



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

STUDIUM OCHRANNÉ VRSTVY NA BÁZI ALSI PO DEGRADACI

STUDY OF ALSI PROTECTIVE COATING AFTER DEGRADATION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

GABRIELA VÍTKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. SIMONA POSPÍŠILOVÁ, Ph.D.

BRNO 2012

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Gabriela Vítková

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Materiálové inženýrství (3911R011)**

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 bakalářské práce:

Studium ochranné vrstvy na bázi AlSi po degradaci

v anglickém jazyce:

Study of AlSi protective coating after degradation

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Práce bude zaměřena na studium změny struktury a vlastností vybrané ochranné povrchové vrstvy na lité polykrystalické niklové superslitině Inconel 713LC po teplotní expozici v oxidické atmosféře.

Cíle bakalářské práce:

- vypracovat literární rešerši na dané téma
- definovat změny struktury povrchové vrstvy po teplotní expozici v oxidické atmosféře na základě světelné mikroskopie a obrazové analýzy
- studovat změny vlastností povrchové vrstvy po teplotní expozici v oxidické atmosféře na základě měření profilu mikrotvrdosti

Seznam odborné literatury:

- [1] Tamarin Y.: Protective Coatings for Turbine Blades. ASM International, 2002, 247 s.
- [2] Bose S.: High Temperature Coatings. Elsevier Inc., 2007, 299 s.
- [3] Fiala J., Kraus I.: Povrchy a rozhraní. Česká technika, ČVUT v Praze, 2009, 299 s.
- [4] Hrubý V., Tulka J., Kadlec J.: Povrchové technologie. Vojenská akademie Brno, 1995, 120 s.
- [5] Černý a kol.: Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů. SNTL nakl. Technické literatury, 1984, 264 s.
- [6] ASM specialty handbook, Nickel, Cobalt and Their Alloys. ASM International, 2000, 442 s.
- [7] Reed R.C.: The Superalloys; Fundamentals and Applications. Cambridge university press, 2008, 392 s.

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Simona Pospíšilová, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2011/2012.

V Brně, dne 6.12.2011

L.S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
Děkan fakulty

Abstrakt

Materiály, které se používají pro vysokoteplotní aplikace, pracují ve velmi agresivním prostředí (oxidace, vysokoteplotní koroze, eroze, únava, creep). Nároky na použité materiály jsou tak vysoké. Určitou stálost prokazují superslitiny na bázi niklu. Zlepšení odolnosti vůči oxidaci a vysokoteplotní korozi může být dosaženo použitím ochranných vrstev, např. difúzních bariér.

Tato bakalářská práce se zaměřuje na změny struktury a vlastností AlSi vrstvy aplikované metodou „slurry“ na niklovou superlitinu Inconel 713LC, a to vlivem dlouhodobé tepelné expozice při teplotách 800, 900 a 1000 °C.

Abstract

Materials used for high temperature applications works in a very aggressive environment (oxidation, hot corrosion, erosion, fatigue, creep). Demands on these materials are very high. Nickel-based superalloys show the certain stability in this environment. Improved resistance to oxidation and hot corrosion can be achieved by using protective layers such as diffusion barriers.

This thesis is focused on changes of microstructure and properties of AlSi layer applied by „slurry“ method on nickel-based superalloy Inconel 713 LC, due to long-term thermal exposition at 800, 900 a 1000 °C.

Klíčová slova

Difúzní bariéra, AlSi vrstva, Inconel 713LC, niklové superslitiny, mikrostruktura, oxidace, vysokoteplotní koroze, teplotní expozice.

Key words

Diffusion barrier, AlSi layer, Inconel 713LC, nickel-based superalloys, microstructure, oxidation, hot corrosion, thermal exposition.

Bibliografická citace

VÍTKOVÁ, G. *Studium ochranné vrstvy na bázi AlSi po degradaci*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 66 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Simona Pospíšilová, Ph.D..

Prohlášení

„Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracovala samostatně, za použití uvedené literatury a dle pokynů svého školiteli.“

V Brně dne 22. 5. 2012

Gabriela Vítková

Poděkování

Děkuji své školitelce a vedoucí bakalářské práce Ing. Simoně Pospíšilové PhD. za neutuchající zájem a podporu a cenné rady a připomínky při řešení této práce.

Obsah

1	Úvod	1
2	Superslitiny na bázi niklu	2
2.1	Dělení superslitin	2
2.1.1	Žáruvzdorné slitiny	4
2.1.2	Žárupevné slitiny	4
2.2	Chemické složení	5
2.3	Struktura	6
2.3.1	Matrice	6
2.3.2	Uspořádané fáze	7
2.3.3	Karbidy	8
2.4	Vliv teploty na strukturu a vlastnosti superslitin na bázi niklu	9
2.5	Odolnost vůči oxidaci a vysokoteplotní korozi	9
3	Ochrana povrchu materiálu	10
3.1	Degradační procesy	10
3.1.1	Oxidace	10
3.1.2	Koroze	12
3.1.3	Opotřebení	15
3.2	Podstata povrchových úprav	15
3.3	Druhy povrchových úprav	16
3.3.1	Anorganické nekovové povrchové úpravy	16
3.3.2	Anorganické kovové povrchové úpravy	17
3.3.3	Organické povrchové úpravy	18
3.4	Technologie nanášení anorganických kovových povlaků	18
3.4.1	Plátování kovy	18
3.4.2	Žárové pokovování v roztavených kovech	19
3.4.3	Tepelné a chemicko-tepelné zpracování a pokovení	19
3.4.4	Žárové stříkání kovů	20
3.4.5	Chemické pokovování	20
3.4.6	Galvanické pokovování	20
3.4.7	Fyzikální a fyzikálně-chemické povlakování	21
3.5	Druhy ochranných vrstev používaných pro vysokoteplotní operace	21
3.5.1	Difúzní bariéry	21
3.5.2	Tepelné bariéry (TBC)	22
4	Cíle práce	23
5	Experimentální materiál a použitá technika	24
5.1	Experimentální materiál	24
5.1.1	Základní materiál Inconel 713 LC	24
5.1.2	Povrchová úprava AlSi	25
5.2	Metodika experimentu	26
5.2.1	Přípravné práce	26
5.2.2	Teplotní expozice	27
5.2.3	Příprava metalografických výbrusů	28
5.2.4	Pozorování struktury	30
5.2.5	Analýza chemického složení	31
5.2.6	Měření tloušťek vrstev	31
5.2.7	Měření mikrotvrdosti	31

6	Výsledky a jejich diskuze	33
6.1	Metalografická analýza základního materiálu	33
6.2	Metalografická analýza vrstev AlSi	37
6.2.1	Hodnocení povrchu vrstev AlSi	37
6.2.2	Mikrostrukturní rozbor vrstev AlSi	39
6.2.3	Stanovení tloušťek vrstev AlSi	49
6.2.4	Hodnocení tvrdosti vrstev AlSi	52
6.2.5	Komplexní zhodnocení změn	54
7	Závěry	55
8	Seznam použitých zdrojů	56
9	Seznam použitých zkratk a symbolů	58
10	Seznam obrázků	59
11	Seznam tabulek	61
12	Seznam příloh	62
13	Přílohy	63

1 Úvod

Materiály používané pro vysokoteplotní operace (součásti leteckých, automobilových motorů apod.) jsou vystaveny komplexnímu působení degradačních jevů. Vysokoteplotní koroze, oxidace, eroze – to vše velmi negativně ovlivňuje životnost materiálů u těchto aplikací. V takto agresivním prostředí dokážou prokázat určitou stálost superslitiny na bázi niklu. Jde o skupinu většinou žáruvzdorných nebo žáropevných materiálů. Ani jejich životnost ale nemusí být dostačující, a proto je hlavním výzkumně vývojovým trendem její prodloužení. Zlepšení odolnosti vůči creepu či únavové životnosti je možné úpravou chemického složení materiálu či výrobou superslitin se sloupcovou polykrystalovou nebo monokrystalovou strukturou. Zvýšení odolnosti vůči korozi a oxidaci a tím prodloužení životnosti součástí je možné také aplikací ochranných povrchových úprav. Variabilita povrchových úprav je velká – od aplikace CVD, PVD metod přes vrstvy vytvořené difúzí aditivních prvků až po tepelné bariéry. Při výběru povrchových úprav pak dbáme na to, aby splňovaly svou funkci s ohledem na konkrétní provozní podmínky.

2 Superslitiny na bázi niklu

2.1 Dělení superslitin

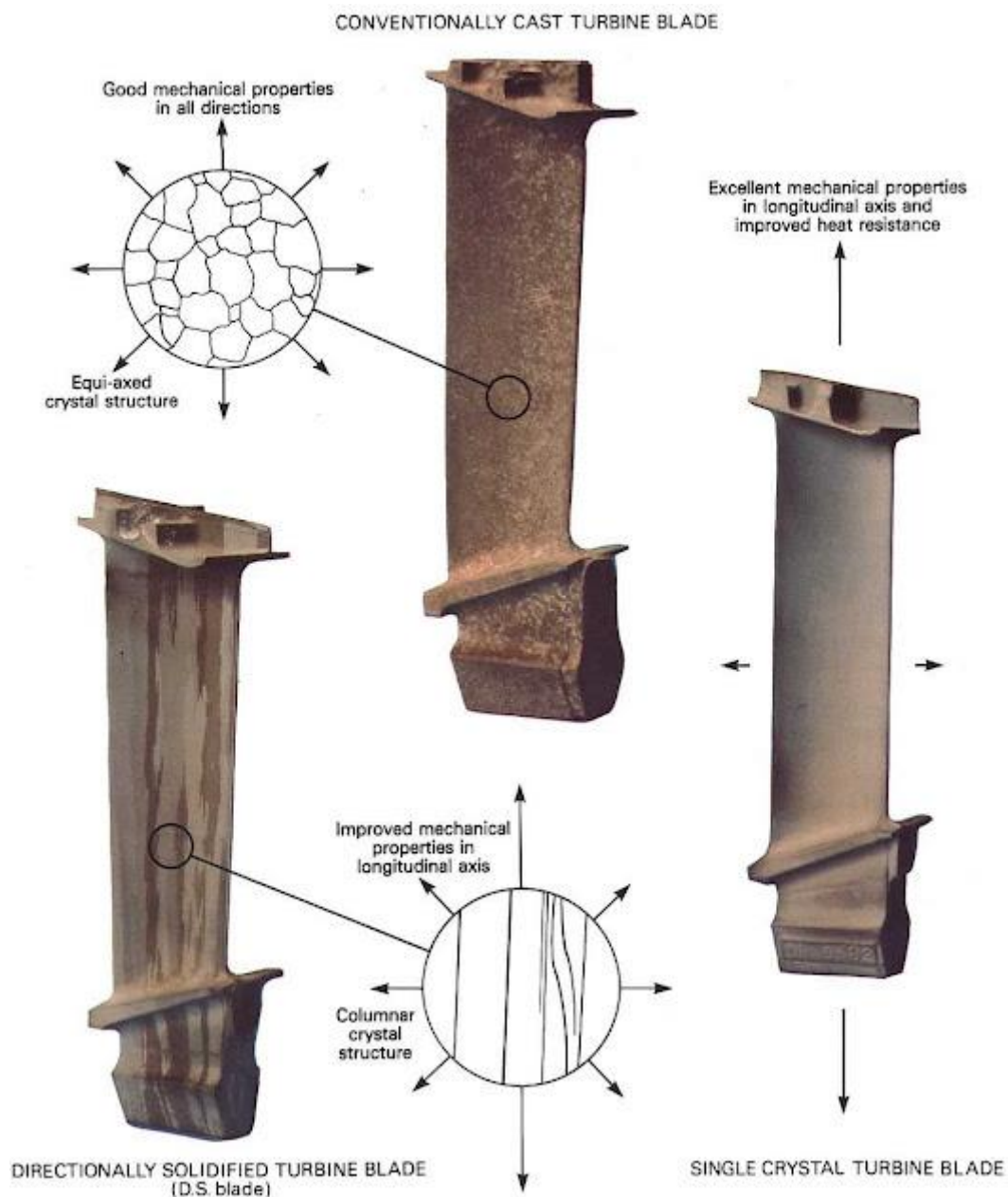
Superslitiny na bázi niklu jsou v dnešní době často využívány, zejména pak v leteckém a automobilovém průmyslu. Tyto součásti jsou vystaveny náročným provozním podmínkám. Musí odolávat opakovanému vystavení vysokým teplotám v přítomnosti fluktujícího napětí, erozi částicemi spalin, vysokoteplotní korozi a oxidaci a v neposlední řadě creepu [1, 2]. V závislosti na konkrétní aplikaci pak musí mít dostatečnou životnost v daném prostředí. To nám dává na výběr ze široké škály použitelných materiálů – superslitin na bázi niklu, které můžeme rozdělovat na základě různých parametrů:

Lité vs. tvářené

Tvářené materiály mají obecně lepší mechanické vlastnosti než lité. Úroveň jejich chemické heterogenity je mnohem menší, procesem tváření jsou zpevněné, velikost zrna je menší. Naproti tomu ve struktuře litých materiálů nacházíme po tuhnutí mnoho nežádoucích vlivů – slévarenských vad – vměstky, staženiny, místa s lokální heterogenitou aj., které obecně zhoršují mechanické vlastnosti [3]. Obrábění tvářených superslitin na bázi niklu však není vůbec jednoduché. Jejich houževnatost a pevnost zhoršuje obrobitelnost natolik, že dochází k výrazně většímu opotřebení obráběcích nástrojů. Celý proces je také mnohem časově náročnější. S ohledem na moderní konstrukci některých lopatek (vnitřní chlazení) může být obrábění nepoužitelnou metodou [1, 4]. Z těchto důvodů se z velké části v praxi používají lité slitiny a tvářených se využívá na nejvíce namáhané součásti.

