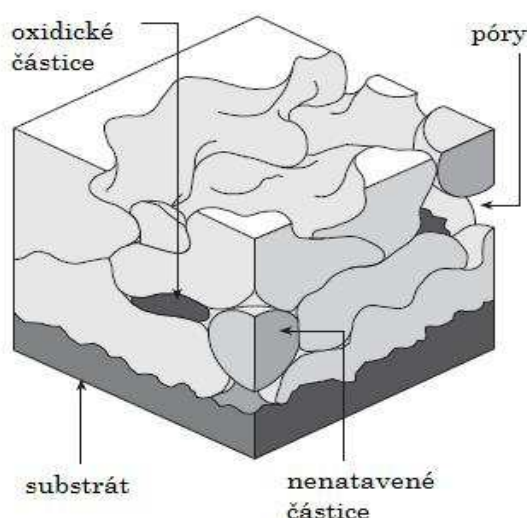
Žárové nástřiky je název skupiny procesů, ve kterých jsou přídavné materiály nanášeny v roztaveném, částečně roztaveném nebo pevném skupenství na připravený podklad ve formě povlaku. Nanášené materiály se nejčastěji objevují ve formě prášků o určité zrnitosti, ale i jiných formách, jako např. dráty, tyče a kapalné suspenze. Při tvorbě žárových nástřiků se využívá kromě již zmíněného vlastního přídavného materiálu také materiálů krycích (pásky, plechy, gumy, umělé hmoty) a zatěšňovacích (organické, anorganické).

Žárové nástřiky se od jiných metod povrchové depozice liší tím, že nedochází k deponování jednotlivých iontů, atomů, nebo molekul, ale relativně velkých částic v různém stupni natavení. Nevýhodou žárových nástřiků je omezení pouze na přístupná místa součásti, tedy pouze ta, ke kterým je možno nasměřovat trysku, nejčastěji kolmo k povrchu. Naopak výhodou, např. oproti metodám CVD nebo PVD, jsou poměrně vysoké přírůstky povlaků, či schopnost tvorby relativně tlustých vrstev ze široké škály nanášených materiálů díky různorodosti podmínek (teplota, tlak, rychlost nanášení). Tyto podmínky se liší podle zvolené metody, ale obecně lze říci, že rychlost pracovního plynu závisí na druhu plynu, jeho průtoku výstupní tryskou a tvaru této trysky. Rychlost částic pak závisí právě na rychlosti plynu a charakteristikách prášku. Teplota plynu se výrazně liší pro různé metody. U nástřiku plamenem je tato teplota mezi 2 540 - 3 150°C, podle použitého paliva a tlaků ve spalovací

komoře. U plasmu to často bývá přes 20 000°C. Teplota prášku je dále funkcí rychlosti, trajektorie a jeho fyzikálních a tepelných vlastností. [1]

Vznik a struktura žárového nástřiku

Jak lze vidět na obr. 2.2, při dopadu se částice deformují a vznikají protáhlé útvary, zvané splaty. Dále se ve výsledném nástřiku mohou objevovat částice, které nebyly nataveny, metastabilní fáze, póry, inkluze, nebo částice oxidované při procesu povlakování. [15]



Obr. 2.2: Schéma struktury žárových nástřiků. [14]

Splaty mohou mít po dopadu různé tvary. Tyto tvary jsou ovlivněny teplotou a rychlostí částice, teplotou povlakovaného povrchu. U natavených částic převládá kulový tvar, ale po nárazu na substrát se částice zdeformují. Nepravidelné splaty vznikají při rychlém ochlazení na studeném substrátu, kdy dochází k nerovnoměrnému ochlazení částice. Při vysokých rychlostech ochlazování vzniká jemnozrnná struktura. Nižší rychlosti ochlazování na tepelně ovlivněných substrátech vedou k pravidelnějším diskovitým útvarům.

Oxidické částice způsobují vyšší tvrdost, ale zároveň i křehkost povlaku. Nevýhodou mohou být nižší kohezní síly, ale pozitivně působí na některé aplikace, kde je potřebná otěruvzdornost, nebo nižší tepelná vodivost. V povlaku jsou dobře rozeznatelné díky tmavší barvě. Mohou vzniknout za letu, nebo také po dopadu na ohřátém substrátu kdy dochází k interakci s kyslíkem z okolní atmosféry. Vyšší teploty a delší časy částic při zahřívání vedou k většímu obsahu těchto částic.

O kvalitě povlaku lze rozhodovat i podle obsahu pórů v povlaku. Často se póry berou jako nežádoucí. Výskyt pórů snižuje kohezní síly v povlaku, stejně jako u oxidických částic, navíc dále snižuje otěruvzdornost a způsobuje také nižší odolnost vůči korozi. Zde může být vznik nadměrné pórovitosti důsledkem špatně zvolených parametrů při natavování částic. Nižší pórovitosti lze kromě správné teploty natavení dosáhnout také při zvolení kolmého směru

proudu částic k substrátu, nebo při zvolení některé metody žárových nástřiků využívající vyšší rychlosti deponování. Sem patří metody HVOF, nebo cold spray. [15]

Naopak vyšší pórovitost je s výhodou využíváno především u samomazných kluzných ložisek, kde se můžeme pohybovat u pórovitosti až 30%, nebo u tepelně-izolačních povlaků (TBC z anglického thermal barrier coatings), kde póry způsobují nižší tepelnou vodivost.

Faktory ovlivňující vlastnosti výsledných vrstev

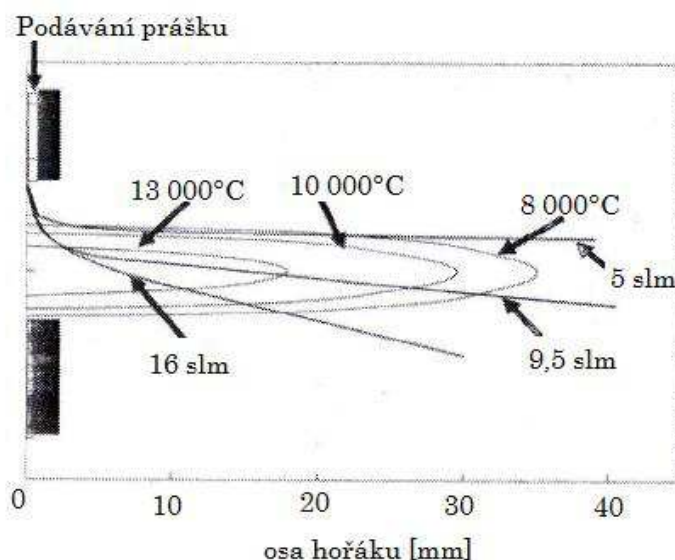
Mezi faktory související s práškem, na kterých závisí vlastnosti povlaků, patří letová teplota částic prášku a úhel při kterém dochází k deponování. Špatně zvolené parametry určité metody, mohou vést k slabším adhezním silám. Především nižší teplota, která může vést k nenatavení práškových částic. Ovšem ani u správně zvolené teploty není zaručena jistota, že dojde vždy k úplnému natavení veškerých částic. Důvodem je, že jednotlivé prášky neobsahují pouze jednu danou velikost částic, ale širokou škálu velikostí. Teplotu je pak dobré nastavit s ohledem na průměrnou velikost prášku. Tato teplota u menších zrn může způsobit vypaření, tzv. propal materiálu, zatímco větší zrna při průletu nezískají dostatek tepelné energie v celém svém objemu. Faktor úhlu dopadu (úhel mezi trajektorií částic a povrchem substrátu) hraje důležitou roli při řízení pórovitosti. Při kolmém dopadu bývá pórovitost nejnižší, zatímco se zvyšující se ostrostí úhlu pórovitost roste. [14], [15]

Vlastnosti výsledných vrstev souvisí také na volbě substrátu. Vhodné materiály použitelné jako substrát pro povlaky jsou takové, u kterých lze běžnými tryskacími postupy zdrsnit povrch. Obecně se jedná o materiály s povrchovou tvrdostí přibližně 55 HRC nebo nižší. Pro tryskání se nejčastěji využívají ostré hrany korundu, dále pak ocelová drť, karbid křemíku a jiné. Pro tryskání rozhodují kromě výběru abraziva také jeho velikost, použitý tlak a úhel tryskání. U vyšších tvrdostí substrátu je nutné použití speciálních postupů. Adheze povlaků k substrátu je poté charakteru převážně mechanického propojení. Důležitou funkci má otryskání povrchu také z hlediska čistoty povrchu, kdy takto otryskaný povrch je zbaven oxidických a jiných vměstků. Výsledný zdrsněný substrát má aktivovaný povrch díky vzrůstu volné povrchové energie a také větší měrný povrch pro kontakt s nanášenými částicemi. Tímto je docíleno zlepšení adhezivních sil působících mezi povrchem substrátu a povlakem. [14]

Parametry jako je teplota nebo rychlost dopadajících částic, mohou být v daném procesu nanášení také ovlivněny nepřímo. Toto je možné díky změně geometrie trysky, nebo změně vzdálenosti trysky a substrátu. Změna vzdálenosti může hrát významnou roli díky gradientu teplot plamene a brzdění částic o atmosféru. Mimo volené parametry určitého procesu nanášení mají na výsledné vlastnosti povlaku vliv fyzikální vlastnosti prášku. Kromě již zmíněného rozměru sem můžeme zařadit koeficient tepelné roztažnosti, hustotu, tepelnou

vodivost, teplotu tání, tvar částic a jiné. Vše záleží na výrobním procesu práškového materiálu (tj. aglomerace, lití a slinování, atomizace, mechanické legování, laserové potahování...). [14]

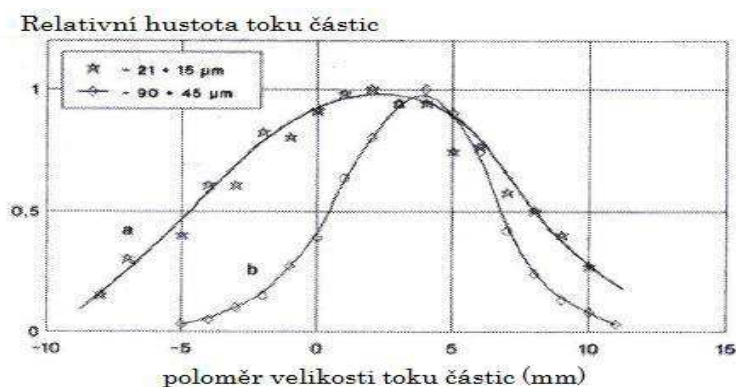
Pro zkvalitnění nástřiků a jejich optimalizaci je v dnešní době požadováno lepší pochopení dějů, které se odehrávají během povlakování. Tím je myšlena převážně studie převodu tepla na částice a také hybnosti částici. Efekt toku nosného plynu je nejlépe pozorovatelný při kolmém vstřikování nosného plynu, tedy u plazmy. Ale i jiných metod lze efekt toku nosného plynu zkoumat. Bylo zjištěno, že trajektorie a tím také tvar a teplota rozprašovaných částic je do jisté míry ovlivněn průtokem nosného plynu. Vardelle a kol. publikovali výsledky týkající se toku nosného plynu ve svém článku [42]. Docházelo ke změně trajektorie částic v důsledku změny průtoku nosného plynu. Tento fakt je ilustrován na obr. 2.3, kdy s rostoucím množstvím nosného plynu, přivádějící prášek do plazmové trysky, se zvyšuje hloubka průchodu částic do toku plazmatu až po průlet částic skrz tento tok. [42]



Obr.2.3: Závislost trajektorie prášku na množství nosného plynu [slm] [42]

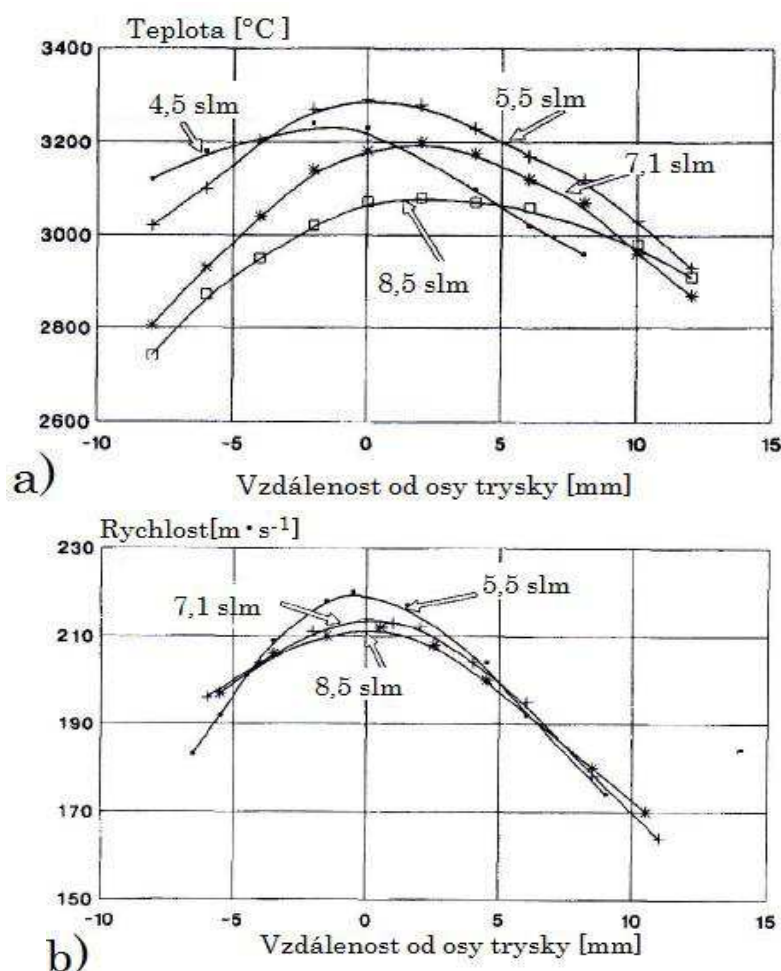
(Poznámka: Standard liter per minute (slm) je jednotka objemového průtoku za standardizovaných podmínek (teplota a tlak).)

Dále uvedli fakt, že pro dosažení stejné průměrné trajektorie částic u prášků o různé velikosti zrn, je nutné, aby byla dodržena stejná hybnost. U lehčího prášku toho je docíleno zvýšením injekční rychlosti, tudíž zvýšením toku nosného plynu. Při zachování stejné průměrné trajektorie je ale u lehčího prášku distribuční křivka deponovaného povlaku mnohem širší, což lze vidět na obr.2.4.



Obr. 2.4: Porovnání šířky distribučních křivek, znázorňující oblast depozice, pro různé velikosti prášku [42]

Při měření teploty povrchu částic a rychlosti těchto částic ve vzdálenosti 75 mm od konce trysky pozorovali pro různé průtoky nosného plynu odlišné výsledky. Na obr. 2.5.a) a 2.5.b) lze vidět tyto výsledky pro prášek Al_2O_3 o zrnitosti -21 +18 μm . [42]



Obr. 2.5: Závislost a) teploty na průtoku nosného plynu b) rychlosti na průtoku nosného plynu [42]

Měření adhezivních sil povlaků

U postupu konvenčního zkoušení adhezivních sil žárových nástřiků popsaného dle normy ASTM C633-13 [43] se využívá lepidla nejčastěji na bázi epoxidové pryskyřice, které je nanese mezi povlak, deponovaný na substrátu, a druhou identickou část (protikus). Měření adheze je omezeno pevností lepidla, jež bývá okolo 70 MPa [41]. V substrátu a protikusu jsou vytvořeny závity, které slouží k upevnění do běžného zkušební zařízení pro zkoušku tahem. [41] Pro metodu cold spray, která dosahuje vysokých hodnot adheze, není konvenční zkouška příliš vhodná. Byla vyvinuta zkouška nová, která nepoužívá lepidlo, ale využívá možnosti vytvoření silných vrstev povlaku pomocí cold spray metody. Povlaky jsou vytvořeny na vzorcích o průměru 25 mm a měly by mít minimální tloušťku 5 mm. Vzorek se obrobí dle předepsaných rozměrů a poté se připevní k protikusu a vloží se do stroje pro tahovou zkoušku. [44]

Vývoj a příprava materiálů pro žárové technologie

Přídavný materiál ve formě drátů se používá především pro nástřik kovových prvků a jejich slitin pomocí technologie elektrického oblouku a plamene. Zvláštním druhem jsou trubičkové dráty plněné karbidy a boridy. Tato forma přídavného materiálu byla vyvinuta speciálně pro depozici elektrickým obloukem.

Prášky se dělí podle materiálu, ze kterého jsou vytvořeny. Další dělení je možné dle výrobního procesu, který rovněž závisí na druhu materiálu. [1], [15]

- kovy a jejich slitiny se vyrábí aglomerizací, atomizací, nebo sintrováním
- oxidy, karbidy a cermety se vyrábí aglomerizací, litím a následným drcením na požadovanou zrnitost
- kompozitní práškové materiály se vyrábí povlakováním

Aglomerizace (sušení rozstříkem)

Nejčastěji využívaná metoda umožňující spojování libovolných materiálů dohromady. Základní kroky aglomerizace:

- vznik kaše smícháním základního materiálu (50 - 80 hm%), do 5 hm% organického pojiva rozpustného ve vodě (polyvinyl alkohol, polyethylén glykol) a vody
- pumpami je kaše přivedena do komory atomizéru, zde nastává rozložení na jednotlivé částice pomocí rotujícího disku, nebo průchodem přes štěrbinu s následnou atomizací proudem vzduchu
- sušení částic v teplém vzduchu
- třídění a sběr částic v kolektoru

Nevýhodou aglomerizovaných prášků je vyšší pórovitost, proto jsou tyto prášky zhušťovány tepelným zpracováním nebo pomocí plazmatu.[1], [15]

Lití a slinování

Základní kroky lití a slinování:

- vznik celistvého bloku materiálu odlitím nebo sintrováním
- následné drcení bloku na požadovanou zrnitost

Nevýhodou prášků vzniklých drcením je nižší tekutost zapříčiněná nepravidelným a ostrohranným tvarem. Možnost změny tvaru na kulovitý je dána úpravou prášku v plameni nebo v plazmatu. [1], [15]

Atomizace

Základní kroky atomizace:

- roztavení kovu (slitiny), většinou indukčním ohřevem, následný průtok taveniny předeřátým a kalibrovaným nalévacím hrdlem do trysky
- atomizace taveniny pomocí vody nebo plynu (vzduch, pára, dusík, argon, helium) za vysokého tlaku
- tuhnutí částec taveniny se děje v komoře za letu

Atomizací a chlazením pomocí plynů se dosahuje vyšší kulovitosti částic i chemické čistoty výsledného prášku než je tomu u atomizace vodou. Dále lze zlepšit chemickou čistotu použitím vakua, nebo alespoň inertních plynů při tavení, oproti běžnému tavení na vzduchu. Prášky vzniklé atomizací se vyznačují dobrou pórovitostí i tekutostí. Další nesmírnou výhodou je rychlost procesu ($20 - 60 \text{ kg} \cdot \text{min}^{-1}$). [1], [15]

Povlakované prášky (clad)

Povlakované prášky mají jiný materiál ve svém jádře a na povrchu. Povlaky u těchto prášků se vytvářejí za účelem:

- ochrany jádra proti působení plamene, nebo plazmatu – např. jádro z Cr_3C_2 povlakované NiCr nebo jádro z grafitu povlakované Ni
- lepší smáčivosti a tekutosti keramických prášků pomocí kovových povlaků
- zvýšení adheze – např. jádro z Al povlakované Ni (při teplotě 650°C probíhá exotermická reakce na NiAl a uvolněná energie vede ke zvýšení adheze [15])

Celistvé povlaky zrn prášků se vytváří redukcí kovových solí (sírany, dusičnany, acetáty) v hydrometalurgickém procesu za vysokého tlaku vodíkové atmosféry. Reakce probíhá v autoklávech za tlaků $2 - 4 \text{ MPa}$ a teplot $180 - 250^\circ\text{C}$. Podmínkou je, aby materiál jádra nereagoval s roztokem a částice zůstávaly rozptýleny v roztoku. Pórovité povlaky vznikají ze směsi pojiva a jemných částic. Tato směs je následně smíchána s částicemi jádra a vysušením dojde k uchycení jemných částic na jádrech. Nejčastější materiály používané k povlakování prášků jsou nikl, kobalt, měď, stříbro a molybden. [1], [15]

2.1.3 Plazmatický nástřik

U plazmového nástřiku se využívá materiál ve formě prášku, jenž je přiváděn do trysky, kde je urychlen k substrátu. Prášek je ihned nataven díky vysokým teplotám plasmy, až 20 000°C. Nárazem prášku na substrát dochází k deformaci částic a k jejich ztuhnutí ve formě splatů. Plasma umožňuje díky vysoké teplotě deponovat i kovy s vysokou teplotou tavení. Díky této vysoké teplotě lze pomocí plazmy nanášet i keramické materiály. Na druhou stranu mohou tyto teploty vést k fázovým nebo strukturním změnám, což může mít za následek změnu vlastností oproti vlastnostem původního prášku. Mohou v materiálu způsobovat napětí, které snižují adhezivní síly. Dále mohou zapříčinit propaly nanášených prášků (ekonomická nehospodárnost). Snížení těchto negativních činitelů může být kompenzováno při použití komory se sníženým tlakem na 0,005 – 0,02 MPa, tzv. VPS (vacuum plasma spraying) nebo LPPS (low pressure plasma spraying).

Vznik plazmového nástřiku spočívá v hoření elektrického oblouku mezi katodou a anodou. Katoda je vytvořena z wolframu a je intenzivně chlazena kvůli vysokým teplotám. Anoda má tvar válce a je vyráběna z mědi, současně je tryskou pro plazmový hořák. Plazmový plyn, složený nejčastěji z Ar nebo jiného netečného plynu a 5 - 15% H₂, nebo 20 - 50% He (pro zvýšení entalpie). I přesto, že se při použití N₂ jako pracovního plynu dosahuje nejvyšších teplot, jeho omezení spočívá v jeho reaktivitě s téměř všemi nanášenými prvky, což je nechtěný jev. Pracovní plyn je vháněn středem do hořáku a v oblasti anody vystupuje ve formě plazmy. Práškový materiál je nosným plynem vnášen do plasmy. [15]

Plazmové stříkácké pistole

Plazmové nanášení lze uplatnit pro velký rozsah pracovních podmínek díky existenci mnoha rozličných druhů pistolí. Ty se vzájemně liší velikostí a tvarem elektrod, použitými materiály, principem chladicího systému a geometrií vstupu prášku do plasmy. To jakým způsobem je prášek injektován do plasmy má výrazný podíl na jeho protavení a tím pádem na kvalitu povlaku, jak bylo popsáno v kapitole 2.1.2.1. V tab. 1 lze vidět rozsahy dosažitelných parametrů v rámci jednotlivých pracovních metod APS, VPS a RF plasmy a jejich vzájemné porovnání.

Tab. 1: Porovnání parametrů mezi metodami APS, VPS a RF plasma [14]

	APS atmosférická	VPS vakuová	RF plasma radiofrekvenční
Rychlost plamene:	300 - 1 000 m·s ⁻¹	200 - 600 m·s ⁻¹	20 - 80 m·s ⁻¹
Teplota plamene:	15 000°C	12 000°C	10 000°C
Použité plyny:	Ar, He, H ₂ , N ₂	Ar, He, H ₂	Ar, He, H ₂
Průtok plynu:	100-200 slm	150-250 slm	75-150 slm
Rychlost částic:	200 - 800 m·s ⁻¹	200 - 600 m·s ⁻¹	20 - 50 m·s ⁻¹
Teplota částic:	> 3 800°C	> 3 800°C	> 3 800°C
Průtok prášku:	50 - 150 g·min ⁻¹	25 - 150 g·min ⁻¹	20 - 50 g·min ⁻¹
Hustota nástřiku:	90 - 95%	90 - 99%	95 - 99%
Adheze:	< 68 MPa	> 68 MPa	> 68 MPa
Obsah oxidů:	střední	žádný	žádný

Parametry proudu plazmatu, teplotu a rychlost lze měnit příkonem oblouku, změnou průtoku plynů, tvarem hořáku, nebo velikostí prášku. Rychlost nosného plynu pak ovlivňuje rychlost částic prášku a spolu s hmotností jednotlivých částic a úhlem vnášení do plazmy se mění i trajektorie částic. Trajektorie je na těchto parametrech více závislá u pistolí, které mají vstřikování prášku kolmo ke směru proudu pracovního plynu. Při kolmém podávání prášku do plazmy mají lehčí a pomalejší částice nižší moment hybnosti, proto se nedostanou do jádra plazmatu a působí tak na ně menší teplota, nedochází tolik k odpařování. Naopak větší částice s vyšší hmotností, které pro správné natavení potřebují buď delší čas, nebo vyšší teplotu, mají dostatečnou hybnost k proniknutí do středu plazmového proudu. Ovšem překročení určité hranice rychlosti nosného plynu vede převážně u těžkých částic k průletu skrz proud plazmatu, aniž by došlo k požadovanému stupni natavení.

Charakteristiky plasmového nástřiku

Plazmové nástřiky se vyznačují silným natavení částic i relativně vysokou letovou rychlostí částic. Výsledkem jsou vyšší hustoty a adheze oproti obloukové technologii, nebo technologii nástřiku plamenem. Ovšem v porovnání plazmové technologie s technologií HVOF, warm spray (metoda vzniklá modifikací HVOF při vstřikování inertního plynu za pokojové teploty do spalovací plynové trysky HVOF, kdy teplota hnacího plynu může být řízena mezi 700 - 2 000°C tak, že práškové materiály jsou deponovány v měkčeném stavu při vysokých rychlostech), nebo technologií cold spray, bývá pórovitost vyšší. Vysoké pórovitosti, dosahující hodnot blížících se až k 40%, lze u plazmového nástřiku docílit pomocí vhodné kombinace parametrů. Vysoká teplota má často negativní vliv, neboť může dojít k oxidaci prvků, nebo jejich vyhořívání a tím k ovlivnění výsledného složení povlaku. Množství oxidů v nástřiku souvisí s vysokou teplotou částic, kdy i přes krátký časový úsek prodlevy materiálu v plameni plazmy dochází k oxidaci částic při kontaktu se vzduchem. [17], [40]

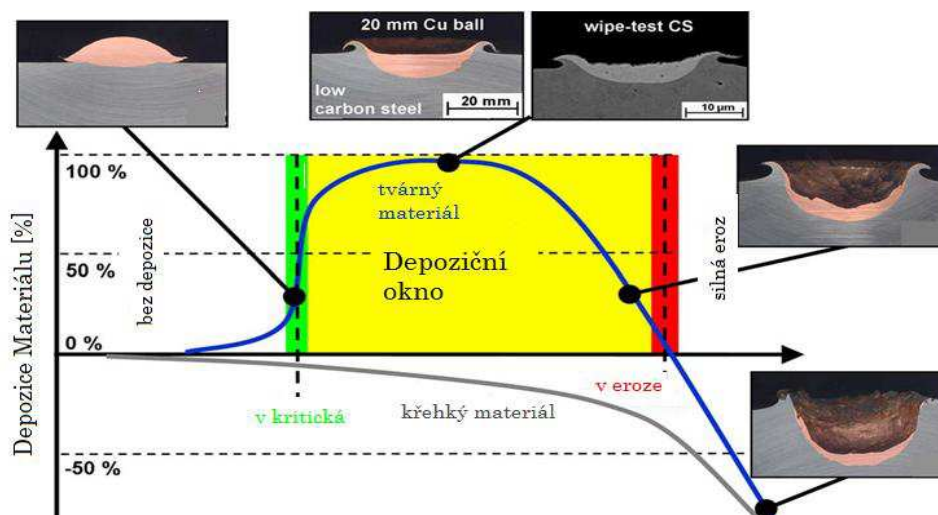
Výhody: řízení pórovitosti, relativně dobrá adheze a koheze nástřiku, možnost nanášet veškeré materiály

Nevýhody: omezení na „viditelné“ plochy, vysoká oxidace, fázové přeměny a propal materiálu

2.1.4 Cold spray

Cold spray je jedna z nejnovějších metod žárových nástřiků s původem na ruské akademické půdě v Novosibirsku. Metoda byla objevena shodou náhod, kdy bylo při nadzvukových aerodynamických zkouškách v tunelu použito drobných částic místo běžných plynů ke zviditelnění proudění. Pozdější testování ukázalo, že existuje tzv. kritická rychlost, pod níž má proud částic pouze erozivní působení a až při vyšších rychlostech dochází k depozici prášku, viz obr. 2.6. Ačkoliv cold spray využívá mnohem nižších teplot, řadí se také mezi žárové nástřiky. Teploty prášků často nepřesahují 100°C, takže se pohybují mnohem níže, než je jejich příslušná teplota tavení. Prášek je urychlován pomocí stlačeného plynu. Následující další urychlení prášku se děje v Lavalově trysce, která má divergentně/konvergentní tvar a prášek zde dosahuje nadzvukových rychlostí, až 1 200 m·s⁻¹. Vysoká rychlost je hlavním činitelem při nanášení povlaků a adhezivní síly jsou způsobené plastickou deformací jednotlivých zrn prášku. Cold spray metoda se vyznačuje nízkým objemem pórů a díky nižším teplotám při ní nedochází k fázovým změnám materiálů. Tyto vlastnosti zaručují mimo jiné např. lepší adhezi povlaků. Cold spray se s výhodou využívá pro nanášení kovů s vysokou afinitou ke kyslíku (nulová oxidace) a jeho využití je také při rekonstrukcích součástí strojů, např. ozubených kol, lopatek turbín atd. Zde je umožněno opakovaným průchodem trysky nanést vrstvy o požadovaném rozměru. Pomocí cold spray je tak doplněn chybějící materiál a výsledný tvar součásti je získán následným obráběním a broušením.

