



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE POKROČILÝCH
ŽÁROVĚ STŘÍKANÝCH POVLAKŮ NA HOŘČÍKOVÝCH
SLITINÁCH**

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ADVANCED THERMALLY-SPRAYED COATINGS ON
MAGNESIUM ALLOYS

TEZE

THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Martin Buchtík

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

prof. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.

BRNO 2020

ABSTRAKT

Předkládaná dizertační práce se zabývá charakterizací povlaků připravených metodami žárového stříkání HVOF a APS na Mg slitinách AZ31 a AZ91. V teoretické části dizertační práce jsou podrobně charakterizovány Mg substráty použité v experimentální části. Dále jsou zde popsány materiály a povlaky na bázi kovů – NiCrAlY a FeCrNiMoSiC, kovokeramiky – WC-CoCr a keramiky – YSZ. Teoretickou část zakončuje rešeršní studie týkající se charakterizace žárově stříkaných povlaků na Mg slitinách. Na základě teoretických znalostí byla provedena charakterizace Mg substrátů a deponovaných povlaků, a to z hlediska morfologie povrchu, mikrostruktury a chemického složení, kde bylo využito metod světelné (LM) a elektronové mikroskopie s energiově dispersní spektroskopií (SEM+EDS). Fázové složení povlaků bylo analyzováno metodou rentgenové difrakce (XRD). Difrakce odpovídající deponovaným povlakům byly porovnány s původními prášky – výchozími materiály pro nástřik povlaků. U jednotlivých nástřiků i substrátů byla provedena charakterizace z hlediska mechanických a tribologických vlastností, kdy bylo provedeno stanovení tvrdosti a mikrotvrdosti povlaků, stanovení koeficientu tření a míry opotřebení. Poslední kapitola experimentální části dizertační práce se zabývá hodnocením elektrochemických korozních vlastností pomocí potenciodynamických měření v 3,5% NaCl. U exponovaných vzorků bylo následně provedeno hodnocení povrchu a rozhraní povlak/substrát pomocí LM a SEM s EDS. Na základě získaných poznatků a výsledků krátkodobého měření byl stanoven mechanismus korozního napadení a degradace. Na základě naměřených výsledků lze konstatovat, že deponované povlaky byly úspěšně nanесeny na povrch Mg slitin. Všechny povlaky zvyšují u hořčíkových slitin povrchovou tvrdost a výrazně zlepšují tribologické vlastnosti. S výjimkou FeCrNiMoSiC povlaků však dochází ke zhoršení korozních vlastností Mg slitin, a to kvůli možnému přístupu korozního prostředí přes povlak k méně ušlechtilému Mg substrátu a tvorbě korozních mikročlánků.

KLÍČOVÁ SLOVA

Žárové stříkání, hořčíková slitina, AZ31, AZ91, povlaky na bázi Fe, WC-10Co4Cr povlaky, YSZ povlaky, charakterizace.

ABSTRACT

The proposed dissertation thesis deals with the characterization of HVOF and APS-thermally sprayed coatings prepared on the AZ31 and AZ91 magnesium substrates. The theoretical part of the thesis describes in-detail Mg substrates used in the experimental part of the thesis. There are also characterized materials and coatings based on NiCrAlY and FeCrNiMoSiC metals, WC-CoCr cermets, and YSZ ceramic materials. At the end of the theoretical part, the literary research summarizing the characterization and analysis performed on thermally sprayed coatings on Mg alloys. Based on the theoretical knowledge, the characterization of Mg substrates and deposited coatings was performed in terms of the surface morphology, microstructure, and the chemical composition using the light microscopy (LM) and scanning electron microscopy with energy-dispersive spectroscopy (SEM+EDS). The phase composition of the coatings was analyzed using the X-ray diffraction (XRD). The diffractions corresponding to the sprayed coatings were compared with the feedstock powders, i.e. materials used for the spraying of the coatings. The characterization of the prepared coatings in terms of the mechanical and tribological properties was performed. The hardness and microhardness of the coatings as well as the coefficient of friction, and the wear rate were measured. The last chapter of the experimental part deals with the evaluation of the electrochemical corrosion properties by the potentiodynamic measurements in a 3.5% NaCl solution. In the case of exposed samples, the evaluation of the surface and coating/substrate interface was performed using LM and SEM with EDS. The mechanism of the corrosion attack and degradation was determined from the acquired knowledge and base on the results of the short-term measurements. Based on the measured results, it can be stated that the deposited coatings were successfully applied on the surface of both Mg alloys. All the coatings increase the surface hardness of the Mg alloys and significantly improve their tribological properties. However, except for FeCrNiMoSiC coatings, the corrosion properties of Mg alloys deteriorate due to the fact that the corrosion environment can pass through the coating to the less noble Mg substrate and the corrosion microcells are created.

KEYWORDS

Thermal spraying, magnesium alloy, AZ31, AZ91, Fe-based coatings, WC-10Co4Cr coatings, YSZ coatings, characterization.

OBSAH

1	TEORETICKÁ ČÁST.....	5
1.1	HOŘČÍKOVÉ SLITINY.....	5
1.2	ŽÁROVÉ STŘÍKÁNÍ POVLAKŮ.....	6
1.2.1	<i>Vysokorychlostní nástřik plamenem – HVOF a Plazmatický nástřik – PS.....</i>	6
1.2.2	<i>Materiály na bázi MCrAlY.....</i>	7
1.2.3	<i>Materiály na bázi Fe-Cr-Ni</i>	8
1.2.4	<i>Materiály na bázi WC</i>	8
1.2.5	<i>Materiály na bázi ZrO₂.....</i>	9
2	CÍLE PRÁCE	10
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	11
3.1	Charakterizace použitých materiálů.....	11
3.2	Metodika hodnocení vlastností	12
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	13
4.1	Morfologie povrchu tryskaných mg slitin.....	13
4.2	Charakterizace vazného nicraly povlaku	13
4.3	Charakterizace Fe ₄₈ Cr ₂₈ Ni ₁₆ Mo _{4,5} Si _{1,5} C _{1,75} povlaku.....	15
4.4	Charakterizace WC-10Co4Cr povlaku	16
4.5	Charakterizace 8-YSZ povlaku.....	18
4.6	Hodnocení tvrdosti povlaků a hořčíkových slitin	20
4.7	Hodnocení tribologických vlastností	23
4.8	Hodnocení elektrochemických vlastností	25
5	ZÁVĚR.....	27
6	ZÁKLADNÍ LITERÁRNÍ PRAMENY.....	30
7	ŽIVOTOPIS UCHAZEČE	31
8	PUBLIKAČNÍ ČINNOST	32

1 TEORETICKÁ ČÁST

Hořčík a jeho slitiny jsou v posledních letech velmi oblíbené vzhledem k jejich jedinečným vlastnostem - nízká hustota a vysoká měrná pevnost. Jejich možnosti aplikace jsou velmi perspektivní v mnoha odvětvích průmyslu, např. automobilový průmysl nebo letectví. Na druhou stranu jejich možnost využití je do jisté míry omezena díky nízké odolnosti proti korozi, nízké tvrdosti a nízké odolnosti proti otěru a opotřebení. Z těchto důvodů je tedy vhodné tyto slitiny chránit proti vlivům vnějšího prostředí a mechanickým vlivům. Jednou z možných metod ochrany Mg slitin je metoda žárového stříkání. Žárové stříkání povlaků, zejména metodou vysokorychlostního nástřiku plamenem (HVOF) a plasmou (PS), má velký potenciál v průmyslu a v širokém spektru aplikací. Dle použité metody nástřiku lze na povrchy substrátů nanášet širokou škálu kovových, kovokeramických i keramických povlaků s vynikající odolností proti mechanickému namáhání, otěru, erozi, abrazi, dále proti korozi a oxidaci za nízkých i vysokých teplot. V neposlední řadě se jedná o povlaky odolávající erozi působením plynů i kapalin nebo například kavitaci.

Jako velmi perspektivní se jeví aplikace těchto povlaků na hořčíkových slitinách, zejména na bázi Mg-Al-Zn nebo slitin s obsahem Zr a prvků vzácných zemin, které nachází uplatnění převážně v automobilovém průmyslu a letectví. Na povrch hořčíkových slitin lze efektivně aplikovat kovové nebo kovokeramické povlaky, případně s vhodnou předúpravou i keramické povlaky. Kvalitně deponované povlaky dosahují požadovaných vlastností především díky široké škále aplikovatelných materiálů odlišného chemického složení. Depozicí žárově stříkaných povlaků na Mg slitinách je ve výsledku možné připravit materiál, který je velmi lehký a má dobrou měrnou pevnost a houževnatost a zároveň je na povrchu tvrdý, odolný proti abrazi nebo i korozi.

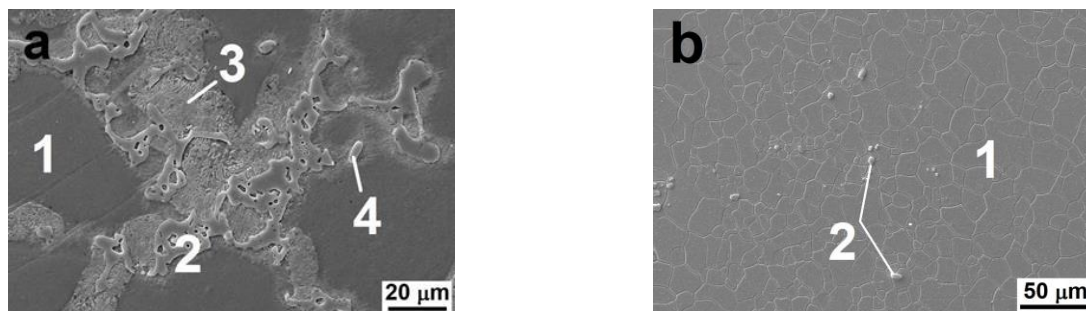
1.1 HOŘČÍKOVÉ SLITINY

Hořčíkové slitiny se řadí mezi materiály s širokou škálou aplikací v mnohých odvětvích průmyslu. Jedná se zejména o oblasti, jakými jsou automobilový průmysl, letectví, elektrotechnika nebo telekomunikace. Současné aplikace pro automobilový průmysl zahrnují zařízení, jakými jsou pedály, odlitky bloků motorů, skříně převodovek, disky kol – elektronky, rámy sedadel a mnohé další. Kromě dobrých mechanických vlastností a nízké hustoty vykazují Mg slitiny také dobrou obrobitelnost a slévateľnost. Slitiny obsahující prvky vzácných zemin se vyznačují dobrými creepovými vlastnostmi a jsou aplikovatelné v prostředí se zvýšenou teplotou (až 200 °C), kdy si zachovávají své mechanické vlastnosti.

Nejvíce používanými slitinami hořčíku pro průmyslové aplikace jsou ty na bázi Mg-Al-Zn. Obsah Al se v těchto slitinách pohybuje od 1 do 9 hm. % a obsah zinku od 0,5 do 3 hm. %. Hliník zvyšuje pevnost Mg slitin, snižuje smrštění během tuhnutí a částečně zlepšuje korozní odolnost Mg slitin. Zinek zvyšuje pevnost a současně zlepšuje jejich korozní odolnost. Ve slitinách jsou dále obsaženy prvky jako Mn a Si. Při nízkém obsahu hliníku je pevnost slitin dána vytvrzením substitučního tuhého roztoku α (legující prvky v Mg). U slitin s vyšší koncentrací Al je pevnost dána vznikem intermetalické fáze β -Mg₁₇Al₁₂, která hraje dominantní roli při určování mechanických vlastností slitiny. Fáze β měkne v rozsahu teplot 110-120 °C. S tím souvisí i pokles mechanických vlastností slitiny s teplotou. Díky přítomnosti Zn, dochází k částečnému nahrazení Al ve fázi β -Mg₁₇Al₁₂, čímž vzniká křehká ternární intermetalická sloučenina Mg₁₇Al_{11,5}Zn_{0,5}.

V litém stavu je mikrostruktura Mg slitiny AZ91 (*obr. 1a*) poměrně heterogenní a je tvořena zrnny substitučního tuhého roztoku α (1), na hranicích zrn vyloučené fáze β a eutektika $\alpha+\beta$ (2) obklopených fází β ve formě diskontinuálního precipitátu (3). Díky přítomnosti Mn je ve slitině přítomna fáze Al_8Mn_5 (4) a díky přítomnosti Si se může ve slitině vyskytovat také fáze Mg_2Si .

Mikrostruktura tvářené slitiny AZ31 (*obr. 1b*) je tvořena polyedrickými zrnny substitučního tuhého roztoku α (1) a fází Al_8Mn_5 (2). Díky nerovnovážným podmínkám tuhnutí, nízké rychlosti difúze za této teploty a nízkému obsahu Al ve slitině nedochází běžně k precipitaci fáze $\beta\text{-Mg}_{17}(\text{Al,Zn})_{12}$.



obr. 1: Mikrostruktura Mg slitiny, a) AZ91, b) AZ31

1.2 ŽÁROVÉ STŘÍKÁNÍ POVLAKŮ

Metoda žárového stříkání je proces, při kterém dochází k nanášení kovových, keramických a kovokeramických materiálů na kovový podkladový substrát. Deponovaný materiál je během procesu nanášený v nataveném, částečně nataveném nebo nenataveném stavu. Nanášené materiály bývají ve formě prášků, drátů, tyčí nebo kapalných suspenzí. Výhodou žárového stříkání je, že během procesu dochází oproti jiným metodám, jako např. CVD, PVD nebo bezproudá či galvanická depozice v lázních, za krátkou dobu ke vzniku relativně tlustých vrstev. Mimo pórovitosti jsou tyto povlaky charakteristické vnitřním pnutím vzniklým v důsledku rozdílné roztažnosti povlaku a substrátu a rychlými teplotními změnami, kterými stříkaný materiál, později tvořící povlak, prochází. Mezi nevýhody tohoto procesu patří horší dostupnost provedení nástřiků na tvarově složitých součástech.

Během procesu žárového stříkání dochází k natavení přídavného materiálu a následně přenosu drobných částic nataveného materiálu v proudu plynu k povrchu substrátu. Při kontaktu se substrátem dojde vlivem vyšší teploty nanášených částic a jejich vysoké rychlosti k jejich částečné nebo úplné deformaci. Při dopadu dojde k prudkému ochlazení natavených částic, jejich zatuhnutí a vytvoření lamelární struktury povlaku. Při dopadu se částice mohou kompletně deformovat a vytvářet zploštělé útvary, tzv. splaty. V deponovaném povlaku se mohou vyskytovat také nenatavené částice, intermediální a metastabilní fáze, inkluze, póry nebo částice, které mohly během procesu depozice zoxidovat.

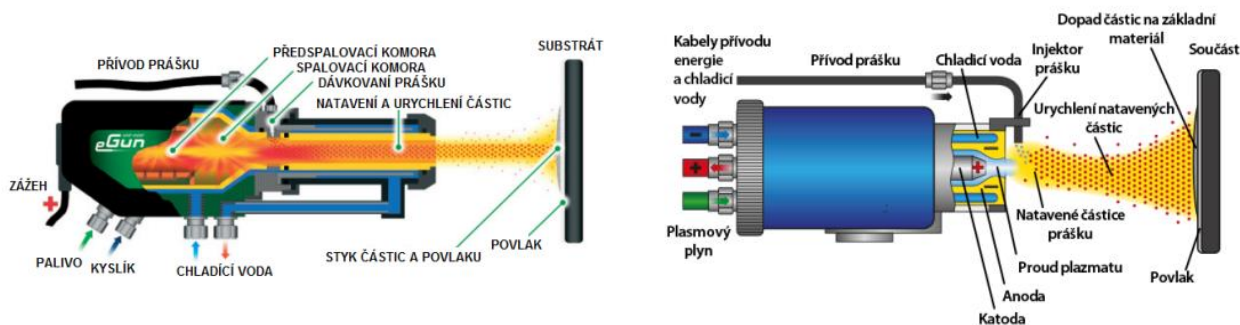
1.2.1 Vysokorychlostní nástřik plamenem – HVOF a Plazmatický nástřik – PS

Vysokorychlostní nástřik plamenem je v průmyslu velmi perspektivní metoda pro depozici povlaků nejen na ocelích. Umožňuje nanášení tlustých vrstev (řádově stovky μm), aniž by došlo k jejich degradaci nebo degradaci substrátu.