Polykrystalické vs. monokrystalické

Struktura slitin má velký vliv na výsledné mechanické vlastnosti. Rovnoosá krystalová struktura může být obecně požadována za základní strukturu většiny krystalických materiálů. V průběhu 50. let 20. století byla díky zavedení metody usměrněného tuhnutí popsána sloupcová krystalová struktura [4, 5]. Zrna jsou většinou orientovaná souhrnně ve směru $\langle 100 \rangle$. Creepová životnost těchto materiálů je mnohem delší zejména díky nedostatku příčných hranic zrn ve směru zatížení. Počátkem 80. let 20. století pak dochází k výrobě prvních monokrystalických materiálů. Růst monokrystalu většinou probíhá ve směru $\langle 001 \rangle$. Vzhledem k nepřítomnosti hranic zrn vykazují monokrystaly také delší creepovou životnost. K jejich porušení pak nejčastěji dochází na hranicích subzrn [1, 5]. Technologie výroby těchto pokročilých struktur je natolik náročná, že se používají jen v minoritní míře. Jejich srovnání je uvedeno na obr. 1.



Obr. 1: Srovnání struktur slitin na lopatce turbíny [4]

Legenda k obr. 1: *Conventionally Cast Turbine Blade* – konvenčně litá lopatka turbíny (Equi-axed crystal structure – rovnoosá krystalová struktura, Good mechanical properties in all directions – dobré mechanické vlastnosti ve všech směrech), *Directionally Solidified Turbine Blade* – lopatka turbíny litá metodou usměrněného tuhnutí (Columnar crystal structure – sloupcová krystalová struktura, Improved mechanical properties in longitudinal axis – zlepšené mechanické vlastnosti v podélném směru), *Single Crystal Turbine Blade* – monokrystalická lopatka turbíny (Excellent mechanical properties in longitudinal axis and improved heat resistance – výborné mechanické vlastnosti v podélném směru a zlepšená tepelná odolnost)

Normální vs. zvýšené teploty

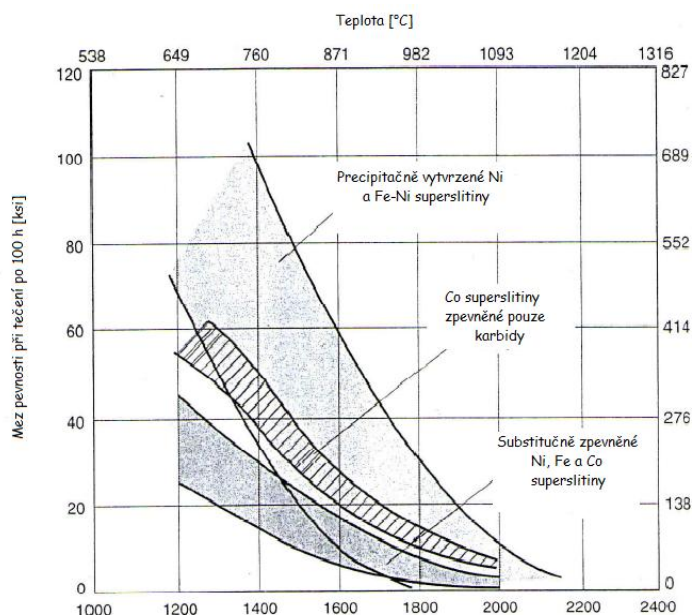
Obecně můžeme slitiny rozdělit na ty, které odolávají degradaci v prostředí za normálních, pokojových teplot, a na ty co odolávají za zvýšených teplot. Protože se tyto slitiny používají na vysokoteplotní aplikace, nebudeme degradaci za normální teploty uvažovat. Pro degradaci za vysokých teplot poté můžeme slitiny rozdělit na žáruvzdorné a žárupevné, podrobněji popsané v následujících podkapitolách.

2.1.1 Žáruvzdorné slitiny

Žáruvzdorné materiály jsou slitiny, jejichž požadované vlastnosti jsou dány zejména substitučním a karbidickým zpevněním. Substitučními prvky jsou nejčastěji chrom, kobalt, molybden, wolfram, tantal [6]. Tyto atomy se velikostí nesmí od prvku matrice, tj. niklu, lišit o více než 13 %. Substituční zpevnění je primárně dáno vysokou teplotou tání substitučních prvků, což posiluje soudržnost mřížky a omezuje difúzi za vysokých teplot. Nejsou ale schopny po delší dobu přenášet vnější napětí, rychlost tečení nepříjemně narůstá, a proto jsou tyto materiály nevhodné pro vysokoteplotní aplikace se zatížením – např. lopatky turbín leteckých motorů [5, 7].

2.1.2 Žárupevné slitiny

Žárupevné materiály jsou slitiny, jejichž požadované vlastnosti jsou primárně dány precipitačním zpevněním (často v kombinaci se substitučním zpevněním matrice). Ke zpevnění dochází díky přítomnosti koherentních precipitátů v matrici. Precipitáty na bázi niklu a hliníku a/nebo titanu (příp. niobu) tvoří tzv. fázi γ' . I když jsou precipitáty koherentní, mřížka je v místě precipitátu mírně deformovaná [5]. Průchod dislokace přes toto koherentní a semikoherentní rozhraní zpomaluje její pohyb, tím dochází ke zpevnění materiálu, a to především za vysokých teplot [1, 5]. Tyto slitiny dobře snášejí podmínky vysoké teploty za současného vnějšího napětí. Srovnání meze pevnosti při tečení v závislosti na teplotě znázorňuje obr. 2.



Obr. 2: Srovnání meze pevnosti při tečení slitin za vysokých teplot [1]

2.2 Chemické složení

Nikl je pátým nejrozšířenějším prvkem na Zemi. Jde o přechodný prvek VIII. B skupiny. Je slabě feromagnetický, s mřížkou FCC (Face Centred Cubic – kubická, plošně středěná) a s teplotou tání 1455 °C [7].

Superslitiny na bázi niklu jsou polykomponentní materiály tvořené niklem a dalšími prvky, jejichž kombinace a množství ovlivňují výsledné vlastnosti [7, 8]. Tyto prvky můžeme rozdělit do skupin s podobným vlivem na základě různých hledisek. Může být zohledněn typ tvořených strukturních součástí, rozdílnost atomového poloměru ve srovnání s niklem, obecný vliv na výsledné vlastnosti materiálu aj. Tato práce bere v úvahu všechna hlediska a získané informace třídí dle konkrétního prvku:

Chrom

Chrom je nejdůležitějším přísadovým prvkem, primárně díky substitučnímu zpevnění matrice [4, 6, 7]. Pozitivně ovlivňuje i korozní odolnost – vytváří kompaktní oxidický film, který zamezuje další oxidaci povrchu. S uhlíkem tvoří karbidy typu $M_{23}C_6$ a M_7C_3 [1, 7]. Při vysoké koncentraci však může za určitých podmínek docházet k tvorbě tzv. TCP fází (Topologically Close-packed). Tyto fáze jsou křehké, mají nevhodnou morfologii a celkově tedy výrazně zhoršují mechanické vlastnosti [4]. Jejich tvorbě se snažíme předejít.

Hliník

Hliník je dalším velmi významným přísadovým prvkem. Stejně jako chrom tvoří ochranný oxidický film jako ochrana proti korozi. Důležitým pozitivem je precipitační zpevnění v důsledku tvorby koherentních precipitátů Ni_3Al , tzv. fáze γ' , která je stabilní i za relativně vysokých teplot [1, 7].

Titan

Titan se, stejně jako chrom a hliník, zlepšuje korozní odolnost. Jeho koncentrace se může pohybovat i na takové úrovni, že částečně nahrazuje obsah chromu. Také zvyšuje odolnost proti mezikrystalové korozi. I titan se podílí na precipitačním zpevnění tvorbou Ni_3AlTi , fáze γ' [1, 6]. S uhlíkem resp. s uhlíkem a dusíkem tvoří karbidy typu MC resp. karbonitridy typu $\text{M}(\text{CN})$.

Kobalt

Kobalt patří do skupiny prvků, které substitučně zpevňují matici. Při vysoké koncentraci tvoří nežádoucí TCP fáze [6, 7]. Příznivě ovlivňuje i žárupevnost, a to díky zvýšení teploty rozpustnosti fáze γ' .

Wolfram, molybden

Tyto prvky opět patří do skupiny substitučně zpevňujících prvků, které mohou tvořit i TCP fáze. S uhlíkem tvoří karbidy typu M_{23}C_6 a M_6C , molybden pak může tvořit ještě karbidy typu MC [1, 6, 7].

Niob

Niob se může podílet jak na tvorbě fáze γ'' , tak na tvorbě TCP fází, karbidů typu MC nebo karbonitridů typu $\text{M}(\text{CN})$ [6, 7].

Železo

Železo má podobné vlastnosti jako kobalt. Nevýhodou je ale jeho negativní vliv na žáruvzdornost [4, 6]. Proto se ve vysoce žárupevných slitinách nachází jen několik desetin procenta.

Bor, zirkonium, hafnium

Tyto prvky se přidávají do slitin jen ve velmi malém množství. U polykrystalických slitin zpevňují hranice zrn a zvyšují tak především odolnost vůči creepu [4, 6, 7].

Ve slitinách jsou také přítomny další prvky v malém množství, i tak ale mají škodlivý vliv na vlastnosti. Patří sem plyny (kyslík, vodík, dusík, argon, helium), nekovové nečistoty (fosfor a síra) a některé další kovové nečistoty (olovo, bismut, antimon, stříbro, měď, tellur). Nejvíce negativní vliv na vlastnosti má pak kyslík, dusík a síra [2].

2.3 Struktura

Základem superslitin na bázi niklu je matrice tvořena fází γ . Ta je v případě žáropevných superslitin na bázi niklu koherentně spojena s fází γ' [5]. Vlivem působení provozní teploty se mohou tvořit TCP fáze. Mimo to se ve struktuře také vyskytují primární nebo sekundární karbidy, nitridy, karbonitridy, boridy apod.

2.3.1 Matrice

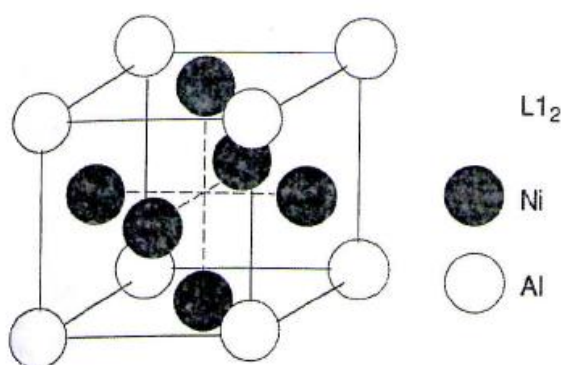
Matrici tvoří substitučně tuhý roztok s krystalovou strukturou kubickou, plošně středěnou – fáze γ . Obsahuje nikl jako základní prvek spolu s kombinací

legujících prvků [7]. Nejčastějšími legujícími prvky jsou chrom, kobalt, železo, molybden a wolfram. Z důvodu zpevnění může obsahovat i niob a tantal.