Metoda cold spray tedy využívá zvyšování rychlosti za současného snižování teploty, čímž se odlišuje především od metod žárových nástřiků vzniklých v dřívějších dobách a navazuje tak na metodu HVOF. Touto cestou snižování teploty lze odstranit natavení částic, fázové změny a oxidaci částic. Z chemického hlediska lze považovat vzniklý povlak za totožný s práškem, který byl použit při depozici.



Obr. 2.6: Depoziční okno – závislost depozice materiálu na rychlosti dopadu. [24]

Pro optimalizování cold spray procesů je nutné počítat s mnoha faktory tak, aby byly získány co nejlepší fyzikální vlastnosti daného materiálu pro určené použití. Mezi tyto parametry ovlivňující vlastnosti patří:

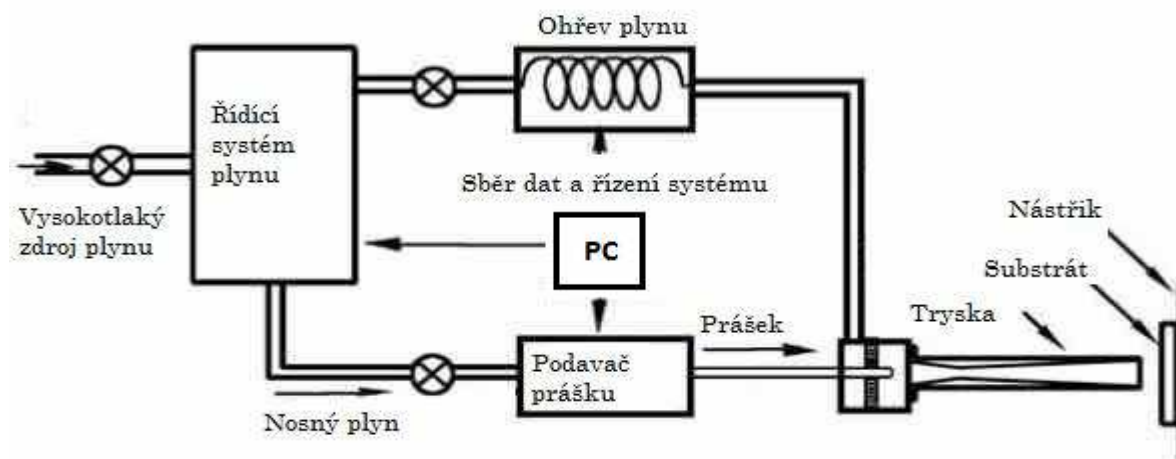
- typ, tvar a velikost prášku
- další vlastnosti prášku (hustota, tvrdost, teplota tání)
- průtok a složení nosného plynu
- úhel dopadu částic
- vzdálenost trysky od substrátu
- předehřívací teplota
- geometrie Lavalovy trysky

Jako procesní plyn se využívá nejčastěji dusík, který je vhodný pro většinu aplikací při relativní cenové dostupnosti, dále helium, vzduch a směsi těchto plynů. Především při použití dražšího helia je kladen požadavek na jeho míšení s dusíkem a tím snížení nákladů při průtokových rychlostech i několika $\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ pracovního plynu. U některých materiálů je ale použití helia nezbytné pro dosažení vysokých rychlostí a tím i kvalitního povlaku. [2]

Zařízení pro cold spray naprašování

Na obr. 2.7 je vyobrazeno schéma zařízení, které je využíváno pro cold spray nanášení. Pracovní plyn proudí z vysokotlakého zdroje a je rozdělován do ohříváče plynu a do zařízení pro podávání prášku. Hlavním úlohou podavače je prášek rovnoměrně a v požadovaném množství vnášet do proudu nosného plynu. Důležitou roli při tomto procesu hraje velikost a tvar podávaného prášku. Podavač dosahuje lepších výsledků při konstantní velikosti prášku a jeho kulovitému tvaru. V ohříváči, kterým bývá nejčastěji cívka s elektrickým odporem, je plyn ohříván na teplotu až $1\,000^\circ\text{C}$, což způsobí jeho rozpínání a tím nejen snížení spotřeby tohoto plynu, ale také dosažení vyšší rychlosti proudu plynu. Mírný nárůst teploty vede také

k lepší plastické deformaci zrn prášku. Před tryskou dojde ke smísení ohřátého plynu a směsi plynu s práškem. Takto ohřátý vysokotlaký plyn s částicemi je zaváděn do konvergentní části Lavalovy trysky. Dojde k urychlování prášku na nadzvukovou rychlost, nejvyšší rychlost (mach 2 - 4) dosahuje prášek na výstupu z trysky. Průletem prášku vzduchem dochází ke snižování rychlosti, proto je potřeba správné a konstantní nastavení vzdálenosti trysky od substrátu během depozice.



Obr. 2.7: Schéma zařízení pro cold spray. [1]

Základní části zařízení:

Vysokotlaký zdroj pracovního plynu. Kompresor, nebo v některých případech tlakové lahve, které zajišťují konstantní vysoký tlak i při velkých průtocích různého druhu pracovního plynu.

Ohřev plynu.

Podavač prášku.

Řídicí systém. Automatizace chodu procesu.

Nadzvuková (Lavalova) tryska. Speciální divergentně/konvergentní geometrie trysky je důvodem dosažení nadzvukových rychlostí proudu plynu a částic v tomto plynu. Tvar této trysky se může lišit v závislosti na požadovaných parametrech.

Charakteristiky nástřiku cold spray

Mechanismus spojení prášku se substrátem je díky vysoké rychlosti pomocí plastické deformace. Tato plastická deformace může být natolik velká, že splaty mohou být silně propojené a jejich rozeznání je obtížné. Tento mechanismus spojování omezuje výběr prášku na plasticky deformovatelné. Touto podmínkou je do jisté míry vyloučeno nanášení keramických materiálů, ale jinak lze nanášet čisté kovy, železné a neželezné kovové slitiny a také kompozity. Výhodou cold spray metody oproti jiným žárovým nástřikům je vytváření povlaků bez překročení teploty tavení a bez oxidačních účinků. Snížením teploty je u procesu cold spray dosaženo více pozitivních vlastností, kromě již zmíněného nižšího objemu pórů a

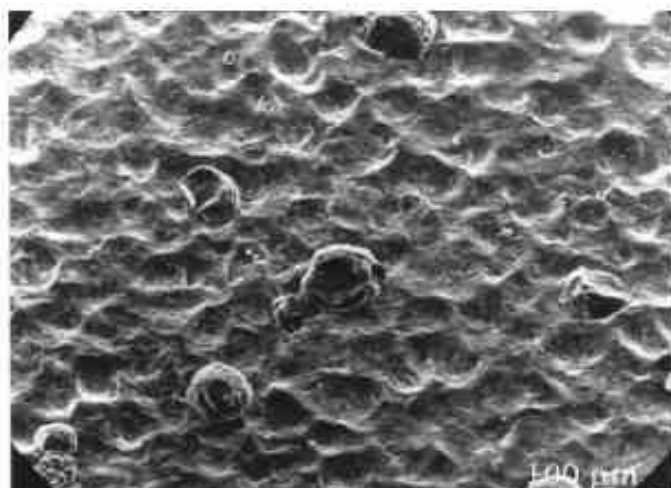
oxidů a zvýšení adhezních a kohezních sil je zde v některých případech možnost ekonomické úspory. Té je docíleno díky snížení nechtěného propalu prášku, depoziční efektivita dosahuje až 99%. Poslední důležitou výhodou je také zabránění zhrubnutí zrna a rekrystalizace. [1], [2]

Výhody: nízká pórovitost (vyšší hustota), minimální oxidace, dobrá adheze a koheze nástřiku, omezení fázových přeměn v částicích díky nižším teplotám, opravy strojních součástí

Nevýhody: problémy s nanášením keramiky, omezení na „viditelné“ plochy

Kritická rychlost

Jak je uvedeno výše, při nízkých rychlostech dopadajících částic dochází pouze k deformaci a abrazi substrátu. Zvýšením rychlosti začínají částice ulpívat na povrchu a dochází ke tvorbě povlaku. Je nutné si objasnit pojem kritická rychlost (v_c). Je to taková rychlost částic, kdy dojde poprvé k depozici částic na substrátu. Bylo zjištěno, že tato kritická rychlost je funkcí velikosti částic. Někdy je pro depozici nutná aktivace povrchu ke zvýšení povrchové aktivity, viz obr. 2.8. [2], [24]



Obr. 2.8: Příklad očištěného a aktivovaného povrchu. [2]

Správně zvolená rychlost je určující pro dobrou adhezi povlaků a je závislá na velikosti částic prášků. Tuto závislost zkoumal Klinkov a kolektiv [25]. Uvedli, že při rychlostech v_p rozmezí 1 - 100 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, je adheze u malých částic ($d_p \approx 0,1 - 1 \mu\text{m}$) způsobena elektrostatickými a sekundárními (van der Waalsovými) silami. Ovšem typické velikosti částic používané pro cold spray ($d_p \approx 5 - 150 \mu\text{m}$), způsobují při rychlosti $v_p \approx 300 - 1\,200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ vytvoření silné vazby mezi částicí a povrchem. Nižší rychlosti mohou vést k erozi nebo zdrsnění a aktivaci povrchu. Platí přitom, že největší eroze je u tvárných povrchů při šikmém dopadu, zatímco u křehkých povrchů je největší eroze při kolmých dopadech. Zavedl se zde pojem „inkubační doba“, což je čas potřebný ke vzniku eroze za určitých podmínek (počet dopadů, úhel dopadů, velikost a typ částic). U vyšších rychlostí ($v_p \approx 1\,000 - 2\,000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) začínají částice tvořit velké prohlubně

a dochází k silné erozi. Při velkých rychlostech dopadu (v_p 2 000 - 3 000 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), se pevné částice mohou začít chovat jako kapalina.

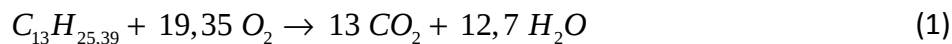
Velké částice (d_p 1 - 10 mm) jsou při rychlostech $v_p < 40 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ schopny vytvořit plastické otisky jak na povrchu, tak i na dopadajících částicích. Při vyšších rychlostech mají „balistické“ chování. [25]

2.1.5 HVOF

HVOF - High Velocity Oxygen Fuel (vysokorychlostní nástřik plamenem). Jak již název napovídá, metoda využívá vyšších rychlostí za současného snižování teploty deponovaných částic a tím pokles možného chemického ovlivnění. Je zde využita tvarovaná tryska pro urychlení proudu plynu na nadzvukové rychlosti. Nanášený materiál je dodáván pouze ve formě prášku. Vysoká rychlost dopadající částice způsobuje dobré rozprostření a ukotvení částice na povrchu. Při vhodných podmínkách je možno v nástřiku vytvořit tlaková pnutí, která mají pozitivní vliv na únavové vlastnosti a také dovolují nanášet nástřik větší tloušťky. U metody HVOF dochází ke spalování kyslíku a paliva (vodík, propan, propylen, kerosin, acetylen). Je dosahováno teplot 2 500 - 3 100°C a vysokých tlaků na malém průměru výstupní trysky, která má podobný tvar jako tryska u cold spray metody, tedy konvergentně/divergentní. Tento tvar slouží k dosahování rychlostí deponovaných prášků přesahující rychlosti zvuku.

Jde o obdobu metody D-gun, ale s tím rozdílem, že proces nanášení je relativně kontinuální, což je výhodou vzhledem k rovnoměrnosti struktury. Částečné omezení kontinuity spočívá v nutnosti proplachovat dělo mezi jednotlivými výbuchy pomocí dusíku. Proto je počet výbuchů omezen na „pouhých“ 4 - 8 za sekundu.

Ekvivalentní poměr (θ), je parametr udávající vlastnosti plamene u HVOF. Tento parametr vychází z hmotnostního poměru F (kerosin) a O (kyslík), k poměru paliva a kyslíku získaného při hoření 1 litru kerosinu s 2057 litry O_2 . Což je určeno z následující rovnice:[15]



$$\theta = \frac{\frac{F}{O}}{\left(\frac{F}{O}\right)_{ST}} \quad (2)$$

Výhody: nízká pórovitost (vyšší hustota), dobrá adheze a koheze nástřiku, omezení fázových přeměn v částicích díky nižším teplotám, vznik tlakového napětí, široká paleta prášků, tepelné ovlivnění substrátu do 150°C, vysoká produktivita

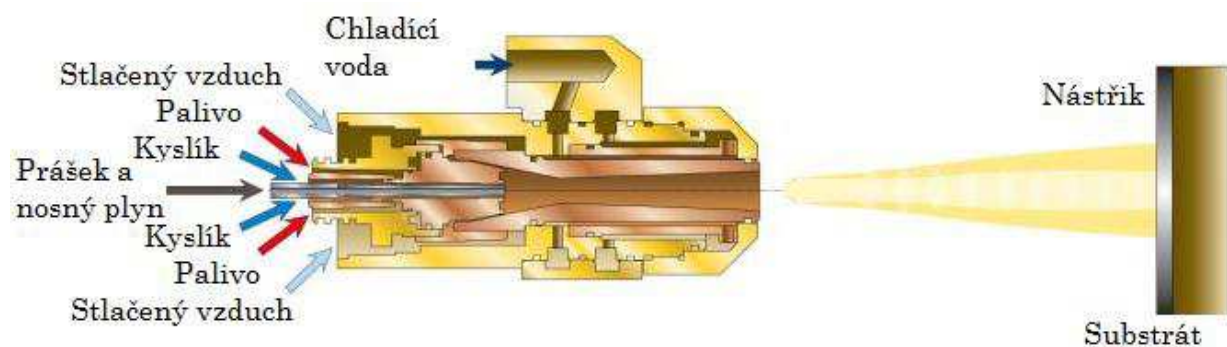
Nevýhody: problémy s nanášením keramiky, omezení na „viditelné“ plochy, náročnost pro lidskou obsluhu kvůli vysoké hlučnosti dosahující až 130 dB

Charakteristiky procesu:

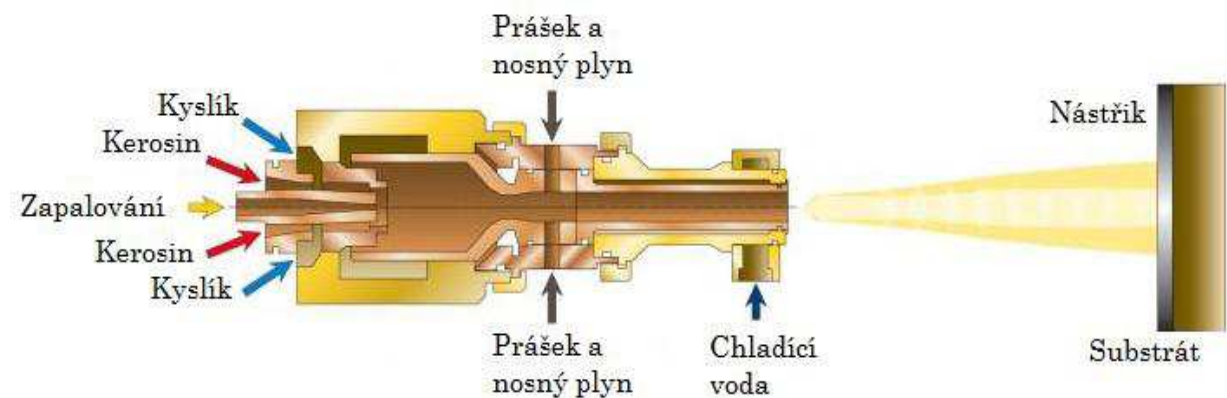
- Rychlost plynu: $500 - 1\,200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
- Teplota plamene: $5\,200^\circ\text{C}$
- Použité plyny: CH_4 , C_3H_6 , H_2 , O_2
- Průtok plynu: $400 - 1\,100 \text{ slm}$
- Rychlost částic: $200 - 1\,000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
- Teplota částic: $3\,300^\circ\text{C}$
- Průtok prášku: $15 - 50 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$

Princip a popis zařízení pro HVOF naprašování

Na obr. 2.9 a 2.10 lze vidět rozdíl mezi zařízením pro HVOF naprašování s využitím plynného a kapalného paliva. Ve spalovací komoře pistole dojde k promísení a zapálení palivové směsi. Těsně za komorou je přiváděn materiál ve formě prášku. Ten může být do pistole dodáván nosným plynem axiálně nebo radiálně. Během krátké doby, kdy prášek setrvává v toku spalín je urychlen a dochází k částečnému natavení či úplnému roztavení částic. Během letu je nejvyšší rychlost dosažena při průchodu skrz Lavalovu dýzu. Při nárazu na substrát dojde vlivem vysoké rychlosti k dokonalému rozprostření a ukotvení částice.



Obr. 2.9: Schéma zbraně HVOF pro plynné palivo [14]



Obr. 2.10: Schéma zbraně HVOF pro kapalně palivo [14]

Základní části zařízení:

Zdroj kyslíku. Rovnoměrný průtok a tlak kyslíku dodávaného do zbraně.

Tlaková láhev, nebo nádrž s palivem. Zajištění rovnoměrného přísunu paliva do komory.

Podavač prášku. Jeho úkolem je zajistit rovnoměrný přísun prášku do stříkací pistole, zde hraje roli tvar a velikost částic jakožto bylo u metody Cold spray v kapitole 2.1.4

Nadzvuková tryska. Stejně jako u metody Cold spray v kapitole 2.1.4

Řídící systémy. Automatizace procesu, zajištění optimalizace a reprodukovatelnosti procesu.

Charakteristiky nástřiku

Vzhledem k nižší teplotě plamene je metoda HVOF vhodná především pro slitiny do středních teplot tavení. Často se používají cermety tvořené karbidy, jako například WC, CrC a TiC, díky nimž mají povlaky dobrou odolnost proti opotřebení. Povlaky vykazují nízkou porozitu, okolo 1%, poměrně dobrou adhezi a střední až nízký podíl oxidických částic. Metoda HVOF se může uplatnit i při výrobě povlaků odolných proti korozi, zde se používají prášky z materiálu Inconel, nebo Stellite. Povlaky vzniklé HVOF metodou jsou často kvalitnější v porovnání s povlaky vytvořenými pomocí plazmy.

Porovnání metod žárových nástřiků

Tab. 2: Charakteristické vlastnosti jednotlivých žárových nástřiků. [1], [14], [41]

		atmosférická plazma	HVOF	cold spray
porozita		pod 5%	pod 2%	0,1 - 2%
teplota pracovního plynu		12 000 - 16 000°C	5 200°C	do 700°C
maximální teplota částic		nad 3 800°C	3 300°C	do 100°C
rychlost nanášení		50 - 150 g·min ⁻¹	15 - 50 g·min ⁻¹	30 - 130 g·min ⁻¹
rychlost částic		do 450 m·s ⁻¹	do 1 000 m·s ⁻¹	do 1 200 m·s ⁻¹
Adheze	Fe slitiny keramika karbidy	21 - 34 MPa 21 - 41 MPa 55 - 69 MPa	48 - 62 MPa --- nad 83 MPa	40 - 300 MPa (blíže nespecifikováno pro který materiál)

2.2 Technologie zpracování elektronovým paprskem

2.2.1 Historický vývoj elektronového svazku

První využití elektronového svazku (EB) můžeme řadit od počátku 20. století. Základy pro technologii pocházejí již z poloviny 19. století, kdy Johann Wilhelm Hittorf a William Crookes prováděli pokusy s doutnavou katodou a paprsky z ní vycházejícími ve zředěných plynech. Došli k závěru, že záření reaguje s pevnou látkou a přitom materiál získává kinetickou energii ve formě tepla. V roce 1879 využili tento objev k roztavení kovů [20]. Mezi další vědce, kteří

řešili danou problematiku, můžeme zařadit Wilhelma Conrada Röntgena (1895), Silvanuse Phillipse Thompsona (1897) a Roberta Andrewse Millikana (1905). Ti vyslovili domněnku, že je záření částicového charakteru a je tvořeno rychle se pohybujícími elektrony, což vedlo k názvu elektronový paprsek. [19], [20]

Průmyslového využití poprvé dosáhl v roce 1905 Marcell Stefan Pirani. Ten elektronový paprsek použil jako energii pro tavení tantalového prášku ve vakuové komoře. Postupně se objevily další možnosti, jako například vrtání pomocí elektronového svazku a jiné. Zřejmě největším objevem s využitím elektronového paprsku se ale stal objev elektronového mikroskopu (TEM - Ernst Ruska, SEM - V. K. Zworykin) na přelomu 20. a 30. let minulého století. Ten umožnil rozvoj v mnoha vědních oborech. Tepelné účinky elektronového paprsku byly často pozorovány jako vedlejší produkt práce při elektronové mikroskopii. Často to byli samotní konstruktéři mikroskopů, kteří tyto tepelné účinky pozorovali. Patří sem například Manfred von Ardenne, Ernst Ruska, nebo Bodo von Borries. [20], [21]

V roce 1948 došlo k objevu gravírování a děrování a na základě chyby při manipulaci také k vytvoření prvního svaru. Pokrok ve strojírenství nastal, když roku 1958 německý fyzik Karl-Heinz Steigerwald objevil efekt hlubokého svařování pomocí elektronového paprsku. Technologie hloubkového svařování získala své místo v mnoha odvětvích, jako je letectví a energetický průmysl, kde bylo nutné spojovat nové materiály, které byly dosud obtížně svařitelné, nebo úplně nesvařitelné (např. zirkon). [20]

2.2.2 Popis metody

Tato strojírenská technologie používaná pro povrchové kalení, vrtání, svařování aj., je založena na transportu energie a interakci elektronů se základním materiálem, kdy se uskutečňuje přeměna kinetické energie na tepelnou. Nižší energie se používají u elektronové mikroskopie, zatímco pro dosažení ohřevu materiálu se musí dosáhnout dostatečné energetické hustoty, tj. $10\,000$ až $100\,000\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Povrchové tepelné zpracování pomocí elektronového paprsku s výhodou využívá rychlého odvodu tepla ($1\,000 - 10\,000^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$) do zbylého objemu materiálu. Tím je docíleno zakalení bez nutnosti chladicího média i minimální velikost oblasti s tepelným ovlivněním. [16]

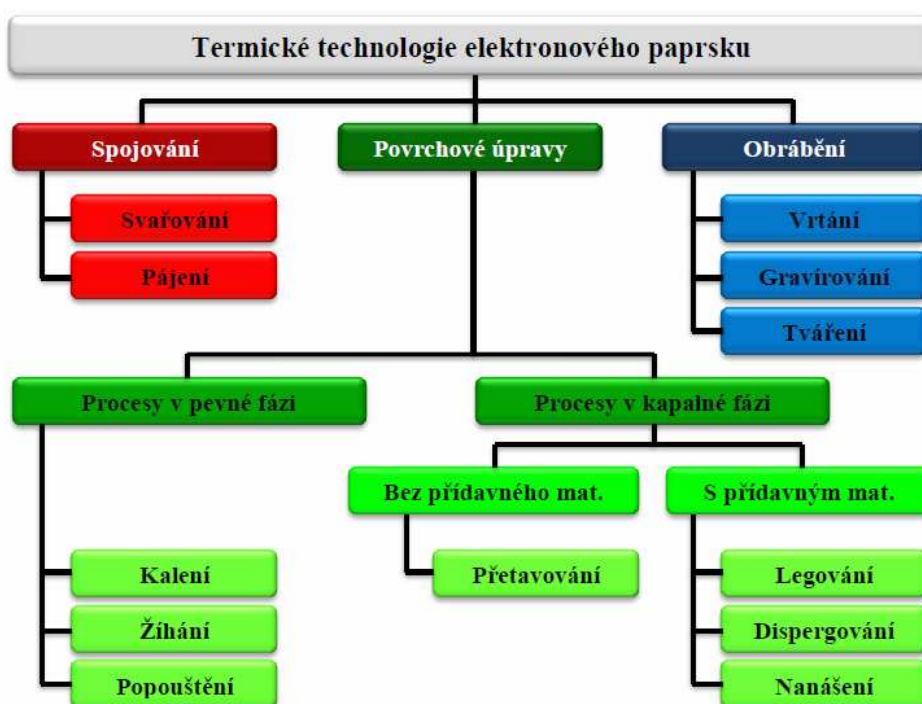
Jak samotný název vypovídá, energie je nesena elektrony, které jsou emitovány z ohřáté wolframové elektrody. Elektrony procházejí skrz tzv. Wehneltův válec, který slouží jako fokusační elektroda (stlačení elektronového svazku do ohniska těsně před anodu). Elektrony jsou urychleny pomocí vysokého urychlovacího napětí. Takový svazek elektronů může být následně fokusován a „ohýbán“ pomocí magnetických čoček působením Lorentzovy síly. Stejného jevu se využívá kromě povrchového kalení, vrtání, gravírování a svařování také ve

vakuových televizních obrazovkách a elektronové mikroskopii, kde ale elektronový svazek přenáší poměrně malé výkony (mW, až W).