V procesu HVOF se koaxiálně do prostoru spalovací komory (*obr. 2a*) nastříkuje palivo (nejčastěji kerosin) a kyslík. K zapálení směsi dochází jiskrou ze svíčky. Vzniklé spaliny prochází

Lavalovou dýzou, kde dochází k jejich urychlení na nadzvukové rychlosti. Do proudu urychlených spalin se zavádí axiálně nebo radiálně prášek, kde dojde k jeho natavení, urychlení a následně depozici na substrát. Vzhledem ke geometrii Lavalovy dýzy, tlaku v komoře a teplotě plamene, dosahují natavené částice i spaliny vysokých rychlostí. Tlak ve spalovací komoře se pohybuje okolo 0,3-1 MPa a teplota plamene dosahuje až cca 3800 °C. Proto je nutné celý systém chladit a odvádět přebytečné teplo.

Metoda plasmatického stříkání je vhodná pro depozici homogenních, ochranných i funkčních povlaků založených na kovové, kovokeramické, ale i keramické bázi s tloušťkou alespoň 50 µm. Díky vhodným podmínkám depozice lze v některých případech téměř zcela eliminovat póry v povlacích. Jako zdroj tepla pro natavení přídavného materiálu v podobě prášku se využívá plazmy, která „hoří“ mezi W katodou a anodou (obr. 2b). Teplota plazmy na výstupu bývá zpravidla mezi 8 000-14 000 °C, ovšem lze dosáhnout i teploty 20 000 °C. Rychlost plynu v trysce dosahuje 500-2 600 m·s⁻¹. Prášky se do plazmy zavádí radiálně. Plasmatické stříkání lze provádět jak na vzduchu (APS), tak i podřízenou atmosférou (SPS), ve vakuu (VPS) nebo i pod vodou (VPS). Oba procesy, jak HVOF, tak i PS, mají společnou nevýhodu a tou je vysoká hluchnost (120 dB) a ekonomická náročnost procesu.



obr. 2: Schéma procesu vytváření nástřiku metodou a) HVOF, b) PS

1.2.2 Materiály na bázi MCrAlY

Obecně se jedná se o materiály na bázi Ni. Tyto materiály mají vysokou pevnost, odolnost proti korozi a oxidaci za zvýšených teplot. Lze je používat pro vysokoteplotní aplikace v agresivních prostředích, na součástech leteckých motorů, spalovacích motorů a systémů, turbín, pecí a reaktorů, čerpadel pro jadernou energetiku, kontejnery pro chemický průmysl, tlakové nádoby aj.

V případě MCrAlY povlaků je M = Ni a/nebo Co. Pro aplikace žárového stříkání jsou používány díky své vynikající odolnosti proti oxidaci a korozi za vyšších teplot především díky vzniku Al₂O₃ a Cr₂O₃ na povrchu povlaku. Vznik Al₂O₃ je podmíněn dostatečným množstvím Al ve slitině (6-12 hm. %). Mikrostruktura NiCrAlY povlaku, založeného na ternárních systémech Ni-Cr-Al, je nejčastěji tvořena primárním tuhým roztokem γ (legující prvky v Ni), precipitáty γ' (Ni₃Al) a na povrchu vzniklou vrstvou Al₂O₃.

Fázové složení povlaku je silně závislé na použité technologii stříkání (HVOF nebo APS) a rychlosti chlazení. Díky velmi rychlému ochlazení natavených částic NiCrAlY nemusí docházet k výrazné krystalizaci γ' (Ni₃Al) a povlak je tvořen fází γ a v ní rozptýlených velmi jemných precipitátů γ'. Díky nástřiku na vzduchu vzniká na povrchu a na hranicích splatek Al₂O₃, jehož množství závisí převážně na teplotě nástřiku. Oproti konvenčním slitinám na bázi Ni jsou v mikrostruktuře povlaků přítomné oblasti BCC fáze β-NiAl, resp. β-Ni_{0,58}Al_{0,42}. Přítomnost této

fáze v povrchové vrstvě povlaku se považuje za „zásobník Al“ pro potřebné dodání Al na tvorbu stabilní vrstvy Al_2O_3 na povrchu. Během nástřiku může část Al z fáze $\beta\text{-NiAl}$ oxidovat a může docházet k částečné transformaci na γ' nebo γ .

V původním prášku i v deponovaných povlacích se může vyskytovat také $\alpha\text{-Cr}$ fáze. Při natavení prášku a za vysokých teplot dochází k reakci $\alpha\text{-Cr}$ s fází γ' . Ve výchozím prášku a deponovaném povlaku se nachází fáze na bázi Ni_xY_y . V mnohých studiích se uvádí, že se jedná o intermetalické fáze M_5Y a M_3Y , kde $\text{M} = \text{Ni}$ a/nebo Co . Tyto yttridy jsou lokalizované především na hranicích zrn. Během nástřiku povlaku dojde k zániku této fáze, jelikož Ni_5Y je stabilní do $\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$. Poté dochází k jejímu rozpuštění a případně i k oxidaci na Y_2O_3 .

1.2.3 Materiály na bázi Fe-Cr-Ni

Materiály a povlaky na bázi korozivzdorné oceli obsahující Cr, Ni a další legující prvky vykazují obecně vysoké hodnoty odolnosti proti korozi. Uvádí se, že mnohdy povlaky obdobného chemického složení jako konvenční austenitické korozivzdorné oceli vykazují lepší odolnost proti bodové korozi než jejich protějšky vyrobené konvenčními technikami, a to i navzdory vyššímu obsahu uhlíku. Navíc, slitiny na bázi Fe s vysokým obsahem uhlíku (Fe-Cr-Ni-C) jsou využívány pro aplikace nejen v automobilovém (výfukové ventily spalovacích motorů, vložky do válců, součásti čerpadel a pístů, plunžrů, apod.), ale také i těžařském, cementářském a papírenském průmyslu, a to díky vysoké tvrdosti, odolnosti proti abrazi a proti erozi.

Základem pro studium a pochopení mikrostruktury austenitických korozivzdorných CrNi ocelí a slitin na bázi Fe slouží ternární Fe-Cr-Ni diagram. Pro lepší orientaci v ternárním systému se zavádí tzv. kvazibinární diagramy. Jedná se o řezy ternárním diagramem při konstantním obsahu jedné složky. Jelikož je ve slitinách množství legujících prvků, tak pro hodnocení mikrostruktury s přidavkem dalších prvků slouží také Schaefflerův diagram a TTT diagramy.

Pro hodnocení mikrostruktury žárových nástřiků se rovnovážným diagramům neklade tak velký důraz. Žárově stříkané povlaky mají díky rychlému tuhnutí mnohdy odlišné struktury, které se nemusí během běžného tuhnutí vyvinout. Díky rychlému ochlazení povlaku dochází k potlačení některých transformačních procesů a dochází ke vzniku nerovnovážných a metastabilních fází nebo přesycených tuhých roztoků, které jsou pro rychlá tuhnutí charakteristické. Například dochází ke vzniku nerovnovážných fází. Především se jedná o silně přesycený austenit, karbidy typu M_{23}C_6 a především M_7C_3 , který je stabilní v rozsahu cca $600\text{--}1\,000\text{ }^\circ\text{C}$. Přidavkem Mo v žárově stříkaných povlacích na bázi austenitu lze dosáhnout velmi efektivního zlepšení korozní odolnosti povlakovaného substrátu v roztocích NaCl.

1.2.4 Materiály na bázi WC

Pro metodu žárového nástřiku mnohdy nedochází k depozici samotného karbidu wolframu WC, ale je používán v kombinaci s kovovou maticí jako cermet. Cermet je kompozitní materiál složený z kovové a keramické složky. Běžně jsou cermety navrženy tak, aby měly optimální vlastnosti keramiky i vlastnosti (převážně plastické) kovu. Během nástřiku povlaků může dojít k oxidaci kovové složky a v případě neoxidové keramiky může dojít k jejímu částečnému rozložení, případně rozpuštění v tavenině kovu. Jako nejčastěji používaný materiál se využívá WC-Co a WC-CoCr. Jako nevýhodu těchto povlaků lze považovat jejich nízkou stabilitu a odolnost proti oxidaci za vyšších teplot.

Pro depozici WC-Co povlaků je nejvhodnější metoda HVOF, kdy díky nižší teplotě nedochází k přílišné oxidaci vstupního materiálu, jako u metody APS. Deponované povlaky mají nízkou porozitu a dobré mechanické vlastnosti. Porovnáním se slinutým WC-Co materiálem, který byl vyroben za řízených podmínek, mají WC-Co povlaky horší vlastnosti v důsledku přítomnosti pórů a částečnému rozkladu za vyšších teplot (dekarburizace WC), kdy vznikají fáze typu W_2C , W, C a amorfní, případně nanokrystalické Co-W-C fáze.

Povlaky WC-Co a WC-CoCr jsou materiály, které svým složením odpovídají tzv. „tvrdokovu“. Materiály mají velmi dobrou odolnost proti opotřebení, abrazi a mají vysokou hodnotu tvrdosti (1 600 HV). Pro mnoho aplikací mají ale nedostatečnou odolnost proti korozi. Mikrostruktura a vlastnosti WC-CoCr povlaků závisí nejen na složení prášku, ale i fázových přeměnách, ke kterým dochází v průběhu procesu stříkání. Tyto povlaky mohou být tvořeny velkým množstvím fází. Kromě výše zmíněných fází mohou být v povlaku přítomny směsné karbidy, jakými jsou η -fáze M_6C (Co_3W_3C) a $M_{12}C$ (Co_6W_6C), které vznikají v důsledku oxidace a dekarburizace stříkaného materiálu v plamenu a tepelně aktivovaných reakcí mezi WC a Co resp. CoCr maticí.

1.2.5 Materiály na bázi ZrO_2

Žárové nástřiky na bázi oxidu zirkoničitého ZrO_2 se řadí mezi oxidové keramické povlaky. Stejně jako je tomu u běžných ZrO_2 materiálů, i v případě žárových nástřiků na bázi ZrO_2 se jedná o látku, který se vyznačuje svým polymorfizmem. Pod teplotou tání 2 700 °C dochází ke krystalizaci vysokoteplotní kubické fáze c- ZrO_2 . Dalším ochlazováním dochází při 2 370 °C k transformaci z kubické c- ZrO_2 na středoteplotní tetragonální t- ZrO_2 modifikaci. V rozsahu teplot 950-1 175 °C dochází k atermální bezdifúzní a vratné přeměně mezi tetragonální a monoklinickou modifikací m- ZrO_2 . Monoklinická modifikace m- ZrO_2 je termodynamicky stabilní do přibližně 950 °C. Žádoucí metastabilní modifikace c- ZrO_2 nebo t- ZrO_2 , případně jejich směs nelze přechladit. Lze však vhodně stabilizovat pomocí oxidů CaO, MgO, Y_2O_3 , CeO_2 .

Žárově stříkané ZrO_2 povlaky částečně stabilizované pomocí Y_2O_3 (Y PSZ) jsou zcela tvořeny z netransformovatelné tetragonální t' fáze $Zr_{0,87}Y_{0,13}O_{1,95}$, která je pro ně typická. Fáze t' vzniká v důsledku prudkého ochlazení roztavených splatek během nástřiku. Dlouhodobým tepelným cyklickým zatěžováním lze tuto metastabilní netransformovatelnou t' fázi rozložit na transformovatelnou t- ZrO_2 a samotný stabilizátor. Y PSZ povlaky mohou být tvořeny dvěma fázemi – t' fází a malým množstvím m- ZrO_2 fáze. Vznik m- ZrO_2 lze vysvětlit rozpadem t' fáze během nástřiku. Fáze t'- ZrO_2 lze od t- ZrO_2 odlišit tím, že v případě t'- ZrO_2 nedochází přímo k přeměně na m- ZrO_2 . Modifikace t'- ZrO_2 je za laboratorních teplot přesycená Y_2O_3 . V případě rozkladu vzniká o stabilizátor chudší t- ZrO_2 , která může dále podléhat transformaci na m- ZrO_2 . Změna objemu při transformaci vede ke vzniku trhlin, delaminaci splatek nebo k selhání povlaku.

Díky velmi nízké tepelné vodivosti a koeficientu tepelné roztažnosti se YPSZ povlaky v současné době používají jako tepelná izolace plynových turbínových komponent, kdy povlaky tvoří tepelnou bariéru (TBC-Thermal Barrier Coatings) a jako povlaky odolné proti tepelným rázům, tepelná izolace výfukových potrubí, krytů turbodmychadel, stěn válců motorů, ploch ventilů, plynových turbín, apod. Jejich tloušťka se často pohybuje v rozmezí od 100 μm do 2 mm. TBC povlaky umožňují vyšší provozní teploty v porovnání s nepovlakovaným substrátem, kdy je dosaženo vyšší účinnosti při současném omezení tepelné expozice konstrukčních prvků.

2 CÍLE PRÁCE

Práce je zaměřená na charakterizaci připravených žárově (APS, HVOF) stříkaných povlaků na hořčíkových slitinách AZ31 a AZ91. Jako povlaky budou použity kovové NiCrAlY (APS) a $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ (HVOF) materiály, dále kovokeramický WC-10Co4Cr (HVOF) a keramický 8-YSZ. Povlaky deponované na hořčíkových slitinách budou hodnoceny z hlediska morfologie, mikrostruktury, chemického a fázového složení, mechanických, tribologických, elektrochemických a korozních vlastností. Získané výsledky budou porovnány s odbornou literaturou.

U samotných Mg slitin a následně deponovaných povlaků bude hodnocena jejich morfologie povrchu. Z hlediska struktury bude pozorována tloušťka povlaku, jejich porozita a případně budou u povlaků studovány strukturní anomálie. Mikrostrukturní analýza Mg slitin a jednotlivých povlaků bude zahrnovat chemické a fázové složení a u jednotlivých povlaků budou popisovány děje a reakce probíhající během nástřiku.

Z hlediska mechanických vlastností bude u Mg slitin a deponovaných povlaků hodnocena jejich tvrdost a mikrotvrdost při různých zatíženích. Z provedených vtisků v povlacích bude hodnocen charakter vnitřního pnutí. Dále bude v rámci charakterizace hodnocena mikrotvrdost Mg slitin po tryskání a po depozici jednotlivých povlaků a bude stanoven mikrotvrdostní profil Mg slitin pod povlaky. Tyto výsledky budou porovnány se samotnými neovlivněnými Mg slitinami.

V rámci hodnocení tribologických vlastností budou u Mg slitin a povlakovaných Mg slitin stanoveny hodnoty frikčních koeficientů během suchého tření a tření pod olejem. Po zkoušce opotřebení za sucha bude u vzorků stanoven i hmotnostní úbytek (míra opotřebení). Z následného pozorování povrchů bude studováno chování při opotřebení a mechanismus opotřebení/porušení povlaků.

Hořčíkové slitiny a povlakované hořčíkové slitiny budou dále hodnoceny z pohledu elektrochemického korozního chování v 3,5% roztoku NaCl. Během těchto potenciodynamických měření budou u jednotlivých vzorků stanoveny hodnoty korozních potenciálů, E_{corr} , a korozních proudových hustot, i_{corr} . Po expozici vzorků koroznímu prostředí bude studováno korozní chování jednotlivých vzorků a bude stanovený mechanismus korozního napadení.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 CHARAKTERIZACE POUŽITÝCH MATERIÁLŮ

Substrátem pro nanášení žárově stříkaných povlaků byla zvolená tvářená hořčíková slitina AZ31 (vzorky o rozměrech $100 \times 100 \times 5$ mm) a litá hořčíková slitina AZ91 (vzorky o rozměrech $100 \times 100 \times 7$ mm). Prvkové složení slitin AZ31 a AZ91 měřené pomocí metody Glow-Discharge Optical Emission Spectroscopy (GDOES, Spectrumat GDS 750) je uvedeno v tab. 1. Složení odpovídá normě ASTM B90M (AZ31) a ASTM B93/B93M (AZ91).

tab. 1: Prvkové složení Mg substrátů AZ31 a AZ91

	Al	Zn	Cu	Mn	Si	Fe	Mg
AZ31	3,45	1,30	0,00	0,28	0,03	0,00	94,94
AZ91	8,80	0,84	0,00	0,32	0,01	0,00	90,03

Před depozicí žárově stříkaných povlaků byly povrchy vzorků hořčíkových slitin tryskány korundem za účelem zvýšení drsnosti povrchu. Konkrétním abrazivem byl umělý hnědý korund (elektrotavený korund) s velikostí zrna F36 (průměrná velikost $573 \mu\text{m}$). Proces tryskání povrchu hořčíkových slitin byl proveden pomocí tryskací jednotky Hunziker ST 1403 (Hunziker) ve společnosti Plasmametal s.r.o. Tryskání probíhalo na vzduchu při pokojové teplotě a tlaku 3 bary.