2.3.2 Uspořádané fáze

Uspořádané fáze obecně dělíme do dvou skupin – na GCP a TCP fáze. GCP (Geometrically Close-Packed) neboli geometricky těsně uspořádané fáze jsou fáze, které jsou ve všech směrech stejně těsně uspořádané. Naproti tomu TCP (Topologically Close-Packed) neboli topologicky těsně uspořádané fáze jsou fáze, které jsou uspořádané těsně ve vrstvách. Tyto fáze vznikají především během tepelného zpracování, jsou anizotropní a vzhledem k negativnímu vlivu na mechanické vlastnosti nežádoucí [5].

Nejdůležitější GCP fází je fáze γ' . Jde o intermetalickou fázi Ni_3Al a $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$, s FCC mřížkou typu $L1_2$ (Obr. 3) [4]. Díky své koherenci s matricí zabezpečuje dlouhodobé zpevnění. Precipituje ve formě globulárních, krychlových nebo podélných částic, což je primárně ovlivněno hodnotami deformační a povrchové energie. Experimentálně bylo také zjištěno, že vliv na morfologii má i poměr hliník/titan a obsah molybdenu [8]. Mechanické vlastnosti ovlivňuje primárně tvar, množství a velikost γ' .



Obr. 3: FCC mřížka typu $L1_2$ pro γ' [4]

U slitin s vyšším obsahem niobu precipituje fáze γ'' (Ni_3Nb). Tato fáze má BCT (Body Centred Tetragonal) neboli prostorově středěnou tetragonální mřížku typu D_{022} . Mezi další patří fáze δ (Ni_3Ta) s mřížkou orthorombickou, fáze η (Ni_3Ti) s mřížkou hexagonální těsně uspořádanou typu D_{024} a další [4].

Do skupiny TCP fází zahrnujeme ty fáze, které mají již zmíněné těsné, anizotropní uspořádání. Jsou tvrdé, křehké, s nevhodnou morfologií, vlivem dlouhodobé teplotní expozice se vylučují po hranicích zrn a ochuzují matici potřebné legující prvky. Vhodným chemickým složením slitiny se proto snažíme předcházet tvorbě těchto fází. Příkladem mohou být tyto fáze [6, 8]:

- σ fáze – intermetalická fáze s ideální stechiometrií A_2B a tetragonální mřížkou (např. Cr_2Ru , $Re_{67}Mo_{33}$)
- μ fáze – intermetalická fáze s ideální stechiometrií A_6B_7 a romboedrickou mřížkou (např. W_6Co_7 , Mo_6Co_7)
- Lavesovy fáze - substituční fáze s ideální stechiometrií A_2B a hexagonální mřížkou (např. Fe_2Ti , Fe_2Mo , Co_2Ta)
- P fáze – fáze s primitivní orthorombickou mřížkou (např. $Cr_{18}Mo_{42}Ni_{40}$)
- R fáze – fáze s romboedrickou mřížkou (např. $Fe_{52}Mn_{16}Mo_{32}$)

2.3.3 Karbidy

Karbidy se ve struktuře vyskytují různého typu a s různou morfologií. Nejčastěji jsou to karbidy typu MC, M_6C , $M_{23}C_6$, M_7C_3 , kde M představuje jeden nebo i více kovových prvků. Při precipitaci malých, koherentních, jemně dispergovaných karbidů dochází ke zpevnění hranice zrna, jsou omezovány pokluzu po hranicích nebo se jim úplně předchází [4, 7].

Nejznámějšími karbidy jsou typu MC, nejčastěji tvořené s titanem nebo tantalem, a také s wolframem, molybdenem nebo niobem. Jde o primární karbidy, které se při ochlazení z vysokých teplot ($\sim 1038^\circ C$) tvoří přímo z taveniny. Často je pozorujeme v mezidendritických prostorech například ve formě globulí nebo čínského písma [7].

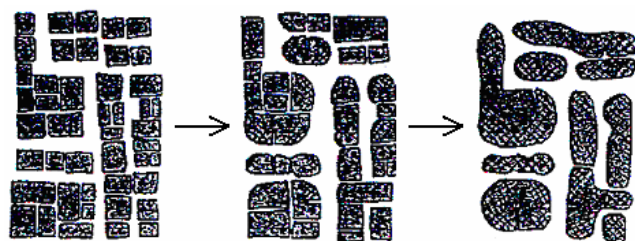
Ostatní typy karbidů patří do skupiny sekundárních karbidů. Karbidy typu $M_{23}C_6$ se primárně tvoří s chromem, případně s molybdenem nebo wolframem, po hranicích zrn. Mohou vznikat degradací z MC karbidů: $MC + \gamma \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma'$ [4]. Karbidy typu M_6C se tvoří, pokud je obsah molybdenu a/nebo wolframu větší než 6–8 %. Mají komplexní kubickou strukturu. Jsou stabilní za vyšších teplot než typ $M_{23}C_6$, kvůli čemuž jsou komerčně více důležité pro precipitaci po hranicích zrn pro omezení růstu zrn u tvářených slitin [9]. Karbidy typu M_7C_3 se tvoří s chromem. Ve struktuře se příliš nevyskytují, protože přítomnost prvků jako jsou kobalt, molybden, wolfram nebo niob předchází jejich vzniku [1]. Přehled jednotlivých druhů karbidů, které se vyskytují ve struktuře niklových superslitin, je uveden v tab. 1.

Tab. 1: Souhrn karbidů v superslitinách [6, 7]

Fáze	Mřížka	Vzorec	Popis
MC	SCC kubická prostá	TiC, NbC, HfC	Složení je různé, tvoří nepravidelné globule nebo čínské písmo.
$M_{23}C_6$	FCC	$Cr_{23}C_6$, $Fe_{23}C_6$, $W_{23}C_6$, $Mo_{23}C_6$	Může být ve tvaru globulí, desek aj., obvykle se vyskytují na hranicích zrna.
M_6C	FCC	Fe_3Mo_3C , Fe_3W_3C , Fe_4W_2C , Fe_3Nb_3C , Nb_3Co_3C , Ta_3Co_3C	Náhodně distribuované karbidy.
M_7C_3	HCP hexagonální	Cr_7C_3	Vyskytují se pouze v některých slitinách po vystavení teplot nad $1000^\circ C$. Nejčastěji tvoří deskovité částice na hranicích zrn.

2.4 Vliv teploty na strukturu a vlastnosti superslitin na bázi niklu

U většiny materiálu pozorujeme klesající tendenci meze kluzu s růstem teploty. V případě superslitin na bázi niklu a některých dalších materiálů mez kluzu se vzrůstající teplotou mírně roste, a to až do teplot kolem 800 °C. Při překročení této teploty mez kluzu rychle klesá [4, 10]. Ve struktuře slitin, které jsou precipitačně zpevněné fází γ' , je tento pokles způsoben vznikem tzv. raftové morfologie. Jde o postupné hrubnutí a spojování precipitátů do bloků nebo řetězců (Obr. 4). To má za následek snazší a rychlejší pohyb dislokací a tím pokles meze kluzu. Jak teplota stoupá, je tento jev stále výraznější. Za teplot okolo 1200 °C je odolnost vůči plastické deformaci již velmi malá [10]. Spolupůsobení vysoké teploty a napětí pak označujeme za tzv. rafting, kdy dochází ke změně původní morfologie částic fáze γ' na protažené a zaoblené řetězky. Následkem raftingu je velká anizotropie mechanických vlastností, v závislosti na směru působení napětí [10].



Obr. 4: Shlukování precipitátů γ' za vysokých teplot [8]

2.5 Odolnost vůči oxidaci a vysokoteplotní korozi

K ochraně superslitin proti vnějším vlivům mohou napomáhat některé prvky, které jsou v nich obsaženy. Nejdůležitějším prvkem z hlediska korozní odolnosti je chrom. Na povrchu slitin tvoří oxidický film Cr_2O_3 [1, 2]. Ten je stabilní a zamezuje další oxidaci materiálu. Obsah kolem 20 % je dostatečný pro dobrou korozní odolnost. S růstem podílu chromu ve slitinách roste jejich žáruvzdornost. Zároveň ale klesá jejich žárupevnost vlivem poklesu rozpustnosti fáze γ' [11]. Také může při vyšších koncentracích dojít ke vzniku nežádoucích TCP fází [4]. Spolu s chromem je dalším důležitým prvkem hliník, zvláště z hlediska odolnosti vůči oxidaci. I hliník tvoří na povrchu oxidický film, a to Al_2O_3 [1, 7]. Dalšími prvky, které mohou zlepšit žáruvzdornost, jsou molybden a wolfram, popřípadě titan nebo niob. Vliv těchto prvků byl obecně popsán v kapitole 2. 2.

V případě, že jsou požadovány vysoké nároky na žárupevnost, je obsah chromu nižší. Tyto materiály pak snáze podléhají oxidaci a vysokoteplotní korozi. V úvahu musí být brány i další vlivy, jako je erozivní opotřebení [4]. Těmto degradačním procesům se věnuje v následující kapitole.

3 Ochrana povrchu materiálu

3.1 Degradční procesy

3.1.1 Oxidace

Oxidací rozumíme reakci kovů, slitin příp. dalších materiálu, při které obsažené kovové prvky tvoří oxidy v přítomnosti kyslíku nebo jiných kyslíkatých plynů. Vznikající oxidy mohou vytvořit ochrannou vrstvu, která zamezuje další oxidaci materiálu. Podmínkou je, aby vrstva zůstávala přilnutá na povrch [9, 12]. V opačném případě dochází k odlupování a povrch nadále kontinuálně oxiduje, čím se snižuje množství základního materiálu. Následkem je selhání součástí.

Studium průběhu oxidace a parametrů, které ji ovlivňují, probíhá experimentálně v laboratoři. Jde o kontrolované vystavení materiálu oxidické atmosféře (O_2 , CO_2 , NO_2 , H_2O nebo kombinace) za vysokých teplot po různě stanovenou dobu. Následně probíhá hodnocení změn, například změna hmotnosti vzorku nebo změna tloušťky oxidační vrstvy, apod. [12].

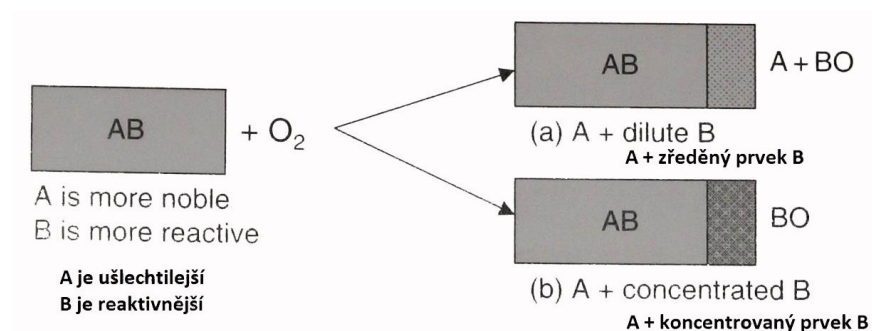
Na průběh oxidace jako takové má vliv mnoho faktorů. Z hlediska termodynamiky jsou to teplota, parciální tlak a chemické složení. Ze závislosti volné energie tvorby oxidů na teplotě vyplývá, že s rostoucí teplotou se většina oxidů stává méně stabilními [9]. Změnou parciálního tlaku můžeme dosáhnout toho, že k oxidaci nedojde. Vliv chemického složení okolí ukazuje, že čím je aktivita kovu nižší, tím vyšší parciální tlak kyslíku je zapotřebí, aby došlo k oxidaci [9]. Z hlediska kinetiky můžeme proces oxidace popsat v následujících několika krocích

- molekuly kyslíku jsou adsorbovány na povrchu kovu
- molekulární kyslík disociuje na atomární kyslík
- atomy kyslíku se přemisťují do nízkoenergetických míst na povrchu kovu
- atomární kyslík ionizuje a vytváří vazby s atomy kovu na povrchu
- vytváří se více adsorbovaných vrstev
- koncentrovaná místa s kyslíkem se zvětšují a překrývají se, čímž vznikne přechodný oxidický film
- ionty kyslíku/kovu difundují skrze film, čímž je umožněn vznik a následný růst stabilního oxidického filmu [9]

Kovy v praxi jen zřídka používáme v nosných aplikacích v čisté formě. Za zvýšených teplot mají nízkou pevnost a odolnost vůči vlivům prostředí. Pomocí legování vytváříme slitiny, které mají obecně lepší mechanické vlastnosti. Základní mechanismy oxidace probíhají ve slitinách stejně jako v čistých kovech [9]. Určité komplikace přináší tvorba mnohonásobných oxidů, smíšených oxidů, vnitřních oxidů a difúzní interakce v rámci kovů [12]. Vliv legování na průběh oxidace můžeme popsat na dvou typech základní binární soustavy.