Pro práci elektronového paprsku je nutné dostatečné vakuum kvůli ztrátám díky srážkám elektronů s molekulami vzduchu. Nutnost vakuovat komoru zpomaluje a prodražuje výrobní procesy, ale pozitivum lze vidět v zabránění oxidaci výrobků a zlepšení čistoty vrstev. [22]

Dle výkonu elektronového svazku, respektive dle dosažené teploty můžeme mluvit o dějích bez, nebo s překročením teploty tavení. Pokud je teplota nižší, než teplota tavení, zůstává materiál ve skupenství pevném a pouze se může transformovat na jinou fázi. Nad teplotou tavení vzniká tavná lázeň. Tato lázeň může sloužit ke spojování materiálů, nebo může být povrch legován, například pomocí zásypu. Pokud dojde k natavení materiálu i přidaného prášku, pak hovoříme o tzv. legování, pokud má prášek vyšší teplotu tavení a dojde k natavení povrchu materiálu, nikoli však prášku, hovoříme o tzv. dispergaci. Při vysokých energetických hustotách dochází k intenzivnímu vypařování a tím k obrábění materiálu.

Pomocí elektronového paprsku můžeme provádět tři základní úkony: spojování, obrábění a povrchové úpravy. [16], [22]



Obr. 2.11: Rozdělení technologií využívající EB. [16]

2.2.3 Zdroje elektronů

V praxi používané katody jako zdroje elektronů jsou autoemisní a termoemisní. U autoemisních zdrojů jsou elektrony získány v důsledku působení silného elektrického pole. Nevýhodou je nutnost vysokého vakua a problematické dosažení vysokých výkonů, proto se

používá u elektronových mikroskopů. U termoemisních zdrojů se katoda zahřívá na vysokou teplotu. Aby došlo k emitaci částic, je nezbytné dodat dostatek energie, tzv. výstupní práce kovu, na překonání potenciálové bariéry. Vhodný materiál má nízkou výstupní práci kovu ale vysokou teplotu tavení; v praxi je využíván wolfram ($T_m = 3\,422^\circ\text{C}$; 4,8 eV) nebo tantal ($T_m = 3\,017^\circ\text{C}$; 4,4 eV). [16]



Obr. 2.12: Termoemisní katoda a výměnný wolframový pásek. [16]

2.2.4 Interakce elektronového paprsku s materiálem

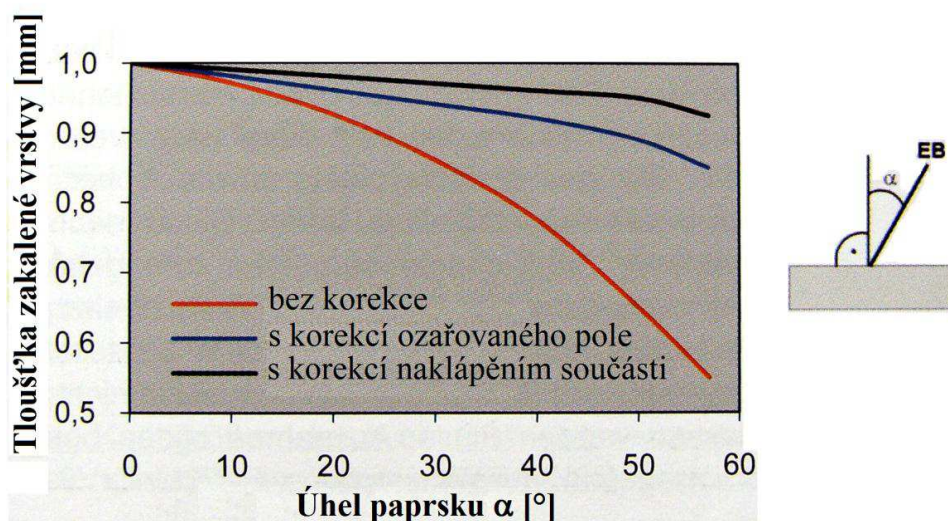
Rozlišujeme dva základní druhy interakcí, které připadají v úvahu. Prvním je srážka záporně nabitých částic s atomovým jádrem, druhým je interakce s elektrony v atomovém obalu. Pravděpodobnost srážky s jádrem je malá a navíc nedochází k velkým přenosům energie díky pružnosti srážek. Častější i z pohledu množství přenesené energie výhodnější interakce nastává při střetu částic paprsku s elektrony ve vnějším atomovém obalu. Hmotnost částic je stejná, dochází tedy k výraznému zvýšení hybnosti částic materiálů, což odpovídá vzrůstu energie a tím i teploty povrchu. Teplota se šíří dále do materiálu pomocí srážek v mřížkách atomů.

Přeměna kinetické energie na tepelnou není jedinou možnou interakcí primárních elektronů (PE). Pružné srážky zapříčiní, že se část elektronů odrazí zpět a vznikají tak zpětně odražené elektrony (BSE), nebo může dojít k emitování elektronů z povrchových atomů. Ty můžeme rozdělit dle hloubky a energie emitovaných elektronů a fotonů na: sekundární elektrony (SE), Augerovy elektrony (AE), rentgenové záření, světelné záření atd. Rentgenové záření musí být z pracoviště odstíněno, u nižších napětí často stačí stěny vakuové komory. [22]

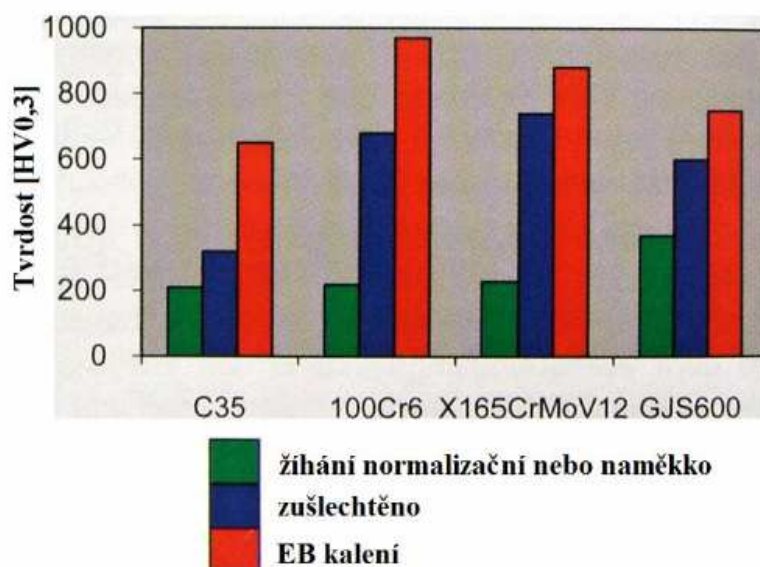
2.2.5 Technologie využívající elektronový paprsek

Kalení

Kalení pomocí EB je nejčastěji využívaný proces v tuhé fázi. Kalení probíhá na povrchu, v hloubkách 0,1 - 2 mm, při teplotě blízké teplotě tavení. Na této teplotě vydrží součást zlomky sekund, než dojde k rychlému odvodu tepla do zbylého objemu. Výsledná tvrdost je způsobena martenzitickou přeměnou a závisí na teplotě procesu, tloušťce ohřívané vrstvy, tloušťce kalené stěny a na tepelné vodivosti kaleného materiálu. Kalením pomocí EB lze dosáhnout tvrdých povrchových vrstev s relativně přesně danou tloušťkou na houževnatém jádru. Při nízkém výkonu paprsku je nutné ohřev provádět po delší dobu, což vede k prohřívání materiálu do větší hloubky a snížení gradientu teploty. Následné ochlazování je pomalejší a je obtížnější dosažení nadkritické rychlosti ochlazení pro vznik martenzitu. Porovnání EB kalení s nežným tepelným zpracováním lze vidět na obr. 2.14. Intenzita paprsku závisí také na úhlu dopadu paprsku; čím je paprsek více kolmý, tím je intenzita větší a také zakalená hloubka může být větší, viz obr. 2.13.



Obr. 2.13: Obecný příklad dosažitelné hloubky zakalené vrstvy na úhlu dopadu EB. [16]



Obr. 2.14: Porovnání běžného TZ a kalení pomocí EB. [16]

Svařování a pájení

Svařování probíhá fokusovaným paprskem a je umožněno díky hloubkovému efektu, tzv. keyhole - klíčová dírka. Materiál je ohříván až na výparnou teplotu a vzniklá pára vytlačuje roztavený materiál do stran. Vzniklá kapilára připomíná klíčovou díрку, jež dovoluje elektronovému paprsku svařovat do větších hloubek, například nerezovou ocel do hloubky až 300 mm na jeden průchod. Svar pomocí EB je velmi úzký, s možností vytvořit submilimetrové mikrosvary.

Vrtání a tváření

Vrtání pomocí EB je velmi rychlé, až 3 000 otvorů za minutu a lze dosáhnout velikosti otvorů v řádech setin milimetru. Dále lze vrtat pod různými úhly k povrchu a rovněž vrtání nekruhových otvorů.

Gravírování

Principem je vytvoření textury pomocí přetavení povrchu EB, kdy dojde ke vzniku prohlubní nebo výstupků díky vypaření, popřípadě vytlačení roztaveného kovu.

Legování

Jednostupňové legování je proces, kdy dochází k přetavení substrátu i přídavného materiálu, (ten je přidáván ve formě prášku, drátů a tyčí). Roztavený přídavný materiál a substrát jsou promíšeny a dochází tak k ovlivnění vlastností povrchu.

Experimentální část této práce se bude zabývat dvoustupňovým legováním, což je proces, kdy dochází k přetavení substrátu i přídavného materiálu, který byl na povrch deponován dříve pomocí metod žárového nanášení.

Dispergování

Jde o proces s přetavením pouze substrátu, přídavný materiál zůstane neroztaven. Jako přídavný materiál bývají často používány karbidy, nitridy, boridy, nebo různé oxidy.

Nanášení

Postup je podobný legování, ale nově vzniklá vrstva má složení převážně tvořené z přídavného materiálu.

Přetavování

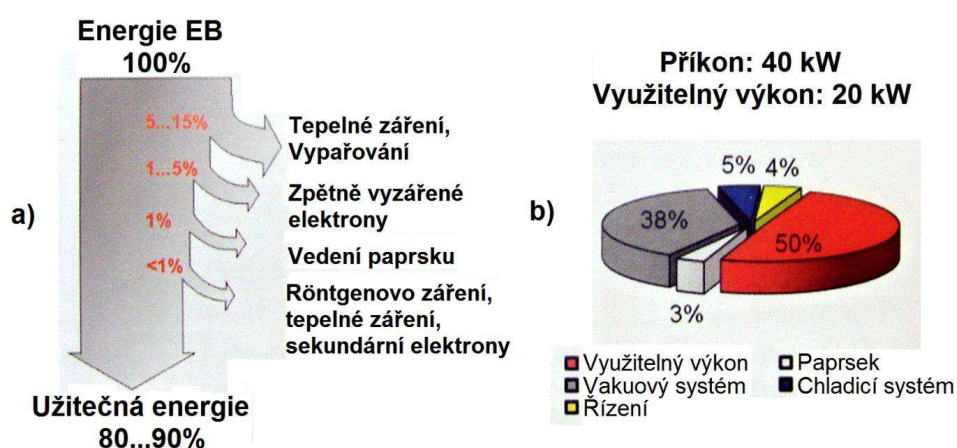
Přetavování je základní operací v kapalně fázi. Výhodou přetavování pomocí EB je vysokoenergetický zdroj pracující ve vakuu, což umožňuje přetavování vysokotavitelných kovů a kovů s vysokou afinitou ke kyslíku. Vysoký gradient teplot při ochlazování způsobuje jemnozrnnou strukturu, která je vhodná pro lepší odolnost vůči některým druhům koroze.

Žihání a popouštění

Možnost provádění rekrystalizačního žihání ohýbaných součástí. Dlouhodobé procesy jsou ale neekonomické a proto se neprovádějí. [16], [22]

2.2.6 Ztráty energie

Energetické ztráty u povrchových úprav pomocí elektronového paprsku jsou relativně malé v samotném procesu a rovněž u celého zařízení viz obr. 2.15.



Obr. 2.15: Energetické ztráty u EB povrchového zpracování: a) interakce s materiálem
b) technologického systému. [16]

2.2.7 Elektronová optika

Elektronový svazek lze fokusovat, homogenizovat a stáčet jeho směr pomocí tzv. elektronové optiky. K fokusaci slouží magnetická čočka. Jde o válcovou budicí cívku pokrytou materiálem z feromagnetu. Proud procházející cívku vyvolá magnetické pole, které ovlivňuje směr prolétávajících elektronů do jednoho bodu. Výhodou magnetických čoček je, že změnou proudu lze rychle měnit jejich ohniskovou vzdálenost. Jiný prvek elektronové optiky, deflektor, plní funkci vychylování svazku do požadovaného místa na povrchu materiálu. Skládá se ze dvou párů cívek rozmístěných tak, aby byla vytvořena dvě magnetická pole na sebe navzájem kolmá. Takto lze paprsek „ohnout“ a směřovat do kteréhokoliv místa v pracovním rozsahu deflektoru. [22]

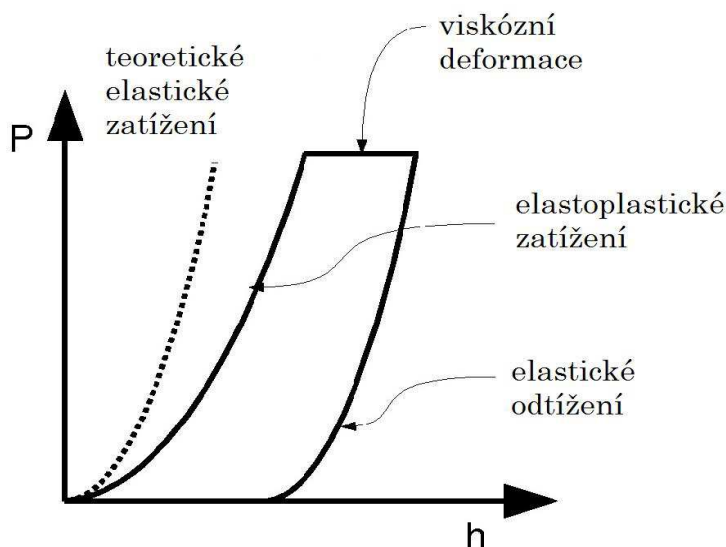
2.3 Měření nano-indentací metodou a vrypovou zkouškou

2.3.1 Nano-indentace

Požadavky na povrch

Metoda nano-indentace se používá pro získání materiálových parametrů, jako je modul pružnosti, tvrdost, plastické a viskózní parametry. Získání parametrů je možné pomocí pozorování hloubky penetrace (h) v závislosti na síle (P) působící na geometricky přesně definovaný indentor. Nano-indentace je citlivou metodou a její rychlý rozvoj je spojen především se zkoumáním filmů, tenkých povlaků a kompozitů. Využívané síly jsou v řádu mN až μ N a hloubky v řádech nm. S vyšší citlivostí jsou zapotřebí i vyšší požadavky na povrch zkoumaného vzorku, především na jeho drsnost, rovinnost, kolmost k indentačnímu hrotu a důležitým faktorem při měření je rovněž homogenita povlaku s pokud možno protáhlými splatky bez rozstříků. U žárových nástřiků lze tento tvar splatů docílit úplným protavením při současném snížení rychlosti. Touto úpravou parametrů se ale podpoří možnost tvorby oxidů. Drsnost povrchu má negativní vliv, může dojít ke zkreslení naměřených výsledků. Z toho důvodu je nutné, aby byla plocha vtisku dostatečně velká v porovnání s drsností. U nano-tvrdosti jsou zátěžné síly a tím pádem i plocha vtisku malé a proto je důležité provést vyleštění povrchu před samotným měřením. Mechanické parametry se určují ze zatěžovací, resp. odlehčovací křivky. Výhodou u této měřicí metody jsou minimální objemy potřebné na vzorek. [4]

Elastický kontakt



Obr. 2.16: Popis zatěžovací křivky při indentaci. [34]

Řešení elastického chování mezi dvěma tělesy bylo popsáno již dříve: v roce 1882 Hertz (řešení elastického kontaktu dvou koulí o různých poloměrech), 1885 Boussinesq (řešení napětí a posunů u elastického tělesa na které působí tuhý, osově souměrný indenter), 1965 Sneddon (obecný vztah mezi zatížením, posunutím a kontaktní plochou pro jakýkoli pevný indenter rotačního tvaru). Sneddon prováděl experiment na kuželovém indentoru s pravým úhlem na vrcholu. Určil vztah mezi zatížením a hloubkou. Tento vztah je popsán dle následující rovnice:

$$P = \frac{2}{\pi} M \tan(\alpha) h_e^2 \quad (3)$$

Lze vidět parabolickou závislost zatížení na hloubce elastického vniknutí u kuželového indentoru. Obecně pak rovnice vypadá dle tvaru:

$$P = b h_e^m \quad (4)$$

Kde m a b jsou konstanty. Exponent m nabývá hodnot 1 pro válcový indenter, 3/2 pro kouli a 2 pro kužel. Z výsledků Sneddona pak vychází i novější metoda, např. Olivek-Pharr. [3], [34], [35]

Tvrdost lze vypočítat ze středního kontaktního tlaku při maximálním zatížení a uplatňuje se vztah pro rotačně symetrický indenter:

$$H = \frac{P_{\max}}{\pi a^2} \quad (5)$$

pro případ Indentoru typu berkowich:

$$H = \frac{P_{\max}}{24,5h_p^2} \quad (6)$$

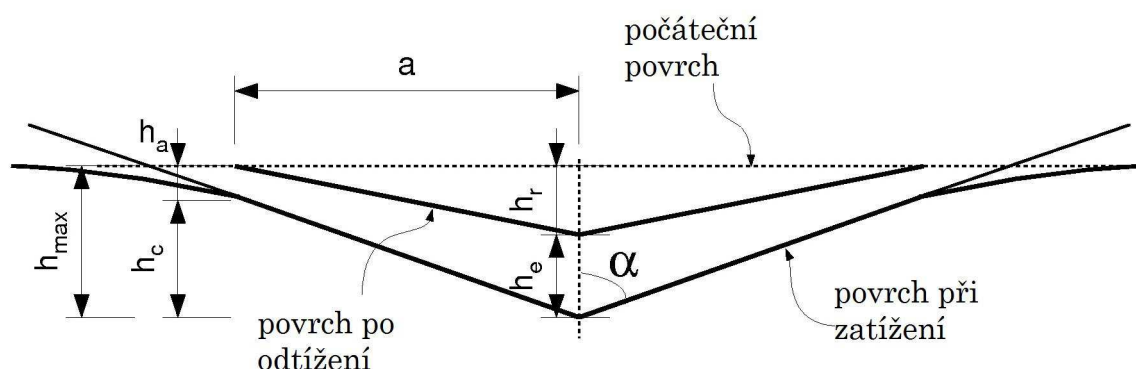
Druhý hledaný parametr, modul pružnosti E , lze získat z redukovaného modulu M a Hertzova vztahu:

$$M = \frac{dP}{dh} \frac{1}{2a} \quad (7)$$

$$\frac{1}{M} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (8)$$

Problém elasticko-plastického chování

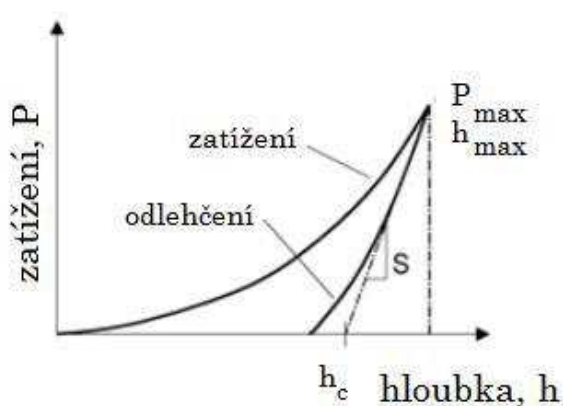
Získání dat z plastického chování je díky nelinearitě způsobené mnoha faktory obtížnější. Mezi prvními, kdo se o to pokoušeli, byl Tabor [3]. Ten pozoroval chování vtisku po odlehčení a uvedl, že tvar se změnil u kulového indentoru na kulový vtisk s větším poloměrem a u kuželovitého indentoru na vtisk opět kuželovitý, ale s větším úhlem. Dále poznamenal, že tvar celé odtěžovací křivky a posunutí po odlehčení (h_e), mají vliv na modul pružnosti a velikost kontaktního vtisku. Poznamenal také, že kontaktní plocha u kuželovitého indentoru je po odlehčení stejná. Zobrazení hloubek vtisku v různých krocích zkoušky je zobrazeno na obr. 2.17.



Obr. 2.17: Geometrie vtisku indentoru při zatížení a po jeho odlehčení. [34]

Doerner a Nix metoda

První kompletní analýza nano-indentace byla provedena Doernerem a Nixem, kteří svoji metodu založili na lineárním chování odlehčovací křivky v počátečních fázích, kdy nedochází ke změně kontaktní plochy. Kontaktní hloubka h_c byla získána proložení lineární části přímkou a odečtení hloubky při nulovém zatížení. Kontaktní plocha je funkcí tvaru indentoru v kontaktní hloubce a tvrdost je vypočítána z podílu zatížení ke kontaktní ploše. Lineární odlehčení by odpovídalo indentoru tvaru válce s plochým dnem, k upřesnění došlo v metodě Olivera a Pharra. [3], [37]



Obr. 2.18: Proložení odlehčovací křivky dle Doerner a Nixe. [37]

Analytický model – Oliver a Pharr

Metoda Oliver a Pharr vznikla v roce 1992 a její název je podle autorů, kteří se na jejím vzniku podíleli. Metoda vychází z metody Doerner a Nixe, kterou upřesňuje. Oliver a Pharr využili Snellsonova vztahu a proložili odlehčovací křivku mocninou závislostí. Tím dostali vztah mezi zatížením a hloubkou vtisku dle následující rovnice:

$$P = b_{OP} (h - h_r)^{m_{OP}} \quad (9)$$

Kde m_{OP} a b_{OP} jsou konstanty pro tvar indentoru v metodě Oliver a Pharr.

Základní myšlenkou pro tuto metodu je využití čistě elastického chování blízkého okolí vně indentoru, které může být popsáno pomocí modelů pro indentaci pouze elastických materiálů pomocí tuhého hrotu s jednoduchou geometrií. Tento předpoklad omezuje použitelnost metody u materiálů, tvořících vyboulení (pile-up) v tomto okolí. Z této podmínky byl poté odvozen vztah mezi h_c a h_{max} :

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{\frac{dP}{dh}} \quad (10)$$

Konstanta ϵ je závislá na tvaru indentoru a nabývá hodnot:

- 0,7268 pro kuželovitý hrot
- 0,75 pro hrot typu Berkovich
- 1,00 pro plochý indentor

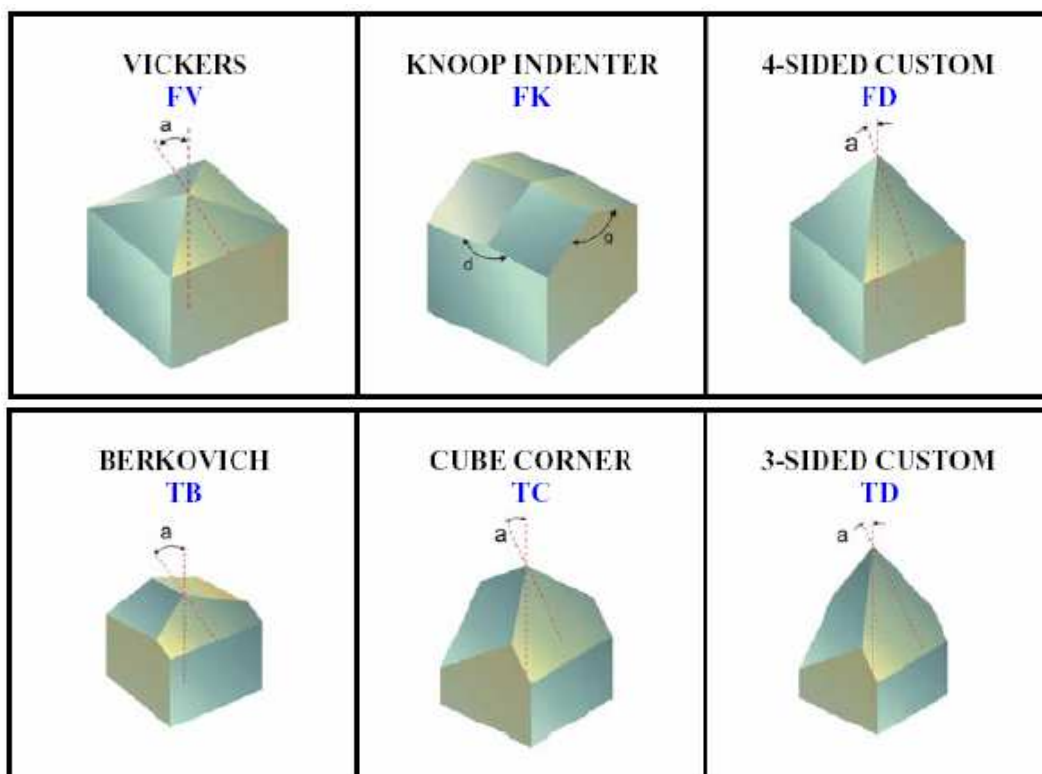
Tvrдость lze pak vypočítat dle stejného vzorce, tedy z podílu středního kontaktního tlaku při maximálním zatížení, vztaženému k projekční ploše vtisku A_{proj} . Tato plocha je funkcí tvaru indentoru a je vypočtena v kontaktní hloubce (h_c). Důležitá je kalibrace pomocí nezávislých měření k potlačení odchylky od ideálního tvaru indentoru. Jak lze vidět, tvrdost se počítá z plochy při zatíženém stavu, což může vést k odchylkám oproti běžnému měření po odlehčení. Avšak toto je významné pouze u materiálů s velice malými hodnotami podílu modulu pružnosti ke tvrdosti. [34], [38]

Měření modulu pružnosti vychází z hodnot kontaktní plochy a naměřené tuhosti S (sklon odtěžovací části indentačních křivek), pomocí obecného vztahu, který je možné použít pro jakýkoliv osově-symetrický indentor: [38]

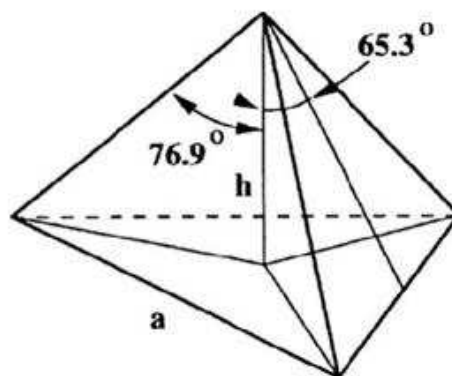
$$S = \frac{dP}{dh} = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} M \sqrt{A} \quad (11)$$

Indentory

Kromě již zmíněného kuželovitého hrotu existuje mnoho jiných druhů indentorů. Pro nano-indentaci je nejvhodnější tvar třístěnné pyramidy, tzv. Berkovichův indentor. Jeho výhody spočívají v ostrém tvaru a dobře definované geometrii, díky čemuž lze snadno definovat plastickou deformaci a tím i získat hodnoty modulu pružnosti a tvrdosti. Je vhodný pro většinu operací. Nevýhodou je horší přechod mezi elastickou a plastickou oblastí. Jeho velký vrcholový úhel ($142,3^\circ$) je odolný proti opotřebení. Mezi další využívané hroty patří Vickers, jenž je tvořen čtyřstěnnou pyramidou. Často je brán jako standard a má téměř srovnatelnou projekční plochu ($24,504 h_c^2$) s plochou u indentoru typu Berkovich ($24,56 h_c^2$). Dalšími tvary hrotů mohou být hroty kuželovité, kuželovito-kulovité, kulovité, hroty Knoop se čtyřstěnnou pyramidou se základnou ve tvaru obdélníku, hroty s tvarem rohu krychle a jiné. U nekuželových druhů indentoru (obr. 2.19) je často požadováno modelování takové, aby bylo ekvivalentní kuželovému hrotu. Pro hrot dle Berkoviche (obr. 2.20) odpovídá kuželový hrot s polovičním vrcholovým úhlem $70,3^\circ$. [36]



Obr.2.19:Příklady čtyřstěnných a třístěnných indenterů. [35]

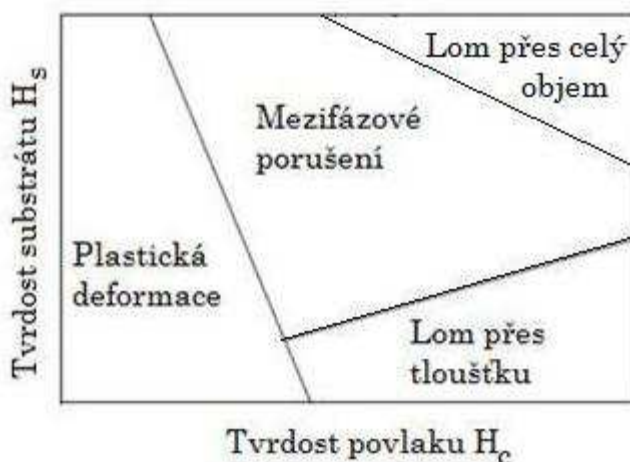


Obr. 2.20: Hrot Berkovich. [36]

2.3.2 Scratch test - Vrypová zkouška

Scratch test se používá k posouzení mechanických vlastností (například adheze) především tenkých tvrdých vrstev a povlaků a je využíván jako nástroj pro jejich výzkum nebo zabezpečení jakosti. Díky mnoha vnějším faktorům, které nepřímo souvisejí s adhezí, je scratch test řazen mezi semi-quantitativní metody zkoušení povlaků. Jedním z takových činitelů může být vada na mezifázovém rozhraní. Pole napjatosti v okolí indenteru je většinou složité a nelze přesně určit napětí, která vedou k porušení. V moderních přístrojích lze přímo měřit práci tření a vztah mezi tímto parametrem a adhezním selháním může být v některých případech rozpoznán. Často dochází ke spojení více druhů porušení najednou, což

činí interpretaci výsledků složitější. Se snižujícím se poloměrem špičky indentoru dochází k lepší lokalizaci deformace a tím i snadnější detekci kritických míst. Zároveň však dochází k výraznějšímu opotřebení indentoru a tím ke zvýšení chybovosti měření. Jedním z důležitých



faktorů ovlivňující druh porušení je tvrdost substrátu a povlaku, viz obr. 2.21. [11]

Obr. 2.21: Vliv druhu porušení v závislosti na tvrdosti povlaku a tvrdosti substrátu. [11]

Při měření vrypové zkoušky hraje roli velký počet faktorů. Tyto faktory se dělí na vnitřní a vnější.