Pro depozici žárově stříkaných povlaků byly zvoleny přídatné materiály ve formě prášků:

- V případě NiCrAlY prášku s obchodním označením Amdry 9621 (Oerlikon) byly částice sféroidní. Nominální rozdělení velikosti částic je stanoveno dodavatelem na $-90 \pm 45 \mu\text{m}$. Největší podíl tvořily částice o rozměrech $75\text{--}63 \mu\text{m}$. Granulometrickou analýzou bylo stanoveno, že největší zastoupení tvořily částice o velikosti $82 \mu\text{m}$.
- Prášek na kovové bázi $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ (Diamalloy 1010) byl stejně jako v případě NiCrAlY prášku připraven plynovou atomizací. Díky tomu měly částice sféroidní tvar. Prášek dosahuje porozity 1,5–2,0 obj. %. Dle výrobce je nominální rozdělení velikosti částic prášku - $45 \pm 16 \mu\text{m}$. Na základě získaných výsledků granulometrické analýzy bylo stanoveno, že největší zastoupení tvořily částice o velikosti $33 \mu\text{m}$.
- V případě použitého materiálu na kovokeramické bázi se jednalo o sféroidní WC-10Co4Cr prášek připravený aglomerací s následným slinováním. Materiál s obchodním označením WOKA 3652 FC má dle výrobce nominální rozdělení velikosti částic - $45 \pm 15 \mu\text{m}$. Největší zastoupení tvořily částice o velikosti $39 \mu\text{m}$.
- Komerčně dostupný $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 92/8 (GTV) byl připraven společným utavením oxidů a následným drcením. Dle výrobce je nominální distribuce velikosti částic 8-YSZ prášku - $60 \pm 10 \mu\text{m}$. Největší zastoupení tvořily částice o velikosti $47 \mu\text{m}$.

Samotné nástřiky byly provedeny pomocí jednotky AP-50 (Plasma technik AG Switzerland) s robotem ABB (APS) nebo jednotky HVOF JP5000 (HVOF) byl ve společnosti Plasmametal s.r.o., kdy na povrch tryskaných Mg slitin byl nanesen vždy příslušný povlak. Přesné podmínky přípravy, tj. teplota tlak, rychlost posuvu, pracovní vzdálenosti, průtoky plynů a prášků aj. nelze uvádět z důvodu know-how společnosti Plasmametal. Nástřik vazné mezivrstvy NiCrAlY byl proveden pouze v případě následné depozice keramického povlaku na bázi 8-YSZ.

3.2 METODIKA HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ

Morfologie i mikrostruktura Mg slitin a povlaků byla hodnocena pomocí světelného mikroskopu (LM) Zeiss Axio Observer Z1m a pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) Zeiss Evo LS-10 (Zeiss) s EDS detektorem Oxford Instruments X-max 80 mm². U povlaků i tryskaných Mg slitin byla provedena 3D analýza povrchu a stanovení drsnosti povrchu pomocí konfokálního mikroskopu Olympus Lext OLS 3000.

Analýza distribuce velikosti částic prášku byla provedena pomocí granulometrického laserového analyzátoru Sympatec HELOS (H2568) & RODOR laserovou difrakční analýzou.

Analýza přítomných fází v povlacích byla stanovena pomocí rentgenového difrakčního analyzátoru Empyrean (Panalytical) s Cu anodou při laboratorní teplotě. Scan step byl nastaven na 0,013 °. Data byla vyhodnocena pomocí softwaru HighScore Plus.

U top coatů, tj. Fe₄₈Cr₂₈Ni₁₆Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75}, WC-10Co4Cr a 8-YSZ, byla stanovena průměrná hodnota pórovitosti (resp. strukturních defektů, tj. póry, hranice splatek, trhliny, aj.). Ta byla stanovena obrazovou analýzou pomocí softwaru ImageJ. Hodnota byla stanovena z 10 měření.

Tvrdomost, resp. mikroztvrdomost, byla stanovena metodou dle Vickerse pomocí mikroztvrdoměru LECO AMH55 (LECO, Saint Joseph, MO, USA). Měření bylo provedeno dle normy ASTM E384 (resp. ČSN 6507-1). V rámci charakterizace všech povlaků (top coatů) bylo provedeno měření tvrdostí při zatíženích 10, 50, 300 a 1000 g. V případě měření tvrdosti NiCrAlY vazného povlaku bylo aplikované zatížení stanoveno pouze na 10 g z důvodu vysoké porozity, malé tloušťky a strukturní nehomogenity povlaku. Pro charakterizaci tvrdosti Mg substrátů bylo voleno stejné zatížení (tj. 10, 50, 300 a 1000 g), pouze v případě stanovení tvrdostního profilu a stanovení tvrdosti Mg slitin v povrchové vrstvě bylo voleno zatížení 10 g. Hodnocení rozměrů vtisků bylo provedeno pomocí softwaru Cornerstone a pomocí SEM.

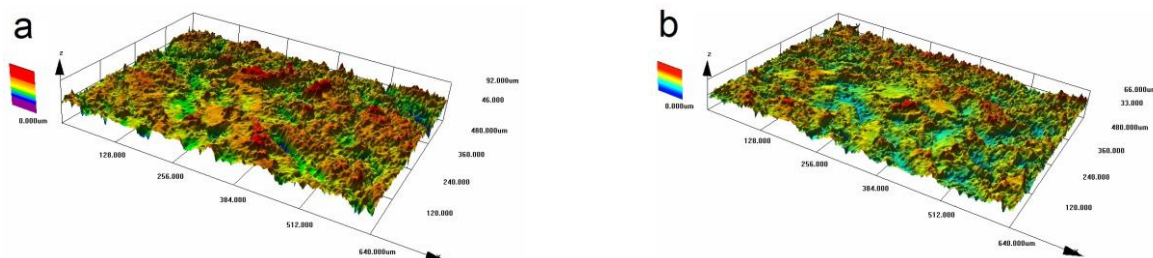
Zkouška tribologických vlastností byla provedena pomocí univerzálního testovacího zařízení UMT Tribolab (Bruker) metodou Ball on plate při aplikovaném normálovém zatížení 30 N. Celková doba měření byla stanovena na 1 800 s, kdy celková vzdálenost byla 450 m při frekvenci 5 Hz a pracovní dráze 25 mm. Měření probíhalo za laboratorní teploty za sucha anebo pod olejem (polosyntetický olej 10W-40). V případě povlaku Fe₄₈Cr₂₈Ni₁₆Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75} byl protikus slinutý Si₃N₄, v případě WC-10Co4Cr povlaků byl protikus ze slinutého karbidu WC-12Co a v případě keramických 8-YSZ povlaků byla protikusem kulička ze slinutého ZrO₂. Průměr kuličky byl vždy 7,5 mm. Stejně měření bylo vždy pro porovnání provedeno i na Mg substrátech AZ31 a AZ91. Pro měření byl povrch vzorku vybroušen a vyleštěn pomocí diamantové pasty 1 μm pro dosažení drsnosti povrchu $R_a \approx 0,05 \mu\text{m}$.

K měření elektrochemických korozních vlastností byl využitý potenciostat/galvanostat BioLogic VSP-300 s tříelektrodovým systémem zapojení, Měření probíhalo v rozsahu od -100 mV do +200 mV od potenciálu nezatíženého obvodu OCP (Open Circuit Potential). Pro charakterizaci vzorků byla zvolena metoda lineární polarizace v prostředí 3,5% NaCl. Doba ustalování potenciálu při kontaktu vzorku elektrolytem (roztokem NaCl) byla stanovena na 5 min. Výsledky (E_{corr} a i_{corr}) byly vyhodnoceny pomocí softwaru EC-Lab®V10.21 extrapolací Tafelových oblastí. Po provedení korozních testů bylo u všech vzorků provedeno pozorování povrchu pomocí stereomikroskopu Stemi 2000-C (Zeiss) a na kolmém výbrusu byla provedena strukturní analýza povrchové vrstvy Mg slitin pomocí LM a SEM s EDS.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 MORFOLOGIE POVRCHU TRYSKANÝCH Mg SLITIN

Snímky pořízené na konfokálním mikroskopu zobrazující povrchovou morfologii tryskané Mg slitiny AZ31 s drsností $R_a \approx 5,7 \mu\text{m}$ a AZ91 s drsností $R_a \approx 5,2 \mu\text{m}$ jsou uvedeny na obr. 3. Z obou snímků je evidentní, že tryskáním povrchu došlo k nárůstu drsnosti. V místě dopadu částic abraziva dochází k porušení povrchu materiálu a vzniká nový tzv. „juvenilní povrch materiálu“, který se vyznačuje vysokou aktivitou materiálu. Za běžných podmínek se tato aktivita velmi rychle snižuje v důsledku adsorpce plynů nebo reakcí na povrchu. V případě Mg slitin dochází k oxidaci.

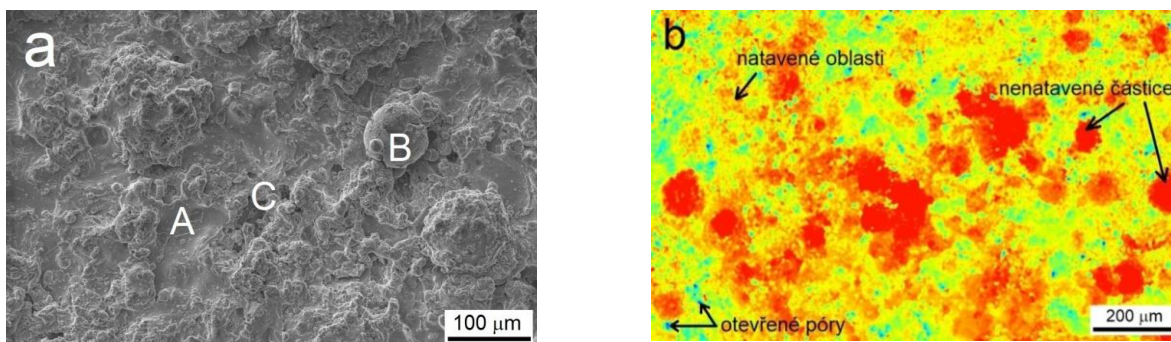


obr. 3: Morfologie povrchu tryskané slitiny, konfokální mikroskop, a) AZ31, b) AZ91

4.2 CHARAKTERIZACE VAZNÉHO NiCrAlY POVLAKU

Typickou morfologii povrchu APS stříkaných NiCrAlY povlaků na Mg slitinách dokumentuje obr. 4. Povlak je charakteristický dopadnutými natavenými částicemi rozprostřenými po povrchu - splaty (A), nenatavenými částicemi (B) a otevřenými póry (C). Částečně natavené a nenatavené částice se jeví jako výčnělky na povrchu, které zvyšují drsnost stříkaného povlaku. Po celém povrchu NiCrAlY povlaku jsou mikrotrhliny, které vznikly v důsledku rychlého zahřátí prášku a následného prudkého ochlazení zahřátých částic a splatů při dopadu na povrch. V mikrostruktuře povlaku mohou vznikat pnutí vlivem kontrakce jednotlivých splatů během jejich rychlého ochlazení a zpětného zatuhnutí na chladnějším substrátu nebo vrstvě předem zatuhlých splatů.

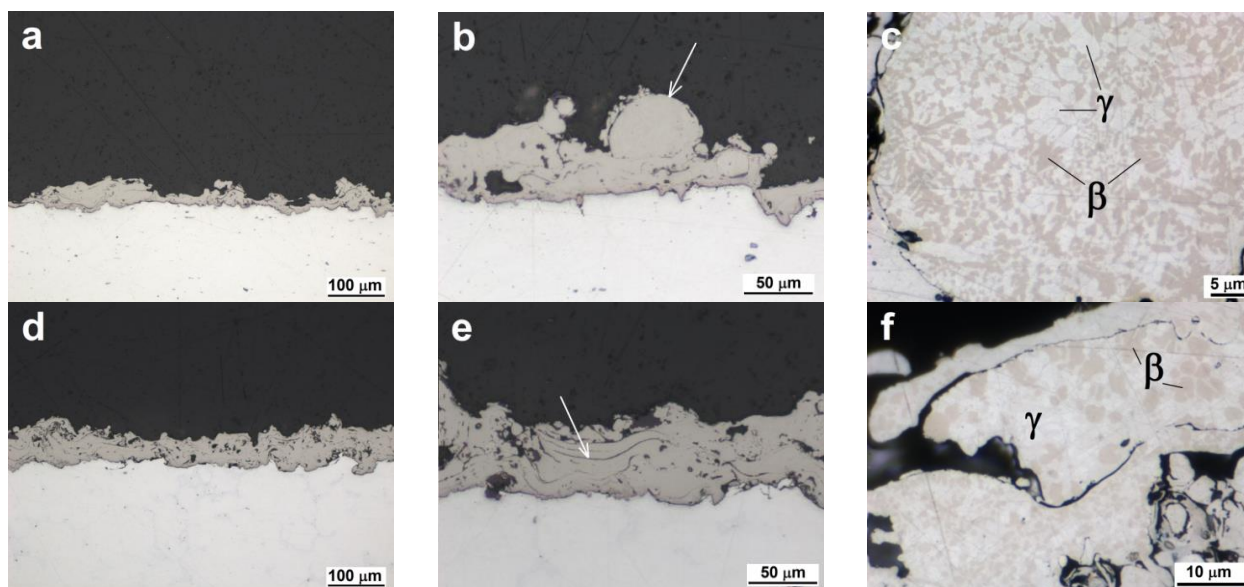
Střední aritmetická odchylka profilu R_a byla stanovena na $9,97 \mu\text{m}$ v případě NiCrAlY povlaku na slitině AZ31 a $9,40 \mu\text{m}$ v případě NiCrAlY povlaku na slitině AZ91.



obr. 4 a) Morfologie NiCrAlY povlaku; SEM, b) 2D projekce povrchu; KM

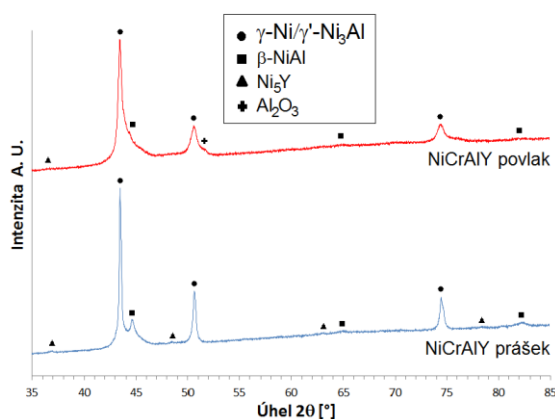
Mikrostruktura deponovaných NiCrAlY vazných povlaků na hořčíkových slitinách AZ31 a AZ91 je zobrazena na obr. 5. Průměrná tloušťka vazných NiCrAlY povlaků byla stanovena na $\sim 70 \mu\text{m}$. Je však patrné, že v případě slitiny AZ91 je povlak více rovnoměrný než v případě slitiny AZ31. Oba povlaky vykazovaly typickou lamelární strukturu charakteristickou pro žárově stříkané

povlaky. Na *obr. 5b,c* je možné pozorovat přítomnost nenatavené částice prášku a na *obr. 5f* zase strukturu natavené částice. Na *obr. 5e* je zase možno lépe pozorovat hranice jednotlivých splatlů. Tyto strukturní prvky však bylo možno pozorovat v povlacích na obou slitinách.



obr. 5: Mikrostruktura NiCrAlY povlaku, kolmý výbrus, a) AZ31, b) AZ31 detail, c) mikrostrukturní analýza nenatavené částice, d) AZ91, e) AZ91 detail, f) mikrostrukturní analýza natavené částice

Mikrostruktura NiCrAlY povlaku je tvořena směsí fáze β -NiAl a matrice γ bohaté na Ni a Cr. Ochlazením natavených částic by mělo za běžných podmínek docházet k precipitaci γ' fáze (Ni_3Al). Nicméně prudkým ochlazením během nástřiku dochází ke vzniku pouze malého množství velmi jemných precipitátů γ' rozptýlených v přesycené matrici γ , které jsou pomocí XRD velmi těžko rozlišitelné díky podobným mřížkovým parametrům. Z provedené XRD analýzy (*obr. 6*) je zjevné, že v případě nastříkaných povlaků došlo k poklesu intenzity píků anebo k zániku malých píků v porovnání s původním práškem. Tento jev lze vysvětlit tím, že během nástřiku došlo vlivem vysoké teploty k rozpuštění některých fází a k nárůstu mřížkových defektů v důsledku silné plastické deformace při nárazu částic na povrch substrátu. Jak dále uvádí *obr. 6*, v případě prášku i povlaku byla detekována přítomnost fáze Ni_5Y . Po nástřiku dochází k částečnému rozpuštění Ni_5Y v matrici, případně k následným reakcím, jakými jsou například oxidace na Y_2O_3 . V důsledku provedení nástřiku povlaku na vzduchu byly v jeho mikrostruktuře zastoupeny také oxidy.