Typ 1

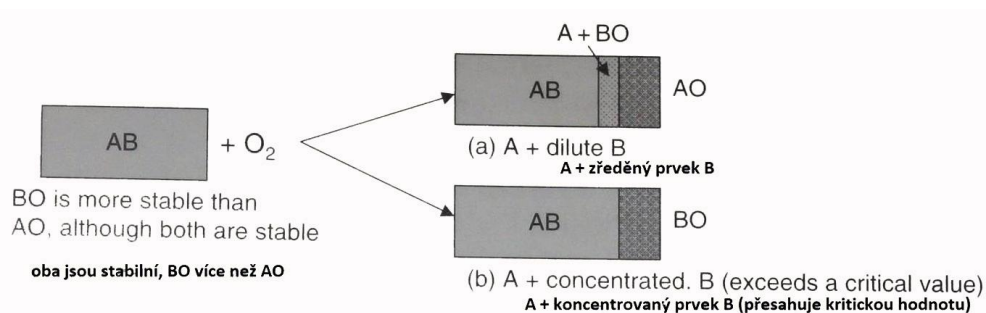
Uvažujeme prvek A jako více ušlechtilý a prvek B jako více reaktivní. Za atmosférického tlaku kyslíku nedojde k tvorbě oxidu prvku A (dále AO). Z B se tvoří oxid prvku B (dále BO), a to ve dvou variantách v závislosti na koncentraci prvku B. Pokud ho není dostatek, precizuje BO v A. Přesáhne-li koncentrace B kritickou hodnotu, tvoří se souvislá vrstva BO. Tato koncentrace závisí na difúzních koeficientech kyslíku a prvku B ve slitině, molárním objemu kovu a tvořícího se oxidu a rozpustnosti kyslíku ve slitině [9]. Schematický náčrt tohoto typu je na obr. 5.



Obr. 5: Oxidace v binární soustavě – typ 1 [9]

Typ 2

V tomto případě uvažujeme, že prvek A i B tvoří stabilní oxidy, a ty od prvku B jsou stabilnější. Pokud je obsah prvku B nízký, tvoří se na vnějšku vrstva AO. Na rozhraní AO-slitina se pak tvoří BO v A. Jakmile obsah prvku B překročí kritickou hodnotu, vytváří se na prvku stabilní BO. Tato varianta je základním modelem vytváření stabilních oxidických vrstev odolných vůči další oxidaci. K vytvoření této ochranné vrstvy by v binárním systému nikl-hliník musel být obsah hliníku nejméně 17 hm. % (Al_2O_3) a v binárním systému nikl-chrom by musel být obsah chromu alespoň 30 hm. % (Cr_2O_3) [9]. Schematický náčrt tohoto typu je na obr. 6.



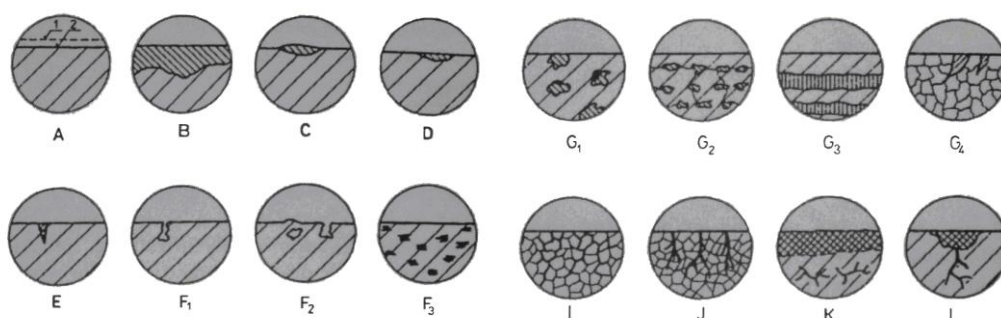
Obr. 6: Oxidace v binární soustavě – typ 2 [9]

3.1.2 Koroze

Koroze je samovolný, nevratný děj, při kterém postupně dochází k degradaci materiálu vlivem prostředí. Stádia vlivu mohou být rozlišná; od estetických změn jako je změna barvy nebo ztráta lesku až po úplné porušení soudržnosti. Koroze probíhá vlivem fyzikálních nebo chemických procesů, příp. spolupůsobením mechanického namáhání, elektrickým proudem apod. Navenek se koroze nejčastěji projevuje snižováním hmotnosti a tvorbou korozního povlaku. Také můžeme pozorovat změnu mechanických vlastností a následně časem poškození struktury [12-15]. Typy korozního napadení dělíme dle různých hledisek, nejčastěji dle makroskopického hlediska napadení, charakteru korozního děje a druhu korozního prostředí.

A) Dle makroskopického hlediska napadení

Za nejméně negativní lze brát rovnoměrnou korozi, kdy probíhá napadení souměrně. V těchto případech můžeme experimentální metodou stanovit rychlost korozního napadení a predikovat tak životnost součásti s ohledem na danou rychlost koroze [16]. Ta se většinou s časem mění, resp. klesá. Opakem je nerovnoměrná koroze, která probíhá v různých místech s různou intenzitou. Skvrnité korozní napadení se projevuje napadením pouze určitých částí povrchu. Bodová a důlková koroze jsou velmi nebezpečné druhy koroze. Projevují se lokálním poškozením povrchu, které může mít postupem času za následek proděravění součásti. Probíhá zejména v přítomnosti iontů Cl^- nebo dalších prvků. Podobným druhem je i koroze štěrbinová, která vzniká ve štěrbinách nebo drobných kapilárách. Dalšími nebezpečnými druhy koroze jsou koroze mezikrytalová a transkrytalová. K mezikrytalové korozi dochází kvůli odlišné rychlosti koroze na hranici a uvnitř zrna (rozdílná koncentrace prvků). Pokud koroze přejde z hranic i do krystalu, hovoříme o transkrytalové korozi [12-15]. Selektivní koroze probíhá napadením jedné fáze u vícefázových slitin na rozdíl od extrakční koroze, kdy degraduje jedna chemická složka slitiny [12, 17]. Schematický náčrtek těchto korozních napadení zobrazuje obr. 7.



Obr. 7: Některé druhy korozního napadení [16]

Legenda k obr. 7: A- rovnoměrné napadení (1- původní povrch, 2- povrch po napadení), B- nerovnoměrné napadení, C- skvrnité napadení, D- důlkové napadení, E- bodové napadení, F- podpovrchové napadení, G- selektivní napadení, I- mezikrytalové napadení, J- transkrytalové napadení, K- extrakční napadení, L- korozní trhliny

B) Dle korozního děje

Z hlediska korozního děje dělíme korozi na dva základní typy – na korozi chemickou a elektrochemickou. Chemickou korozi rozumíme korozní napadení za zvýšených teplot v důsledku působení oxidačních nebo redukčních plynů, příp. nevodivých organických kapalin.

V prostředí oxidačních plynů se povrch kovu pokrývá korozními produkty, nejčastěji oxidy, příp. uhličitany, sírany nebo chloridy [12, 15, 16]. Tloušťka a charakter vznikající oxidické vrstvy závisí na poměru atomárního objemu kovu V_{Me} a molárního objemu oxidu korozního produktu V_o . Jde o tzv. Pillingovo-Bedwordovo číslo r_{PB} (dále jen P-B číslo). U alkalických kovů je P-B číslo $r_{PB} < 1$, což znamená, že atomový objem kovu je větší než molární objem produktu koroze a vzniká tak nesouvislá tenká vrstva. Tato vrstva není dostatečná, aby měla ochranný charakter, čímž dochází k rychlé oxidaci. Většina technických kovů má P-B číslo $r_{PB} \geq 1$. Na povrchu kovu se tvoří souvislá ochranná vrstva. Pokud by tento poměr byl velký, vrstva je příliš široká, začíná praskat a odlupovat se [18].

U redukčních plynů k tvorbě korozních produktů nedochází. Ve většině případů redukující plyn difunduje do kovu nebo dojde k reakci s nekovovými složkami materiálu. Radíme sem vodíkovou křehkost nebo vodíkovou korozi [12].

Elektrochemickou korozi rozumíme reakci kovu s elektrolytem, kterým mohou být roztoky solí, kyselin a zásad. V průběhu této koroze rozlišujeme dvě dílčí reakce – katodickou a anodickou, které jsou od sebe neoddělitelné a vzájemně se prolínají. Během anodické reakce povrch kovu oxiduje a v průběhu katodické reakce dochází v elektrolytu k redukci některých složek – elektrolyt se nabíjí kladným nábojem a kov záporným [15, 17, 18]. Chování kovů v elektrolytu ovlivňuje jejich elektrochemická ušlechtilost, která vyjadřuje, jak snadno kov uvolňuje elektrony (tvorba iontů). Nejvíce korozi podléhají kovy s vysokou elektronegativitou. U některých z nich ale nemusí docházet k úplné degradaci korozi. Na jejich povrchu se může tvořit oxidická vrstva, pak dochází k tzv. pasivaci. Většinou jde o úzkou vrstvu oxidu kovu, který je ušlechtilejší než původní kovový materiál. Mohou se tvořit vlivem pasivátorů (oxidace na anodě) nebo stykem kovu se vzduchem [12, 15, 17]. Je-li vzniklá vrstva kompaktní, chrání povrch před další korozi nebo probíhající korozi zpomaluje. K pasivaci dochází například u železa, niklu, chromu, titanu, hliníku apod. [16].

C) Dle druhu korozního prostředí

Nejběžnějším prostředím je atmosféra. Rychlost koroze v atmosféře ovlivňuje zejména úroveň zvlhčení povrchu kovu a přítomnost atmosférických nečistot (NaCl , H_2S , NO_2 nebo prachové částičky). Kondenzovaná vlhkost na povrchu velmi snadno reaguje se vzdušným kyslíkem, která stačí ke vzniku tenké vrstvy elektrolytu [12, 14, 15, 18].

Dalším korozním prostředím jsou kapaliny, nejčastěji voda s dalšími chemickými prvky v ní rozpuštěné. Uplatňuje se elektrochemická koroze, která je ovlivněna širokou škálou faktorů, které mohou mít i neelektrický charakter [15, 16]. Příkladem je koroze plastů, i když jsou to nekovové materiály.

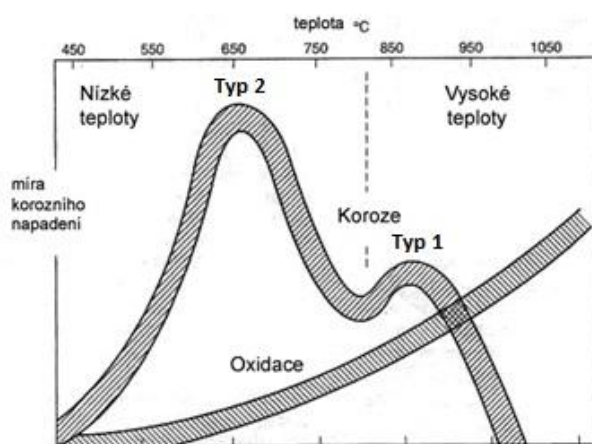
Při korozi v plynném prostředí reaguje povrchu kovu s okolním plynem za vzniku korozních produktů. Jde o chemickou korozi a její význam je zejména u materiálů používaných za vysokých teplot.

Mezi speciální druh korozního prostředí patří koroze v půdách. Probíhá elektrochemicky – půda představuje roztok elektrolytu, který může obsahovat fáze v kapalném, plynném i pevném skupenství [12, 14, 15].

D) Vysokoteplotní koroze

Vzhledem k tématu této bakalářské práce je třeba blíže popsat vysokoteplotní korozi. Vysokoteplotní korozi rozumíme korozní napadení rozpuštěnou solí v oxidické atmosféře za vysokých teplot u superslitin na bázi niklu. Je výsledkem zrychlené oxidace za teplot mezi 650 °C a 925 °C, kdy se kovy a slitiny pokrývají vrstvou znečišťujícího solného filmu. V praxi je to nejčastěji v prostředí N_2 , H_2O a CO_2 s SO_2 [1, 8, 11].

Vysokoteplotní korozi dělíme na dva typy. Typ 1 je méně agresivní a probíhá za teploty vyšší než je teplota tání znečišťujícího solného filmu. Naproti tomu typ 2 je výrazně agresivnější. Probíhá za teplot nižších než je teplota tání znečišťujícího solného filmu. K poškození součásti tímto typem vysokoteplotní koroze dochází velmi rychle [1]. Schematický náčrt závislosti míry korozního napadení na teplotě je na obr. 8. Prvky, které nejvíce chrání proti vysokoteplotní korozi a jsou obsaženy v niklových superslitinách, jsou chrom, křemík, nikl nebo wolfram.