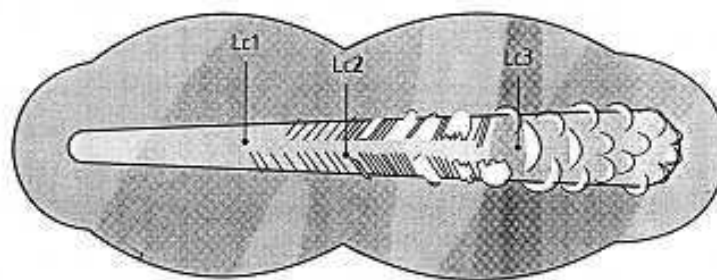
Vnitřní faktory jsou závislé především na kalibraci přístroje a jeho nastavení. Patří sem:

- rychlost zatěžování
- rychlost vrypu
- poloměr hrotu
- opotřebení
- tuhost přístroje a jeho design

Vnější faktory závisející na volbě materiálů:

- vlastnosti substrátu (tvrdost, elastický modul)
- vlastnosti povlaků (tloušťka, tvrdost, elastický modul, zbytkové napětí)
- koeficient tření
- drsnost povrchu

Princip měření na zařízení pro scratch test spočívá ve vytvoření vrypu na povlakovaném substrátu zátěžnou silou působící na hrot o definované geometrii. Díky plynulému pohybu stolku se vzorkem uchyceným do kleštin dojde při určitém zatížení k selhání povlaku a dané místo je charakterizováno kritickým zatížením L_c , viz obr. 2.22. Nejčastěji je využíván lineární nárůst zatěžování, ale lze zvolit i jiné druhy zatěžování, např. při konstantní síle, se skokovým přírůstkem zátěžné síly a jiné zátěžné křivky. Kromě měření aplikované normálové síly je přístroj vybaven snímačem tangenciální (třecí) síly, snímačem hloubky penetrace hrotu a detektorem akustické emise. [11], [32], [33]



Obr. 2.22: Kritická místa při pozorování mikroskopem. [32]

Vyhodnocování vrypových zkoušek je subjektivní záležitostí a v rámci jednoho měření je vhodné, aby celé měření bylo provedeno pouze jednou osobou. Tato osoba si může zvolit charakteristické rysy, které bude při optické analýze určovat a přiřazovat jim kritická zatížení.

Jedna z možných interpretací kritických míst.

- L_{C1} - Zatížení v místě, kde došlo ke vzniku první trhliny
- L_{C2} - Zatížení při větším porušení vrstvy (odloupnutí)
- L_{C3} - Zatížení v místě prvního odhalení substrátu
- L_S - Zatížení v místě totálního odhalení substrátu

Dle vlastností zkoumaných materiálů může dojít k různým druhům porušení vedoucí ke znehodnocení povlaku, od praskání přes celou šířku povlaku, přes plastickou deformaci, až po praskliny v substrátu. Právě praskliny v substrátu nemusejí být viditelné a nejen v tomto případě lze s výhodou využít senzor akustické emise, který je připevněn na zátěžné rameno a napomáhá při určování kritických parametrů. Scratch test bývá dále vybaven světelným mikroskopem s jedním nebo více objektivy o různých zvětšeníh. Objektivy bývají uloženy v karuselovém držáku a lze tak provádět optickou analýzu kritických míst s přesnými souřadnicemi, neboť pozorované místo vrypu, stejně jako graf akustické emise, jsou propojeny s grafem získaným ze zkoušky. [11]

Měkké povlaky

Pro měkké povlaky a měkké substráty lze pozorovat vysokou plastickou deformaci a vznik drážky. Trhliny se vyskytují jen málo, nebo je vůbec nelze pozorovat. Měkké povlaky na tvrdších podkladech mají tendenci deformovat se plasticky a může dojít k vytlačování povlaku z oblasti mezi hrotem a substrátem. To má za následek ztenčení povlaku dříve, než dojde k odlomení povlaku. Detekce proniknutí indentoru na substrát může být provedena vizuálně pomocí změny barvy povrchu, pomocí XPS analýzy, nebo z grafu třecí síly v případě, že koeficienty tření substrátu a povlaku jsou odlišné.

U tenkých měkkých povlaků se prvotní snahy o kvantifikaci objevily například v díle Benjamina a Weavera [31], kteří vrypovou zkoušku kvantifikovali v závislosti na geometrii vrypu podle rovnice:

$$\tau = \frac{kAH_s}{(R_i^2 - A^2)^{1/2}} \quad (12)$$

kde τ je kritická smyková síla pro odstranění povlaku, R_i [μm] je poloměr hrotu indentoru, k je konstanta v rozmezí 0,2 - 1,0, H_s je tvrdost substrátu, L_c [N] je kritické zatížení a A je poloměr kontaktní plochy vypočítaný dle vztahu:

$$A = \left(\frac{L_c}{\pi H_s} \right)^{1/2} \quad (13)$$

Tvrdé povlaky

U tvrdých povlaků na měkkých substrátech je deformace substrátu převážně plastická, zatímco povlak může být deformován plasticky, nebo dojde k jeho prasknutí při průhybu do drážky vytvořené plastickou deformací substrátu. Tvrdé povlaky na tvrdých substrátech jsou ovlivněny plastickou deformací minimálně a porušení nastává díky mnoha prasklinám. Pro vrypovou zkoušku jsou vhodné právě tvrdé povlaky, zatímco nejméně vhodné jsou měkké povlaky a substráty s vysokou plasticitou. Tvrdé povlaky lze rozdělit do čtyř skupin. Toto rozdělení závisí nejen na materiálových vlastnostech substrátu a povlaku, ale také je dáno poloměrem indentoru, rychlostí zatěžování, tloušťkou povlaku, zbytkovým napětím, nebo mezifázovou přilnavostí. Lze přitom říci, že porovnání mezi různými vrstvami jsou možná pouze tehdy, pokud je jejich mechanismus porušení stejný. [11]

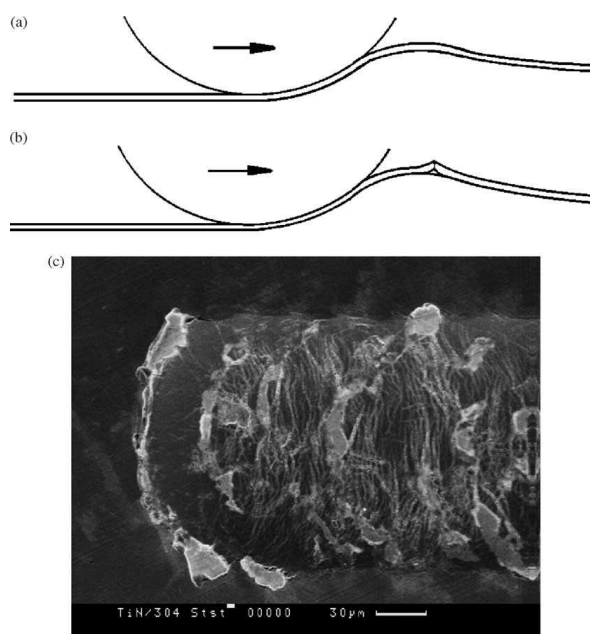
Mechanismy porušení u tvrdých povlaků:

- trhliny přes tloušťku - trhliny vzniklé při prohnutí povlaku do vzniklé rýhy, také trhliny vzniklé tahovým napětím za hrotem indentoru, vniklé trhliny jsou zastaveny na rozhraní povlaku a houževnatějšího substrátu
- oddělení povlaku - vznik díky tlakovému namáhání před hrotem indentoru
- odštípnutí povlaku - vzniká u tlustších povlaků, kdy nedochází k adhezivnímu porušení, neboť síly působící od indentoru způsobí odštípnutí povlaku dříve, než dojde k jeho porušení na rozhraní se substrátem, vrypová zkouška je omezena do tloušťky povlaku přibližně 50 - 100 μm
- odštípnutí substrátu - vzniká u křehkých povlaků nanesených na křehké substráty při dobrých adhezních silách

Při porušení v důsledku ztráty adheze se tvoří vybouleniny (buckling) a klínové odštěpení (wedge spallation). V některých případech lze tyto případy kvantifikovat, jak je uvedeno například v článku od S. J. Bulla a E. G. Beraseteguiho [11].

Buckling - vyboulení

Tento druh poškození je typický pro tenké povlaky (obvykle do 10 µm), u kterých aplikované tlakové napětí způsobí ohyb před indentorem (viz obr. 2.23). U silnějších povlaků dochází i při nižších napětích k praskání přes celou tloušťku. Tvar praskliny bývá v tomto případě zakřivený. Po průchodu indentoru rozlišujeme dva druhy chování popraskaného povlaku v závislosti na houževnatosti povlaku: drcení a následné odstranění povlaku, nebo vyhlazení poruch. Buckling porušení závisí na velikosti nakupení, tzv. pile-up efektu, před indentorem. K praskání totiž dochází pouze v pile-up zóně a ta se dá redukovat zvýšením tvrdosti substrátu. [11]



Obr. 2.23: Buckling porušení a) pile-up zóna před indentorem b) praskání povlaku c) typické zborcení povlaku. [11]

Podle Evanse [13] je kritické napětí zborcení σ_b dáno následujícím vztahem:

$$\sigma_b = \frac{1,22E_c}{1-\nu_c^2} \left(\frac{t}{R} \right)^2 \quad (14)$$

kde E_c a ν_c je Younguv modul pružnosti, resp. Poissonova konstanta pro povlak, t je tloušťka povlaku a R je poloměr vyboulení.

Wedge spallation – klínové odštěpování

Tento způsob porušení je nejčastější u tlustších povlaků (>10 μm), kdy dochází ke vzniku trhlin před hrotem indentoru pomocí tlakového smykového namáhání. Tyto trhliny mívají často zkosené hrany (Obr. 2.24a), čímž dojde ke zvedání povlaku a k napomáhání při oddělování povlaku od substrátu klínovým mechanismem (Obr. 2.24b). Při následném pohybu indentoru dochází k odlomení (Obr. 2.24c) a indentor působí pouze na odhalený substrát a díky tomu dochází k velkému nárůstu průniku indentoru hlouběji a vzniká i širší stopa po indentoru (Obr. 2.24d).

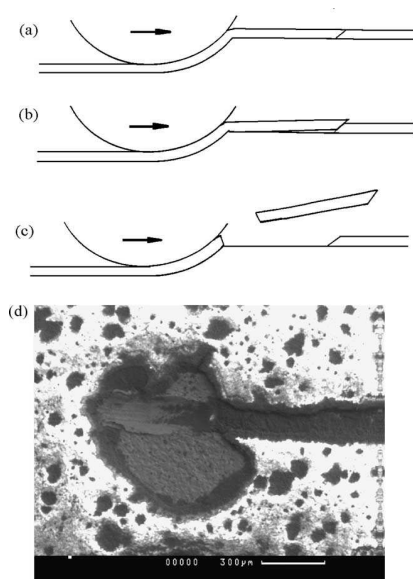
Režim selhání klínovým odštěpením závisí na dvou odlišných podmínkách. Zprv je to vznik tlakových smykových trhlin, vedoucí k odštěpení před indentorem. Podle Evanse [13] je potřebné dvouosé napětí pro vznik klínové trhliny σ_w dáno vztahem:

$$\sigma_w = \left(\frac{4E_c G_f}{(1-\nu_c) \lambda} \right)^{1/2} \quad (15)$$

A zadruhé dvouosé napětí potřebné pro dolomení σ_{sp} , kdy již trhlina vznikla po působení smykového napětí, toto napětí je dáno vztahem:

$$\sigma_{sp} = \left(\frac{E_c G_i}{(1-\nu_c) t} \right)^{1/2} \quad (16)$$

kde hodnota G_i odpovídá za ideálních podmínek povrchové energii trhliny a také praktické adhezi. Součtem obou předchozích rovnic pak dostaneme napětí potřebné k porušení. [11]



Obr. 2.24: Wedge spallation a) prasklina před indentorem b) růst klínové mezifázové trhliny c) dolomení povlaku v blízkosti indentoru d) Wedge spallation. [11]

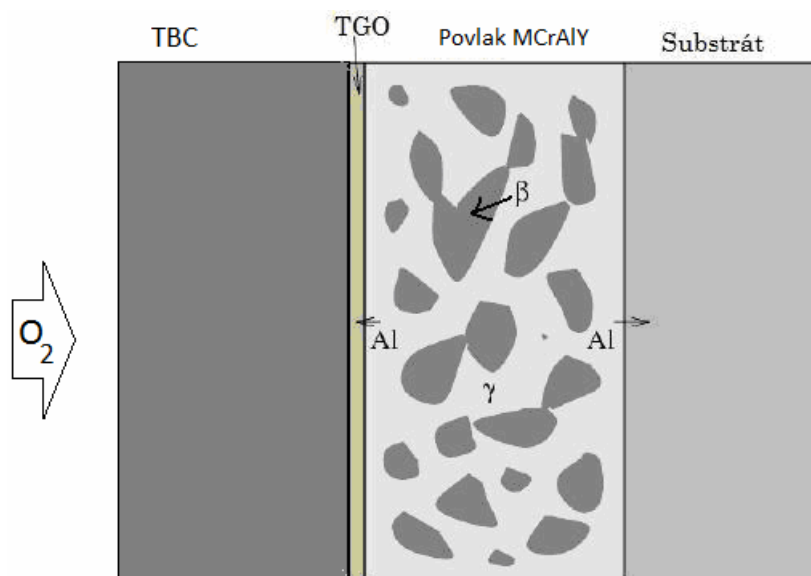
2.4 Materiály

2.4.1 MCrAlY

MCrAlY materiál patří do skupiny superslitin. Je legován pomocí Cr, Al a Y a jako hlavní prvky zastoupené v názvu písmenem M jsou Fe, Ni, Co, nebo jejich kombinace. Vyznačuje se dobrými mechanickými vlastnostmi i za vysokých teplot (700 - 900°C) a lze jej s výhodou využít i pokud je potřeba vynikající vysokoteplotní korozní a oxidační odolnost povrchu v nejnáročnějších podmínkách, jako jsou např. části motorů. Zatímco větší množství niklu chrání před oxidací v prostředí s vysokou teplotou, kobalt zajišťuje vynikající odolnost vůči korozi za vysokých teplot (sulfidaci) a dobrou houževnatost. Oxidační odolnost by bylo možné řídit zvýšením množství Al, ale to by vedlo ke snížení odolnosti proti tečení materiálu při vyšších teplotách, tzv. creep. Proto se hodnoty obsahu Al pohybují okolo 10 - 12 hm%. Další přísadou může být křemík (Si), který zvyšuje odolnost vůči cyklické oxidaci. Křemík se používá do 2,5 hm%, poté má negativní vliv na teplotu tání tohoto materiálu. MCrAlY prášky obsahují také přibližně 1 hm% yttria (Y), jehož účelem je zlepšení přilnavosti vrstvy oxidů, tzv. TGO (thermally grown oxide - vrstva tepelně rostlých oxidů). Původně se předpokládalo ovlivnění tvaru oxidů a tím lepší ukotvení k povlaku, ale nebyla dokázána korelace a nynější teorie se přiklání k reakci yttria se sírou a tím k zabránění segregace ve vrstvě oxidů. Výsledkem je zvýšení adheze. Stejnou úlohu jako yttrium může plnit také hafnium (Hf). [29], [30]

Struktura MCrAlY

MCrAlY materiály typicky vykazují dvoufázovou mikrostrukturu $\beta + \gamma$ nebo $\gamma + \gamma'$. Přítomnost γ fáze zvyšuje tažnost povlaků a tím zlepšuje odolnost proti tepelné únavě. Navíc struktura $\gamma + \gamma'$ má nižší tepelnou roztažnost, což je také lepší pro odolnost proti tepelné únavě. U β fáze povlaků tvořených NiAl dochází při vystavení vysokým teplotám k difuzi Al a to jak do TGO, kde tvoří Al_2O_3 , tak do substrátu, viz obr. 2.25. Při snižování množství Al v povlaku dochází k rozpouštění β fáze, což se někdy bere jako parametr udávající životnost povlaku. [29], [30]



Obr. 2.25: Schéma mikrostruktury $\beta + \gamma$ u povlaku MCrAlY [30]

Bond coat a TBC

NiCoCrAlY nebo CoNiCrAlY materiály poskytují rovnováhu mezi oxidací a korozí povlaků. Mohou být použity samostatně jako protikorozní povrchová úprava, nebo jako tzv. bond coat (mezipovlak), pro zvýšení kompatibility kovového substrátu a keramického povlaku, např. TBC (thermal barrier coating). TBC vrstvy se vyznačují nízkou tepelnou vodivostí a vysokou teplotou tání, jejich tloušťky se pohybují mezi 0,1 - 3 mm. Příkladem TBC vrstvy je např. $\text{ZrO}_2 + 7\% \text{Y}_2\text{O}_3$. [29], [30], [44]

TGO

TGO vrstvy o tloušťce 0,1 - 10 μm se vyznačují dobrou oxidační i korozní odolností. Proto je jedním z úkolů MCrAlY tvorba TGO a zachování její funkčnosti při zatěžování. V případě, kdy je na povrchu MCrAlY ještě TBC vrstva, vzniká TGO při iontové difuzi kyslíku z mřížce ZrO_2 , nebo častěji pouze průchodem kyslíku skrz vysokou pórovitost TBC vrstvy. [44]

CoNiCrAlY

Tato slitina ze skupiny niklových superslitin je schopna vytvářet TGO, která pomáhá zpomalit působení chemikálií v korozních prostředích. Kromě toho lze získaný povlak vhodným tepelným zpracováním upravit tak, že tvorba intermetalických sloučenin a další zhutnění vede k posílení ochranných vlastností povlaku. Typickou přípravou prášku je plynová atomizace, díky níž lze zajistit vynikající chemickou homogenitu, vysokou čistotu a také kulovitý tvar.

Vlastnosti a aplikace: pro náročné letecké aplikace, použití pro ochranu v horkém korozním a oxidačním prostředí.

Proces vhodný k depozici: CS, HVOF, APS, LPPS, nebo VPS

Teploty procesu:

- APS a HVOF < 850°C
- LPPS a VPS < 1050°C

2.4.2 Inconel

Inconelové slitiny patří mezi niklové superslitiny, jsou obecně odolné vůči oxidaci a mají schopnost udržovat svou strukturální celistvost i v prostředích s vysokými teplotami. Jejich matrice je v základu tvořena homogenním tuhým roztokem γ a má FCC mřížku tvořenou austenitem. Některé Inconelové slitiny se používají v aplikacích, které vyžadují speciální vlastnosti materiálů, jako je odolnost proti korozi v kyselinách, proti korozi způsobené vysokou čistotou vody, nebo koroznímu praskání pod napětím. Zatímco každá změna složení inconelové slitiny má vliv na vlastnosti, díky nimž je její použití účinné v různých prostředích, většina slitin je často používaná v chemickém průmyslu a lze je používat až do 850°C. Oproti niklové superslitině zvané Nimonic, která se používá pro její vysokou pevnost díky precipitačnímu zpevnění a je komplexně legována převážně Ti/Al, je hlavní rozdíl v obsahu železa. Nimonic by měl obsahovat pouze stopové složky železa, kdežto u inconelu je povolen obsah Fe 15 - 25%. [28] Případná přísada molybdenu je v matrici u vysoce odolných niklových superslitin důležitá, i když částečně snižuje úroveň vlivu koherentní precipitace a omezuje tak rychlost růstu fáze γ' .

Společností, které se zabývají výrobou inconelových slitin, je pouze omezené množství a navíc tyto firmy poskytují často jen omezený výběr z hlediska dodávaných tvarů. Na trhu jsou různé druhy Inconelů a je snaha o vytváření nových typů. Mezi již známé patří Inconel 600, 601, 617, 625, 690, 718, 722, 750, 800, 825 a 903. Každá slitina má své specifické výhody, například, slitiny Inconel 600 a 601 jsou používány v chemickém a potravinářském průmyslu, zatímco Inconel 718 je často používán u motorů letadel. [26], [27], [28]

Inconel 718

Inconel 718 je precipitačně vytvrditelná nikl-chromová slitina. Je to materiál s dobrou pevností a má vysokou odolnost vůči korozi, což je u niklových slitin běžné. Nicméně, Inconel 718 se liší od jiných Inconelových slitin svojí strukturou. Obsahuje značné množství železa, molybdenu, niobu a také stopové množství titanu a hliníku, viz tab. 3.

Tab. 3: Typické chemické složení slitiny Inconel 718

Ni [%]	Cr [%]	Fe [%]	Nb [%]	Mo [%]	Ti [%]	Al [%]	Co [%]	Mn, Si [%]	Cu [%]	C [%]	P, S [%]	B [%]
50,00- 55,00	17,00- 21,00	zbytek	4,75- 5,50	2,80- 3,30	0,65- 1,15	0,20- 0,80	max 1,00	max 0,35	max 0,30	max 0,08	max 0,015	max 0,006

Struktura Inconelu 718 zaručuje dobrou svařitelnost slitiny (což u niklových slitin nemusí být vždy dosaženo) a dává Inconelu 718 možnost kombinovat anti-korozivní prvky s vysokou

pevností a pružností. Inconel 718 se vyznačuje vysokou odolností vůči praskání po svařování, a zachovává si strukturu za vysokých teplot a ve vodním prostředí. Dobrá creepová pevnost je zachována až do teplot 700°C.

Díky svým vynikajícím vlastnostem je Inconel 718 používán v nejnáročnějších průmyslových odvětvích a aplikacích, kde jiné slitiny Inconel nejsou dostatečné. Používá se například v jaderných reaktorech, kosmických lodích, raketových motorech a kryogenních zásobnících, ale i u běžnějších aplikací. Modifikací 718 je Inconel 718 SPF, který se používá pro jeho superplastické vlastnosti při tváření. Zde má přísada bóru, zirkonu, nebo hořčíku již při velmi nízkém obsahu významný vliv na tažnost a životnost této niklové superslitiny. [26], [28]

Tab. 4: Základní fyzikální a jiné vlastnosti Inconel 718

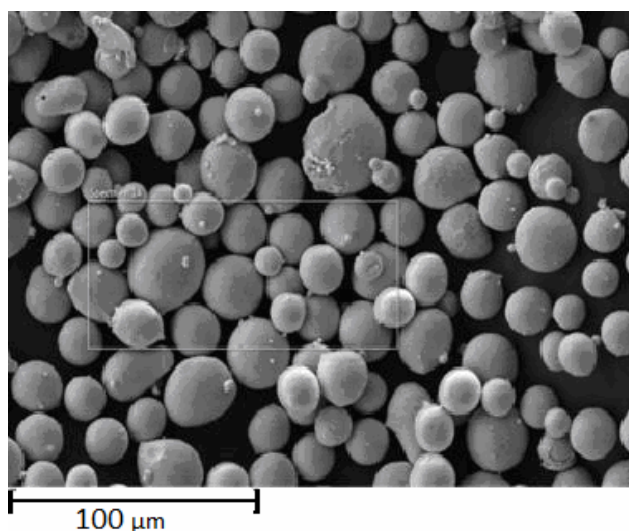
Hustota	8,19 g·cm ⁻³
Teplota tavení	1 260 – 1 336°C
Curieho teplota žíhaný mat.	<-196°C
žíhaný a vystárnutý mat.	-112°C
Specifické teplo (při 21°C)	435 J·(kg·°C) ⁻¹
Poissonův poměr (při 21°C)	0,29
Youngův modul (při 21°C)	200 GPa
Modul v krutu (při 21°C)	80 GPa

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Materiály

3.1.1 Prášek CoNiCrAlY

Prášek použitý v této práci byl zakoupen od švýcarské firmy Sulzer Metco (obchodní název DiamAlloy 4700). Při pozorování dodaného prášku v elektronovém mikroskopu bylo zjištěno, že prášek je téměř ideálně kulovitěho tvaru (obr. 3.1), z čehož lze usuzovat, že výrobním procesem prášku byla atomizace v plynné atmosféře.