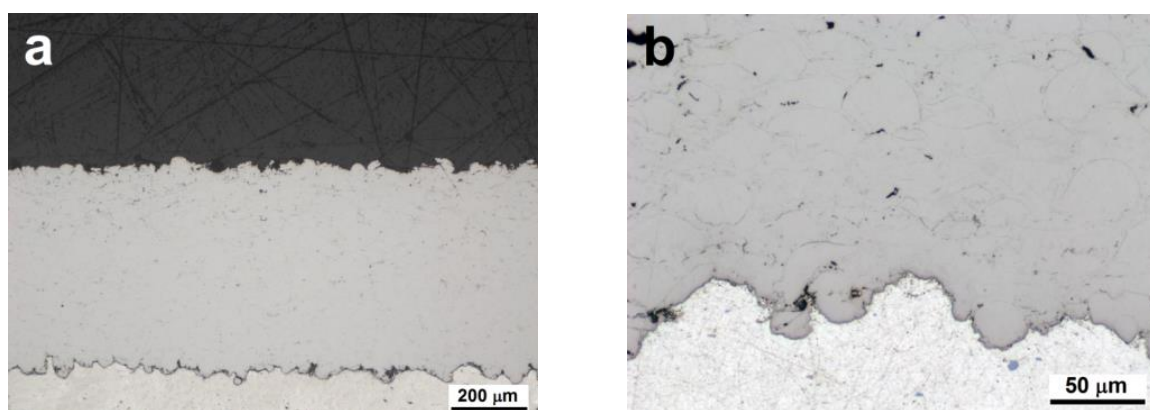


obr. 6: Výsledky XRD analýzy NiCrAlY prášku a povlaku

4.3 CHARAKTERIZACE $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ POVLAKU

Morfologie povrchu $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ povlaku stříkaného metodou HVOF se vyznačovala velkým množstvím částečně natavených a nenatavených částic prášku, což poukazuje na nižší teplotu plamene během nástřiku. Zploštění částic nastalo v důsledku kombinace vysoké teploty a plastické deformace při dopadu na povrch. Na povrchu byly pozorovatelné i zcela natavené oblasti prášku a otevřené póry.

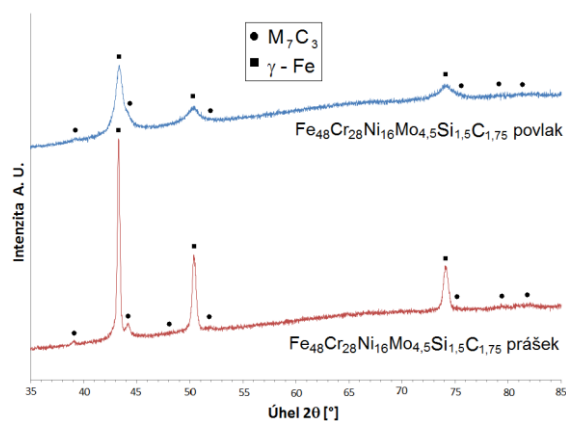
Mikrostruktura povlaku s průměrnou tloušťkou $\sim 500\ \mu\text{m}$ je uvedena na obr. 7. Jak uvádí obr. 7b, mezi deponovaným povlakem a Mg substrátem nebyla pozorována žádná oxidická mezivrstva, což značí dobrou adhezi povlaku k substrátu. Je evidentní, že vlivem vysoké rychlosti dopadu natavených částic prášku na povrch Mg substrátu došlo k intenzivnějšímu uzamknutí těchto dopadnutých částic. To vedlo k dalšímu nárůstu drsnosti rozhraní povlak/Mg substrát, což může poukazovat na zvýšenou pevnost spoje. Povlak obsahoval určité množství pórů různé velikosti a tvarů. S využitím obrazové analýzy bylo stanoveno, že povlaky měly porozitu okolo 0,7 %.



obr. 7: a) Mikrostruktura $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ povlaku, b) detail rozhraní povlak/Mg

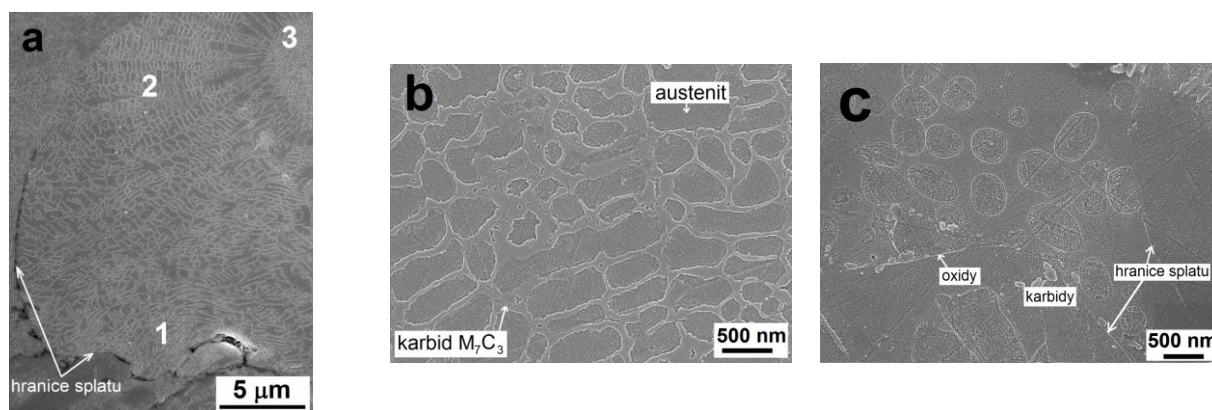
XRD analýza prokázala, že hlavní fází v nastříkaném povlaku je austenit $\gamma\text{-Fe}$ přesycený legujícími prvky Ni a Cr. Druhou detekovanou fází byl karbid typu M_7C_3 (obr. 8). Jedná se o směsný karbid, kde $\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mo}$. V mikrostruktuře bylo pozorovatelné také malé množství oxidů a jiných fází. Toto množství však bylo velmi malé a nebylo je možné pomocí XRD detekovat. Z difraktogramu (obr. 8) je možné pozorovat pokles intenzity jednotlivých fází v povlaku v porovnání s výchozím práškem. Tento jev si lze vysvětlit částečným rozpuštěním karbidu v austenitu, kdy během rychlého ochlazení nemuselo dojít k jeho zpětné precipitaci. Další důvod poklesu intenzity je způsoben výraznou plastickou deformací dopadených částic a přítomností natavených oblastí.

Naleptáním povlaku v 10% Nitalu došlo k odhalení jeho mikrostruktury (obr. 9). Z obrázku jsou po naleptání jasně rozeznatelné nenatavené a natavené oblasti a jsou zde dobře rozpoznatelné přítomné póry. V oblasti nenatavených a částečně natavených deformovaných částic je viditelná velmi jemná dendritická struktura. Na obr. 9a je dobře pozorovatelná struktura nenatavené částice prášku s viditelnými hranicemi splatek. V dolní části částice (oblast 1) je pozorovatelná výrazná plastická deformace částice. Z toho vyplývá, že částice nebyla zcela natavena nebo byla natavená, avšak během letu k substrátu došlo k jejímu zatuhnutí a při dopadu byla zcela ztuhlá a došlo pouze k její deformaci na povrchu povlaku. V horní části částice (obr. 9a, oblast 2) je pozorovatelná nedeformovaná (resp. málo deformovaná) dendritická struktura, jejíž detail je uveden na obr. 9b.



Obr. 8: Výsledky XRD analýzy $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4.5}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{1.75}$ prášku a povlaku

U některých nenatavených částic byla pozorována lokálně odlišná struktura (obr. 9a, oblast 3). Během výroby prášku (atomizace) byla malá částice téhož materiálu zachycena velkou kapkou a sloužila jako nukleum pro tuhnutí. Jak postupně od tohoto nuklea docházelo ke krystalizaci, podchlazení se snižovalo rekalescencí a dendritická struktura byla hrubší.



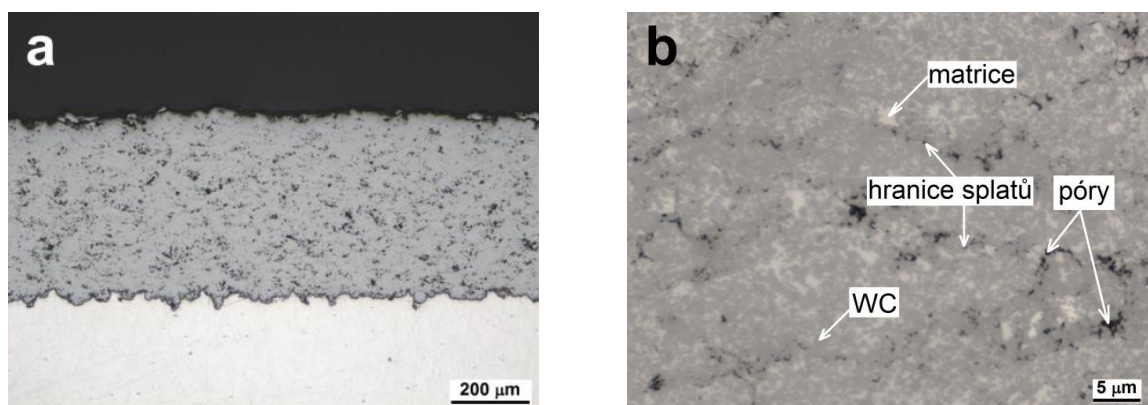
obr. 9: Mikrostruktura $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4.5}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{1.75}$ povlaku, a) dopadená nenatavená částice, b) nedeformovaná oblast, c) zcela natavená oblast

Zcela odlišná struktura byla pozorovatelná u natavených oblastí (obr. 9c). Oblasti nenataveného materiálu byly od zcela nataveného dobře rozeznatelné a mezi těmito oblastmi jsou dobře pozorovatelné hranice splatů. V okolí zcela nataveného materiálu bylo pozorováno vyšší množství oxidů, které vznikaly během letu natavené kapky materiálu k povrchu. Ve zcela natavených oblastech je struktura bez přítomného karbidu a jeví se homogenně. Vzhledem k vysokým rychlostem ochlazování při dopadu nestačí dojít k odmíšení prvků. Na základě některých studií lze předpokládat, že tyto oblasti jsou dokonce amorfní. Při detailním pohledu je ve zcela natavené oblasti (obr. 9c) možné pozorovat malé jasně ohraničené kulové útvary o velikosti cca 500 nm. Tyto oblasti obsahují vyšší koncentraci Fe a Ni než okolní matrice, ale méně Cr, C a Mo.

4.4 CHARAKTERIZACE WC-10Co4Cr POVLAKU

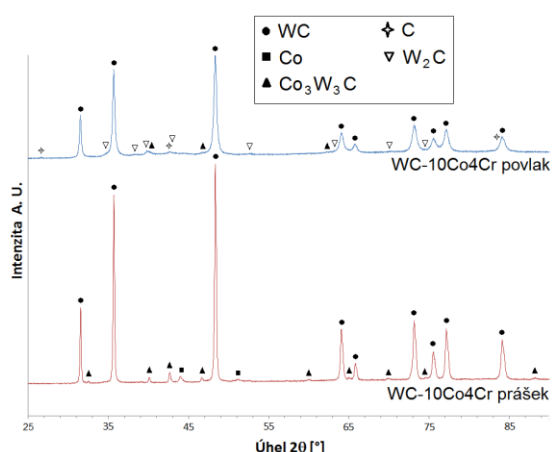
Na povrchu povlaku byly identifikovatelné částečně natavené i zcela natavené oblasti. Na povrchu byly přítomné oblasti CoCr matrice, oblasti tvořené WC a WC obklopených CoCr maticí i otevřené póry. Důvodem, že jsou v povlaku různě deformované částice prášku, je to, že během nástřiku dosáhly částice prášku různého stupně natavení a během letu k substrátu dosáhly rozdílné kinetické energie.

Mikrostruktura žárově stříkaných (HVOF) WC-10Co4Cr povlaků je uvedena na *obr. 10*. Průměrná tloušťka povlaku byla v obou případech $\sim 400\ \mu\text{m}$. Povlaky byly na obou slitinách nastříkány rovnoměrně bez známek lokálně zvýšené porozity, makrotrhlin anebo výrazně zoxidovaných pásů mezi jednotlivými vrstvami nástřiku. Porozita povlaků se pohybovala okolo 5,5 %. V povlacích byly jasné rozeznatelné hranice splatů, WC částice a CoCr matrice. Matrice však nebyla v povlacích zcela homogenně distribuována, a bylo možné pozorovat rozlehlejší oblasti této fáze. Tyto rozsáhlejší oblasti matrice mají nepříznivý účinek na lokální tvrdost a otěruvzdornost povlaku.



obr. 10: a) Mikrostruktura WC-10Co4Cr povlaků, b) detail struktury povlaku

Provedením XRD analýzy (*obr. 11*) prášku a povlaku WC-10Co4Cr je evidentní, že i přes částečný rozklad WC je stále intenzita píků odpovídající této fázi nejvyšší. Oproti samotným práškům došlo k poklesu intenzity v důsledku dekarburizace, rozkladu na W_2C a v důsledku rozpuštění v okolní matici. Dalším důsledkem poklesu intenzity píků WC je nárůst množství mřížkových defektů spojených s rozsáhlou plastickou deformací částic při dopadu na povrch substrátu během nástřiku. Pík odpovídající Co matici je po nástřiku nedetekovatelný. Rozklad WC je během HVOF nástřiku možné pozorovat na XRD difraktogramu (*obr. 11*), kdy dochází ke vzniku W_2C a volného uhlíku za současného poklesu intenzity fáze $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, resp. $(\text{Co,Cr})_3\text{W}_3\text{C}$.