Obr. 8: Schematický náčrt závislosti míry korozního napadení na teplotě [1, 8]

3.1.3 Opotřebení

V průběhu provozu součástí dochází k jejich postupnému opotřebení, které snižuje životnost a klade tak nároky na údržbu nebo renovaci. Obecně při něm dochází k úbytku nebo přesunu částic z povrchu, často doprovázené dalšími projevy. Na základě vizuálního projevu a mechanismu vzniku dělíme opotřebení na adhezivní, abrazivní, kavitační, únavové, vibrační a erozivní [15, 16, 18].

K adhezi dochází při relativním pohybu dvou těles. Vlivem nerovnosti jejich funkčních povrchů dojde na některých místech ke styku a k působení adhezivních sil. Naproti tomu při abrazi dochází k výraznějšímu porušování povrchu součásti. V místě styku dvou funkčních povrchů nebo funkčního povrchu a abrazivního prostředí se opotřebení projevuje ryhováním nebo mikrořezáním [3, 18]. Mechanismus abraze závisí zejména na konkrétním materiálu součásti a druhu a tvaru abrazivních částic. Ke kavitačnímu opotřebení dochází u součástí, které pracují v prostředí kapaliny. V místech měnící se rychlosti průtoku kapaliny nebo v místech vysokého podtlaku dochází rychlému vzniku a zániku bublin, což vede k narušování povrchu součásti. Únavové opotřebení vzniká v místě kontaktu dvou součástí, z nichž jeden vykonává valivý pohyb [3, 15, 16]. Na povrchu opotřebované součásti mohou vznikat povrchové důlky nebo může dojít k odlupování povrchové vrstvy. Vibrační opotřebení je způsobeno společným, tangenciálním kmitavým pohybem dvou součástí při normálovém zatížení. K viditelnému porušení dojde, pokud jeden z materiálů těchto součástí přesáhne mez pružnosti [3].

Posledním typem opotřebení je eroze. Jde o porušování soudržnosti povrchu součásti v důsledku nárazu pevných částic v plynném, popř. v kapalném prostředí. Mechanismus eroze ovlivňuje mnoho faktorů – houževnatost povrchu součásti, charakteristika částic (tvar, velikost, jejich tvrdost,...) nebo úhel a rychlost s jakou částice na povrch dopadají. Částice se mohou při styku s povrchem součásti buď odrazit, anebo způsobit poškození, což primárně závisí na tom, jestli daný materiál dokáže absorbovat kinetickou energii částice [18]. Závislost hmotnostního úbytku při erozi na úhlu (v rozmezí 0° až 90°) dopadajících částic dělíme dle materiálu součásti na dva typy. U tvrdých a křehkých materiálů roste hmotnostní otěr W_h s rostoucím úhlem dopadu až do své maximální hodnoty. V případě měkkých a houževnatých materiálů hmotnostní otěr s rostoucím úhlem dopadu částic roste až do hodnoty přibližně 15° . S dalším nárůstem úhlu dopadu hmotnostní otěr postupně klesá [3]. V praxi se pak můžeme setkat s aplikací této závislosti v podobě vhodné zvoleného materiálu vzhledem k druhu erozivních částic.

3.2 Podstata povrchových úprav

Materiály pracující v degradačním prostředí musí být účinně chráněny před nežádoucím poškozováním. Můžeme tak učinit dvěma základními způsoby. Je-li to provozně možné, změnou vlastností daného prostředí a jeho činitelů můžeme zmírnit degradační působení (např. odvlhčení nebo různé

druhy komplexního nebo selektivního odplynění, přidání pasivačních nebo absorpčních inhibitorů apod.) [1, 2, 9]. Druhou skupinu tvoří součásti pracující v takovém prostředí, jehož vlastnosti nelze upravit. Sem patří i součásti vyrobené z niklových superslitin používané např. v leteckých nebo automobilových motorech. Z tohoto důvodu jsou povrchově upraveny, aby byla jejich provozní spolehlivost a celková životnost zvýšena. Tyto ochranné vrstvy musí splňovat mnoho požadavků. Mezi ty základní patří termodynamická stabilita, vhodné mechanické vlastnosti, dobrá adheze se základním materiálem, dlouhá životnost v daném degradačním prostředí, homogenní struktura a odolnost vůči statickému a cyklickému zatížení součásti. Zároveň však nesmí zhoršit mechanické vlastnosti základního materiálu [9].

3.3 Druhy povrchových úprav

Povrchové úpravy mohou být rozděleny dle několika hledisek. Pro svou práci jsem si vybrala rozdělení na základě chemické podstaty. Povrchové úpravy tak dělíme na organické a anorganické, které dále můžeme rozdělit na kovové a nekovové [16].

3.3.1 Anorganické nekovové povrchové úpravy

Anorganické nekovové vrstvy a povlaky se vážou se základním materiálem vlivem chemické, mechanické nebo fyzikální interakce. Konkrétní interakce závisí od konkrétního druhu materiálu a jeho způsobu aplikace na povrch součásti. Rozlišujeme tyto základní druhy úprav [16]:

Žárově stříkané povlaky

Tyto povlaky dobře odolávají žáru (některé i kyselinám) a vykazují vysokou odolnost proti opotřebení. Nanášení probíhá využitím několika metod, které se dělí dle druhu použitého zdroje. Jedná se o tzv. metody s využitím spalování (nástřík plamenem, vysokorychlostní nástřík, detonační nástřík) nebo elektrické energie (plazmatický nástřík, nástřík elektrickým obloukem). V praxi se velmi často používá plazmová technologie. Nosný plyn transportuje prášek do plazmy, která může mít teplotu i výrazně převyšující 10 000 °C. Tam je prášek nataven a urychlen na povrch základního materiálu [19]. Morfologii částic po dopadu na povrch ovlivňuje jejich teplota, viskozita, sočivost, rychlost a také povrch a teplota základního materiálu. Vzniklý povrch obsahuje cca 5 – 20 obj. % mikrodutin a pórů. U těchto povlaků se také setkáváme s relativně vysokým vnitřním pnutím, které je způsobeno rozdílnou roztažností materiálů a rychlou změnou teplot. Využití žárových nástříků je zejména proti opotřebení erozí nebo otěrem, korozi, elektrickému průrazu a někdy také jako tepelných bariér [19].

Keramické smaltování

Smalty můžeme popsat jako skelné materiály s upravenými vlastnostmi. Na povrchu základního materiálu tvoří souvislou, širokou vrstvu, která působí jako bariéra proti vnějším vlivům. Mohou mít krystalickou i amorfní strukturu. Tyto povlaky mají výbornou odolnost proti otěru a snášejí i chemicky velmi

degradující prostředí. Zároveň mohou působit jako izolant [20]. Nevýhodou je jejich křehkost. Také nejsou příliš vhodné do prostředí s velkými změnami teplot. Smalty mohou být buď jednovrstvé, nebo dvouvrstvé, které se skládají ze základního a krycího smaltu [20, 17]. Technologie nanášení spočívá v natavení suspenze (příp. prášku nebo pudru) na povrchu základního materiálu.

Konverzní vrstvy

Na tvorbě těchto vrstev se podílí kov i prostředí. Vznikají během chemické nebo elektrochemické reakce a tvoří se od povrchu směrem do základního materiálu. Využití těchto vrstev je velmi široké, od ochrany proti korozi přes barvení kovů až ke zlepšení záběhu nebo mazání [16]. Mezi metody barvení kovu patří například černění nebo modření oceli, patinování mědi a bronzů nebo eloxování hliníku. Principem barvení je vytvoření oxidické vrstvy na povrchu kovu. Další metodou je fosfátování. Fosfátové vrstvy vznikají reakcí kovu s fosfatizačním roztokem. Technologie je velmi jednoduchá a levná. Vrstvy odolávají korozi, ale jejich pevnost není příliš velká. Jsou měkké a pórovité, a proto ty, které chceme použít, jako korozní ochranu, procházejí ještě procesem impregnace. Fosfátové vrstvy se také používají jako podkladové vrstvy pod organické nátěry [17, 21]. V neposlední řadě sem patří metoda chromátování. Podstatou je pasivace kovu. Používají se pro nepříliš agresivní korozní prostředí nebo jako podkladové vrstvy pod organické nátěry. Chromátovací lázně, ve kterých k pasivaci dochází, jsou dvojího typu. Dříve se hojně používaly alkalické lázně. Dnes technologie směřuje více k využití kyselých lázní.

Anorganické nátěry, obklady a vyzdívky

K ochraně nejčastěji ocelových konstrukcí se používají anorganické nátěry s vysokým obsahem zinku. Aplikují se nátěrem nebo nástřikem. Další druhy nátěrů se používají jako separační triéra proti pronikání určitých prvků (fází) k povrchu kovu. Také různé druhy obkladů a vyzdívek mohou sloužit jako ochranné bariéry proti koroznímu nebo abrazivnímu poškození [16].

3.3.2 Anorganické kovové povrchové úpravy

Na anorganické kovové povrchové úpravy se používá široká škála více či méně ušlechtilých kovů. Ochrana základního materiálu je zabezpečena vytvořením difúzní vrstvy. Kromě vlastního chemického složení ovlivňuje výsledné vlastnosti vrstvy i základní materiál. Základními aspekty hodnocení kvality vrstvy jsou její tloušťka a poréznost. Mezi další hodnocené parametry pak patří homogenita vrstvy a stupeň jejího rovnoměrného rozložení [17]. Kovové povlaky dělíme na dvě základní skupiny – na katodické a anodické ochranné povlaky.

Katodické povlaky

Katodické povlaky na povrchu kovu působí jako katoda. Vznikají, pokud je nanášený kov ušlechtilejší než základní kovový materiál součásti. Pokud jsou tyto povlaky výrazně porézní nebo dojde k jeho porušení, základní materiál okamžitě podléhá silné korozi. Pro běžné aplikace se na katodické povlaky používají nejčastěji měď, nikl, chrom nebo jejich kombinace [16]. Pro speciální

aplikace, zejména v elektrotechnice, se používají i povlaky ze vzácných kovů jako je zlato nebo stříbro.

Anodické povlaky

Anodické povlaky na povrchu kovu působí jako anoda. Podstatou je reakce s okolním prostředím za vzniku stabilních vrstev korozních produktů, které chrání před další degradací [17]. Nanášené kovy bývají v tomto případě méně ušlechtilé než základní kovový materiál součástí. Na tyto vrstvy se nejčastěji používá hliník, případně zinek.

3.3.3 Organické povrchové úpravy

Organické povlaky fungují jako ochranné bariéry [13]. Do této skupiny povlaků patří jednak nátěrové hmoty a jednak povlaky z plastů.

Nátěrové hmoty

Nátěrové hmoty mají relativně velmi dobrou ochrannou vlastnost. Jejich aplikace je jednoduchá a široce využitelná. Na povrchu materiálů vytvářejí souvislý film, který může mít celou škálu rozdílných vlastností. Jeho funkce může být ochranná, dekorativní, maskovací, signální, příp. jiná specifická funkce [17, 22]. Výsledný nátěr může být transparentní nebo různě pigmentovaný. Základní složkou nátěru je pojidlo, které udává jeho primární fyzikální vlastnosti. Pojidlo je tvořeno rozpouštědlem a filmotvornými látkami jako jsou například různé druhy přírodních i syntetických pryskyřic, olejů, derivátů celulózy nebo kaučuku, asfaltů [22]. Na základě typu filmotvorné látky nejčastěji charakterizujeme rozdělení nátěrových hmot na olejové, celulóзовé, syntetické, chlórkaučukové, silikonové, lihové, asfaltové a emulzní. Kromě pojidla nátěru obsahují i další látky – pigmenty, plnidla a aditiva [13, 17, 21].

Povlaky z plastů

Tyto povlaky se vytvářejí ze široké škály polymerů. Aplikují se jako ochrana proti korozi i opotřebením. Jejich kvalitu určuje zejména difuzivita vzhledem k působícímu koroznímu prostředí. To můžeme ovlivnit výběrem druhu polymeru a technologií jeho nanesení (plátování, žárové nanášení, disperzní nanášení nebo máčení [20].