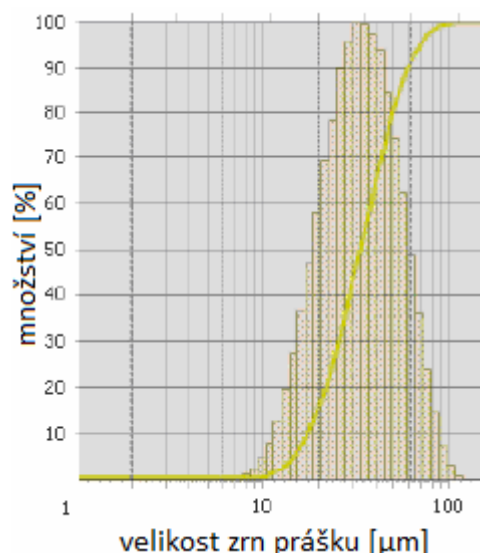


Obr. 3.1: Morfologie použitého prášku DiamAlloy 4700

Velikost prášku byla měřena pomocí laserové difrakce na zařízení Analysette 22 MicroTec plus od firmy Fritsch. Tento přístroj umožňuje provádět mokrou i suchou dispergaci. Při měření prášku CoNiCrAlY v této práci byla použita mokrá dispergace s měřitelným rozsahem 0,08 - 2 000 μm a maximálním rozlišením až 108 měřících kanálů. Grafické znázornění naměřených velikostí částic prášku lze vidět na obr. 3.2. Lze konstatovat, že se distribuce velikostí zrn prášku při porovnání laserové difrakce s údaji od výrobce neliší (viz tab. 5) a střední hodnota je přibližně 33 μm .

Tab. 5: Procentuální rozložení velikostí částic prášku od výrobce a z laserové difrakce

velikost částic [μm]	+88	-88+62		-62+44		-44+22		-22+11		-11
% zastoupení podle výrobce	0	0,9		14,7		64,4		20		0
velikost částic [μm]	+86,7	-86,7 +69,3	-69,3 +59,9	-59,9 +46	-46,0 +33,0	-33,0 +23,5	-23,5 +17,3	-17,3 +14,5	-14,5	
% zastoupení z laserové difrakce	1	4	5	15	25	25	15	5	5	



Obr. 3.2: Distribuční křivka velikostí zrn použitého prášku CoNiCrAlY

Dodaná velikost prášku je podle dodavatele vhodná pro metodu nanášení HVOF. Pro metodu CS je spektrum vhodných velikostí prášku velmi široké, běžně 5 – 100 μm [45]. (Některé zdroje udávají i více.) Společně s kulatým tvarem zrn prášku se dají očekávat příznivé vlastnosti výsledného nástřiku.

Stejně jako velikost zrn prášku, tak i chemické složení z EDS analýzy bylo shodné s údaji od výrobce, viz tab. 6.

Tab. 6: Chemické složení prášku DiamAlloy 4700 podle výrobce a podle EDS analýzy

prvek	Al	C	Co	Cr	Fe	Ni	P, S	Se	Y	H	O ₂	N ₂
hm.% výrobce	7,9	0,01	38,6	20,9	0,05	31,9	max 0,01	max 0,001	0,56	max 0,004	0,04	max 0,001
Hm.% EDS	6,95		38,4	21,9		31,88			0,47		0,4	

3.1.2 Substrát Inconel 718

Substrát vzorků byl původně tvořen celistvým válcovým ingotem z inconelové slitiny 718 o průměru přibližně 120 mm a výšce 25 mm, vyrobeným americkou společností Flowserve. Pro účely studie byl rozřezán na více vzorků o rozměrech přibližně 40x20x3 mm. Pro řezání bylo využito elektroerozivní drátové řezačky CHMER, nacházející se v laboratoři přenosu tepla a proudění FSI VUT.

Tab. 7: Srovnání chem. složení Inconelu 718 podle EDS analýzy a podle tabulek

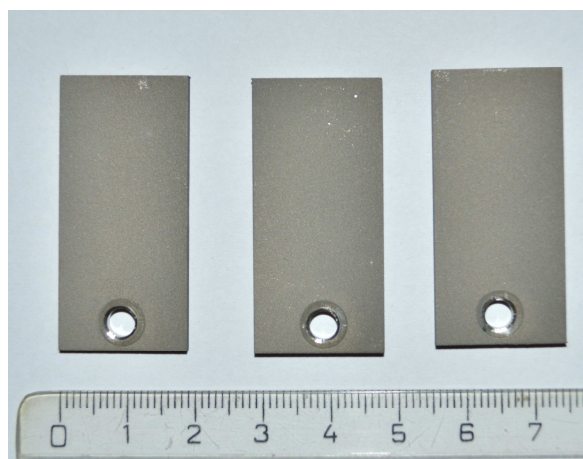
Prvek	Al	Ti	Nb	Cr	Fe	Ni	Mo
hm. % z EDS	0,48	0,96	4,90	18,53	18,25	54,35	2,53
Hm. % z tabulky	0,20-0,80	0,65-1,15	4,75-5,50	17,00-21,00	zbytek	50,00-55,00	2,80-3,30

Při porovnání hlavních prvků z EDS analýzy s tabulkovými hodnotami chemického složení Inconelu 718 (tab. 7) spadají do povoleného rozmezí všechny prvky kromě molybdenu, jehož zastoupení ve zkoumaném vzorku bylo menší, než je minimální hodnota. Uvedený rozdíl byl pravděpodobně způsoben již při tavbě.

3.2 Depozice žárových nástřiků

3.2.1 HVOF

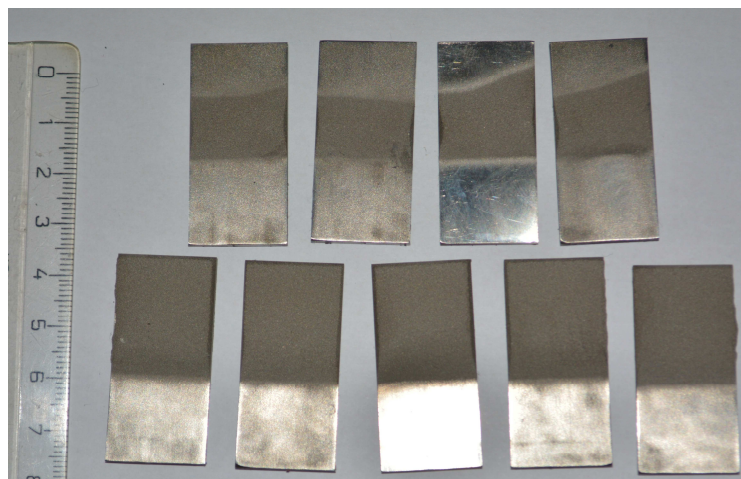
Vzorky byly nanášeny ve společnosti Plasmametal s.r.o. v ČR pomocí zařízení K2/JP 5000 od firmy GTV. Parametry nanášení nebyly firmou zveřejněny. Depozice všech vzorků proběhla bez přerušení procesu, díky čemuž lze u všech vzorků uvažovat jednotnost. Vzorky byly upnuty pomocí vrtání, což lze vidět na obr. 3.3.



Obr. 3.3: Vzorky po nanášení HVOF metodou, bez modifikace povrchu EB

3.2.2 Cold spray

Vzorky byly nanášeny v Singapuru na přístroji PCS-1000 od japonské firmy Plasma Giken z Tsukuby. Proces depozice první sady vzorků byl přerušen, příčinou bylo uvolnění vzorků ze svěráku způsobené vysokou kinetickou energií procesu. V horní části obr. 3.4 lze vidět čtyři vzorky ovlivněné tímto přerušením, které byly posléze využity při optimalizaci procesu EB kalení. V dolní části obr. 3.4 lze vidět pět vzorků ze druhé sady po správném upnutí a deponování nástřiku. Parametry nanášení CS lze vidět v tab. 8.



Obr. 3.4: Vzorky po nanášení CS metodou bez modifikace povrchu EB

Tab. 8: Parametry nanášení pro CS

Tlak pracovního plynu	4,55 MPa
Teplota v pracovní komoře	900°C
Pracovní plyn	dusík
Vzdálenost substrátu a konce trysky	25 mm
rychlost posuvu	100 mm·s ⁻¹
Frekvence podávání prášku	6,67 Hz
Počet přejezdů zbraně	1

Jako pracovní plyn byl zvolen dusík. Oproti vzduchu lze při použití dusíku dosáhnout lepších výsledků. Ještě lepších výsledků by bylo možné dosáhnout využitím He, ale dusík je relativně cenově dostupný, proto je jeho využití dobrým kompromisem mezi kvalitou a cenou. Jelikož je CoNiCrAlY náročný materiál ve smyslu obtížnosti jeho depozice, byly zvoleny parametry procesu, teplota v pracovní komoře a tlak pracovního plynu, značně vysoké. Pro metodu CS nejsou tak vysoké hodnoty obvykle a dosahují téměř horní hranice přístroje PCS-1000 (číselné označení přístroje odpovídá maximální použitelné teplotě ve stupních Celsia).

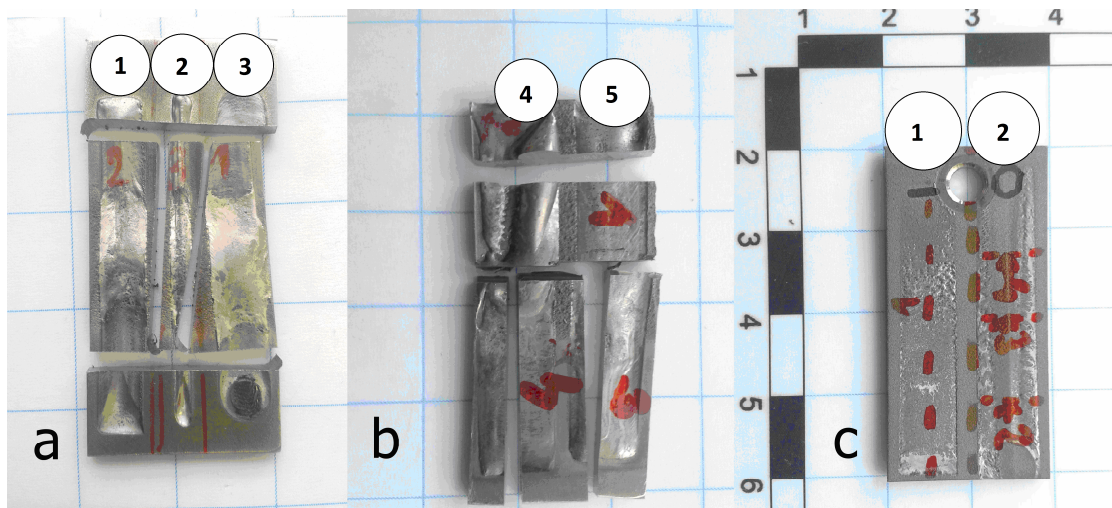
3.3 Modifikace nástřiku elektronovým paprskem

Pro povrchové kalení pomocí elektronového svazku bylo využito zařízení od německé firmy Pro-beam typu K26. Toto zařízení bylo pořízeno v rámci projektu NETME centre na Fakultě strojního inženýrství VUT v Brně. Zařízení je jedno z nejmladších a je schopné všech operací popsanych v kapitole 2.2.5.

3.3.1 Optimalizace parametrů EB

Vzhledem k faktu, že výzkum ovlivnění žárových nástřiků pomocí elektronového paprsku nebyl doposud proveden, bylo několik vzorků s nástřiky cold spray a HVOF použito v rámci

optimalizace a hledání vhodných parametrů (např. nastavení výkonu, rychlosti posuvu paprsku a tvaru do jakého je paprsek na povrchu fokusován). U vzorků určených k optimalizaci (obr. 3.5), byly provedeny výbrusy a následná analýza ve světelném mikroskopu.

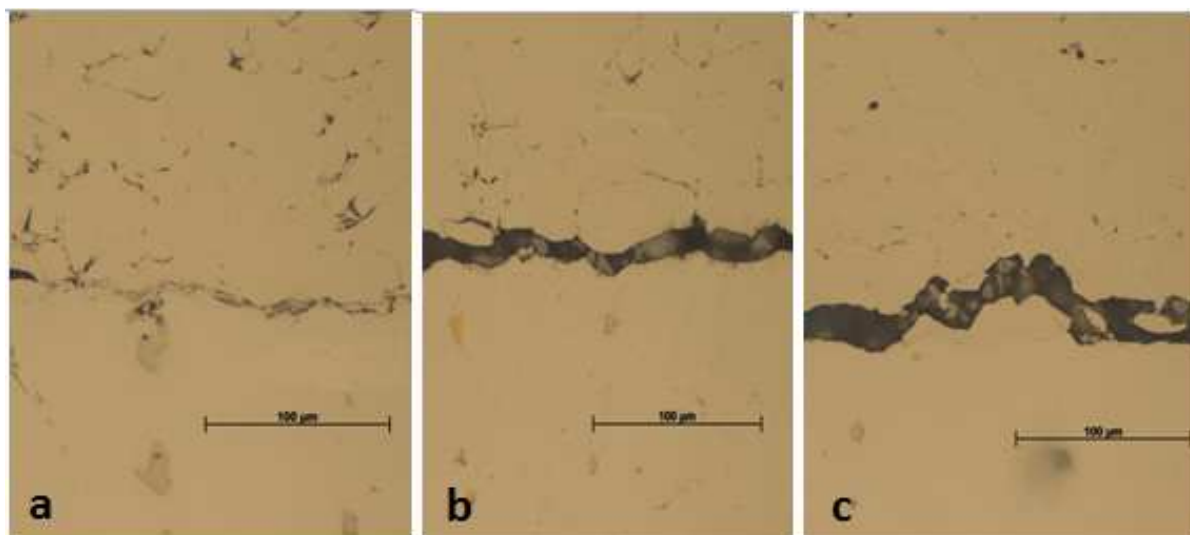


Obr. 3.5: Vzorky CS a HVOF nástřiku po optimalizaci EB a) vzorek CS po první optimalizaci b) vzorek CS po druhé optimalizaci c) vzorek HVOF po první optimalizaci

U vzorků s nástřiky CS se podařilo parametry optimalizovat ve dvou krocích. V rámci první optimalizace CS vzorků byla na vzorku provedena úprava paprskem při třech různých nastaveních paprsku.

Modifikace CS 1 na obr. 3.5.a) byla provedena přímkou s rozkmitem 5 mm, výkonem 8,8 mA a rychlosti posuvu $20 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Modifikace CS 2 na obr. 3.5.a) byla provedena kružnicí o průměru 1 mm, výkonu 4,6 mA a rychlosti posuvu $20 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Modifikace CS 3 na obr. 3.5.a) byla provedena kružnicí o průměru 5 mm, výkonu 8,8 mA a rychlosti posuvu $20 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Po této první optimalizaci CS vzorku byla vybrána modifikace CS 1 a CS 3, ale v obou případech bylo navrženo pro druhou optimalizaci vzorku CS navýšení výkonu tak, aby bylo dosaženo ovlivnění celé tloušťky povlaku a částečně i substrátu.

Při optimalizaci procesu bylo využíváno světelného mikroskopu k pozorování změn struktury a změny nespojitosti rozhraní v závislosti na provedené modifikaci EB. Rozhraní jednotlivých modifikací po prvním kole optimalizace lze vidět na obr. 3.6.



Obr. 3.6: Detail rozhraní povlaku a substrátu u vzorku CS po první optimalizaci a) CS 1
b) CS 3 c) CS 2

V rámci druhé optimalizace CS vzorků byly provedeny dvě modifikace EB. Modifikace CS 4 na obr. 3.5.b) byla provedena kružnicí při výkonu 18 mA a rychlosti posuvu $20 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Modifikace CS 5 na obr. 3.5.b) byla provedena totožnými parametry, ale tvarem byla přímka. Vzhledem ke vzniku vysoké nerovnoměrnosti výsledného povrchu u modifikace CS 4, jak lze vidět na obr. 3.5.b, nebyla tato modifikace vhodná pro následující měření, a proto byla z optimalizace vyřazena.

U vzorků s nástřiky HVOF bylo provedeno pouze jedno kolo optimalizace. Při této optimalizaci vzorku HVOF byly provedeny dvě modifikace EB. Modifikace HVOF 1 na obr. 3.5.c) byla provedena přímkou s rozkmitem 8 mm, s lineárně rostoucím výkonem (3 - 6,5 mA) a rychlostí posuvu rovněž $20 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Modifikace HVOF 2 na obr. 3.5.c) byla provedena kružnicí o průměru 8 mm, s lineárně rostoucím výkonem (6 - 9,5 mA) při rychlosti posuvu $20 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Provedením optické analýzy na výbrusu rovnoběžném se směrem nárustu výkonu, bylo možné, při známé délce ovlivněné oblasti paprskem, přesně dopočítat výkon pro zvolené místo na výbrusu.

3.3.2 Vyhodnocení optimalizace

Výsledkem optimalizace CS vzorků bylo zvolení přímky jako vhodného tvaru EB a vzhledem k tloušťce CS povlaku byly zvoleny následující parametry elektronového paprsku pro přípravu finálních vzorků: výkon 14 mA při rychlosti posuvu $15 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ (dále značeno jen CS B) a výkon 18 mA při rychlosti posuvu $20 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ (dále značeno jen CS C). Rychlost byla zvolena tak, aby byl při současném snížení výkonu dodržen měrný výkon na jednotku plochy. Vzorek CS bez modifikace pomocí EB byl značen CS A.

Po provedení optické analýzy HVOF vzorku modifikovaného pomocí EB, byla zvolena přímka jako vhodný tvar, neboť kružnice byla po stranách více ovlivněna paprskem než ve svém

středu a vznikala velká nehomogenita na průřezu kružnice. Parametry byly vzhledem k menší tloušťce nástřiků HVOF zvoleny následovně: výkon 3 mA při rychlosti posuvu $20 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (dále značeno *HVOF B*) a 4 mA při shodné rychlosti posuvu $20 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (dále značeno *HVOF C*). Vzorek HVOF bez modifikace pomocí EB byl dále značen *HVOF A*. Shrnutí výsledků optimalizace je v tab. 9.

Tab. 9: Finální vzorky po optimalizaci a jejich parametry při modifikaci EB

Druh povlaku	CS B	CS C	HVOF B	HVOF C
Výkon [mA]	14	18	3	4
Rychlost posuvu [$\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$]	15	20	20	20
Urychlovací napětí [kV]	120	120	120	120
Fokusační proud [mA]	2380	2380	2380	2380
Korekce fokusace [mA]	20	20	20	20
Vychýlení	SV80	SV80	SV80	SV80
Frekvence [Hz]	500	500	500	500
Oscilace [mm]	0x8	0x8	0x8	0x8

3.4 Metalografická a chemická analýza

Metalografická analýza byla zpracována na světelném mikroskopu značky Zeiss Axio Vert A1 a elektronovém mikroskopu FEG SEM Zeiss Ultra Plus.

V rámci světelné mikroskopie byla provedena prvotní analýza sloužící k optimalizaci parametrů elektronového paprsku. Hlavním cílem bylo zkoumání rozhraní povlak/substrát a celková mikrostruktura nanesených (a ovlivněných) vrstev.

Na elektronovém mikroskopu byla provedena metalografická analýza, kdy bylo zkoumáno a zdokumentováno rozhraní povlak/substrát, dále pak byly pořízeny snímky za účelem měření porozity a tloušťky povlaku. U vzorků ovlivněných pomocí EB byla měřena tloušťka ovlivněné oblasti. Dále byla na elektronovém mikroskopu provedena kromě metalografické analýzy i analýza chemického složení. Při chemické analýze bylo využito modulu EDS. Zde je nutné podotknout, že z měření nebylo možné uvažovat hodnoty uhlíku a kyslíku, neboť chyba vzniklá při měření lehkých prvků při EDS analýze by ovlivnila ostatní prvky, proto byly tyto prvky z výsledků odstraněny. Analýza byla provedena u každého vzorku pro významné oblasti, např. rozhraní, jednotlivé fáze nástřiků nebo jejich celkové složení. Pro každou oblast byl použit vhodný typ měření (plošná, liniová, bodová analýza, popř. mapování).

Porozita byla vyhodnocována metodami analýzy obrazu vždy nejméně z pěti snímků pro lepší statistické hodnoty. Vyhodnocení SEM snímků bylo provedeno v programu ImageJ, kde bylo využito prahování (vybrání oblastí odpovídajících pórům) s následnou binarizací (převod obrazu na barvu bílou a černou). Porovitost byla poté vypočítána z poměru tmavých pixelů a celkové plochy. Použité zvětšení u snímků pro určení porozity se lišilo pro jednotlivé povlaky. U cold spray vzorků bylo zvětšení 1 000x, zatímco u HVOF muselo být použito zvětšení 4 000x, kvůli malé tloušťce povlaku.

Tloušťka byla měřena v SEM pomocí softwaru měřící délky. U každého vzorku bylo provedeno alespoň deset měření kvůli statistické přesnosti. Důvodem většího počtu měření byly výrazné odchylky způsobené drsností nástřiku i původního substrátu. Měření probíhalo u vzorku CS A, HVOF A od povrchu k rozhraní, u vzorku modifikovaných EB od povrchu po bod, kdy docházelo ke kontrastu způsobeném výraznou změnou chemického složení, při použití zpětně odražených elektronů.

Pomocí SEM bylo dále zkoumáno porušení materiálu vzniklé při vrypové zkoušce. Pozorovány byly následující charakteristiky vrypu: způsob porušení, praskání, plasticita materiálu. Dále bylo pomocí bodové EDS analýzy ověřováno, zda bylo u tenkých nástřiků HVOF vzorků dosaženo substrátu.

Dále byla provedena rentgenové difrakce na přístroji X'Pert Pro od firmy PanAnalytical pro získání fázové analýzy. Bylo použito Bragg-Brentanovo uspořádání na odraz s geometrií θ/θ , jako zdroj byla použita rentgenka s charakteristickým $\text{CoK}\alpha_{1,2}$ zářením a jako detektor byl použit typ X'Celerator.

3.5 Stanovení povrchové drsnosti nástřiků

Povrchová drsnost byla měřena na přenosném zařízení značky TR 200 od firmy Time group. Drsnost byla měřena ve dvou na sebe vzájemně kolmých směrech: směr 1 byl rovnoběžný s delší stranou vzorků, směr 2 byl na tento směr kolmý a byl tedy souhlasný se směrem pohybu pušky při nanášení obou typů nástřiků. Taková volba měřených směrů je vhodným řešením pro zajištění případných rozdílů způsobených vznikem textury při pohybu zbraně během vlastní depozice prášku.

Byly měřeny dva parametry drsnosti, R_a a R_z tak, jak je stanoveno normou ČSN EN ISO 4287. Výpočet R_a a R_z probíhá dle následujících vztahů:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i| = \frac{|y_1| + |y_2| + \dots + |y_n|}{n} \quad (17)$$

$$R_z = \frac{\sum_{i=1}^5 |y_{pmi}| + \sum_{i=1}^5 |y_{rmi}|}{5} \quad (18)$$

Pokud to měřící rozsah přístroje umožňoval, bylo měření provedeno nejméně šestkrát v každém směru jednotlivých vzorků. Pro měření byla vybírána reprezentativní místa pro daný vzorek. Záměrně byly vynechány okraje EB modifikace, kde by mohla být drsnost ovlivněna vylitím nataveného materiálu a vznikem vlnitosti.

3.6 Nano-indentace

Měření nano-indentace probíhalo na přístroji NHT² od švýcarské firmy CSM Instruments. Před samotnou indentací bylo provedeno upevnění vzorků a provedení ADO (adjust depth offset), které slouží k detekci povrchu a umožňuje optimalizovat nastavení výšky s ohledem na případné výchylky. Vzdálenost přiblížení (approach distance) byla po provedení ADO nastavena na 2 000 nm a přibližovací rychlost (approach speed) na hodnotu 1 500 nm·min⁻¹. ADO je nutné provést vždy při výměně vzorků, při výměně indentoru, nebo v případě výrazné nerovnosti povrchu vzorku.

Na začátku bylo provedeno několik zkušebních indentací pro přibližné zjištění a nastavení parametrů vhodných pro testování námi zvolených materiálů. Toto nastavení nebylo dále v průběhu zkoušky změněno a bylo použito pro všechny vzorky.

Indentace byla provedena na leštěných výbrusech s maximálním zatížením 70 mN. Zatížení i odlehčení mělo lineární průběh se stejnou časovou změnou síly 100 mN·min⁻¹ a výdrž při maximálním zatížení byla 10 s. Použitý indentor byl typu Berkovich.

Měření bylo instrumentované, v průběhu měření tedy byla zaznamenávána okamžitá síla v závislosti na hloubce vtisku. Z řady výsledných parametrů byla pro hodnocení vzorků zvolena instrumentovaná tvrdost (H_{IT}) a instrumentovaný modul pružnosti (E_{IT}) jako parametry k vyhodnocení. Parametr E_{IT} byl vypočten z odlehčovací části křivky. Pro jeho určení bylo využito metody Oliver a Pharr pro odlehčovací část křivky mezi 98% a 40% maximální zátěžné síly.

Při nano-indentaci byly měřeny parametry H_{IT} a E_{IT} . Tvrdost H_{IT} vychází z projektované plochy A_{proj} , což je hodnota reprezentující plochu vtisku. Tuto hodnotu je vzhledem k časovému opotřebení indentoru nutné kalibrovat. V ideálním případě je hodnota A_{proj} rovna:

$$A_{proj} = 24,5 \cdot h_c^2 \quad (19)$$

kde h_c je hloubka vtisku od kontaktního bodu do maximální hloubky vtisku. Tvrdost lze pak vypočítat dle následujícího vztahu:

$$H_{IT} = \frac{P_{max}}{A_{proj}} \quad (20)$$

K výpočtu E_{IT} je nutné vypočtení redukovaného modulu E_r a modulu rovinné napjatosti E^* :

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} \cdot S}{2 \cdot \beta \cdot \sqrt{A_p \cdot h_c}} \quad (21)$$

$$E^* = \frac{1}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}} \quad (22)$$

kde hodnota modulu pružnosti indentoru E_i je 1 141 GPa (pro diamantový hrot) a Poissonova konstanta indentoru ν_i je 0,08 (pro diamantový hrot), tuhost S je dána směrnici přímky, proložené odlehčovací křivkou pro rozmezí 95 – 70% $F_{\max}$ této křivky, parametr β je faktor závislý na geometrii hrotu (kruhový- $\beta = 1,000$; trojúhelníkový- $\beta = 1,034$; čtveratý $\beta = 1,012$). Instrumentovaný modul pružnosti je poté dán vztahem:

$$E_{IT} = E^* \cdot (1 - \nu_s^2) \quad (23)$$

kde ν_s je Poissonova konstanta substrátu.

3.7 Scratch - vrypová zkouška

Měření vrypové zkoušky probíhalo na přístroji Revetest od společnosti CSM Instruments. Tento přístroj byl vybaven hrotem s kónickým tvarem typu Rockwell C s označením H-270 a vrcholovým rádiusem 200 μm .

Vrypová zkouška byla měřena ve dvou na sebe vzájemně kolmých směrech, směr 1 byl rovnoběžný s delší stranou vzorků, směr 2 byl na tento směr kolmý a byl souhlasný se směrem pohybu pušky v rámci nanášení obou typů nástřiků. Na každém vzorku byly provedeny tři vrypy v každém směru.

Pro vrypovou zkoušku u HVOF vzorků bylo použito progresivního měření s počáteční silou 1 N, maximální silou 100 N a délce vrypu 5 mm (rychlost zatěžování 50 $\text{N} \cdot \text{min}^{-1}$). Pro vrypovou zkoušku u CS vzorků bylo použito opět progresivního měření s počáteční silou 1 N, ale maximální síla a délka vrypu byla upravena na 60 N, respektive 3 mm. Důvodem bylo omezení použitelné plochy u CS vzorků. Hodnoty rychlosti zatěžování u CS vzorků byly voleny tak, aby se shodovaly s rychlostí zatěžování u HVOF vzorků.