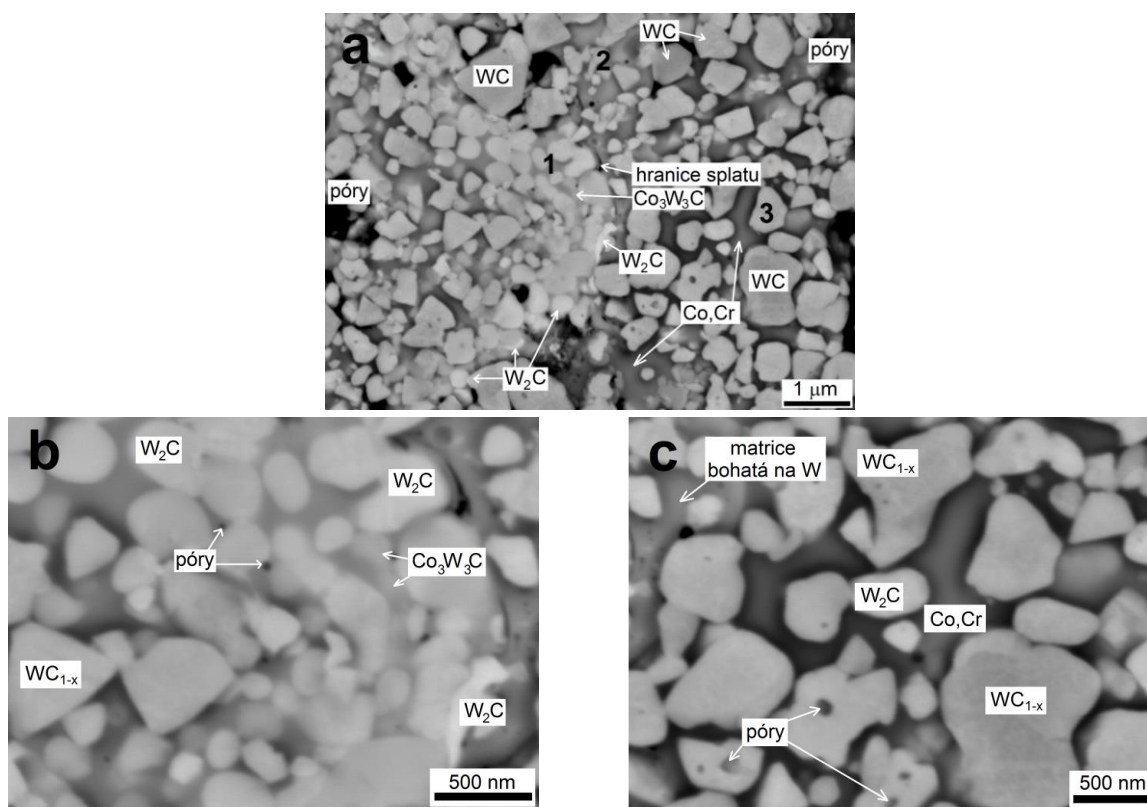


obr. 11: Výsledky XRD analýzy WC-10Co4Cr prášku a povlaku

V nastříkaných povlacích byly zastoupeny jak částice WC o velikosti $0,5\text{--}2\ \mu\text{m}$, tak i sub-mikronové částice (*obr. 12*). Pozorováním WC částic v povlaku a výchozím prášku bylo stanoveno, že větší částice vykazují obdobnou úhlovou morfologii. U jemnějších a sub-

mikronových částic WC však docházelo k zaoblení jejich hran a případně až k rozkladu na W_2C (obr. 12a, oblast 1). Díky vysoké teplotě slinování během výroby prášku a během HVOF nástřiku docházelo k metalurgické reakci mezi matricí a WC, která vedla ke vzniku směsných karbidů typu M_6C a docházelo k oduhličení povlaku. Částečné rozpuštění WC částic matrici je možné pozorovat ve vyznačené oblasti 1 a 2 na obr. 12a. V důsledku toho, že se matrice obohacuje o těžký W, se poté na snímku (zpětně odražené elektrony-BSE) jeví světlejší v porovnání s oblastmi matrice, v jejímž okolí nedošlo k tak výraznému rozpuštění WC (oblast 3).

K rozpouštění WC docházelo v celém objemu materiálu. Největší intenzita rozpouštění WC byla pozorována na hranicích splateů (oblast 1 a 2), kde bylo pozorováno právě největší zastoupení i částic W_2C , resp. $(W, Cr)_2C$ a intermetalických fází η typu Co_3W_3C (obr.12b). Při detailním pohledu na větší částice WC je však možno pozorovat, že k jejich částečnému rozkladu na W_2C dochází také v jejich objemu (obr. 12c). Přítomné mikrotrhliny v povlaku vznikaly v důsledku pnutí způsobeného prudkým ochlazením splate a v důsledku vzniku jiných fází s odlišnými mřížkovými parametry. Navíc, v důsledku rozdílných rozpustností WC částic a matrice se na okrajích WC částic mohou tvořit malé póry v důsledku Kirkendallova jevu.

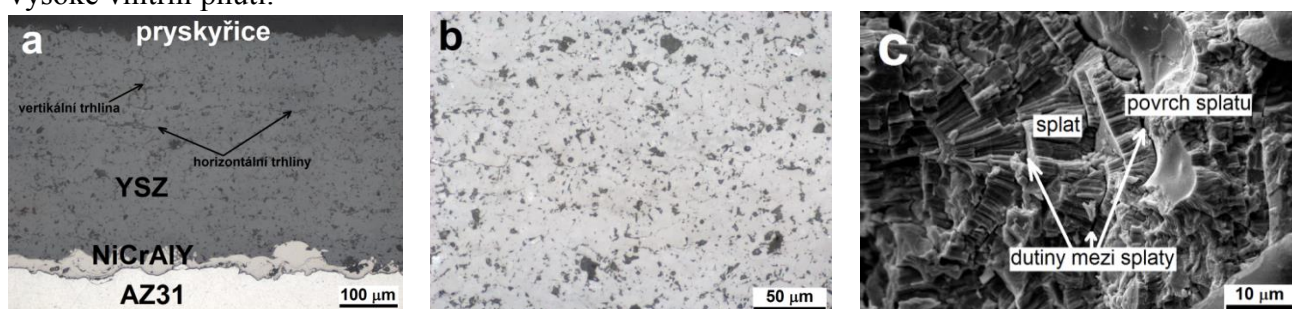


obr. 12: Mikrostruktura WC-10Co4Cr povlaku a) s oblastí výrazné dekarburizace na hranici splate, SEM BSE, b) detail oblasti 1, c) detail oblasti 3

4.5 CHARAKTERIZACE 8-YSZ POVLAHU

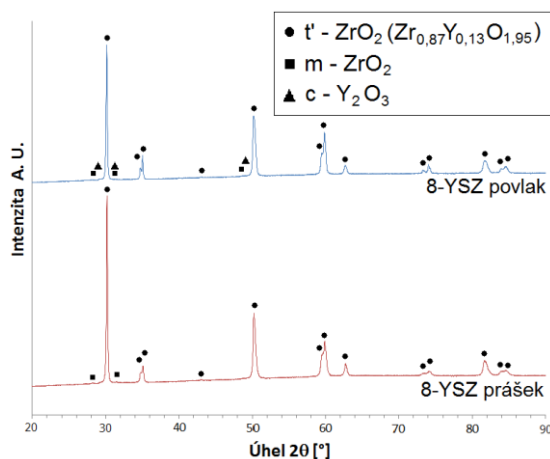
Povrch nástříkaného povlaku má poměrně vysokou drsnost, jelikož se na něm nacházejí nenatavené, částečně natavené částice a splatey vzniklé dopadem natavených částic. v natavených oblastech je přítomna síť mikrotrhlin. Tyto trhliny vznikly v důsledku velkého pnutí během rychlého zatuhnutí povlaku během nástřiku. Splatey jsou navzájem volně spojeny a tvoří porézní mikrostrukturu. Celý povlakovaný systém se skládá z Mg substrátu, NiCrAlY vazného povlaku

a 8-YSZ svrchního povlaku (obr. 13). Tloušťka 8-YSZ povlaků na obou hořčkových slitinách byla stanovena na $\sim 300 \mu\text{m}$. Na rozhraní mezi NiCrAlY a 8-YSZ je viditelná zvýšená drsnost. Ta podporuje lepší mechanické spojení keramiky a NiCrAlY vazné mezivrstvy. Porozita 8-YSZ povlaků se pohybovala okolo 11,5 %. Lamelární struktura 8-YSZ povlaku s kolumnárními zrny, včetně příčných trhlin, pórů, hranic splatů a dutin mezi splaty je nejlépe pozorovatelná na lomové ploše (obr. 13c). Proto byly vzorky s 8-YSZ povlaky definovaně ohnuty pomocí ohybového trnu. V okamžiku dopadu natavené částice na povrch se vytváří čočkovitý útvar-lamela (splat). Tyto lamely jsou v ideálním případě rovnoběžné s podkladem. Sloupcová struktura zrn vzniká směrovým tuhnutím natavených částic při vysokých rychlostech ochlazení. Přítomnost dutin a pórů je způsobena nedostatečným překrytím dopadajících natavených částic na předešlé a zachytáváním vzduchu v povlaku během nástřiku. Vznik dutin a trhlin je také způsoben tím, že během procesu tuhnutí dochází ke kontrakci částic nezávisle na sousedících. Dalším důvodem je vysoké vnitřní pnutí.



obr. 13: a) Mikrostruktura 8-YSZ povlaku b) detail povlaku, c) lomová plocha 8-YSZ povlaku

Na základě výsledků XRD analýzy (obr. 14) bylo možné pozorovat, že výsledná struktura YSZ prášku i povlaků byla tvořena netransformovatelnou fází t' - ZrO_2 ($\text{Zr}_{0,87}\text{Y}_{0,13}\text{O}_{1,95}$) s velmi malým množstvím monoklinického m - ZrO_2 . V deponovaném povlaku byly navíc detekovány i velmi slabé difrakční píky odpovídající čistému oxidu Y_2O_3 . Fáze t' je typická pro plasmaticky stříkané ZrO_2 povlaky. Tato fáze se utváří během prudkého ochlazení dopadajících částic na povrch substrátu. Netransformovatelná t' - ZrO_2 je za běžné teploty přesycená Y_2O_3 . V případě rozkladu t' - ZrO_2 vzniká t modifikace chudší na Y_2O_3 . Tetragonální modifikace je náchylná na transformaci t - $\text{ZrO}_2 \rightarrow m$ - ZrO_2 . Stejně jako u všech předchozích povlaků bylo možné pozorovat, že u deponovaných 8-YSZ povlaků došlo k poklesu intenzity píků v porovnání s výchozími prášky v důsledku vzniku strukturních defektů v mřížce a dalšího nárůstu bodových poruch.



obr. 14: Výsledky XRD analýzy 8-YSZ prášku a povlaku

4.6 HODNOCENÍ TVRDOSTI POVLAKŮ A HOŘČÍKOVÝCH SLITIN

V tab. 2 jsou uvedené hodnoty tvrdostí všech povlaků a Mg substrátů pro zatížení 10, 50, 300 a 1000 g. U slitiny AZ31 docházelo s rostoucím zatížením k mírnému poklesu tvrdosti. Tento jev je pravděpodobně způsoben tím, že při nízkém zatížení docházelo k ovlivnění tvrdosti okolními hranicemi zrn a případnými fázemi Al_8Mn_5 . S rostoucím zatížením byly tyto vlivy potlačeny. Na druhou stranu, v případě slitiny AZ91, docházelo s rostoucím zatížením k nárůstu tvrdosti. Hodnoty tvrdostí slitiny AZ91 byly měřeny na naleptané slitině v oblastech odpovídajících t. r. α . S rostoucím zatížením docházelo k nárůstu rozměrů vtisku, čímž docházelo k ovlivnění tvrdosti okolním precipitátem fáze $\text{Mg}_{17}(\text{Al},\text{Zn})_{12}$, eutektikem $\alpha + \beta$, případně jinými fázemi.

tab. 2: Průměrné hodnoty tvrdostí deponovaných povlaků a hořčíkových slitin

Materiál	Zatížení [g]			
	10	50	300	1000
Slitina AZ31	69 ± 2	68 ± 2	62 ± 3	58 ± 2
Slitina AZ91	72 ± 3	73 ± 3	72 ± 4	80 ± 4
NiCrAlY/AZ31	563 ± 74	-	-	-
NiCrAlY/AZ91	552 ± 78	-	-	-
$\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}/\text{AZ31}$	752 ± 43	700 ± 25	546 ± 11	510 ± 20
$\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}/\text{AZ91}$	763 ± 40	692 ± 31	561 ± 39	516 ± 30
WC-10Co4Cr/AZ31	2030 ± 157	1503 ± 74	1019 ± 49	978 ± 61
WC-10Co4Cr/AZ91	2096 ± 196	1480 ± 80	1030 ± 48	980 ± 70
8-YSZ/AZ31	1246 ± 156	1012 ± 77	884 ± 56	796 ± 51
8-YSZ/AZ91	1216 ± 107	1035 ± 49	847 ± 67	787 ± 35

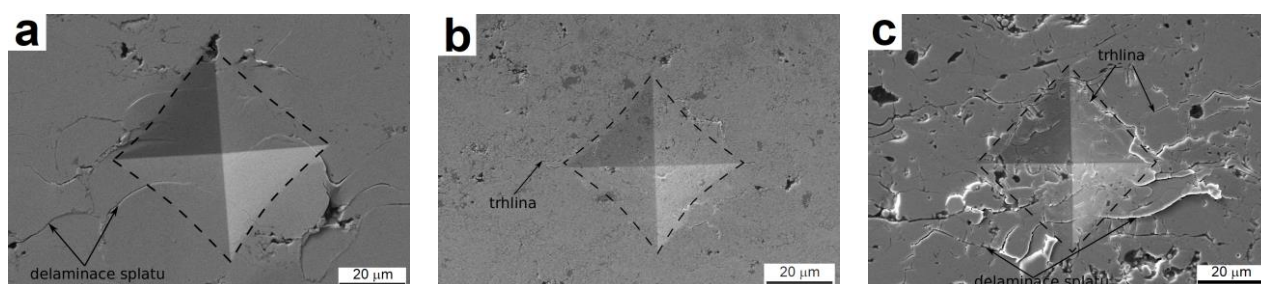
U všech povlaků docházelo s rostoucím zatížením k poklesu tvrdosti. V případě $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ povlaku docházelo při vysokých zatíženích během měření k ovlivnění tvrdosti přítomnými hranicemi splatek, kdy docházelo k jejich delaminaci, štěpení a vzniku trhlin v okolí vtisku (obr. 15a). Stejně jako ve všech případech měření, došlo navíc k ovlivnění tvrdosti přítomnými póry. Při nízkých zatíženích byla tvrdost ovlivněna okolními hranicemi splatek minimálně. Zvýšená hodnota tvrdosti povlaku je spojena s přítomností M_7C_3 karbidů ve struktuře a vysokou koncentrací Cr a C v přesyceném austenitu.

Díky heterogenní struktuře WC-CoCr povlaku byla hodnota tvrdosti negativně ovlivněna rozsáhlejšími oblastmi kovové CoCr matrice. Při zatížení 10 g docházelo k výraznému nárůstu mikrotvrdosti v důsledku vtisku v oblasti WC zrna anebo byl vtisk přílišně ovlivněn tvrdým WC. Při všech zatíženích však docházelo ke vzniku trhlin v okolí vtisku (obr. 15b).

U keramického povlaku došlo během měření tvrdosti k jeho silnému popraskání v okolí vtisku z důvodu velmi vysoké křehkosti materiálu a přítomnosti strukturních defektů. Působením napětí došlo k delaminaci a štěpení mezi jednotlivými splateky a vzniku mikrotrhlin v jeho okolí (obr. 15c).

Kromě použitého zatížení a přítomností nehomogenit ve struktuře, je tvrdost povlaků ovlivněna také zbytkovým pnutím. U kovového $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ a kovo-keramického WC-

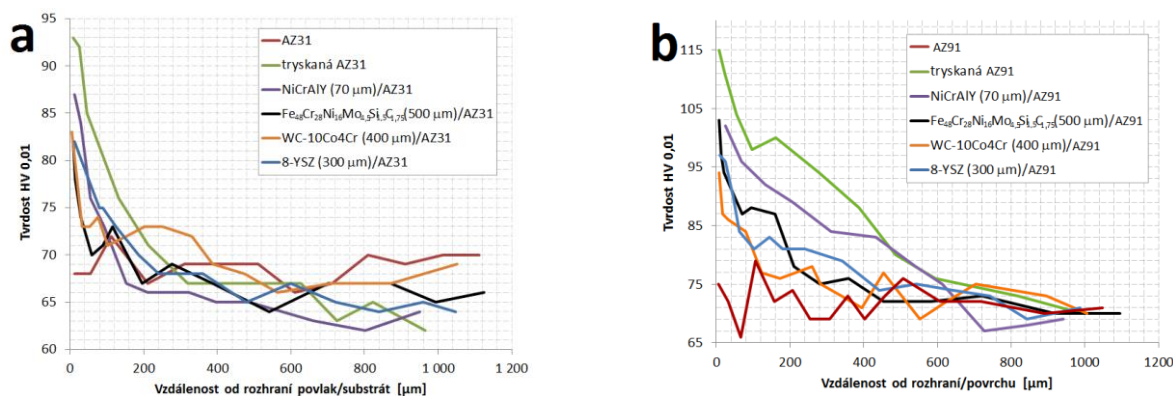
10Co4Cr povlaku byla přítomná tlaková pnutí. V případě 8-YSZ povlaku nebylo možné zbytkové pnutí ve smyslu deformace vtisku pozorovat z důvodu velkého množství trhlin na povrchu.



obr. 15: Ukázky indentů v povlacích při zat. 1000 g, a) $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$, b) WC-10Co4Cr, c) 8-YSZ

V rámci charakterizace Mg slitin bylo provedeno stanovení tvrdostního profilu povrchové vrstvy po tryskání a depozici povlaků. Jak je uvedeno na obr. 16a, v případě slitiny AZ31 byl u povrchu pozorován největší nárůst tvrdosti, a to z původních 69 HV 0,01 na 93 HV 0,01 a v případě slitiny AZ91 (obr. 16b) došlo k nárůstu z původních 72 HV 0,01 na 115 HV 0,01. S rostoucí vzdáleností od povrchu docházelo k poklesu tvrdosti. Ve vzdálenosti 300-400 µm od povrchu byla naměřená tvrdost stejná jako v případě neopracovaných slitin.