3.4 Technologie nanášení anorganických kovových povlaků

3.4.1 Plátování kovů

Plátování je proces, při kterém se povrch součásti obkládá vrstvou jiného materiálu. Drží většinou na základě mechanických vazeb, není ale vyloučeno použití tepelného zpracování, při kterém dojde ke vzájemné difúzi materiálů. Tyto povlaky mají jedny z největších tloušťek, i několik milimetrů. Mezi technologie plátování patří například protlačování, pájení, navařování, tváření výbuchem nebo válcování [13].

3.4.2 Žárové pokovování v roztavených kovech

Principem této metody je namáčení předem připravených součástí do lázně z roztavených kovem. Po vytažení a usušení součásti zůstává na povrchu ochranná vrstva. Tato vrstva sestává z více subvrstev, které se podílí na zajištění dostatečné adheze k základnímu materiálu [20]. Nevýhodou je, že zhoršují celkové mechanické vlastnosti povlaku. Pro tento typ pokovování se používají kovy s nízkou teplotou tání. Žárové zinkování probíhá za teplot 440 až 470 °C a používá se na širokou škálu výrobků. Žárové cínování probíhá za teplot 270 až 350 °C a nejčastěji se používá při povlakování plechů. Žárové hliníkování probíhá za teplot okolo 700 °C a nejčastěji se povlakuje pásy a dráty. Žárové olovění probíhá za teplot okolo 370 °C a na rozdíl od ostatních variant musí být lázeň legovaná, aby mohlo dojít k tvorbě povlaku [16].

3.4.3 Tepelné a chemicko-tepelné zpracování a pokovení

Zpevnění fázovou transformací

Typickým příkladem zlepšení vlastností povrchu je povrchové kalení. Docílíme tak zvýšení tvrdosti a odolnosti vůči opotřebení [3]. Maximálního efektu dosáhneme správně zvolenou teplotou, délkou a rychlostí ochlazování.

Laserové záření

Pomocí laserového záření můžeme povrchu dodat vysokou dávku energie. Dochází tak buď k jeho ohřevu a následnému ochlazení, nebo až k natavení. Za určitých podmínek se povrch může měnit až v plazmu [16]. Využití laserového záření je zejména k tzv. povrchovému legování, při kterém je prvek nanesený na povrchu součástí nataven a vytváří povrchovou vrstvu.

Termodifúzní chromování

Podstatou je difúzní sycení povrchu součásti chromem za teploty 900 až 1200 °C po dobu 1 až 12 hodin. Tloušťka výsledné vrstvy se řádově pohybuje v setinách až desetinách milimetru [20]. Samotný proces difúzního žhání má několik variant. Časté je difúzní žhání kombinace prvků – chrom/uhlík, chrom/hliník, chrom/křemík. Z pohledu podmínek sycení se kromě atmosférického tlaku může použít i vakuum.

Termodifúzní zinkování

Sycení povrchu zinkem rozlišujeme dvojího typu. Prvním je nízkoteplotní zinkování, které probíhá za teplot 350 až 400 °C. Součásti jsou umístěny do rotační pece s práškovým zinkem a zinkovým prachem a zahřívány po dobu 1 až 10 hodin [20]. Druhým způsobem je vysokoteplotní zinkování, které probíhá za teplot 700 až 1000 °C. Součást se umístí do pece s vodíkovou atmosférou, kde je vystavena účinkům zinkových par.

Termodifúzní boridování

Difúzní sycení povrchu bórem vede ke vzniku vysoce tvrdých vrstev, které jsou odolné vůči opotřebení. Sycení může být provedeno ponořením do lázně, vyžháním nanesených past nebo elektrolyticky [16].

Termodifúzní hliníkování

Difúzní sycení povrchu hliníkem může probíhat několika způsoby. Prvním je alitování. Na povrch součásti se nanese prášek, který je z 90 % tvořen feroalumiinem. Poté následuje žíhání v peci při teplotě 800 až 1000 °C po dobu 1 až 10 hodin. Dalším způsobem je kalorizování. Součásti se zasypou hliníkovým práškem a oxidem hlinitým s přísadou chloridu amonného. Poté se žíhají při teplotě 900 až 1000 °C po dobu přibližně 2 hodin. Třetím způsobem je alumetování. Princip spočívá v metalickém nástřiku hliníku na povrch součásti, jeho překrytí ochrannou vrstvou a následným žíháním při teplotě 800 až 1000 °C po dobu několika hodin [13].

3.4.4 Žárové stříkání kovů

Principiálně je tato metoda podobná žárovému stříkání anorganických povlaků popsaného v kap. 3.3.1. Natavené částice kovu se nanesou na povrch součásti proudem vzduchu. Tavící metalizační pistole mohou být plynové nebo elektrické. Na rozdíl od anorganických povlaků se kromě práškové formy směsi používá nejčastěji drát [19]. Před samotným procesem nástřiku je třeba povrch součásti důkladně očistit a zdrsnit. S použitím elektrické pistole jsou výsledné vrstvy přilnavější a méně porézní. Není ale vhodné ji použít na materiály s nízkou elektrickou vodivostí [19].

3.4.5 Chemické pokovování

V průběhu chemického pokovování se na povrchu součástí tvoří ochranná vrstva. Může k tomu docházet na základě dvou mechanismů. Buď redukcí kovu z roztoku anebo pohybem iontů mezi povrchem a roztokem díky odlišným potenciálům. Mezi nejčastěji používané metody patří ponor do roztoku za pokojové teploty nebo za varu, potírání roztokem nebo redukcí [13]. Chemické pokovování patří mezi nenáročné metody a pro pokovování se dá použít celé spektrum prvků (nejčastěji měď, cín, chrom, zinek, stříbro nebo nikl).

3.4.6 Galvanické pokovování

Podstatou galvanického pokovování je elektrolyza. Působením přivedeného stejnosměrného elektrického proudu do roztoku elektrolytu dochází postupně k vylučování kovu (příp. vodíku) na katodě a k rozpouštění anody (příp. k vylučování kyslíku a k dalším vedlejším reakcím) [13, 21, 23]. Průběh pokovování ovlivňují faktory jako napětí a intenzita elektrického proudu, teplota elektrolytické lázně nebo intenzita míchání lázně. Dle chemického složení, resp. pH dělíme lázně na kyselé a alkalické. Povrch pokovované součásti musí být před procesem důkladně připraven. Základní technologický sled operací je následující: chemické odmašťování, oplachování, elektrochemické odmašťování, oplachování, moření, oplachování, dekapování (neboli odstranění tenké oxidické vrstvy např. kyselinou sírovou nebo chlorovodíkovou), oplachování, pokovení, oplachování a sušení [16].

Mědění probíhá nejčastěji v alkalických kyanidových lázních, méně často pak v lázních kyselých. Vzniklá vrstva může sloužit jako mezivrstva při niklování, stříbření nebo zlcení oceli, jako dekorativní vrstva, jako ochranná vrstva oceli. Mosazení probíhá většinou pouze v kyanidových alkalických lázních. Mosazná vrstva má nejvyšší uplatnění jako dekorativní povrchová vrstva [20, 23]. Zinkování může probíhat v kyanidových alkalických, bezkyanidových alkalických, slabě kyselých nebo silně kyselých lázních. Zinkové vrstvy mají širokou škálu uplatnění. Pro niklování se používají tyto druhy lázní: síranové a chloridové (samostatně se příliš nepoužívají), síranohořečnaté, flouorboritanové, sulfamátové a některé druhy speciálních lázní. Využití nachází jako ochranné vrstvy, mezivrstvy při jiných druzích povrchových úprav nebo dekorativním pokovování. Chromování probíhá v chromovacích lázních a rozlišujeme několik druhů chromování: dekorativní, tvrdé, mikrotrhlinkové, mikroporézní nebo černé chromování. Kromě těchto prvků se dále používají pro galvanické pokovování například kadmium, cín, stříbro nebo zlato [23].

3.4.7 Fyzikální a fyzikálně-chemické povlakování

Tvorba vrstev na základě fyzikálních a fyzikálně-chemických reakcí probíhá díky interakci par kovů nebo sloučenin se základním materiálem za daných podmínek. Základními metodami jsou napařování, naprašování, iontové povlakování a iontová implantace [16]. Vzájemně se liší způsobem získávání reagujících částic, použitou ochrannou atmosférou, tlakem, mechanismem přenosu částic, adhezí a druhem použitelného substrátu a povlaku. Dle probíhajících dějů můžeme tyto povlaky dělit na CVD (Chemical Vapour Deposition), PVD (Physical Vapour Deposition), PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition), EBPVD (Electron Beam Physical Vapour Deposition) apod. [17].

3.5 Druhy ochranných vrstev používaných pro vysokoteplotní operace

Ochranné vrstvy vytvářené na superslitinách dělíme na dvě základní skupiny: difúzní bariéry a tepelné bariéry.

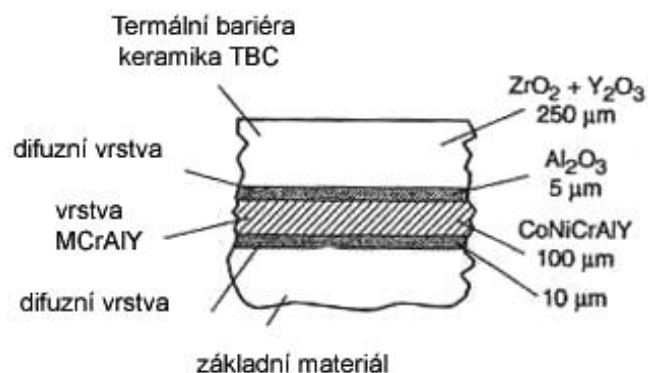
3.5.1 Difúzní bariéry

Difúzní vrstvy vznikají termodifúzním sycením povrchu součásti. Technologie těchto vrstev byla stručně shrnuta v kapitole 3.4.3. Tvoří se obvykle do hloubky 10 až 100 μm . Tři nejběžnější prvky, které se podílejí na jejich tvorbě, jsou hliník, chrom a křemík (spolu se vzdušným kyslíkem), a to ať už z externího zdroje nebo z obsahu základního materiálu. Mikrostruktura, zastoupení těchto prvků ve vrstvě a její tloušťka závisí na konkrétním základním materiálu, teplotě a době tepelné úpravy povrchové vrstvy [2, 9].

Z hlediska konkrétních technologií aplikace difúzních bariér rozlišujeme dva základní druhy procesů – „slurry“ metodu a „pack process“. „Slurry“ metoda spočívá v nanesení suspenze zvolených prvků (nejčastěji Al, Al-Si nebo Al-Cr) na povrch součásti s následným žíháním v ochranné atmosféře [2]. Podstatou technologie „pack process“ je umístění součásti do směsi zvolených prvků (např. Al, Cr, Si apod. - nejčastěji v práškové formě), halogenidového aktivátoru (NaF, NaCl) a plniva (Al_2O_3 nebo SiC) s následným ohřevem v inertní atmosféře. Za vysokých teplot halogenidové soli reagují s hliníkem nebo směsí hliníku a ostatních prvků za vzniku par, které poté reagují s povrchem součásti. Pokud vše neprobíhá v jedné společné nádobě, ale odděleně (zvlášť reakce soli s přidanými prvky a zvlášť reakce par s materiálem), označujeme tuto variantu jako „out of pack process“. Největší předností této metody a jejích variací je vysoká kvalita, technologická jednoduchost, rovnoměrnost vrstvy a výborná regulovatelnost teploty procesu [9].

3.5.2 Tepelné bariéry (TBC)

Primární funkcí tepelných bariér (TBC – Thermal Barrier Coating) je prodloužení životnosti součásti díky snižování její teploty. Tyto komplexní vrstvy jsou tvořeny z několika různých vrstev. Na základním materiálu se nejdříve nachází vrstva MCrAlY (M – nejčastěji Fe, Ni, Co nebo jejich kombinace), nejsvrchnější vrstvu pak vždy tvoří keramický povlak. Ten je nejčastěji tvořen stabilizovaným ZrO_2 a díky nízké tepelné vodivosti umožňuje ochlazení povrchu (ochlazení je tím intenzivnější, čím je tepelná vodivost keramiky nižší) [7, 9]. Schéma možného rozložení TBC vrstvy je znázorněn na obr. 9. Mezi nevýhody TBC vrstev patří, že neposkytují superslitinám ochranu proti oxidaci [7], a také křehké chování keramiky. Proto by tyto vrstvy neměly být použity na dynamicky namáhané součásti [8, 9].



Obr. 9: Možná varianta uspořádání TBC vrstvy [8]

4 Cíle práce

Tato bakalářská práce si klade za cíl prostudovat problematiku povrchových úprav, které jsou vhodné pro vysokoteplotní součásti leteckých motorů, zejména na lopatky turbín. Dalším cílem je pak posoudit změny struktury a vlastností ochranné difúzní vrstvy AlSi po vybrané teplotní expozici v oxidické atmosféře na lité polykrystalické niklové superslitině Inconel 713LC a dále také strukturní změny v samotném základním materiálu.