U vrypů na vzorcích HVOF byla zvolena kritická místa dle následujícího popisu:

- Lc1 - Prvotní trhliny ve vrypu
- Lc2 - Místo odhalení povlaku
- Lc3 - Místo významné změny směrnice křivky naměřených hodnot třecí síly

Poznámka: U některých vzorků HVOF nebyla v průběhu experimentu zaznamenána výrazná změna v průběhu křivky třecích sil. Vzhledem k tomu nemohla být u těchto vzorků specifikována hodnota kritické síly Lc3. I z těchto důvodů byla za rozhodující kritérium kvality nástřiku zvolena hodnota Lc2, která má větší vypovídající hodnotu.

Pro hodnocení vrypů na vzorcích CS nebyla použita metodika kritických sil. Důvodem byla příliš velká drsnost, která optickou analýzu znesnadnila a zároveň velká tloušťka CS nástřiků, při které nebylo možné dosažení substrátu. Rovněž použití významné změny směrnice křivky třecí síly podél délky vrypu nemohlo být použito. Důvodem bylo opět nemožnost dosažení substrátu a také výrazná fluktuace této křivky, která byla způsobena nerovnostmi vzorků. Z těchto důvodů bylo u vzorku CS zvoleno jako vyhodnocovací kritérium hloubka pronikání indentoru do materiálu. Tato hodnota vykazovala relativně malé rozptyly u opakovaných měření a zůstává pravděpodobně jedinou možnou metodikou vyhodnocování vrypů u nástřiků s tloušťkou přesahující možnosti indentoru.

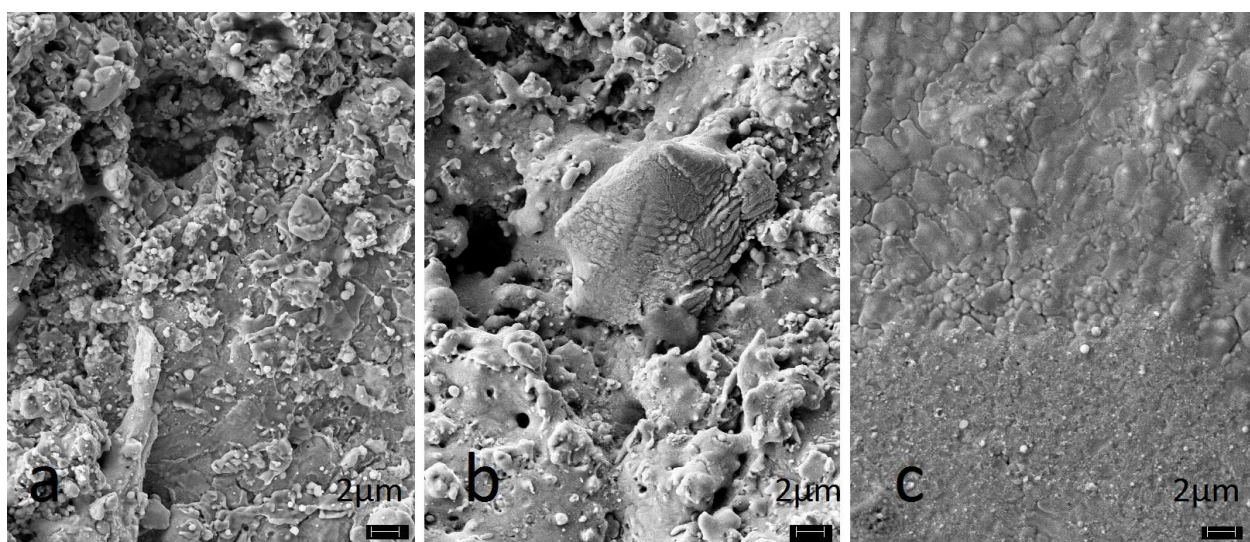
Výsledné vrypy byly pozorovány pomocí světelného mikroskopu zabudovaného v přístroji Revetest a dále pomocí následné analýzy v SEM, jak bylo popsáno v kap 3.4.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

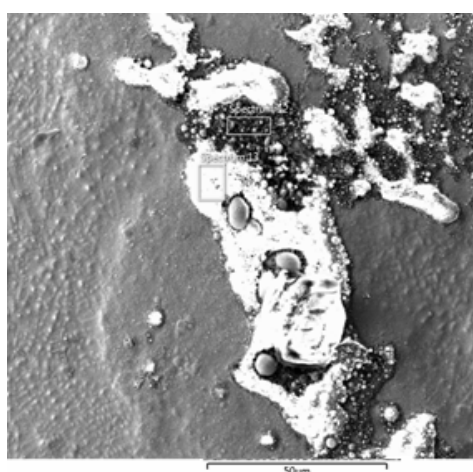
4.1 Metalografická analýza

Metalografická analýza byla provedena za použití elektronového mikroskopu a postupu popsaném v kap. 3.4.

Při zkoumání povrchu vzorků (obr. 4.1) byl u obou nástřiků HVOF po modifikaci EB pozorován výskyt nerovnoměrných útvarů (obr. 4.2). Tyto utvary měly odlišné chemické složení než zbytek nástřiku (viz kap 4.2). Ke vzniku zde zřejmě došlo segregací při přetavení a působením povrchového napětí v tekuté fázi.



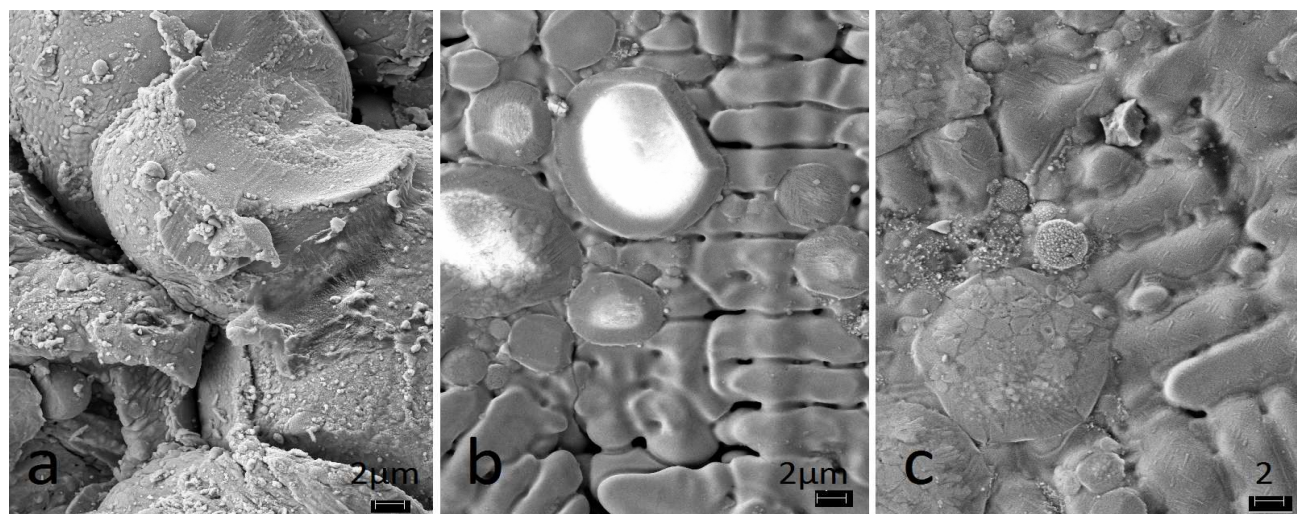
Obr. 4.1: Detail povrchu HVOF nástřiků a) HVOF A b) HVOF B c) HVOF C



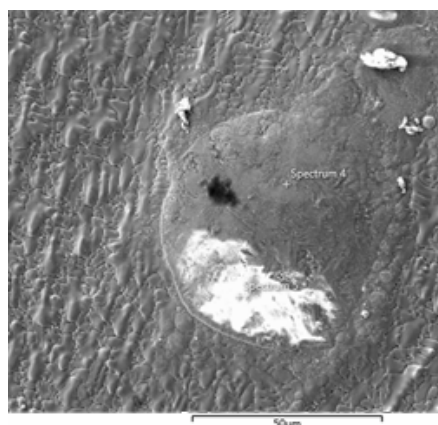
Obr. 4.2: Útvary na HVOF vzorcích po modifikaci EB

Při zkoumání povrchu vzorků (Obr. 4.3) byl u obou nástřiků CS po modifikaci EB pozorován výskyt podobných útvarů, jejich tvar byl ale diskovitý (obr. 4.4). Příčiny jejich vzniku jsou

nejspíše stejné, jako u útvarů na vzorcích HVOF a rovněž se lišily chemickým složením od zbytku nástřiku.

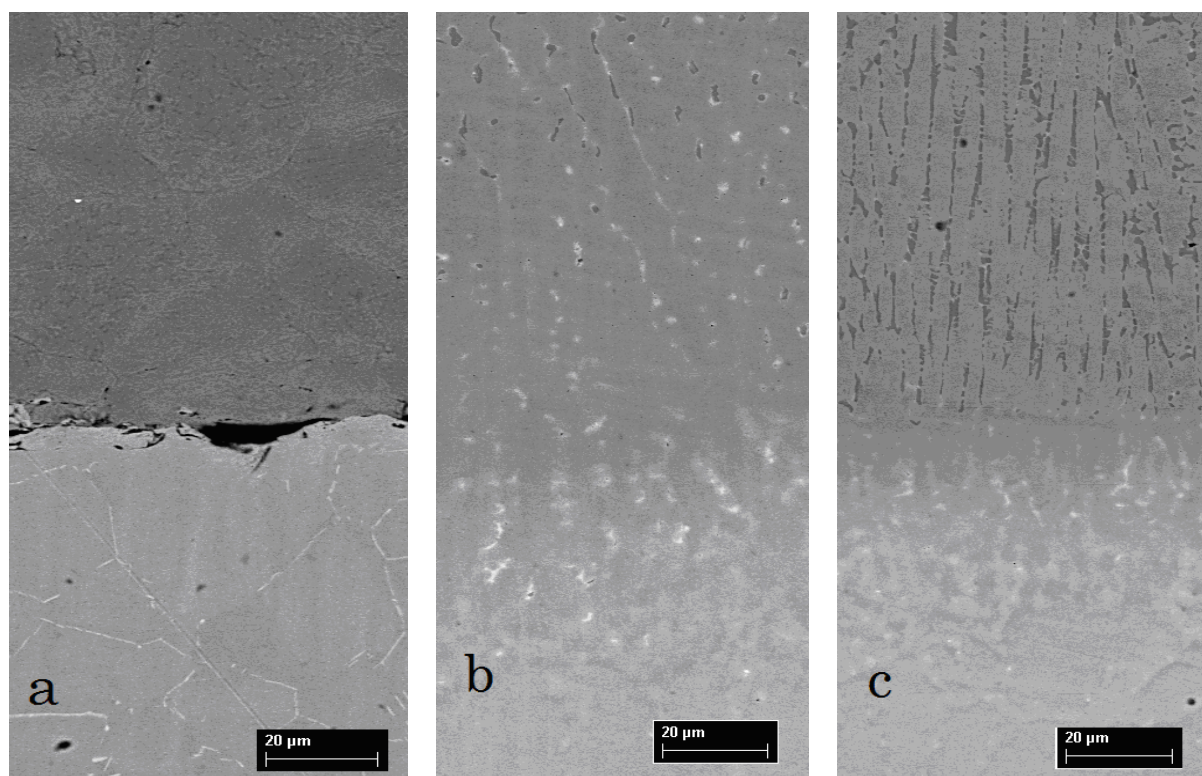


Obr. 4.3: Detail povrchu CS nástřiků a) CS A b) CS B c) CS C

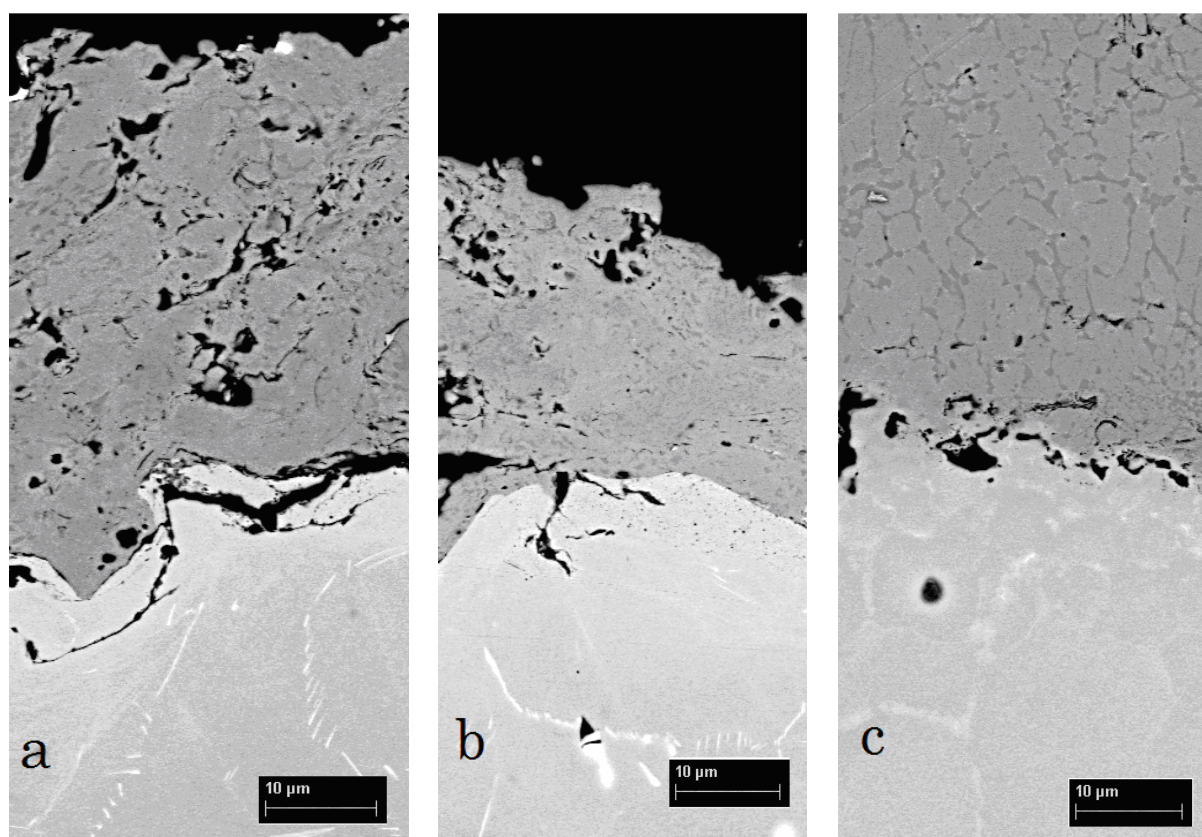


Obr. 4.4: Diskovité útvary na CS vzorcích po modifikaci EB

Při zkoumání morfologie vzorků CS A, HVOF A (vzorky bez EB přetavení), bylo možné rozpoznání jednotlivých hranic splatek (více u CS A, kde nedošlo k takovému ovlivnění teplotou při depozici jako u HVOF A) a na rozhraní substrátu a povlaku došlo ke vzniku ne zcela spojitě vrstvy (více u HVOF A) která obsahovala drobné částice vzniklé při „rozstříknutí“ dopadajících částic prášku viz obr. 4.5.a) a 4.6.a). U vzorků HVOF modifikovaných pomocí EB bylo pozorováno spojení substrátu s nástřikem pouze částečné a to jen u vzorků HVOF C, kdy měl EB větší výkon, obr. 4.5.c). Pro vzorky CS modifikované pomocí EB bylo spojení substrátu a nástřiku úplné (obr 4.6. b) , 4.6. c)). Paprsek zde pronikl skrz celou tloušťku nástřiku až do substrátu. Původní rozhraní sice zcela zaniklo ale ovlivněná hloubka byla dosti velká. Zde nastává otázka, jak promísení nástřiku se substrátem ovlivní vlastnosti při použití tohoto nástřiku jako bond coat.

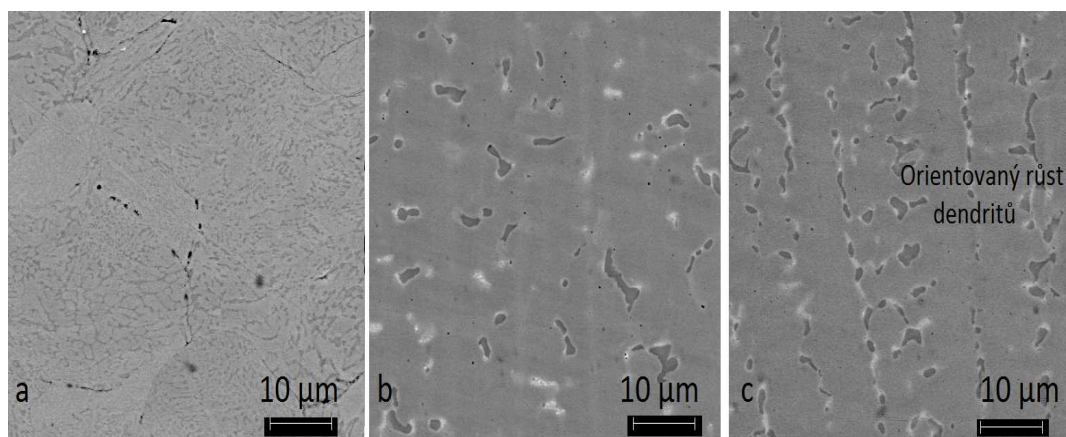


Obr. 4.5: Porovnání charakteru rozhraní u CS nástřiků a) CS A b) CS B c) CS C

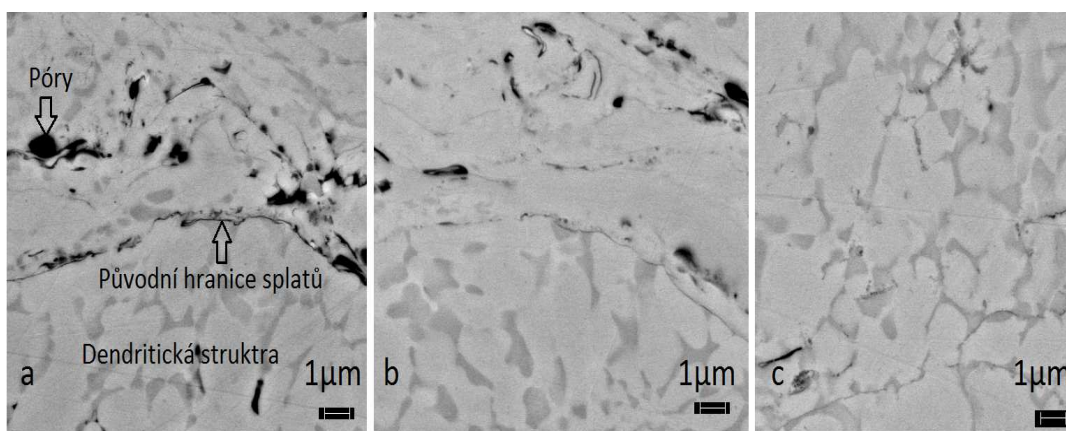


Obr. 4.6: Porovnání rozhraní u HVOF nástřiků a) HVOF A b) HVOF B c) HVOF C

Všechny nástřiky vykazovaly dendritickou strukturu, viz obr. z výbrusu 4.7 a 4.8. Tato struktura se nacházela již u samotného prášku, kde vznikla pravděpodobně při jeho výrobě atomizací. U vzorků neovlivněných EB byly tyto dendrity v nástřiku náhodně orientované a končily na hranicích splatů, viz obr. 4.7 a). Při modifikaci pomocí EB (převážně u vzorků CS), byly dendrity přetaveny a došlo k orientaci směrem k povrchu, souhlasně se směrem nejvyššího odvodu tepelné energie. Díky přetavení u nich došlo k růstu velikosti a jelikož nebyly omezeny hranicemi splatů, sahaly přes celou tloušťku nástřiku.



Obr. 4.7: Detail struktury CS vzorků a) CS A b) CS B c) CS C



Obr. 4.8: Detail struktury HVOF vzorků a) HVOF A b) HVOF B c) HVOF C

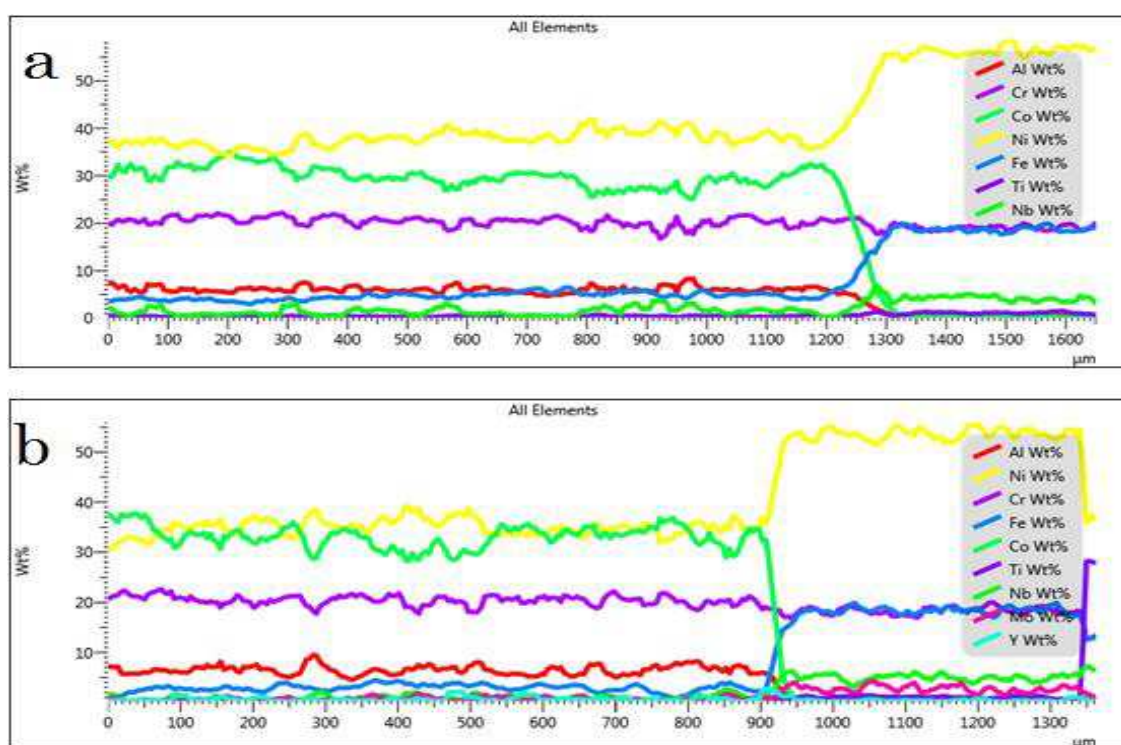
U modifikovaných vzorků HVOF byly na povrchu pozorovány „kapičky“ materiálu, jejichž výška odpovídala celkové tloušťce nástřiku v daném místě. Velikost kapiček se značně lišila a při jejich výskytu docházelo k odhalování substrátu mezi těmito kapičkami. Kapičky mohou být způsobeny malou tloušťkou povlaku HVOF za současného působení povrchového napětí při natavení, jelikož zde nebylo dostatečné množství materiálu ve formě nástřiku pro vytvoření souvislé přetavené vrstvy. Tyto kapičky mohou mít pravděpodobně dopad na povrchovou drsnost nástřiků.

Při zkoumání rozhraní u vzorků sloužících k optimalizaci bylo navíc zjištěno, že může docházet k nárůstu šířky nespojitosti rozhraní. To se děje u vzorků ovlivněných EB, kdy výkon

nebyl dostačující k promísení povlaku a substrátu. Tento nárůst šířky nespojitosti rozhraní byl tím větší, čím hlouběji (blíže k rozhraní povlak/substrát) došlo k ovlivnění vzorku pomocí EB. Na obr. 3.6 lze tento jev pozorovat pro vzorek CS po prvním kole optimalizace.

4.2 Chemická analýza

Chemická analýza byla zkoumána na elektronovém mikroskopu pomocí EDS. Při EDS mapování (viz příloha 1) i pomocí liniové analýzy (obr. 4.9), bylo zjištěno, že u vzorků připravených technologií cold spray došlo k velmi dobrému promísení povlaku se substrátem, což lze nejlépe posoudit z přechodových oblastí křivek hm.% na hloubce u prvků Co, Ni, nebo Fe (hloubka 0 μm odpovídá povrchu nástřiku).



Obr. 4.9: EDS Liniové spektrum průřezem povlaku a substrátu a) vzorek CS B b) vzorek CS C

Lze vidět, že je chemické složení homogenní v celé oblasti ovlivněné pomocí EB. Chemické složení v této ovlivněné oblasti je navíc závislé na hloubce, do které došlo k promísení. Rozhraní ovlivněné a neovlivněné části vzorku se začíná měnit až v hloubce 1 200 - 1 300 μm u modifikace CS B a v hloubce 900 - 950 μm u modifikace CS C, přičemž průměrná tloušťka původního povlaku byla naměřena 756 μm . To znamená, že ovlivnění paprskem bylo tak výrazné, že nejspíše došlo k mechanickému promísení substrátu s povlakem. Chemické složení modifikovaných vzorků se tudíž lišilo od chemického složení vzorku CS A. Oba modifikované CS nástřiky měly taktéž vzájemně odlišné složení. Jelikož byl vzorek CS B promísen do větší hloubky, obsahovala ovlivněná oblast vyšší procentuální zastoupení prvků, které se vyskytovaly pouze v substrátu (železo a niob). Dále bylo při zkoumání chemického složení modifikovaných vzorků CS pozorován pokles obsahu yttria při plošné analýze těsně

pod povrchem. Tento pokles byl nejspíše zapříčiněn vznikem diskovitých útvarů (obr.4.4) na povrchu nástřiku, které jsou popsány v kap. 4.1. Při EDS analýze bylo zjištěno, že jsou tvořeny výhradně yttriem a kyslíkem. Dá se tudíž předpokládat, že ke vzniku těchto útvarů došlo oxidací yttria a jeho segregací ve formě Y_2O_3 v této morfologické konfiguraci. Důležitým poznatkem je také to, že se u modifikovaných vzorků CS tvoří prvotně Y_2O_3 , nikoliv Al_2O_3 plnící funkci TGO.

U vzorku HVOF C byl při EDS mapování pozorován gradient chemického složení a docházelo zde k částečnému promísení povlaku se substrátem. To lze dobře pozorovat například u map chemického složení niklu, nebo kobaltu v příloze 1. Výkon 4 mA byl tedy hraniční pro promísení dané tloušťky HVOF povlaku, zatímco u vzorků HVOF B k promísení povlaku se substrátem nedošlo a tyto vzorky vykazovaly stejné chemické složení, jako měl vzorek bez modifikace. Z toho lze usoudit, že při přetavení paprskem bez promísení nedochází ke změně chemického složení. Dále bylo naměřeno stejné chemické složení u vzorků CS A i HVOF A, tudíž volba metody žárového nanášení taktéž neovlivňuje chemické složení materiálu povlaku.