Následnou depozicí povlaků docházelo k poklesu tvrdosti. Při depozici top-coatů ($\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$, WC-10Co4Cr a 8-YSZ) byla výsledná mikrotvrdost substrátu pod povlaku v rámci téže slitiny srovnatelná, avšak tato hodnota mikrotvrdosti byla nižší než po depozici NiCrAlY povlaků. Tento jev je pravděpodobně způsoben tím, že během depozice 70 µm tlustého NiCrAlY povlaku nedošlo k tak výraznému tepelnému ovlivnění substrátu, jako tomu bylo v případě deponovaných top-coatů s tloušťkami 300 – 500 µm.



obr. 16: Tvrdostní profil Mg slitin po tryskání a depozici povlaků, a) AZ31, b) AZ91

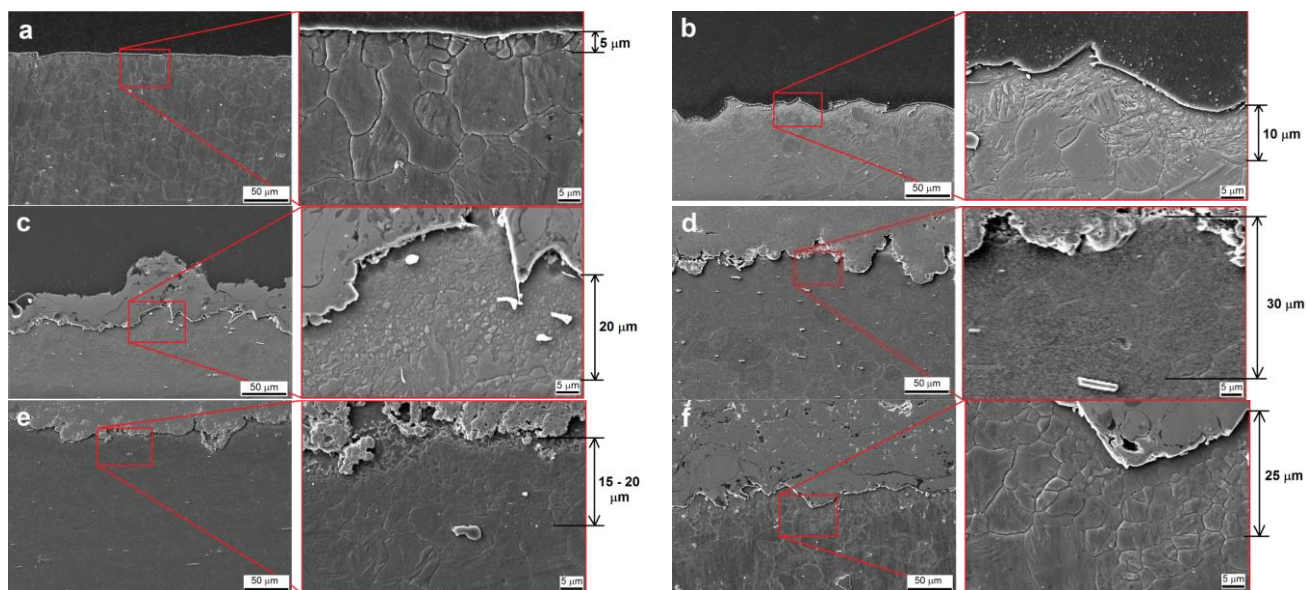
Tyto rozdíly v tvrdostech substrátů byly spojeny s jejich mikrostrukturními změnami v povrchových vrstvách. Průměrná velikost zrna neopracované slitiny AZ31 byla přibližně 10 µm. U povrchu byla velikost zrna stanovena na 4 µm, což bylo pravděpodobně způsobeno broušením (obr. 17a). Velikost zrna slitiny AZ91 se pohybovala okolo 250 µm.

Po tryskání Mg slitin došlo v povrchové vrstvě v důsledku plastické deformace ke změně mikrostruktury (obr. 17b a 18b). S rostoucí vzdáleností od povrchu míra deformace klesala. U povrchu slitiny AZ31 je zjevná silně deformovaná oblast s deformačními dvojčaty a s velmi jemnými zrny, jejichž velikost nebylo možné přesně stanovit. V této oblasti se může vyskytovat i určitý podíl amorfni složky. Přítomnost vyvinutých deformačních dvojčat lze pozorovat i pod

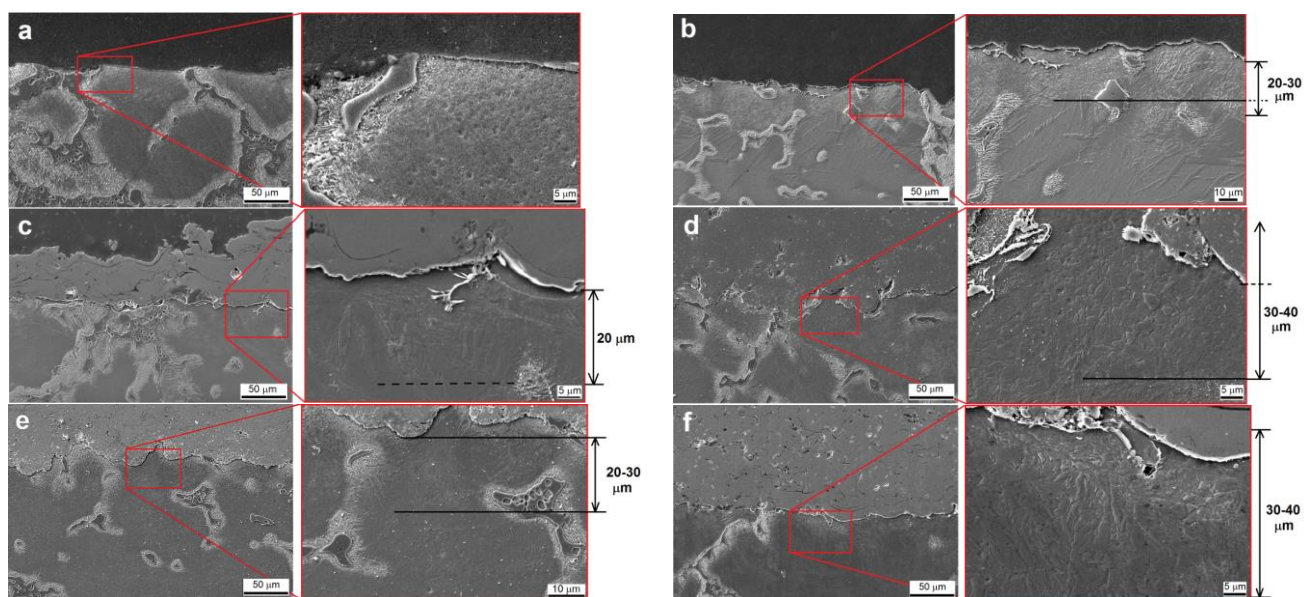
touto vrstvou dále od povrchu, nicméně míra deformace nebyla dále od povrchu tak výrazná, což lze potvrdit i z výsledků měření tvrdostního profilu.

Mikrostruktura Mg slitiny AZ31 pod deponovanými povlaky byla tvořena velmi jemnými zrny substitučního tuhého roztoku α , s velikostí zrna 0,5-4 μm (dle typu povlaku). Ve větší vzdálenosti od povlaku byla pozorována zrna hrubší avšak s velkým množstvím mikrostrukturních defektů a deformačních dvojčat (obr. 17c-f)

V případě slitiny AZ91 byla po depozici povlaků pozorována v povrchové vrstvě slitiny v rámci jednotlivých zrn tepelně a deformačně ovlivněná oblast. V této oblasti byla pozorována, stejně jako v případě tryskané slitiny AZ91, hustá síť deformačních dvojčat (obr. 18c-f).



obr. 17 Mikrostruktura povrchové vrstvy slitiny AZ31, a) bez opracování, b) po tryskání, c) s NiCrAlY povlakem, d) s $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ povlakem, e) s WC-10Co4Cr povlakem, f) s NiCrAlY/ 8-YSZ duplexním povlakem



obr. 18: Mikrostruktura povrchové vrstvy slitiny AZ91, a) bez opracování, b) po tryskání, c) s NiCrAlY povlakem, d) s $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ povlakem, e) s WC-10Co4Cr povlakem, f) s NiCrAlY/ 8-YSZ duplexním povlakem

4.7 HODNOCENÍ TRIBOLOGICKÝCH VLASTNOSTÍ

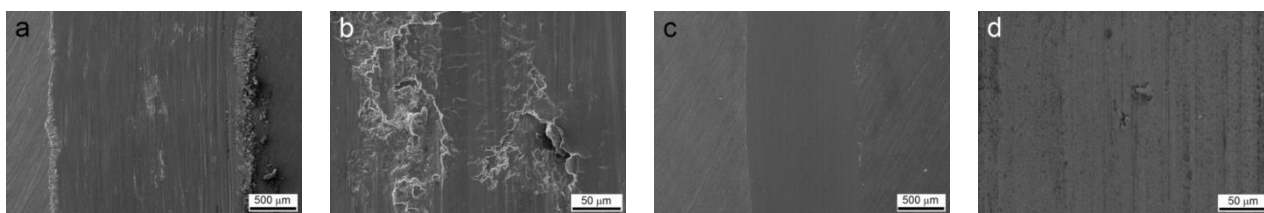
Jak vyplývá z *tab. 3*, během suchého tření byly nejnižší hodnoty frikčních koeficientů (COF) získány pro Mg slitiny a $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ povlaky, a to $\sim 0,2-0,3$. Na druhou stranu u Mg slitin docházelo k výraznému opotřebení a hmotnostní úbytky Mg slitin se pohybovaly v rozsahu 120-150 mg. Nejvyšších hodnot COF bylo dosaženo v případě WC-CoCr povlaků. Na druhou stranu zde bylo dosaženo nejnižšího opotřebení, kdy hmotnostní úbytek se pohyboval okolo 6 mg. V rámci hodnocení povlaků bylo u YSZ povlaků dosaženo relativně vysoké hodnoty COF (0,7-0,8) a současně zde byla pozorována vysoká míra opotřebení ($\sim 9\times$ vyšší než u WC-CoCr povlaků). Během tření pod olejem došlo u všech vzorků k výraznému poklesu COF. Ta se pohybovala v rozsahu 0,05-0,12.

tab. 3: Výsledky tribologického hodnocení povlaků a Mg substrátů

Vzorek	Suché tření		S mazivem
	COF	Hm. úbytek [mg]	COF
$\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}/\text{AZ31 vs. Si}_3\text{N}_4$	0,25-0,35	26,2	0,07-0,08
$\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}/\text{AZ91 vs. Si}_3\text{N}_4$	0,2-0,3	25,3	0,07
AZ31 vs. Si_3N_4	0,2-0,25	138,5	0,05-0,08
AZ91 vs. Si_3N_4	0,2-0,25	129,7	0,05-0,07
WC-CoCr/AZ31 vs. WC-12Co	0,8	5,9	0,08
WC-CoCr/AZ91 vs. WC-12Co	0,8-0,9	6,6	0,09
AZ31 vs. WC-12Co	0,2-0,25	127,4	0,05-0,12
AZ91 vs. WC-12Co	0,2-0,25	120,0	0,1
8-YSZ/AZ31 vs. ZrO_2	0,7-0,8	52,6	0,11
8-YSZ/AZ91 vs. ZrO_2	0,75	58,0	0,11
AZ31 vs. ZrO_2	0,2	157,9	0,08-0,1
AZ91 vs. ZrO_2	0,2-0,25	148,0	0,05

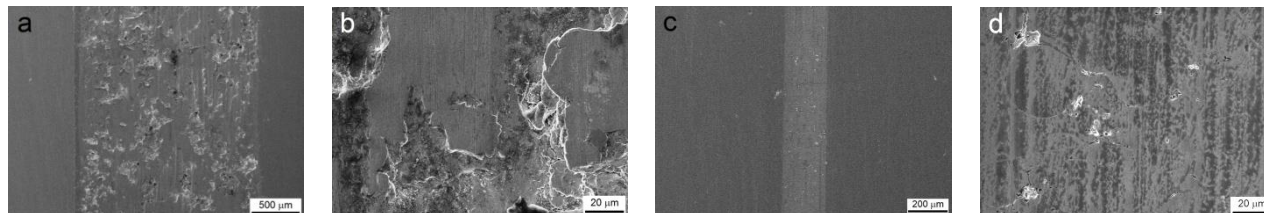
U vzorků Mg slitin měřených za sucha je ve všech případech možno pozorovat obdobné chování. Na opotřeбенé ploše byly vždy pozorovány podélné rýhy způsobené abrazivním opotřeбенím a plastickou deformací povrchu. Působením napětí a vyčerpáním plasticity Mg slitin docházelo u všech vzorků u povrchu ke vzniku trhlin a delaminaci tenké vrstvy materiálu na povrchu vzorku, která vede až ke vzniku důlků (*obr. 19*). Během tření a testů opotřeбенí Mg slitin je totiž rozhraní t. r. α /intermetalická fáze snadným zdrojem trhlin z toho důvodu, že intermetalické fáze ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ a Al_8Mn_5) jsou křehčí než okolní matrice. Navíc, u slitiny AZ91 fáze β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ během plastické deformace ztrácí přilnavost k okolní matici α . Vlivem tření na vzduchu se na povrchu Mg tvoří tenká vrstva MgO, což vede k výraznému oxidačnímu opotřeбенí povrchu. Při tření se vrstva MgO rozpadá, odlupuje se a odhaluje se tak nový povrch, který může dále oxidovat. Odtržené zbytky MgO mohou nadále abrazivně rozrušovat povrch (tribooxidační opotřeбенí). V případě vzorků měřených pod olejem jsou podélné rýhy více plýtké a výše zmíněné

strukturní defekty (trhliny a delaminace) na povrchu nejsou pozorovány v takové míře, někdy vůbec. U vzorků měřených s mazivem docházelo pouze k abrazivnímu opotřebení.