Dílčími cíly pak jsou:

- zpracování literární rešerše,
- studium strukturních změn základního materiálu po teplotní degradaci v oxidické atmosféře s použitím světelné, elektronové mikroskopie a obrazové analýzy,
- studium struktury a strukturních změn v AlSi vrstvě po teplotní degradaci v oxidické atmosféře s použitím světelné, elektronové mikroskopie a energiově disperzní analýzy,
- studium změn tloušťky AlSi vrstvy po teplotní degradaci v oxidické atmosféře s použitím světelné mikroskopie a obrazové analýzy,
- studium změn mikrotvrdosti AlSi vrstvy po teplotní degradaci v oxidické atmosféře s použitím indentoru dle Knoopu.

5 Experimentální materiál a použitá technika

5.1 Experimentální materiál

5.1.1 Základní materiál Inconel 713 LC

Jako základní materiál byl pro tento experiment použit Inconel 713 LC. Jedná se o litou, polykrystalickou superslitinu na bázi niklu. LC neboli Low Carbon udává, že jde o superslitinu se sníženým obsahem uhlíku. Matrice je precipitačně zpevněna fází γ' , čímž se tato superslitina řadí mezi žárupevné. Chemické složení tavby B38, z které byly vzorky pro experiment připraveny, je shrnuto v tab. 2. Spolu s těmito hodnotami je uvedeno i garantované rozmezí výrobce.

Tab. 2: Chemické složení niklové superslitiny Inconelu 713 LC

Prvek	Tavba B38 [hm. %]	Přípustné rozmezí [hm. %]
C	0,04	0,03 – 0,07
Mn	< 0,05	< 0,25
Si	< 0,05	< 0,5
Cr	11,85	11,0 – 13,0
Ti	0,72	0,40 – 1,00
Al	5,80	5,50 – 6,50
Fe	< 0,05	< 0,5
B	0,015	0,005 – 0,015
Zr	0,11	0,05 – 0,15
Nb	2,27	1,50 – 2,50
Ta	< 0,05	-
Mo	4,54	3,80 – 5,20
Co	< 0,05	< 1,0
Cu	< 0,05	< 0,5
P	0,006	< 0,015
S	0,004	< 0,015
O	-	< 15 ppm
N	-	< 20 ppm
Ni	zbytek	zbytek

Měrná hmotnost se pohybuje kolem 8010 kg/m^3 . Teplota likvidu je 1321°C a teplota solidu je 1288°C [7]. Za pokojové teploty jsou dle výrobce stanoveny tyto mechanické vlastnosti: $R_m \geq 745 \text{ MPa}$, $R_{p0,2} \geq 677 \text{ MPa}$, $A_5 > 3\%$, a do teploty přibližně 550°C se nemění. S růstem teploty do 700°C se pevnostní charakteristiky zvyšují a deformační charakteristiky klesají. Po překročení této teploty dochází k poklesu i pevnostních charakteristik.

5.1.2 Povrchová úprava AlSi

Ochranná vrstva byla vyrobena metodou „slurry“, tvořená hliníkem a křemíkem. Jde o nanesení směsi požadovaných difúzních prvků s organickými pojivy a následné difúzní žíhání. Směs se nanese na očištěnou a odmaštěnou součást a poté se zahřeje na žíhací teplotu. Při překročení teploty 650 °C dochází k úplnému vyhoření organických pojiv a zároveň dochází k oxidaci nanesené směsi, a tím k nárůstu hmotnosti. Povrchová napětí nutí částice k shlukování a tím dochází k vytlačování částic pojiva. Je tím umožněn vznik kovových vazeb mezi částicemi sytících prvků a syceného povrchu, což vede ke vzniku difúzní vrstvy na povrchu žíhané součásti. Tento proces může probíhat ve vakuu, v argonové nebo normální atmosféře [5]. U vzorků použitých v tomto experimentu bylo difúzní žíhání provedeno při teplotě 950 °C po dobu 5 hodin, a to v ochranné argonové atmosféře s následným pomalým ochlazováním. Struktura vrstvy AlSi po nanesení na základní materiál je zobrazena na obr. 10.



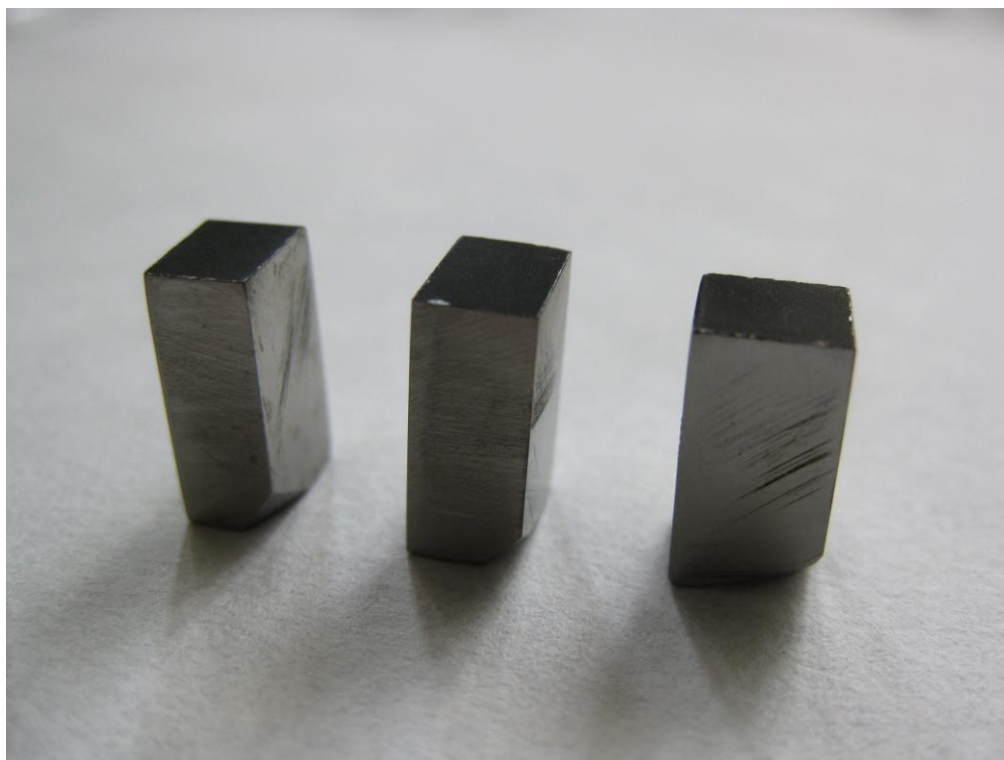
Obr. 10: Struktura vrstvy AlSi v základním stavu (SM)

5.2 Metodika experimentu

Pro experiment byly použity 3 sady vzorků o průměrných rozměrech 4x6x11 mm. Vzorky byly nejdříve důkladně předpřipraveny. Poté byla každá sada vzorků vystavena předem dané teplotě simulující provozní podmínky součásti, a to pro 3 různé časové úseky. Po ukončení simulace provozu byla provedena příprava metalografického vzorku. Spolu se vzorky, které byly vystaveny tepelné expozici, byl připraven jeden vzorek ve výchozím stavu. Ten byl použit pro srovnávání. Detailně se k metodice experimentu zabývám v následujících podkapitolách.

5.2.1 Přípravné práce

Všechny vzorky byly nařezány z jednoho odlitého dílu. Na dvou protějších stěnách byla metodou Slurry nanесena difuzní vrstva AlSi. Takto dodané vzorky bylo nutné připravit. Na kotoučích s brusným papírem o hrubosti 400 byly vzorky důkladně obroušeny z pěti stran a byla ponechána pouze jedna stěna s vrstvou AlSi. Také bylo nutné označit, která ze stran je ta s vrstvou. Z tohoto důvodu byl ubroušen jeden roh na opačné straně oproti difuzní vrstvě. Obroušené vzorky byly očištěny lihем a osušeny proudem horkého vzduchu. Poté byly ještě očištěny pomocí ultrazvuku po dobu 16 minut při teplotě 50 °C. Nyní byly vzorky připraveny k experimentu (obr. 11).



Obr. 11: Vzorky připravené k experimentu

5.2.2 Teplotní expozice

Experiment spočíval v simulaci teploty prostředí, ve kterém součást pracuje. Toho bylo dosaženo vložением připravených vzorků do keramických kelímků a umístěním do pece. Simulace byla provedena při teplotách a časech dle tab. 3.

Tab. 3: Teploty a časy experimentu

Teplota [°C]	Doba 1 [h]	Doba 2 [h]	Doba 3 [h]
800	200	500	1000
900	100	200	500
1000	50	100	200

Pec byla nejdříve nahřata na danou teplotu. Poté do ní byla umístěna sada 3 vzorků. Ty byly z pece postupně vytahovány v závislosti na daných dobách tepelné expozice. Umístění v peci je zobrazeno na obr. 12.



Obr. 12: Umístění vzorků v peci

5.2.3 Příprava metalografických výbrusů

Po uplynutí stanovených časů tepelné expozice byly vzorky ponechány v keramických kelímcích, aby postupně došlo k úplnému zchladnutí na vzduchu. Dalším krokem byla příprava metalografického vzorku, a to dle následujícího postupu. Vzhledem k charakteru požadované analýzy byly vzorky nejdříve podélně rozříznuty na řezačce Accutom-5 firmy Struers (obr. 13) tak, aby nebyla porušena ochranná vrstva na povrchu.



Obr. 13: Accutom-5 (vlevo) a LaboPress-3 (vpravo) firmy Struers [24]

Polovina vzorku byla poté použita pro tvorbu výbrusu. Provedla jsem zalisování za tepla za použití lisu LaboPress-3 firmy Struers (obr. 13). Pojízdné dno lisovacího válce bylo nutné nejdříve lehce zaprášit nepřílnavým práškem. Doprostřed byl umístěn vzorek, a to řeznou stranou dolů. Poté bylo pojízdné dno spuštěno dovnitř lisovacího válce. Pro zalisování jsem použila kombinaci dvou hmot. Nejdříve bylo do lisu nasypáno malé množství IsoFastu, zelené lisovací hmoty firmy Struers, která se používá pro velmi dobrou fixaci hranic vzorku zejména tvrdších materiálů. Zbytek byl dosypán vhodným množstvím ClaroFastu, bílé lisovací hmoty firmy Struers, která získá na transparentnosti, a která je ekonomičtější. Lisovací válec byl poté uzavřen. Celý proces lisování probíhal při tlaku 20 kN a teplotě 180 °C po dobu 6 minut, po kterém následovaly 3 minuty chlazení. Tato část již proběhla plně automaticky dle nastavených parametrů.

Po dokončení lisování byly vzorky ze spodní strany označeny s použitím vibračního popisovače Struers Engraver.

Dalším krokem přípravy vzorků bylo broušení na automatických bruskách Pedemin DAP-7 firmy Struers (obr. 14). Broušení probíhalo po dobu 3 minut za

stálého chlazení vodou. Použity byly jednorázové brusné papíry o hrubosti 400, 500, 1200. Při přechodu mezi jednotlivými stupni hrubosti papírů byly vzorky důkladně opláchnuty vodou a osušeny proudem stlačeného vzduchu. Po posledním broušení byla provedena vizuální kontrola na mikroskopu, zda proběhlo rovnoměrně a zda se na povrchu nevyskytují výrazné rýhy.



Obr. 14: Automatické brusné zařízení Pedemin DAP-7 [25]

Po broušení následovalo mechanické leštění. Vzorky byly leštěny po dobu 3 minut na speciálních kotoučích, na které byla nanesena pasta s diamantovými částicemi o velikosti nejdříve 3 μm , a poté 1 μm . Chlazení bylo zajištěno pomocí chladicí suspenze určené pro leštění slitin neželezných kovů. Při přechodu z hrubší na jemnější pastu byly vzorky důkladně očištěny lihem, osušeny proudem horkého vzduchu a opět vizuálně zkontrolovány na mikroskopu.

Závěrečným procesem přípravy bylo použití OP-CHEM, tj. metody mechanicko-chemického leštění a leptání. Na speciálním syntetickém kotouči byly vzorky leštěny po dobu 1 minuty při současném dávkování suspenze OPS. Poté byla na kotouč puštěna voda na proplachování, a to po dobu 2 minut. Nakonec byly vzorky očištěny lihem a osušeny proudem horkého vzduchu. Byla provedena poslední vizuální kontrola kvality vyleštěného povrchu na mikroskopu.