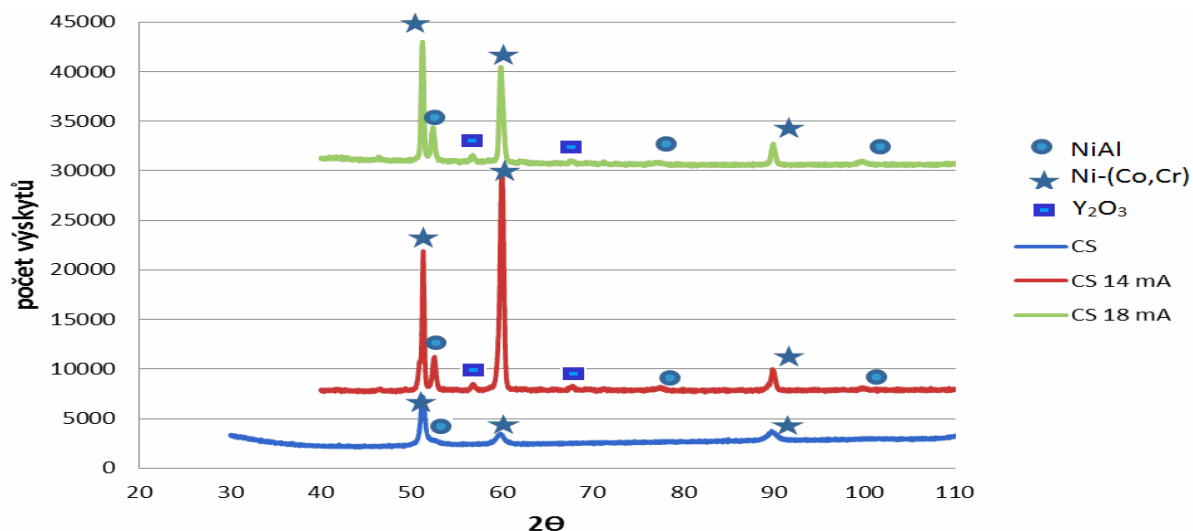
Po EDS analýze nerovnoměrných útvarů (obr. 4.2) na povrchu vzorků HVOF B, HVOF C bylo zjištěno, že jsou tyto útvary tvořeny oxidy yttria, ale i oxidy hliníku, na rozdíl od diskovitých útvarů vzniklých na CS vzorcích. Tvorba oxidů hliníku by mohla naznačovat počátek tvoření vrstvy TGO, ke kterému nejspíše došlo při tepelném ovlivnění paprskem. Rozdíl v mechanismu tvorby oxidů u nástřiků připravených oběma technologiemi by mohl být způsoben změnou chemického složení ke které došlo při promísení se substrátem u vzorků CS B a CS C.

U HVOF vzorků bylo dále zjištěno zvýšené množství kyslíku a hliníku na rozhraní substrátu a povlaku. Výskyt kyslíku na tomto rozhraní je pravděpodobně důsledkem přítomnosti tenké oxidické vrstvy na povrchu substrátu před vlastním procesem depozice nástřiků. Tato oxidická vrstva vytvořená pouze u HVOF vzorků mohla vzniknout jednak díky pozdější depozici (substrát byl vystaven déle působení atmosféry) a také díky charakteru nanášení, kdy na substrát působí teplotní pole plamene metody HVOF.

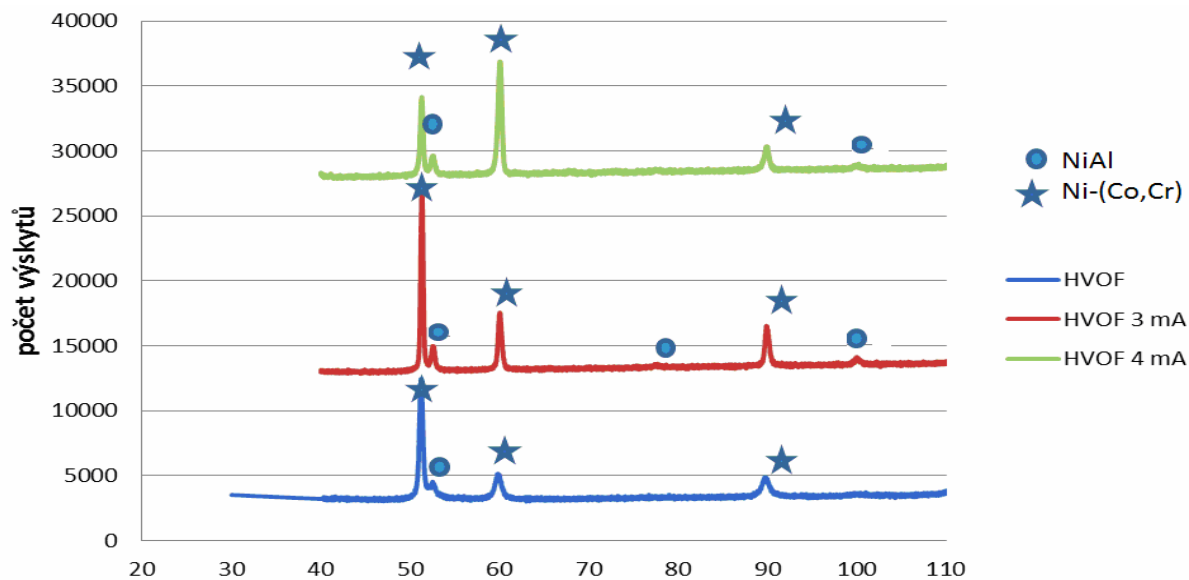
Z výsledných hodnot po XRD analýze bylo zjištěno, že použitý materiál CoNiCrAlY byl tvořen duplexní strukturou, tvořenou maticí gama a sekundární fází beta. Matrice byla tvořena gama fází Ni-(Co, Cr), sekundární fází beta pak nejlépe vyhovoval NiAl s obsahem Co a Cr. Bylo pozorováno, že u vzorků CS nedošlo po depozici ke změně fázového složení (viz tab 10). Ovlivnění paprskem u CS vzorků pak vedlo ke snížení podílů fáze matrice i sekundární fáze ve prospěch vzniku Y_2O_3 (diskovité útvary popsané v kapitole 4.1) ale poměr mezi maticí a sekundární fází zůstal nezměněn. U modifikovaných CS vzorků dále nebyl zjištěn výskyt samostatných fází na bázi Fe a Nb, což by mohlo být zapříčiněno substitucí těchto prvků v existujících mřížkách. U vzorků HVOF došlo již při samotné depozici nástřiku k nárůstu zastoupení fáze matrice na úkor sekundární fáze, jak lze vidět z tab. 10. Tento poměr se již

po modifikaci pomocí EB nezměnil. Vznik jiných sloučenin u HVOF vzorků nebyl zanedbán, i když byl pozorován při EDS analýze (Al_2O_3 , Y_2O_3).

K podobným výsledkům, tj. neovlivnění chemického složení depozicí ve formě nástřiku, bylo dosaženo i u jiné práce [46], kde byl pro CS depozici použit také prášek CoNiCrAlY s označením AMDRY 9951 a stejného složení jako námi použitý prášek.



Obr. 4.10: XRD spektra vzorků CS



Obr. 4.11: XRD spektra vzorků HVOF

Tab. 10: Výsledky XRD

	Matrice FCC [%] Ni-(Co,Cr)	Sek. Fáze BCC [%] NiAl	Y ₂ O ₃ [%]
CoNiCrAlY	81	19	
CS A	80	20	
CS B	77	15	8
CS C	75	17	8
HVOF A	85	15	
HVOF B	86	14	
HVOF C	85,5	15,5	

4.3 Měření tloušťky a porozity

Měření tloušťky nástřiků a ovlivněných vrstev probíhalo pomocí softwaru u elektronového mikroskopu, jak bylo blíže popsáno v kap. 3.4. Stejně tak porozita byla vyhodnocována softwarem, zde byl využit program ImageJ opět popsán v kap. 3.4. Výsledky měření tlouštěk a porozit jsou uvedené v tab. 11 až 14. Jednotlivá měření jsou pro přehlednost vložena do přílohy 2.

Tab. 11: Tloušťka povlaku, popř. ovlivněné vrstvy u vzorků nanášených metodou CS [μm]

CS A	CS B	CS C
Ø 756 ± 70	Ø 1 170 ± 159	Ø 923 ± 41

U povlaku získaného pomocí metody CS byla naměřena průměrná tloušťka 756 μm. Ovlivněná vrstva měla větší hloubku (1170 μm) u nižšího výkonu, zatímco u výkonu vyššího byla hloubka ovlivněna do 923 μm. To bylo pravděpodobně způsobeno tím, že byl dodržen měrný výkon na jednotku plochy, což mělo u nižšího výkonu za následek působení paprsku po delší dobu a tím možnost vedení tepla dále od povrchu a tudíž širší ovlivněnou (promísenou) oblast.

Tab. 12: Tloušťka povlaku, popř. ovlivněné vrstvy u vzorků nanášených metodou HVOF [μm]

HVOF A	HVOF B	HVOF C
Ø 42 ± 17	Ø 36 ± 12	Ø 43 ± 13

U povlaku HVOF A, byla naměřena průměrná tloušťka 42 μm. Ovlivněné vrstvy měly tloušťku srovnatelnou se vzorkem HVOF A, rozdíly jsou pouze v rámci odchylky, protože nedošlo k významnému promísení povlaku a substrátu, jak již bylo popsáno v kap. 4.2. Velké odchylky jsou dány povrchovou drsností a zároveň malou tloušťkou povlaku HVOF, kdy je tato vrstva tvořena pouze několika řadami splatů a proto absence nebo přebytek jednoho splatu vytvoří velké odchylky při měření tloušťky.

Tab. 13: Porozita vzorků nanášených metodou CS [%]

CS A	CS B	CS C
$\emptyset 0,10 \pm 0,04$	$\emptyset 0,06 \pm 0,02$	$\emptyset 0,02 \pm 0,01$

Porozita u nástřiků CS se obvykle pohybuje do 1%. Ve zkoumaném vzorku byla porozita podstatně nižší, což může být způsobeno zvolenými parametry procesu. S rostoucím výkonem přetavení docházelo k dalšímu poklesu porozity. Důvodem tohoto snížení je přetavení materiálu a zánik rozhraní mezi splaty.

Tab. 14: Porozita vzorků nanášených metodou HVOF

HVOF A	HVOF B	HVOF C
$\emptyset 4,59 \pm 2,60$	$\emptyset 2,60 \pm 1,76$	$\emptyset 1,46 \pm 0,59$

Podobně jako u vzorku CS, i u vzorků HVOF došlo ke snížení porozity nástřiku zřejmě v důsledku natavení materiálu. Porozita u nástřiků HVOF se obvykle pohybuje do 2% [14]. Ve zkoumaném vzorku byla porozita vyšší, ale s rostoucím výkonem elektronového paprsku docházelo k poklesu porozity až na 1/3 původní hodnoty.

4.4 Povrchová drsnost

Na všech vzorcích byla naměřena povrchová drsnost dle metodiky popsané v kap 3.5. Přehled výsledků drsnosti je uveden v tab. 15 a 16, jednotlivá měření jsou pak uvedena v příloze 3.

Tab. 15: Povrchová drsnost vzorků HVOF

	$\emptyset R_a [\mu\text{m}]$		$R_z [\mu\text{m}]$	
	Směr 1	Směr 2	Směr 1	Směr 2
HVOF A	$6,094 \pm 0,926$	$6,008 \pm 0,252$	$33,393 \pm 2,995$	$32,365 \pm 2,237$
HVOF B	$5,726 \pm 0,583$	$5,396 \pm 0,712$	$30,277 \pm 2,911$	$28,785 \pm 2,259$
HVOF C	$3,508 \pm 0,653$	$8,645 \pm 1,574$	$17,032 \pm 3,301$	$40,493 \pm 5,312$

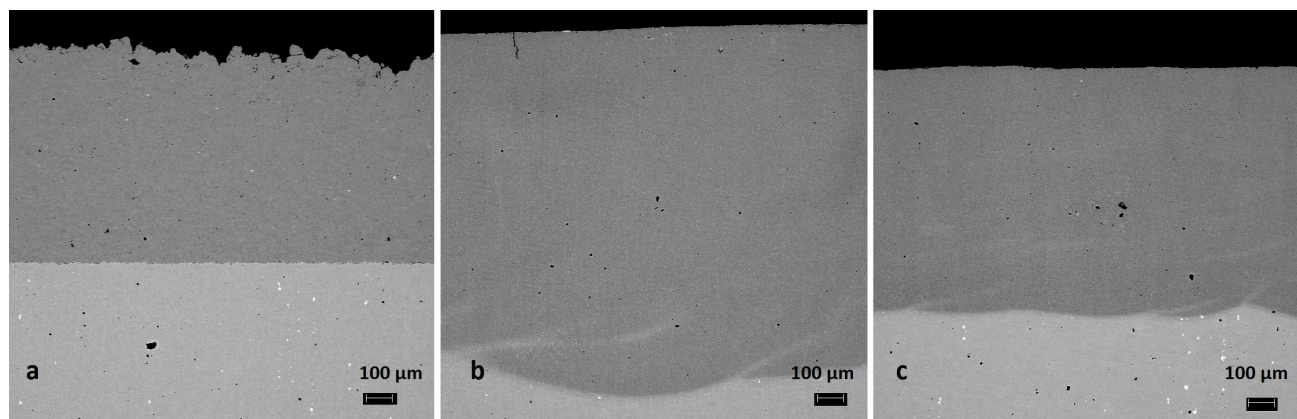
Tab. 16: Povrchová drsnost vzorků CS

	$\emptyset R_a [\mu\text{m}]$		$R_z [\mu\text{m}]$	
	Směr 1	Směr 2	Směr 1	Směr 2
CS A	$11,690 \pm 1,011$	$13,940 \pm 2,996$	$57,786 \pm 6,169$	$67,750 \pm 6,959$
CS B	$2,736 \pm 0,991$		$12,372 \pm 5,162$	
CS C	$2,066 \pm 0,894$	$5,246 \pm 2,246$	$7,296 \pm 1,122$	$23,850 \pm 11,581$

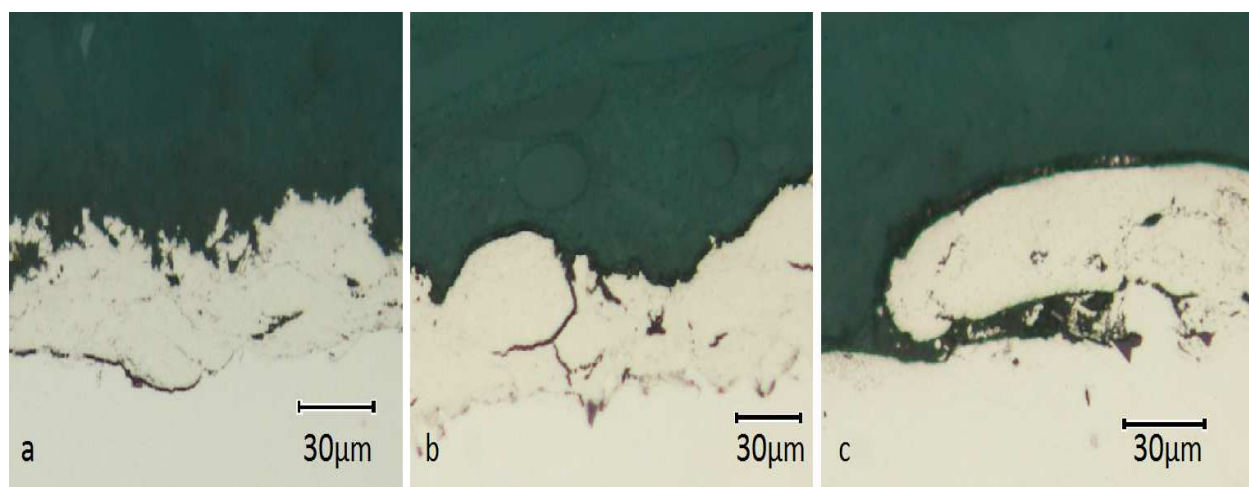
Poznámka: Drsnost vzorku CS B ve směru 2 byla mimo měřitelný rozsah přístroje. Důvodem bylo velké zakřivení povrchu.

Dle naměřených dat povrchových drsností a souběžného porovnání snímků povrchů z optické analýzy lze usoudit, že v případě vzorků deponovaných CS metodou došlo při modifikaci povrchu pomocí EB k výraznému snížení drsnosti R_a i R_z , což lze pozorovat i na obr. 4.12. S rostoucím výkonem došlo k většímu poklesu drsnosti. Zároveň lze u modifikovaných CS vzorků pozorovat rozdíl v jednotlivých měřených směrech. Ve směru 1 byl pokles drsnosti oproti směru 2 výraznější, což lze vidět např. u modifikace CS C. U vzorku CS B nebylo dokonce možné ve směru 2 naměřit žádná data, z důvodu překročení měřitelného rozsahu přístroje. Vzhledem k tomu lze říci, že přetavení pomocí EB může mít za následek rozdíl drsností v jednotlivých měřených směrech, nebo vznik zakřivení.

U vzorků deponovaných metodou HVOF snížení drsnosti při modifikaci elektronovým paprskem dle naměřených hodnot nastalo, ale nebylo tak velké jako u CS vzorků. Na obr. 4.13 lze porovnáním povrchů výbrusů před a po modifikaci vidět, že k zahrazení povrchu došlo ve větší míře (zejména HVOF C), ale kvůli vzniku „kapiček povlaku“, zmíněných již v kap. 4.1, nebyla naměřená drsnost významně nižší.



Obr. 4.12: Povrchu CS vzorků a) vzorek CS A b) vzorek CS B c) vzorek CS C

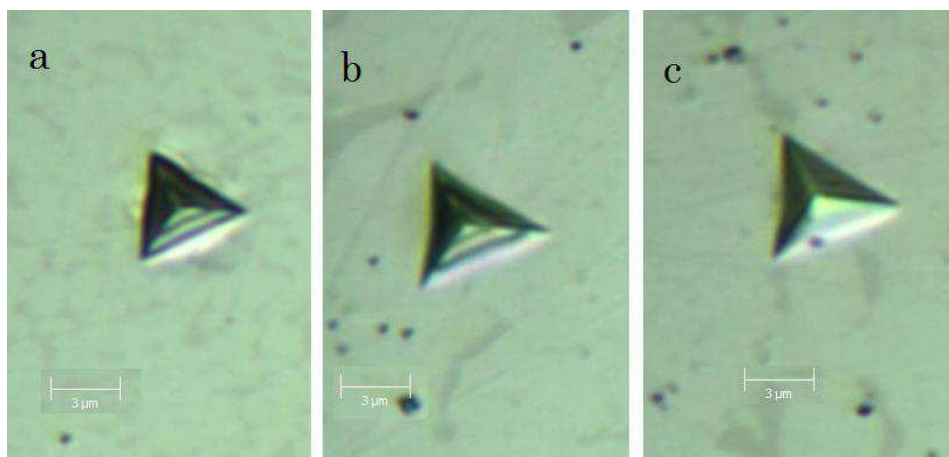


Obr. 4.13: Povrch HVOF povlaku a) HVOF A b) HVOF B c) HVOF C

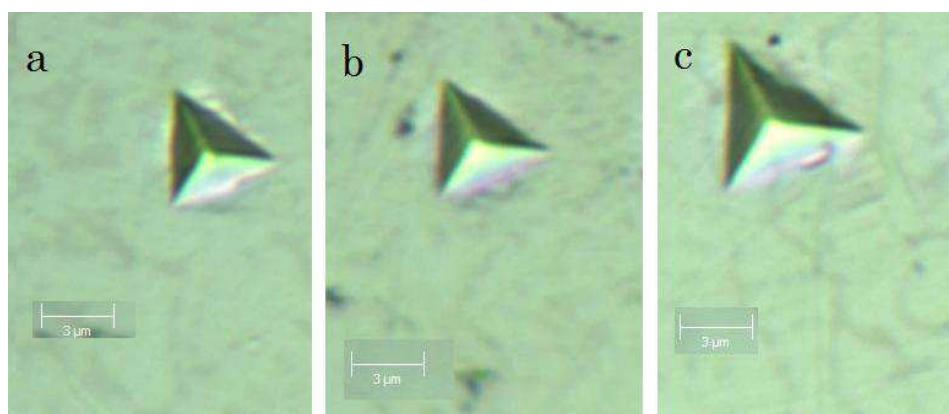
Celkově lze konstatovat, že paprsek měl vždy pozitivní účinek na výslednou povrchovou drsnost, což je důsledkem přetavení nástřiku.

4.5 Nanoindentace

Při nanoindentaci byly měřeny parametry H_{IT} a E_{IT} dle postupu popsaného v sekci 3.6. Na obr. 4.14 a 4.15 lze vidět příklady nano-indentací u vzorků CS a HVOF.



Obr. 4.14: Typický vzhled indentačního otisku v CS nástřiku a) vzorek CS A b) vzorek CS B c) vzorek CS C



Obr. 4.15: Typický vzhled indentačního otisku v HVOF nástřiku a) vzorek HVOF b) vzorek HVOF B c) vzorek HVOF C

Tab. 17: Tvrdost H_{IT} vzorků deponovaných metodou CS [MPa]

CS A	CS B	CS C
$\emptyset 8\,008 \pm 285$	$\emptyset 5\,114 \pm 239$	$\emptyset 5\,416 \pm 266$

Tab. 18: Modul pružnosti E_{IT} vzorků deponovaných metodou CS [GPa]

CS A	CS B	CS C
$\emptyset 169 \pm 14$	$\emptyset 191 \pm 5$	$\emptyset 206 \pm 6$

Pro vzorky CS byla největší průměrná tvrdost naměřena u nemodifikovaných vzorků, zatímco nejmenších hodnot bylo dosaženo při nižším výkonu elektronového svazku, tedy při 14 mA, ale rozdíly ve výsledných tvrdostech u obou přetavených modifikací nebyly velké a dají se uvažovat v rámci odchylky. Možným vysvětlením snížení tvrdosti by bylo promísení nástřiku se substrátem při přetavení. Toto tvrzení by se shodovalo s výsledky tvrdostí vzorků modifikovaných pomocí EB, kdy nižší tvrdost byla u vzorku CS B, kde došlo k promísení do větší hloubky substrátu, než je tomu u vzorku CS C. Další jev, jež mohl zapříčinit snížení tvrdosti je nárůst velikosti dendritů po přetavení, kdy došlo ke zhrubnutí původní jemnozrné struktury.

Při měření modulu pružnosti CS vzorků bylo dosaženo vyšších hodnot u povrchů modifikovaných pomocí EB. Nárůst modulu pružnosti při přetavení pomocí EB by rovněž mohlo být zapříčiněn změnou struktury a chemického složení. Další možným vysvětlením je zvýšení modulu pružnosti v důsledku poklesu porozity a zániku hranic splateů. Jelikož však byl modul pružnosti měřen pomocí nano-indentace (s velikostmi vtisků cca. do 4 μm a možností výběru měřených míst), je tato možnost méně pravděpodobná.

Tab. 19: Tvrdost H_{IT} vzorků deponovaných metodou HVOF [MPa]

HVOF A	HVOF B	HVOF C
$\emptyset 8\,175 \pm 325$	$\emptyset 6\,821 \pm 434$	$\emptyset 4\,672 \pm 92$

Tab. 20: Modul pružnosti E_{IT} vzorků deponovaných metodou HVOF [GPa]

HVOF A	HVOF B	HVOF C
$\emptyset 174 \pm 8$	$\emptyset 184 \pm 11$	$\emptyset 181 \pm 14$

Největší tvrdost HVOF vzorků byla naměřena rovněž u nemodifikovaného vzorku. Rozdíl oproti CS vzorků byl takový, že nejmenších hodnot tvrdosti bylo dosaženo při vyšším výkonu elektronového svazku, tedy při výkonu 4 mA. Jelikož nedošlo u vzorku HVOF B k žádnému promísení a tvrdost rovněž klesla, tak lze zde za rozhodující faktor uvažovat pouze změnu struktury.

Při měření modulu pružnosti bylo dosaženo vyšší hodnoty u obou modifikovaných povrchů pomocí EB, podobně jako u vzorků CS. Rozdíl mezi oběma modifikacemi byl velmi malý a nebyl významný vzhledem k odchylce měření. Zde opět mohlo dojít k nárůstu hodnoty modulu pružnosti díky změně struktury. Tento nárůst nebyl u modifikovaných vzorků tak velký jako u vzorků CS, což by mohlo být způsobeno nepromísením se substrátem.

Při porovnání tvrdostí a modulů pružnosti u vzorků CS A a HVOF A (vzorky bez modifikace), lze vidět, že oba vzorky vykazují přibližně stejnou tvrdost i modul pružnosti bez ohledu na použité metodě žárového nanášení. Pro modifikované vzorky se hodnoty tvrdostí a modulů

lišily, což by mohlo být zapříčiněno výraznými rozdíly v použitých výkonech paprsku u jednotlivých metod žárového nanášení.

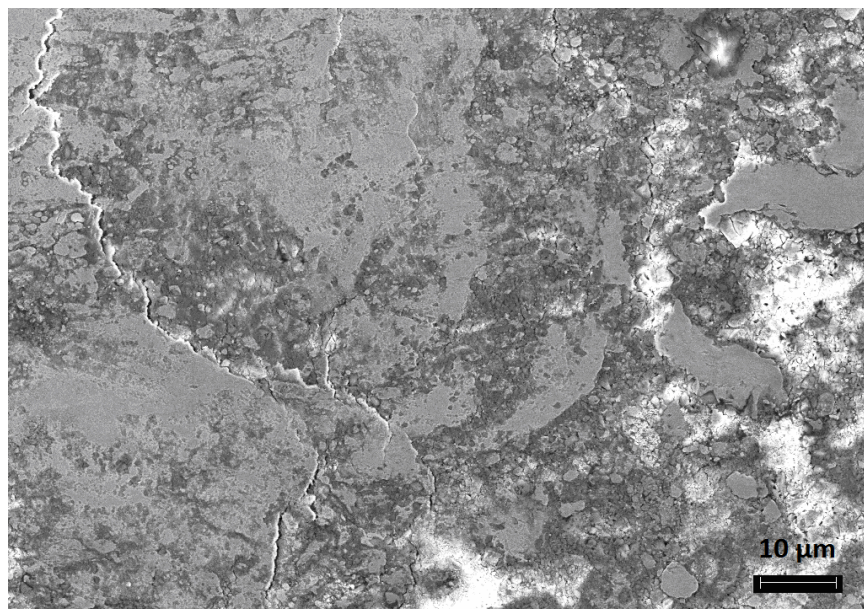
4.6 Vrypová zkouška

Kritická síla L_{c1} byla u HVOF volena tak, aby odpovídala místu objevu prvních trhlin v povlaku. Po optické analýze na elektronovém mikroskopu bylo u HVOF vzorků zjištěno, že trhliny v povlaku byly vytvořeny mezi jednotlivými splaty, viz obr. 4.16. Z naměřených hodnot lze vidět, že L_{c1} byla v obou měřených směrech shodná a výrazně lépe se choval vzorek po modifikaci výkonem 4 mA. To lze vysvětlit tak, že u výkonu 4 mA došlo k lepšímu propojení (přetavení) jednotlivých splatů a tudíž porušení nastalo při vyšších zátěžných silách. Výkon 3 mA nebyl pro propojení splatů dostačující.