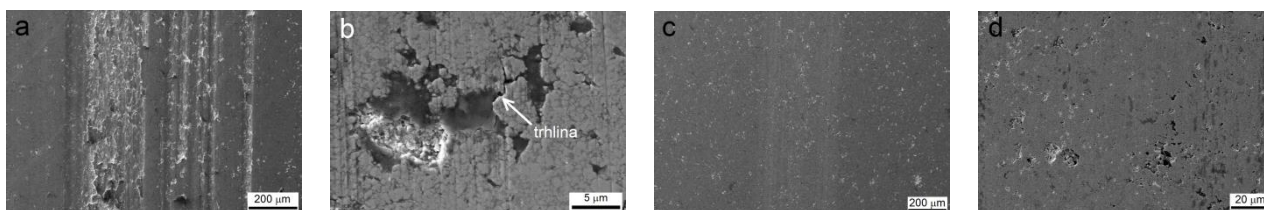


obr. 19: Ukázka stopy na slitině AZ31 s WC-12Co protikusem, a) suché tření-pohled na celou stopu, b) suché tření- detail, c) tření s mazivem-pohled na celou stopu, d) tření s mazivem-detail

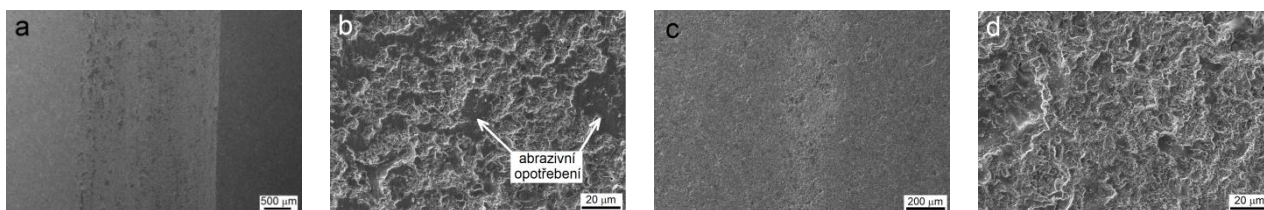
U povlakovaných vzorků, kde byly provedeny tribologické zkoušky za sucha je možné pozorovat vyšší míru opotřebení, než tomu bylo u vzorků měřených pod olejem. U všech deponovaných povlaků byly na povrchu povlaků po provedení otěrových testů pozorovatelné hluboké rýhy ve směru pohybu protikusu, které jsou charakteristické pro abrazivní opotřebení. U $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ a WC-10Co4Cr povlaků byl pozorován vznik trhlin, delaminace a vznik důlků v důsledku vyčerpání plasticity matrice povlaku. U obou těchto povlaků docházelo navíc k tribooxidačnímu opotřebení. V případě WC-10Co4Cr povlaků navíc docházelo k fragmentaci a vytrhávání zrn karbidů WC. U 8-YSZ povlaků docházelo kromě abrazivního opotřebení k fragmentaci a vzniku trhlin křehkým lomem a k vytrhávání částí splatů a částí povlaku. U všech povlaků docházelo při použití maziva k poklesu šířky stopy opotřebení. U $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ a WC-10Co4Cr povlaků bylo pozorováno pouze abrazivní opotřebení, v případě 8-YSZ povlaků bylo pozorováno abrazivní opotřebení v kombinaci křehkého lomu povrchových částí povlaku.



obr. 20: Snímek stopy na $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ povlaku, a) suché tření-pohled na celou stopu, b) suché tření- detail, c) tření s mazivem- pohled na celou stopu, d) tření s mazivem- detail



obr. 21: Snímek stopy na povlaku WC-10Co4Cr, a) suché tření- pohled na celou stopu, b) suché tření- detail, c) tření s mazivem- pohled na celou stopu, d) tření s mazivem- detail



obr. 22: Snímek stopy na 8-YSZ povlaku, a) suché tření- pohled na celou stopu, b) suché tření- detail, c) tření s mazivem- pohled na celou stopu, d) tření s mazivem- detail

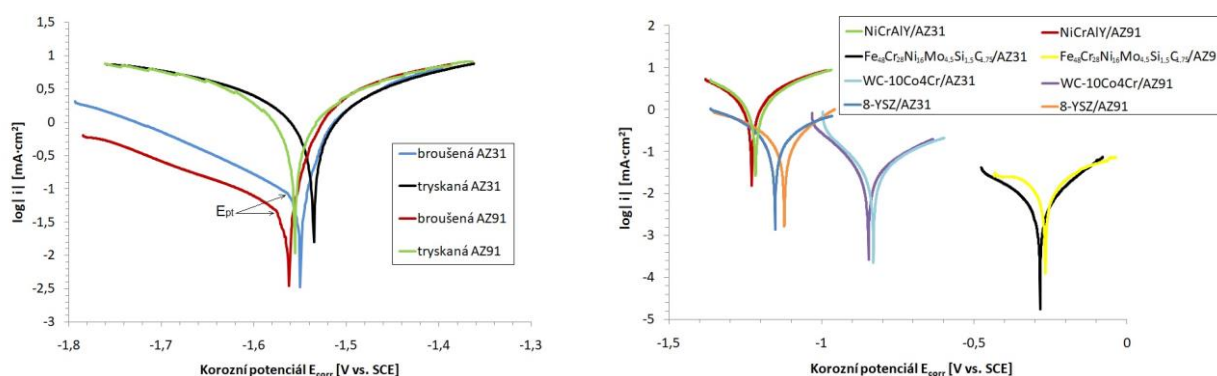
4.8 HODNOCENÍ ELEKTROCHEMICKÝCH VLASTNOSTÍ

Na obr. 23a jsou vykresleny potenciodynamické polarizační křivky broušených a tryskaných Mg slitin AZ31 a AZ91 v 3,5% roztoku NaCl. Stanovené hodnoty korozního potenciálu, E_{corr} , a korozní proudové hustoty, i_{corr} , jsou uvedeny v tab. 4. Jak je možné pozorovat, tryskáním Mg slitin došlo v porovnání s broušenými k výraznému nárůstu i_{corr} , a tím i korozní rychlosti, která je mírou i_{corr} . Tento jev nastal pravděpodobně v důsledku plastické deformace povrchu, zvýšení drsnosti a nárůstu kontaktní plochy s roztokem NaCl a nárůstu elektrochemické aktivity.

U obou broušených slitin jsou na povrchu viditelné oblasti s výrazným korozním napadením. Jedná se o bodovou korozi, která nastala v důsledku mikrogalvanické koroze mezi přítomným t. r. α a intermetalickou fází. V případě slitiny AZ31 nastala mikrogalvanická koroze mezi přítomným tuhým roztokem α (anoda) a intermetalickými fázemi Al_8Mn_5 , Mg_2Si nebo přítomnými hranicemi zrn (katody). V případě broušené slitiny AZ91 se převážně jednalo o mikrogalvanickou korozi mezi tuhým roztokem α a fází β - $Mg_{17}Al_{12}$. V případě tryskaných Mg slitin došlo také ke galvanické korozi, avšak porovnáním s broušenými slitinami koroze prostoupila do větší hloubky materiálu díky přítomnosti deformačně ovlivněné vrstvy.

Na obr. 23b jsou vykresleny potenciodynamické polarizační křivky Mg slitiny s žárově stříkanými povlaky v 3,5% roztoku NaCl. Stanovené hodnoty E_{corr} a i_{corr} jsou uvedeny v tab. 4. Jak je možné pozorovat z tab. 4, po nástřiku povlaků došlo k nárůstu hodnoty E_{corr} v porovnání s nepovlakovanými Mg slitinami. Nicméně, v porovnání se samotnými broušenými slitinami je v případě NiCrAlY povlaku a NiCrAlY/8-YSZ duplexního povlaku hodnota i_{corr} o řád vyšší, a tudíž i koroze v roztoku NaCl probíhá podstatně rychleji. Vysoké hodnoty i_{corr} si lze vysvětlit tím, že NiCrAlY a NiCrAlY/8-YSZ duplexní povlaky jsou nehomogenní, obsahují trhliny, póry a v případě samotného NiCrAlY povlaku nedochází ani k celkovému pokrytí povrchu substrátu. Vystavením vzorku koroznímu prostředí, elektrolyt (NaCl) snadno prostoupí na rozhraní povlak/Mg substrát, kde dojde k vytvoření galvanického článku. Mg slitiny jsou anodou a povlak se stává katodou.

Nižších hodnot i_{corr} bylo dosaženo v případě WC-10Co4Cr a $Fe_{48}Cr_{28}Ni_{16}Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75}$ povlaků. Tyto povlaky mohou krátkodobě chránit Mg substráty proti korozi. Díky vysoké hustotě povlaků s malým množstvím pórů nedošlo u $Fe_{48}Cr_{28}Ni_{16}Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75}$ povlaků během měření k žádnému koroznímu napadení. V případě, že by u tohoto typu povlaku došlo k prostupu roztoku NaCl na rozhraní povlak/substrát, bude mechanismus koroze probíhat obdobně jako v případě NiCrAlY a NiCrAlY/8-YSZ povlaků. Mg substrát se stane anodou a povlak bude katodou.



obr. 23: Potenciodynamické křivky, a) Mg slitin, b) povlaků na Mg slitinách

tab. 4: Výsledky potenciodynamických měření

	Korozní potenciál E_{corr} [mV]	Korozní proudová hustota i_{corr} [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]
broušená AZ31	-1546 ± 13	64 ± 8
tryskaná AZ31	-1534 ± 3	928 ± 153
broušená AZ91	-1558 ± 3	32 ± 7
tryskaná AZ91	-1539 ± 4	1104 ± 86
NiCrAlY/AZ31	-1329 ± 55	756 ± 22
Fe₄₈Cr₂₈Ni₁₆Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75}/AZ31	-265 ± 33	3 ± 1
WC-10Co4Cr/AZ31	-742 ± 105	17 ± 1
8-YSZ/AZ31	-1154 ± 73	104 ± 36
NiCrAlY/AZ91	-1214 ± 15	778 ± 109
Fe₄₈Cr₂₈Ni₁₆Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75}/AZ91	-266 ± 26	5 ± 1
WC-10Co4Cr/AZ91	-836 ± 16	16 ± 3
8-YSZ/AZ91	-1093 ± 21	96 ± 21

5 ZÁVĚR

Práce shrnuje a rozšiřuje poznatky týkající se charakterizace žárově stříkaných povlaků na bázi kovů, kovokeramiky a keramiky deponovaných na Mg slitinách AZ31 a AZ91. První část experimentální práce je zaměřená na charakterizaci Mg slitin a slitin po tryskání, kdy byla hodnocena jejich morfologie povrchu, drsnost a strukturní změny po tryskání. Poté následuje část, která se věnuje strukturní a mikrostrukturní charakterizaci povlaků deponovaných na Mg slitinách metodami HVOF nebo APS.

Ze strukturní a mikrostrukturní analýzy povlaků bylo stanoveno následující:

- U všech typů povlaků nebyly na rozhraní povlak/Mg substrát pozorovány žádné defekty ani oxidické mezivrstvy.
- V případě NiCrAlY povlaku (APS) s tloušťkou $\sim 70 \mu\text{m}$ byla pozorována zvýšená drsnost povlaku díky přítomnosti nenatavených částic většího průměru. Struktura povlaku byla lamelární se zvýšenou porozitou. Fázová analýza povlaku prokázala přítomnost fáze γ -Ni/ γ' -Ni₃Al, tj. přesycený tuhý roztok legujících prvků (Cr, Al) v Ni zahrnující koherentní precipitáty γ' -Ni₃Al, dále fázi β -NiAl v mezidendritickém prostoru a fázi na bázi M₅Y. V důsledku nástřiku na vzduchu docházelo k částečné oxidaci povlaku, kdy docházelo převážně ke vzniku Al₂O₃. Bylo navíc prokázáno, že v okolí těchto zoxidovaných oblastí se neoxidovaná místa obohacovala o Ni. Kvůli ochuzení těchto neoxidovaných míst o Al, přecházela fáze β -NiAl na γ -Ni.
- Fe₄₈Cr₂₈Ni₁₆Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75} povlaky o tloušťce $\sim 500 \mu\text{m}$ vykazovaly porozitu nižší než 1 %. Povlak byl tvořen natavenými a částečně natavenými částicemi tvořící povlak. Tyto částice měly dendritickou mikrostrukturu. Dendrity byly tvořeny přesyceným tuhým roztokem legujících prvků v γ -Fe (austenitem) a v mezidendritickém prostoru se nacházely směsné karbidy typu M₇C₃. V mikrostruktuře bylo přítomno také malé množství oxidů (převážně na hranicích splatek). XRD analýza prokázala zvýšenou míru neuspořádanost mřížky povlaku, což naznačuje, že povlak byl do jisté míry tvořen amorfní fází. Tyto amorfní oblasti bylo možné rozeznat i na mikrostruktuře. Jednalo se o oblasti, kde došlo ke kompletnímu natavení prášku v plameni a při dopadu na povrch došlo k deformaci natavených částic a prudkému zatuhnutí.
- Co se týče kovokeramických WC-10Co4Cr povlaků o tloušťce $\sim 400 \mu\text{m}$, zde se hodnota pórovitosti pohybovala okolo 5,5 %. Rovnoměrně deponované WC-10Co4Cr povlaky (HVOF) byly tvořeny částicemi WC o velikosti 0,5-2 μm (ale i menšími) rozptýlenými v CoCr matrici. Tyto částice se během nástřiku rozkládaly na W₂C, případně docházelo až ke vzniku elementárního C, o který se povlak ochuzoval (dekarburizace). Nejvyšší míra dekarburizace a nejvyšší projevy interakce WC s matricí byly pozorovány na hranicích splatek a v oblastech, kde došlo ke kompletnímu natavení prášku. Během nástřiku došlo u povlaků k rozpouštění WC a W₂C v kovové matrici a docházelo k tepelně aktivovaným reakcím za vzniku přesycené matrice W a C, vzniku nanokrystalických fází a vzniku η fáze M₆C. XRD analýza prokázala, že se jedná převážně o fázi Co₃W₃C, resp. (Co,Cr)₃W₃C. Všechny výše zmíněné jevy vedly k nárůstu křehkosti povlaku a docházelo ke vzniku mikrotrhlin v povlaku.
- Oproti předešlým povlakům měly 8-YSZ povlaky o tloušťce $\sim 300 \mu\text{m}$ zvýšenou pórovitost (11-12 %) a na povrchu byly nejvíce pokryty sítí mikrotrhlin vzniklých v důsledku

prudkého ochlazení a uvolnění zbytkového pnutí. Bylo možné pozorovat přítomnost lamelární struktury, hranic splatek a trhlin. Na lomové ploše povlaku bylo pozorováno, že jednotlivé lamely jsou tvořeny kolumnárními zrny. Tato zrna byla tvořena převážně netrasformovatelnou tetragonální t' -ZrO₂ fází. V povlacích byla prokázána také přítomnost monoklinické m-ZrO₂ fáze a oxidu c-Y₂O₃. Tyto dvě fáze vyskytující se převážně na hranicích splatek vznikly transformací a rozkladem během nástřiku.

Charakterizace povlaků a Mg substrátů z hlediska mechanických vlastností zahrnovala měření tvrdosti a mikrotvrdosti. Z naměřených výsledků vyplývá následující:

- Samotná hořčíková slitina AZ31 měla hodnotu tvrdosti v rozsahu 58- 69 HV a slitina AZ91 měla hodnotu tvrdosti v rozsahu 72-80 HV, vždy s ohledem na aplikované zatížení. V případě slitiny AZ31 docházelo s rostoucím zatížením k poklesu hodnoty tvrdosti a v případě slitiny AZ91 naopak docházelo s rostoucím zatížením k nárůstu tvrdosti.
- Tryskáním Mg slitin došlo k nárůstu mikrotvrdosti v povrchové vrstvě, u AZ31 došlo k nárůstu na 93 HV 0,01 a u slitiny AZ91 došlo k nárůstu až na hodnotu 115 HV 0,01 v důsledku plastické deformace povrchu během tryskání. S rostoucí vzdáleností od povrchu docházelo k poklesu mikrotvrdosti.
- Po depozici povlaků došlo ve všech případech k tepelnému ovlivnění Mg slitin u povrchu a došlo k poklesu mikrotvrdosti v povrchové vrstvě Mg substrátů v důsledku poklesu množství strukturních defektů, odpevnění a v důsledku rekrystalizace (příp. hrubnutí zrna).
- V případě samotných povlaků bylo dosaženo vyšších hodnot tvrdosti a mikrotvrdosti v porovnání se samotnými Mg slitinami. Ve všech případech docházelo s rostoucím zatížením k poklesu tvrdosti. Nejvyšší mikrotvrdosti bylo dosaženo v případě kovokeramického WC-10Co4Cr povlaku, a to 2030 ± 157 HV 0,01 (na slitině AZ31) a 2096 ± 196 HV 0,01 (na slitině AZ91).

V rámci hodnocení tribologických vlastností byly u Mg slitin a povlaků na Mg slitinách stanoveny hodnoty frikčních koeficientů během suchého tření a tření s mazivem. Po zkoušce opotřebení za sucha byla stanovena také hodnota hmotnostního úbytku. Z analýzy výsledků zkoušek a analýzy povrchů vzorků bylo zjištěno následující:

- Hodnoty frikčních koeficientů obou Mg slitin se všemi protikusy (Si₃N₄, WC-12Co i ZrO₂) jsou téměř shodné. Hodnoty frikčních koeficientů při suchém tření byly u Mg slitin v rozsahu 0,2-0,25 a při tření s mazivem byly hodnoty frikčních koeficientů v rozsahu 0,05-0,10. Hmotnostní úbytky Mg slitin se pohybovaly v rozsahu 120-150 mg.
- U povlakovaných vzorků byly nejnižší hodnoty frikčních koeficientů při suchém tření získány v případě Fe₄₈Cr₂₈Ni₁₆Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75} povlaků, a to 0,2-0,3. U ostatních povlaků byly hodnoty frikčních koeficientů při suchém tření podstatně vyšší (0,7-0,9). Při tření pod olejem byly hodnoty frikčních koeficientů nejnižší v případě Fe₄₈Cr₂₈Ni₁₆Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75} povlaků, a to 0,05-0,08.
- Nejnižší hmotnostní úbytky byly zjištěny v případě WC-10Co4Cr povlaků, a to 5,9-6,6 mg, což je přibližně 4× méně než v případě Fe₄₈Cr₂₈Ni₁₆Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75} povlaků a dokonce 9× méně než v případě keramických 8-YSZ povlaků.
- V případě všech testovaných vzorků, tj. samostatných Mg slitin i slitin s povlaky docházelo během suchého tření i tření pod olejem k abrazivnímu opotřebení. U suchého tření docházelo navíc v případě všech vzorků ke vzniku trhlin a delaminaci povrchových vrstev. Třením docházelo u Mg slitin, kovových a kovokeramických povlaků k oxidaci

opotřebovávaného povrchu (tribooxidační opotřebení). U keramických 8-YSZ povlaků docházelo během tření k porušení povrchu povlaků křehkým lomem.

Poslední část experimentální práce je zaměřena na studium elektrochemických korozních vlastností pomocí potenciodynamických testů v prostředí NaCl. Získané výsledky lze shrnout následovně:

- Pro samotnou Mg slitinu AZ31 byla získaná hodnota korozního potenciálu E_{corr} na $-1\,546 \pm 13$ mV a korozní proudová hustota i_{corr} na $64 \pm 8 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. V případě samotné broušené slitiny AZ91 byla získaná hodnota korozního potenciálu E_{corr} na $-1\,558 \pm 3$ mV a korozní proudová hustota i_{corr} na $32 \pm 7 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.
- Tryskáním povrchu došlo k prudkému nárůstu korozní proudové hustoty, a tím i korozní rychlosti v důsledku plastické deformace povrchu, zvýšení drsnosti a nárůstu kontaktní plochy s roztokem NaCl a nárůstu elektrochemické aktivity povrchu.
- Depozicí povlaků došlo ve všech případech k posunu korozního potenciálu k pozitivnějším hodnotám v porovnání se samotnými Mg slitinami. Hodnoty korozní proudové hustoty byly v případě NiCrAlY a NiCrAlY/8-YSZ povlaků stále vysoké, a to v důsledku vysoké porozity povlaků.
- Během krátkodobých měření byl nárůst korozního potenciálu a pokles korozní proudové hustoty v porovnání se samotnými broušenými slitinami pozorován v případě WC-10Co4Cr a $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ povlaků. Nejlepších výsledků však bylo dosaženo v případě $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ povlaků, kdy E_{corr} byla stanovena na -265 ± 33 mV a i_{corr} na $3 \pm 1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. V případě $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}/\text{AZ91}$ byla E_{corr} stanovena na -266 ± 26 mV a i_{corr} na $5 \pm 1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.
- U všech vzorků došlo při vystavení koroznímu prostředí ke galvanické korozi. U samotných Mg slitin nastala galvanická koroze mezi tuhým roztokem α a přítomnými intermetalickými fázemi ve slitině. U povlakovaných vzorků došlo ke galvanické korozi na rozhraní ušlechtlejšího povlaku a Mg slitiny. V případě $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ povlaků nebyl po expozici v korozním prostředí pozorován na rozhraní povlak/Mg substrát žádný projev korozního napadení.

Závěrem lze tedy konstatovat, že z hlediska mechanických vlastností a tribologických vlastností se nejlépe jevil povlak na bázi WC-10Co4Cr. Na druhou stranu, povlak typu $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ vykazoval také dobré tribologické výsledky v kombinaci dobrými elektrochemickými korozními vlastnostmi. Na rozdíl od WC-10Co4Cr povlaku bylo prokázáno, že $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ dosahoval podstatně lepších výsledků během korozních zkoušek a během krátkodobých měření je schopen chránit Mg slitiny proti korozi.

Keramický 8-YSZ povlak dosahoval vyšších hodnot tvrdosti, nicméně na základě výsledků tribologických zkoušek dopadl ze všech testovaných povlaků nejhůře v důsledku vysoké hodnoty frikčního koeficientu a vysoké míry opotřebení. Na základě výsledků elektrochemických korozních zkoušek je zcela nevyhovující z důvodu vysoké porozity a není tak schopen chránit Mg slitiny proti korozi.

6 ZÁKLADNÍ LITERÁRNÍ PRAMENY

- FRIEDRICH, Horst E. a Barry L. MORDIKE. *Magnesium technology: Metallurgy, design data, applications* [online]. 2006. ISBN 3540205993.
- CZERWINSKI, Frank. *Magnesium Alloys - Design, Processing and Properties* [online]. 2011. ISBN 978-953-307-520-4.
- FAUCHAIS, Pierre L., Joachim V.R. HEBERLEIN a Maher I. BOULOS. *Thermal spray fundamentals: From powder to part* [online]. 2014. ISBN 9780387689913.
- ESPALLARGAS, Nuria. *Future Development of Thermal Spray Coatings: Types, Designs, Manufacture and Applications* [online]. 2015. ISBN 9780857097743.
- REED, Roger C. *The Superalloys* [online]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006 [vid. 2018-11-28]. ISBN 9780511541285.
- KASSNER, Michael E., M.E. KASSNER a J.S. TILEY. γ/γ' Nickel-Based Superalloys. *Fundamentals of Creep in Metals and Alloys* [online]. 2008, 247–259 [vid. 2018-11-28].
- KARL, Andreas. Laserauftragschweißen hochlegierter Duplexstähle. In: *Werkstofftechnik Aktuell , Band 10*. B.m.: Universitätsverlag Ilmenau, 2014, s. 231. ISBN 978-3-86360-089-1.
- JURČI, Peter. *Nástrojové oceli ledeburitického typu*. Praha: ČVUT Praha, 2009. ISBN 9788001044391.
- ALEXEY S. KURLOV • ALEKSANDR I. GUSEV. *Tungsten Carbides Structure* [online]. 2013. ISBN 978-3-642-33847-2.
- SCHWETZKE, R. a H. KREYE. Microstructure and properties of tungsten carbide coatings sprayed with various high-velocity oxygen fuel spray systems. *Journal of Thermal Spray Technology* [online]. 1999, **8**(3), 433–439. ISSN 10599630.
- BERGER, Lutz-Michael. Application of hardmetals as thermal spray coatings. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [online]. 2015, **49**, 350–364 [vid. 2018-11-17]. ISSN 0263-4368.
- CLARKE, David R. a Simon R. PHILLPOT. Thermal barrier coating materials. *Materials Today* [online]. 2005, **8**(6), 22–29. ISSN 13697021.
- HEIMANN, R. B. (Robert Bertram). *Classic and advanced ceramics : from fundamentals to applications*. B.m.: Wiley-VCH, 2010. ISBN 352763018X.
- POKLUDA, JAROSLAV KROUPA FRANTIŠEK a OBDRŽÁLEK LADISLAV. *Mechanické vlastnosti a struktura pevných látek :kovy, keramika, plasty*. 1. vyd. Brno: PC-DIR - Nakladatelství, 1994. ISBN 80-214-0575-9.
- SONG, Guang-Ling. *Corrosion of magnesium alloys*. B.m.: Woodhead Publishing, 2011. ISBN 9780857091413.
- HU, Yao, Canying CAI, Yanguo WANG, Hongchun YU, Yichun ZHOU a Guangwen ZHOU. YSZ/NiCrAlY interface oxidation of APS thermal barrier coatings. *Corrosion Science* [online]. 2018, **142**, 22–30 [vid. 2018-11-18]. ISSN 0010-938X.
- LI, J. F., H. LIAO, X. Y. WANG, B. NORMAND, V. JI, C. X. DING a C. CODDET. Improvement in wear resistance of plasma sprayed yttria stabilized zirconia coating using nanostructured powder. *Tribology International* [online]. 2004, **37**(1), 77–84. ISSN 0301679X.

7 ŽIVOTOPIS UCHAZEČE

Jméno a příjmení: Ing. Martin Buchtík
Datum narození: 21. 12. 1991
Email: xcbuchtik@fch.vut.cz

Dosažené vzdělání:

- **2016-nyní:** Fakulta chemická VUT v Brně, obor Chemie a technologie materiálů, doktorské studium
- **2011-2016:** Fakulta chemická VUT v Brně, obor Chemie a technologie materiálů, bakalářské a navazující magisterské studium
- **2007-2011:** Střední škola průmyslová, Uherské Hradiště, obor Technické lyceum

Pedagogická činnost v rámci DS:

- Praktikum z anorganické chemie I a II
- Praktikum z kovových materiálů I

Odborné stáže:

- **2018:** Università Politecnica delle Marche, Ancona
- **2017:** Žilinská universita v Žilině, Výskumné centrum, Slovensko

Přehled zaměstnání:

- **2020:** Ústav fyziky materiálů AV ČR, v.v.i., Brno, technický pracovník-laboratoř přípravy a analýzy materiálů
- **2015-2020:** Centrum materiálového výzkumu, VUT v Brně-Laboratoř kovů a koroze, Technická podpora
- **2014-2015:** IFE-CR, a.s., Innovations For Entrance Systems-Kontrola mycích lázní a hodnocení pevnosti lepených spojů

Jazyky: Anglický jazyk – pokročilý B2; Německý jazyk – Začátečník A1

Projektová činnost:

- **2020:** Junior projekt - Testovanie klzných vlastností pri kontakte heterogénnych materiálů používaných v zdravotníctve
- **2020:** FV40229 – Výzkum a vývoj adaptabilního procesu výroby valivých ložisek
- **2020:** FW01010459 – Zpracování fotovoltaiických panelů se zaměřením na využití vzácných kovů a křemíku
- **2019:** FV40232 – Výzkum a vývoj indukčního kalení bez přechodového pásma
- **2019-2020:** TH04010207 - Zvýšení trvanlivosti cementobetonových krytů (CBK) pozemních komunikací omezením vlivu alkalicko křemičité reakce (ASR)
- **2017:** Výzkum a vývoj povrchových úprav na bázi Ni základních komponent ložisek pro offshore větrné elektrárny
- **2016-2018:** LO1211 - CMV FCH VUT v Brně – Udržitelnost a rozvoj

Odborné dovednosti:

- Práce v laboratoři Anorganické chemie, Práce v laboratoři kovových materiálů a metalografické laboratoři. Obsluha laboratorních zařízení: LM, SEM, tvrdoměr, metalografické zařízení, IR, aj.
- Specializační studium technického znaleství pro pracovníky znaleckých ústavů na VUT v Brně (Ústav soudního inženýrství, VUT Brno)
- Kurzy první pomoci

8 PUBLIKAČNÍ ČINNOST

2020

- WASSERBAUER, J.; BUCHTÍK, M.; TKACZ, J.; FINTOVÁ, S.; MINDA, J.; DOSKOČIL, L. Improvement of AZ91 Alloy Corrosion Properties by Duplex Ni-P Coating Deposition. *Materials*, 2020, roč. 13, č. 6, s. 1-17. ISSN: 1996-1944.

2019

- BUCHTÍK, M.; WASSERBAUER, J.; VYKLIČKÝ, O.; FILIPENSKÝ, J.; PTÁČEK, P. MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION AND WEAR BEHAVIOR OF WC-COCr COATING ON AZ91 MAGNESIUM ALLOY. In *METAL 2019*, May 22 nd - 24 th 2019, Conference Proceedings. 1 st Edition, 2019. Ostrava: TANGER Ltd., 2019. s. 922-927. ISBN: 978-80-87294-92-5.
- BUCHTÍK, M.; BŘEZINA, M.; WASSERBAUER, J.; VYKLIČKÝ, O.; FILIPENSKÝ, J. Failure Mechanism and Mechanical Characteristics of NiCrBSi Coating. *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis*, 2019, roč. 67, č. 3, s. 649-657. ISSN: 1211-8516.
- BUCHTÍK, M.; KRYSTÝNOVÁ, M.; MÁŠILKO, J.; WASSERBAUER, J. The effect of heat-treatment on properties of Ni-P coatings deposited on AZ91 magnesium alloy. *Coatings*, MDPI, 2019, roč. 9, č. 7, s. 1-9. ISSN: 2079-6412.
- WASSERBAUER, J.; BUCHTÍK, M.; BRESCHER, R. INVESTIGATION OF Ni-P COATINGS ON AZ91 CAST MAGNESIUM ALLOY. In *METAL 2019*, May 22 nd - 24 th 2019, Conference Proceedings. 1 st Edition, 2019. Ostrava: TANGER Ltd., 2019. s. 1192-1196. ISBN: 978-80-87294-92-5.

2018

- BUCHTÍK, M.; KOSÁR, P.; WASSERBAUER, J.; TKACZ, J.; DOLEŽAL, P. Characterization of Electroless Ni-P Coating Prepared on a Wrought ZE10 Magnesium Alloy. *Coatings*, MDPI, 2018, roč. 3, č. 8, s. 1-14. ISSN: 2079-6412.

2017

- BUCHTÍK, M.; KOSÁR, P.; WASSERBAUER, J.; DOLEŽAL, P. Characterization of Ni-P coating prepared on wrought AZ61 magnesium alloy via electroless deposition. *Materiali in tehnologije*, 2017, roč. 51, č. 6, s. 925-931. ISSN: 1580-2949.
- BUCHTÍK, M.; KOSÁR, P.; WASSERBAUER, J.; DOLEŽAL, P. Charakterizace Ni-P povlaku připraveného bezproudou depozicí na hořčíkové slitině AZ31. *Koroze a ochrana materiálu*. Asociace korozních inženýrů JK, 2017, roč. 61, č. 1, s. 1-6. ISSN: 1804-1213.

2016

- BUCHTÍK, M.; KOSÁR, P.; WASSERBAUER, J.; ZMRZLÝ, M. Electroless Deposition of Ni-P/SiO₂ Composite Coating. *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis*, 2016, roč. 64, č. 5, s. 1459-1464. ISSN: 1211-8516.

2015

- WASSERBAUER, J.; DOLEŽAL, P.; KOSÁR, P.; BUCHTÍK, M. Electroless Deposition of Ni-P Coating on Wrought Mg-3Al- 1Zn Magnesium Alloys. *Programme and The Book of*

Abstracts / Seventeenth Annual Conference YUCOMAT 205, Herceg Novi, August 31–September 4, 2015. Dragan P. Uskoković, Velimir R. Radmilović. Belgrade: Materials Research Society of Serbia, 2015. s. 58-58. ISBN: 978-86-919111-0- 2.

- WASSERBAUER, J.; MINDA, J.; BŘEZINA, M.; DRÁBIKOVÁ, J.; TKACZ, J.; DOSKOČIL, L.; KOSÁR, P.; BUCHTÍK, M. Výzkum vlivu prostředí na materiály používané pro kolejová vozidla. 2015. s. 1-193.
- WASSERBAUER, J.; BŘEZINA, M.; DRÁBIKOVÁ, J.; BUCHTÍK, M. Vývoj metodiky hodnocení žárových nástřiků. 2015. s. 1-30.

2014

- WASSERBAUER, J.; ZMRZLÝ, M.; BUCHTÍK, M. Analýza v technol. lázni. 2014. s. 1-27.

2013

- BUCHTÍK, M.; KOSÁR, P.; WASSERBAUER, J.; ZMRZLÝ, M. Bezproudé nanášení kompozitního povlaku na bázi niklu. 2013.
- BUCHTÍK, M.; KOSÁR, P.; WASSERBAUER, J.; ZMRZLÝ, M. Bezproudá depozice kompozitního povlaku na bázi Ni-P/ SiO₂. In Studentská odborná konference Chemie je život 2013. 2013. s. 38-43. ISBN: 978-80-214-4823- 0.

2012

- KOSÁR, P.; BUCHTÍK, M.; WASSERBAUER, J.; ZMRZLÝ, M. Bezproudá depozice Ni- P vrstvy na slitině AZ91. 2012.
- BUCHTÍK, M.; WASSERBAUER, J.; ZMRZLÝ, M. Bezproudé nanášení Ni- P povlaku na hořčíkovou slitinu AZ91. In Studentská konference Chemie je život 2012. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. s. 64-67. ISBN: 978-80-214-4644- 1.