Tab. 21: L_{c1} [N] vzorků deponovaných metodou HVOF

HVOF A		HVOF B		HVOF C	
směr1	směr2	směr1	směr2	směr1	směr2
$\varnothing 25,05$ $\pm 1,44$	$\varnothing 22,22$ $\pm 4,35$	$\varnothing 22,13$ $\pm 1,18$	$\varnothing 26,06$ $\pm 3,26$	$\varnothing 56,19$ $\pm 11,72$	$\varnothing 65,53$ $\pm 9,17$

(Směr 1 rovnoběžný s delší stranou vzorků, směr 2 kolmý na směr 1)



Obr. 4.16: Detail trhliny na rozhraní splatů u HVOF nástřiku v oblasti určené jako L_{c1} u vrypové zkoušky

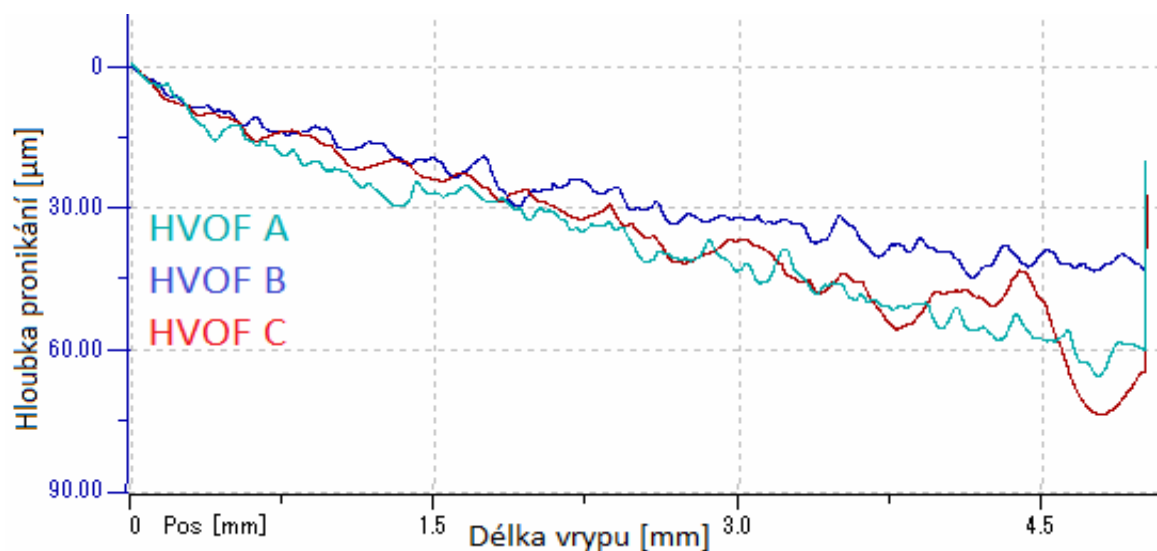
Tab. 22: L_{c2} [N] vzorků deponovaných metodou HVOF

HVOF A		HVOF B		HVOF C	
směr1	směr2	směr1	směr2	směr1	směr2
Ø 73,29 ± 5,43	Ø 57,16 ± 3,56	Ø 85,90 ± 5,26	Ø 75,79 ± 0,56	-	-

(Směr 1 rovnoběžný s delší stranou vzorků, směr 2 kolmý na směr 1)

Kritická síla L_{c2} byla u HVOF vzorků považována při optické analýze na světelném mikroskopu za místo, kdy došlo k úplnému odtržení povlaku a substrátu. Při EDS analýze (viz kap. 4.2), bylo zjištěno, že se v této oblasti nachází stejné chemické složení, jako má povlak. Z tohoto zjištění bylo následně konstatováno, že charakter porušení materiálů odpovídá „zažehlování“ povlaku do substrátu, a to i přes skutečnost, že bylo dosaženo podstatně větší hloubky vrypu, než je průměrná tloušťka samotného povlaku. Navíc u vzorku HVOF C nemohla být hodnota L_{c2} naměřena ani v jednom směru, příčinou byl vznik reliéfu (kapičky přetaveného materiálu), který znemožnil korektní vyhodnocení.

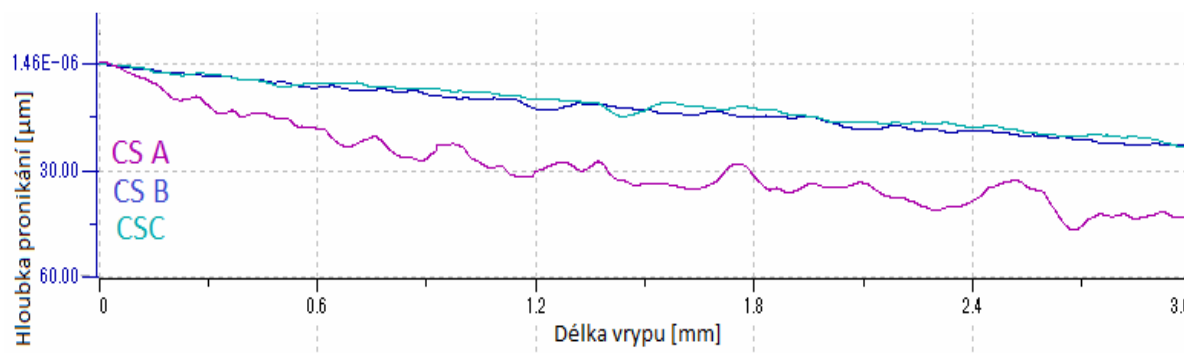
V případě HVOF vzorků se při ovlivnění EB dosáhlo nižších hloubek pronikání indentoru pouze při výkonu 3mA (obr. 4.17). Vyšší výkon, (4 mA), neměl na hloubku penetrace pozitivní vliv. Dokonce došlo u vyšších hodnot zatížení k dosažení větší hloubky penetrace, než je tomu u vzorku bez EB kalení. Možnou příčinou zde může být necelistvost povlaku způsobená vznikem kapiček. K větší hloubce penetrace oproti druhému modifikovanému vzorku (HVOF B), mohou vést místa mezi těmito kapičkami, kde je pouze substrát bez nástřiku.



Obr. 4.17: Závislost hloubky vnikání indentoru na délce vrypu pro HVOF vzorky

U vzorků CS se po ovlivnění EB dosáhlo výrazně nižších hloubek pronikání. To může být způsobeno odstraněním hranic splateů při přetavení paprskem, což vede k lepšímu zažehlování bez praskání. Rozdíl v hloubkách mezi oběma modifikacemi EB byl již nepatrný, jak lze vidět na obr. 4.18. Zkoumání třecích sil u CS vzorků nevedlo k výsledkům, neboť

nebyla pozorována změna směrnice třecích sil, ani výrazný rozdíl mezi jednotlivými vzorky. Pouze u nemodifikovaných vzorků byly větší výchyly, které byly způsobeny velkou drsností. U vzorků HVOF byla třecí síla vyšší pouze u těch, které byly ovlivněny EB s výkonem 4 mA, což koreluje s průběhem hloubky penetrace.



Obr. 4.18: Závislost hloubky vnikání indentoru na délce vrypu pro CS vzorky

5 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo zjištění vlivu kalení pomocí elektronového paprsku na vybrané vlastnosti nástřiků nanesených pomocí dvou technologií žárového nanášení, cold spray a HVOF. Na základě získaných dat z pozorování a měření jsme dospěli k těmto závěrům:

- Žárové nástřiky ani elektronový paprsek nezměnily chemické složení nástřiků, pokud nedošlo k promísení se substrátem. Při promísení došlo k obohacení nástřiku o prvky vyskytující se v substrátu.
- Technologie cold spray je vhodnou metodou pro depozici CoNiCrAlY prášku stejně tak jako již dříve používaná metoda HVOF
- Nástřik metodou Cold spray se vyznačuje nižší porozitou v porovnání s metodou HVOF, což je zřejmě důsledkem charakteristik obou procesů, zejména letových rychlostí deponovaných částic. U vzorků přetavených elektronovým paprskem došlo k výraznému snížení porozity díky přetavení a spojení jednotlivých splatek.
- Elektronový paprsek má pozitivní vliv na homogenizaci struktury a také na povrchovou drsnost, ale zároveň může docházet při dopadu EB ke vzniku nerovností (vyvrhelin).
- Vzorky ovlivněné elektronovým paprskem dosahovaly vyšších hodnot modulu pružnosti, ale výrazně nižších hodnot tvrdosti v porovnání se vzorky bez ovlivnění elektronovým paprskem. To je nejspíše zapříčiněno změnou struktury či případným promísením nástřiku se substrátem.
- Nástřiky provedené metodou HVOF vykazovaly velmi dobrou adhezi při vrypové zkoušce, jelikož nedocházelo k porušení rozhraní, ale pouze k „zažehlování“ povlaku do substrátu. U vzorků CS došlo po modifikaci EB k výraznému snížení hloubky vnikání indentoru a díky promísení materiálu nástřiků a substrátu došlo k zániku nespojitosti na rozhraní, lze tedy očekávat nárůst adhezní síly.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] TUCKER. *ASM Handbook 5A. Thermal Spray Technology*, ASM International, p. 398, ISBN 978-1-61503-996-8.
- [2] PAPYRIN, A., et al. *Cold spray technology*. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 2007, p. 328. ISBN 978-0-08-045155-8.
- [3] OLIVER, W., C., PHARR, G., M. *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*, J Mater Res, vol. 7, issue 6, 1992, p. 1564-1583
- [4] SABER-SAMANDARI, S., GROSS, K., A. *Nanoindentation on the surface of thermally sprayed coatings*, Surface and Coating Technologies, vol. 203, issue 23, 2009, p. 3516-3520
- [5] JAWORSKI, R., PAWLOWSKI, L., ROUDET, F., KOZERSKI, S., PETIT, F. *Characterization of mechanical properties of suspension plasma sprayed TiO₂ coatings using scratch test*, Surface and Coating Technologies, vol. 202, 2008, p. 2644-2653
- [6] SANDER, T., TREMMEL, S., WARTZACK, S. *A modified scratch test for the mechanical characterization of scratch resistance and adhesion of thin hard coatings on soft substrates*, Surface and Coating Technologies, vol. 206, issue 7, 2011, p. 1873-1878
- [7] ZENKER, R., SACHER, G., BUCHWALDER, A., LIEBICH, J., REITER, A., HASSLER, R. *Hybrid Technology Hard Coating - Electron Beam Surface Hardening*, Surface and Coating Technologies, vol. 202, issue 4-7, 2007, p. 804-808
- [8] EMRAH C., TEKIN, K., C., MALAYOGLU, U., SHRESTHA, S. *The effect of substrate composition on the electrochemical and mechanical properties of PEO coatings on Mg alloys*, Surface and Coatings Technology, vol. 204, issue 8, 2010, p. 1305-1313, ISSN 0257-8972, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.10.012>.
- [9] NOHAVA, J., HAUŠILD, P., ŠIMŮNKOVÁ-HOUDKOVÁ, Š., ENŽL, R., *Comparison of Isolated Indentation and Grid Indentation Methods for HVOF Sprayed Cermets*. Journal of Thermal Spray Technology, vol. 21, issue 3-4, p. 651-658. DOI: 10.1007/s11666-012-9733-6. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11666-012-9733-6>
- [10] BEEGAN, D., CHOWDHURY, S., LAUGIER, M., T. *Comparison between nanoindentation and scratch test hardness (scratch hardness) values of copper thin films on oxidised silicon substrates*, Surface and Coatings Technology, vol. 201, issue 12, 2007, p. 5804-5808, ISSN 0257-8972, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.10.031>. Dostupné z: (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897206013314>)
- [11] BULL, S., J., BERASETEGUI, E., G. *An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing*, Tribology International, vol. 39, issue 2, 2006, p. 99-114, ISSN 0301-679X, <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2005.04.013>. Dostupné z: (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X05001386>)
- [12] NOHAVA, J., Benedetta BONFERRONI, BOLELLI, G., LUSVARGHI, L., *Interesting aspects of indentation and scratch methods for characterization of thermally-sprayed coatings*, Surface and Coatings Technology, vol. 205, issue 4, 2010, P. 1127-

- 1131, ISSN 0257-8972, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.086>. Dostupné z: www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897210007358
- [13] EVANS, H., E. *Modelling oxide spallation*. Mater High Temp, vol. 12, 1994, 219–27.
- [14] SULZER METCO. *An Introduction to Thermal Spray* [online], Poslední revize 17.7.2012 [citováno dne: 23.12.2013], Dostupné z : http://www.sulzer.com/en/-/media/Documents/ProductsAndServices/Coating_Equipment/Thermal_Spray/Brochures/Thermal_Spray_V4.pdf
- [15] HOUDKOVÁ, ŠIMŮNKOVÁ, Š.; ENŽL, R., BLÁHOVÁ, O. *Žárové nástřiky: Moderní technologie povrchových úprav*. Fakulta strojní Západočeské univerzity v Plzni. Katedra materiálů a strojírenské technologie [online] 2000 [cit. 2014-02-04] Dostupné z: <http://www.kmm.zcu.cz/CD/content/index.html>
- [16] MATLÁK, J. *Povrchové zpracování vybraných ocelí pomocí elektronového svazku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 61 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Miloslav Kouřil, CSc.
- [17] MATĚJKOVÁ, M. *Únavové vlastnosti materiálů s ochrannými vrstvami nanesenými technologiemi žárového nanášení*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 60 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jan Čížek, Ph.D.
- [18] PIŇOS, J. *Studium vlastností kovových materiálů připravených technologií nízkoteplotníhokinetickeho naprašování* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 92 s. Vedoucí diplomové práce: Ing. Jan Čížek, Ph.D.
- [19] ZOBAČ, M. *Řízení a diagnostika elektronového svazku pro pokročilé technologie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. s. 158. Vedoucí disertační práce prof. RNDr. Bohumila Lencová, CSc.
- [20] FISCHER, G. *Fischer-Elektronenstrahl* [online]. Berlin [cit. 2013-12-27]. Dostupné z: <http://www.fischer-elektronenstrahl.com/>
- [21] TEIGERWALD STRAHLTECHNIK GMBH. *History of EB technology* [online]. Maisach, 2013 [cit. 2013-12-27]. Dostupné z: <http://www.steigerwald-eb.de/en/eb-technology/history-of-eb-technology.html>
- [22] DUPÁK, L. *Mikroobrábění nekovových materiálů elektronovým svazkem*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. s. 101. Vedoucí disertační práce prof. RNDr. Bohumila Lencová, CSc.
- [23] ČÍŽEK, J. *Thermal-spray*, Vysoké učení technické v Brně, učební text
- [24] SCHMIDT, T., ASSADI, H., GARTNER, F., et. al., *From Particle Acceleration to Impact and Bonding in Cold Spraying*, Journal of Thermal Spray Technology, vol. 18, issue 5-6, 2009, p. 794-808
- [25] KLINKOV, S., V., KOSAREV, V., F., REIN, M. *Cold spray deposition: Significance of particle impact phenomena*. 2005, p. 582-591.
- [26] ALL METALS & FORGE GROUP. *Inconel Steel Properties* [online], [cit. 2014-05-29] Dostupné z: <http://www.steelforge.com/literature/metal-tidbits/inconel/#Inconel%20718>
- [27] SPECIAL METALS. *Inconel alloy 718* [online], [cit. 2014-05-29] Dostupné z: <http://www.specialmetals.com/products/inconelalloy718.php>
- [28] MAZANCOVÁ, E. *Materiály pro náročné technické aplikace*. 2008. Studijní opora. VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA, studijní opora, Dostupné z: <http://www.google.cz/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CCoQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.fmfi.vsb.cz%2Fexport%2Fsites%2Ffmfi%2Fcs%2Fur>

- ceno-pro%2Fstudenty%2Fpodklady-ke-studiu%2Fstudijni-opory%2F636-Mazancova-Materialy-pro-narocne-TA.pdf&ei=ZLX3Uu7eN4zHsgbh8IGQCw&usg=AFQjCNFeaLEkYpt7gkv4l1ymINfgrEF-KA&bvm=bv.60983673,d.bGE&cad=rja.
- [29] SULZER METCO. *MCrAlY Alloy Powder Materials for Thermal Spray* [online], [cit. 2014-05-29] Dostupné z: <http://www.sulzer.com/en/Products-and-Services/Coating-Materials/Thermal-Spray/MCrAlY-Alloys>
- [30] SOURMAIL, T. *Bond coat* [online], [cit. 2014-05-29] Dostupné z: <http://thomas-sourmail.net/coatings/mcraly.html>
- [31] BENJAMIN, P., WEAVER, C. *Measurement of adhesion of thin films*. Proc Roy Soc Lond, Ser A, vol. 254, 1960, 163–76.
- [32] SOSNOVÁ, M. *Korelace výsledků vrypové a tribologické zkoušky v aplikaci na kluzných vrstvách*. Zapadočeska univerzita v Plzni. Školitel: Jana Skálová
- [33] CSM INSTRUMENTS. *Scratch test* [online], [cit. 2014-05-29] Dostupné z: <http://www.csm-instruments.com/scratch>
- [34] NĚMEČEK, J. *NANOINDENTATION: Basics, theory, principles and techniques*. Czech Technical University in Prague Faculty of Civil Engineering, Department of Mechanics, 2010.
- [35] HAY, J., C., BOLSHAKOV, A., PHARR, G. *A critical examination of the fundamental relations used in the analysis of nanoindentation data*. Journal of Materials Research. vol. 14, issue 6, 1999, p. 2296-2305. DOI: 10.1557/JMR.1999.0306.
- [36] DO KYUNG KIM. *Nanoindentation*. Department of Materials Science and Engineering, KAIST Dostupné z: http://www.google.cz/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=12&ved=0CHIQFjAL&url=http%3A%2F%2Fszft.elte.hu%2Foktat%2Fwww%2Fmikronano%2FNano_indentation.pdf&ei=EJICU6fXF4mztAbnzIGwDA&usg=AFQjCNEfL_0Xogso3lpB0HDjg4Ffx2VvJw&bvm=bv.61535280,d.Yms&cad=rja
- [37] http://www.nanoindentation.cornell.edu/Model/elastic_model.htm
- [38] OLIVER, W. C., PHARR, G.M. *Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology*. Journal of Materials Research, vol. 19, 2004, p. 3-20. doi:10.1557/jmr.2004.19.1.3.
- [39] ŠILDBERGER, R. *Optimalizace parametrů nástřiku elektrickým obloukem*. Brno, 2008. 76 s., FSI VUT v Brně, Ústav strojírenské technologie, Odbor technologie svařování a povrchových úprav. Vedoucí diplomové práce Ing. Jaroslav Kubíček. Dostupný z: WWW: <ust.fme.vutbr.cz/tvareni/publikace>.
- [40] DAVIS, J., R. *Handbook of Thermal Spray Technology*. United States of America: ASM International, 2004. ISBN 0-87170-795-0
- [41] HUANG, R., FUKANUMA, H. *Study of the Influence of Particle Velocity on Adhesive Strength of Cold Spray Deposits*. Journal of Thermal Spray Technology, vol. 21, issue 3-4, 2012, p. 541-549. DOI: 10.1007/s11666-011-9707-0.
- [42] VARDELLE, M., VARDELLE, A., FAUCHAIS, P. *Spray parameters and particle behavior relationships during plasma spraying*. Journal of Thermal Spray Technology. vol. 2, issue 1, 1993, p. 79-91. DOI: 10.1007/BF02647426.
- [43] ASTM. *Standard C633-13: Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings*. ASTM International; 2013

- [44] LI, Y., CH., J., LI, G., J., JANG, L., K., XING. *Thermal fatigue behaviour of thermal barrier coatings with the MCrAlY bond coat by cold spraying and low-pressure plasma spraying*, Surface and Coatings Technology, 2010, p. 2225-2233
- [45] CHAMPAGNE, V., K., TREXLER, M., SOHN, Y., KIM, G., E. *Novel Cold Spray Nanostructured Aluminum* [online] [cit. 2014-05-29], Dostupné z: www.arl.army.mil/www/pages/374/Int.Conf.on%20Al.Alloys2012.pdf
- [46] RICHER, P., ZÚÑIGA, A., YANDOUZI, M., JODOIN, B. *CoNiCrAlY microstructural changes induced during Cold Gas Dynamic Spraying*. Surface and Coating Technologies, vol. 203, issue 3-4, 2008, p. 364-371

7 SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ S JEDNOTKAMI

a	[nm]	poloměr vtisku po odlehčení
A_{proj}	[mm ²]	Projektovaná plocha vtisku
APS		Atmospheric plasma spray
CS		Cold spray
$E; E_c; E_i$	[GPa]	Youngův modul pružnosti; povlaku; indentoru
EB		elektronový svazek
E_{IT}	[GPa]	instrumentovaný modul pružnosti při měření nanoindentace
$E_r; E^*$	[GPa]	modul pružnosti redukovaný; rovinné napjatosti
G_f	[J]	lomová energie povlaku
G_i	[J]	mezifázová lomová energie
h_a	[nm]	hloubka vtisku od povrchu do kontaktního bodu
H_c	[MPa]	tvrdost povlaku
h_c	[nm]	hloubka vtisku od kontaktního bodu do maximální hloubky vtisku
h_e	[nm]	elastická část hloubky vtisku
H_{IT}	[MPa]	instrumentovaná tvrdost při měření nanoindentace
h_{max}	[nm]	maximální hloubka vtisku indentoru při zatížení
h_r	[nm]	hloubka vtisku po odlehčení
H_s	[MPa]	tvrdost substrátu
HVOF		High velocity oxygen fuel spray
L_c	[N]	critical load – kritické zatížení u vrypové zkoušky
LPPS		low pressure plasma spray - plazmatické nanášení za snížených tlaků
M	[GPa]	redukovaný modul uvažující odchylku od ideálně tuhého indentoru
$P; P_{\text{max}}$	[N]	zatížení, max. zatížení působící na indentor
R	[mm]	poloměr pile-up zóny
R_i	[μm]	poloměr hrotu indentoru u vrypové zkoušky
t	[μm]	tloušťka povlaku
TGO		thermally grown oxide - vrstva tepelně rostlých oxidů
T_m	[°C]	teplota tavení
VPS		vacuum plasma spray - plazmatické nanášení za velice snížených tlaků
α	[°]	poloviční vrcholový úhel indentoru
λ	[mm]	šířka klínového odštěpení
τ	[N]	kritická smyková síla pro odstranění povlaku u vrypové zkoušky
$\nu_c; \nu_i$	[-]	Poissonova konstanta povlaku, resp. indentoru
Θ	[-]	ekvivalentní poměr
σ_{sp}	[MPa]	dvousé napětí potřebné k odštěpení povlaku po vzniku trhliny
σ_w	[MPa]	dvousé napětí potřebné ke vzniku klínové trhliny

8 SEZNAM OBRÁZKŮ

- 2.1. Vývoj žárových nástřiků
- 2.2. Schéma struktury žárových nástřiků
- 2.3. Závislost trajektorie prášku na množství nosného plynu
- 2.4. Porovnání šířky distribučních křivek, znázorňující oblast depozice, pro různé velikosti prášku
- 2.5. Závislost teploty a rychlosti na průtoku nosného plynu
- 2.6. Depoziční okno
- 2.7. Schéma zařízení pro cold spray
- 2.8. Příklad očištěného a aktivovaného povrchu.
- 2.9. Schéma zbraně HVOF pro plynné palivo
- 2.10. Schéma zbraně HVOF pro kapalné palivo
- 2.11. Rozdělení technologií využívající EB
- 2.12. Termoemissní katoda
- 2.13. Dosažitelná hloubka zakalené vrstvy v závislosti na úhlu dopadu EB
- 2.14. Porovnání běžného TZ a kalení pomocí EB
- 2.15. Energetické ztráty u EB povrchového zpracování
- 2.16. Popis zatěžovací křivky při indentaci
- 2.17. Geometrie vtisku indentoru při zatížení a po jeho odlehčení
- 2.18. Proložení odlehčovací křivky dle Doerner a Nix
- 2.19. Příklady čtyřstěnných a třístěnných indentorů.
- 2.20. Hrot Berkovich
- 2.21. Vliv druhu porušení v závislosti tvrdosti povlaku na tvrdosti substrátu
- 2.22. Kritická zatížení při pozorování mikroskopem
- 2.23. Buckling porušení
- 2.24. Wedge spallation
- 2.25. Schéma mikrostruktury MCrAlY
- 2.26. Druhy porušení u scratch testu
- 3.1. Detail prášku DiamAlloy 4700 ze SEM
- 3.2. Distribuční křivka velikostí zrn prášku CoNiCrAlY
- 3.3. Vzorky po nanášení HVOF metodou bez modifikace povrchu EB
- 3.4. Vzorky po nanášení CS metodou bez modifikace povrchu EB
- 3.5. Vzorky CS a HVOF po optimalizaci EB
- 3.6. Rozhraní vzorků CS po první optimalizaci
- 4.1. Detail povrchu HVOF nástřiků
- 4.2. Útvary na HVOF vzorcích po modifikaci EB
- 4.3. Detail povrchu CS nástřiků
- 4.4. Diskovité útvary na CS vzorcích po modifikaci EB
- 4.5. Porovnání rozhraní u finálních nástřiků CS
- 4.6. Porovnání rozhraní u finálních nástřiků HVOF
- 4.7. Detail struktury vzorků CS
- 4.8. Detail struktury vzorků HVOF
- 4.9. EDS Liniové spektrum průřezem povlaku a substrátu
- 4.10. XRD spektra vzorků CS
- 4.11. XRD spektra vzorků HVOF

- 4.12. Povrchu CS povlaku před a po modifikaci EB
- 4.13. Povrchu HVOF povlaku před a po modifikaci EB
- 4.14. Typický vzhled indentačního otisku v CS nástřiku
- 4.15. Typický vzhled indentačního otisku v HVOF nástřiku
- 4.16. Detail trhliny na rozhraní splatů u HVOF nástřiku v oblasti určené jako Lc1 u vrypové zkoušky
- 4.17. Závislost hloubky vnikání indentoru na délce vrypu pro HVOF vzorky
- 4.18. Závislost hloubky vnikání indentoru na délce vrypu pro CS vzorky

9 SEZNAM TABULEK

- 1. Porovnání parametrů mezi APS, VPS a RF plasma
- 2. Charakteristické vlastnosti jednotlivých žárových nástřiků
- 3. Chemické složení Inconel 718
- 4. Základní fyzikální a jiné vlastnosti Inconel 718
- 5. Procentuální rozložení velikostí částic prášku od výrobce a z laserové difrakce
- 6. Chem. složení prášku DiamAlloy 4700 podle výrobce a podle EDS analýzy
- 7. Srovnání chem. složení Inconelu 718 podle EDS analýzy a podle tabulek
- 8. Parametry nanášení pro CS
- 9. Finální vzorky po optimalizaci a jejich parametry při modifikaci EB
- 10. Výsledky XRD
- 11. Tloušťka povlaku, popř. ovlivněné vrstvy u vzorků nanášených metodou CS
- 12. Tloušťka povlaku, popř. ovlivněné vrstvy u vzorků nanášených metodou HVOF
- 13. Porozita vzorků deponovaných metodou CS
- 14. Porozita vzorků deponovaných metodou HVOF
- 15. Drsnost vzorků HVOF
- 16. Drsnost vzorků CS
- 17. Tvrdost H_{IT} vzorků deponovaných metodou CS
- 18. Modul pružnosti E_{IT} vzorků deponovaných metodou CS
- 19. Tvrdost H_{IT} vzorků deponovaných metodou HVOF
- 20. Modul pružnosti E_{IT} vzorků deponovaných metodou HVOF
- 21. Lc1 vzorků deponovaných metodou HVOF
- 22. Lc2 vzorků deponovaných metodou HVOF