Takto připravené vzorky byly uchovávány ve vzduchotěsně uzavíratelných nádobách, aby bylo co nejvíc zamezeno oxidaci na vzduchu a případnému ovlivnění výsledků plánovaných analýz.

5.2.4 Pozorování struktury

K pozorování struktury bylo použito světelné a elektronové mikroskopie. Světelná mikroskopie (dále SM) využívá soustavu čoček, která umožňuje zvětšit pozorovaný vzorek. Mikroskopy se skládají ze dvou hlavních částí: objektivu a okuláru. Kontrast můžeme ovlivňovat buď vyvoláváním struktury anebo pomocí zobrazovacích metod, kam patří světlé a tmavé pole, polarizované světlo, fázový kontrast a interferenční kontrast. Užitečné zvětšení, kterého můžeme dosáhnout, je omezeno vlnovou délkou použitého světla. V případě elektronové mikroskopie dochází k urychlování elektronů vysokým napětím z tzv. elektronového děla. Tyto elektrony pak prochází vakuově uzavřeným tubusem a interagují s povrchem materiálu. U rastrovací elektronové mikroskopie (dále REM) primární elektron interagují s materiálem a dochází k emisi sekundárních elektronů. Zároveň vznikají zpětně odražené (dále BSE) a Augerovy elektrony, fotony a charakteristické rentgenovo záření. BSE elektrony, které mají relativně vysokou energii, se odráží takřka kolmo k detektoru, kde jsou zpracovány a převedeny na signál, který nakonec tvoří obraz na obrazovce. Pozorování přilnavosti, rovnoměrnosti, struktury vrstev a základního materiálu bylo provedeno pomocí světelného mikroskopu PMG-3 firmy Olympus s kamerou DP20 a pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu Philips XL30.

Kromě světelného a elektronového mikroskopu byl použit i konfokální rastrovací mikroskop (dále KM). Ten využívá k zobrazení intenzivního bodového světla – laseru. Paprsek projde objektivem, přes první clonku a je fokusován na povrchu vzorku. Odtud se odrazí a spolu s emitovaným světlem prochází zpět stejným objektivem až ke druhé clonce. Zde dochází k filtraci okolního světla (tj. veškerého, které nepochází z ohniskové roviny). To, co není v ohniskové rovině, není zobrazeno. Výsledný obraz vzniká rastrováním bod po bodu [26]. Hlavní výhodou tohoto mikroskopu oproti světelnému je možnost dosažení zvětšení až 14000x. Navíc princip rastrování umožňuje díky skládání jednotlivých optických řezů trojrozměrné zobrazení. Pro tento experiment byl použit konfokální mikroskop Olympus LEXT, a to k hodnocení povrchového reliéfu [26].

V neposlední řadě mezi tyto metody patří obrazová analýza. Ta kvalitativně a kvantitativně zpracovává zdrojová data ve formě digitálního obrazu. Postup se skládá ze tří částí: získání obrazu, preprocessing a processing. Obraz získáváme buď přímo v digitální formě (fotoaparát, kamera apod.) nebo digitalizací původního obrazu (např. pomocí skeneru). V průběhu preprocessingu je obraz připravován k dalšímu zpracování – jako je odstranění šumu a zvýšení kontrastu. Nejdůležitější částí je pak tzv. segmentace obrazu. Jedná se o oddělení pozorovaných objektů od pozadí a provádí se nejčastěji prahováním, příp. manuálním označováním hranic. Procesing je pak samotné hodnocení obrazu na základě široké škály matematických nebo statistických modelů [8].

5.2.5 Analýza chemického složení

Analýza chemického složení byla provedena pomocí rentgenové energiově disperzní analýzy (dále EDS). Tato metoda slouží k rychlému, kvalitativnímu i kvantitativnímu určení chemického složení. Přesnost kvalitativní analýzy se pohybuje od desetin hm. % po jednotky hm. %. Přesnost kvantitativní analýzy se může pohybovat až kolem 0,5 hm. %. Měření v rámci tohoto experimentu proběhlo pomocí detektoru EDAX při elektronovém mikroskopu Philips XL30.

Tato analýza byla použita ve dvou případech. Nejdříve bodová analýza pro hodnocení chemického složení některých fází ve struktuře AlSi vrstvy při zvětšení 3000x a 5000x. Dále pak k plošné analýze povrchu vrstvy při zvětšení 2000x. Obě analýzy byly provedeny při urychlovacím napětí 20 kV. Výsledky chemických analýz jsou uvedeny v kapitole 6.2.1.

5.2.6 Měření tloušťek vrstev

Tloušťka vrstvy byla hodnocena s použitím mikroskopu Olympus PMG-3 s digitální kamerou DP20 připojenou k počítači. Digitální kamera snímá v reálném čase část zorného pole mikroskopu při daném zvětšení. S použitím programu Stream Motion firmy Olympus byly na všech vzorcích pořízeny 3 fotografie při zvětšení 200x. Pomocí analýzy obrazu s použitím přídatných softwarových modulů v témže programu bylo provedeno měření tloušťky vrstvy.

Na každé ze tří fotografií byly ručně označeny hranice vrstvy a subvrstev. Program automaticky vypočítá středovou křivku, ke které poté vytvoří předem zvolený počet kolmic. Délka těchto kolmic k okraji označené vrstvy/subvrstvy vytvoří statistický soubor hodnot. Na základě sloučení těchto souborů hodnot ze všech tří fotografií byla vypočtena průměrná hodnota tloušťky vrstvy a směrodatná odchylka. Dále byly vytvořeny závislosti tloušťky vrstvy na teplotě tepelné expozice a době, po kterou jí byla vystavena, jsou uvedeny v kapitole 6.2.2.

5.2.7 Měření mikrotvrdosti

Mikrotvrdost byla měřena na přístroji firmy Struers (obr. 15) kompatibilním s počítačem pro práci v softwaru Hard Test. Tento program umožňuje automatické nebo poloautomatické provedení měření mikrotvrdosti formou jednotlivých vpichů, řad nebo celých soustav řad vpichů. Umožňuje variabilní nastavení vzdáleností vpichů/řad, výběr zátěžné síly, varianty automatického (pomocí obrazové analýzy) nebo manuálního hodnocení vpichů.



Obr. 15: Tvrdoměr firmy Struers kompatibilní s PC [24]

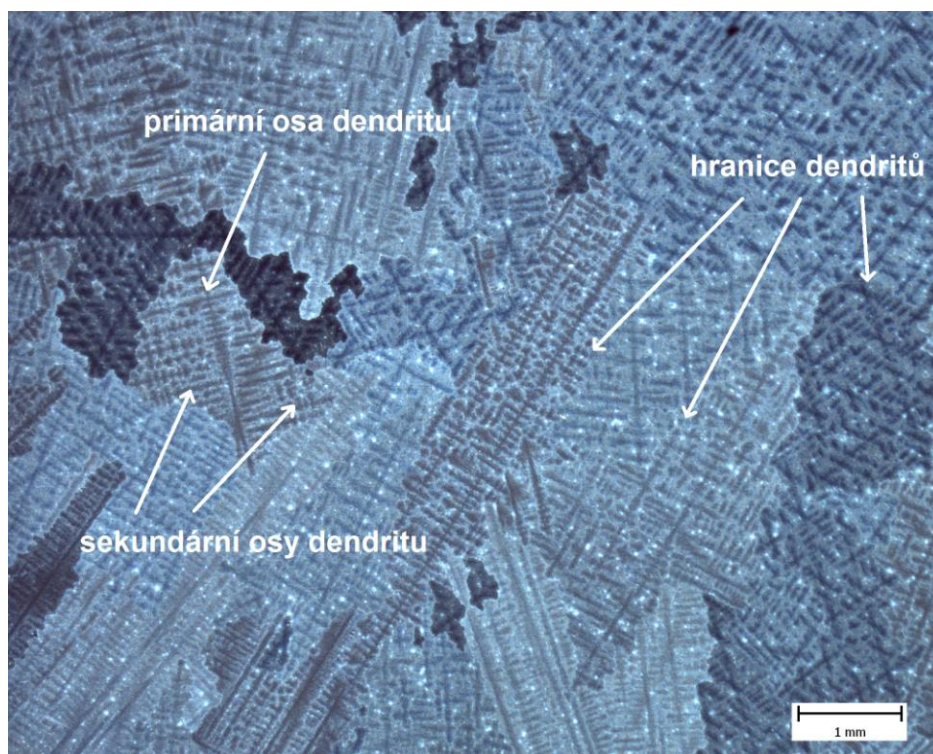
Jako indentor byl použit Knoop, který je svým tvarem uzpůsoben pro měření tvrdosti vrstev; principiálně se jedná o zkoušku tvrdosti dle Vickerse. Knoop má tvar protaženého kosočtverce a při hodnocení tvrdosti se měří vzdálenost okrajových bodů na delší úhlopříčce. Toto označování bylo provedeno ručně. Výpočet výsledné hodnoty mikrotvrdosti je již spočten softwarem automaticky.

Na každém vzorku byly provedeny 3 řady vpichů. Každá řada sestávala z 11 až 17 vpichů v závislosti na celkové tloušťce vrstvy. Vtisky musely pokrýt celý průřez vrstvou a přejít až do základního materiálu. Všechny vtisky byly provedeny v zátěžném módu HK 0,025, tj. při zatížení 0,025 kp (kgf). První vtisk byl proveden 0,01 mm od okraje vrstvy a každý následující byl od toho předešlého vzdálen taktéž 0,01 mm. Z hodnot získaných z těchto 3 řad byly poté spočteny průměrné hodnoty mikrotvrdosti pro daný vzorek v závislosti na vzdálenosti od okraje vrstvy. Grafy této závislosti jsou uvedeny v kapitole 6.2.3.

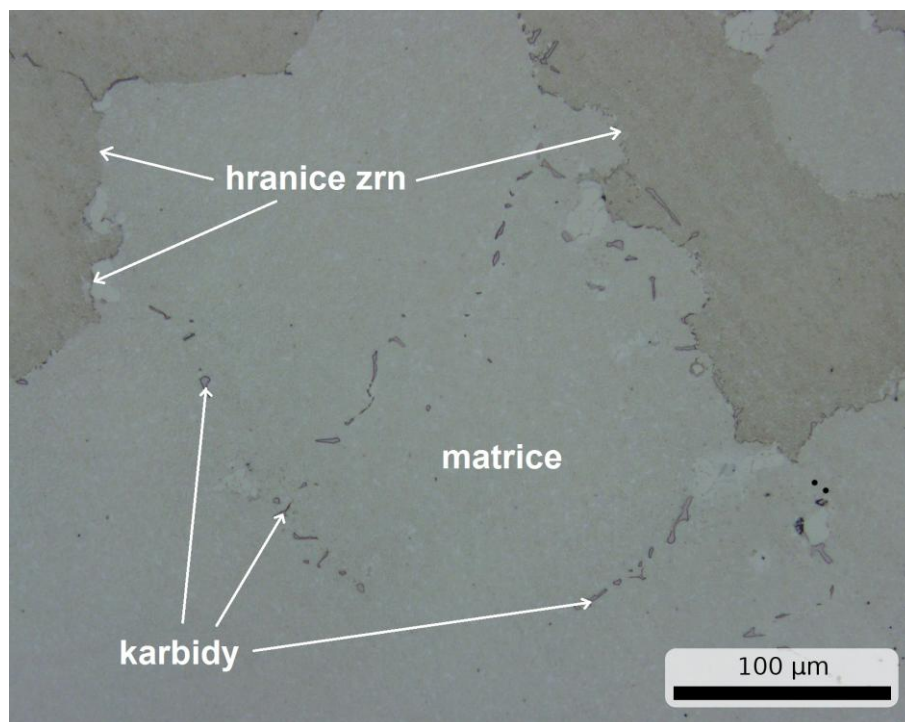
6 Výsledky a jejich diskuze

6.1 Metalografická analýza základního materiálu

Základní materiál byl hodnocen jednak ve výchozím stavu a dále po dvou zvolených tepelných expozicích – konkrétně při 800 °C po 200 hodinách a dále při 1000 °C po 200 hodinách. Ve výchozím stavu byla nejprve pozorována struktura ve světelné mikroskopii. Inconel 713 LC patří mezi lité superslitiny, proto byla nejdříve při malém zvětšení pozorována litá dendritická struktura (obr. 16). Na obr. 17 pak můžeme vidět matici – fázi γ , spolu s karbidy, které jsou vyloučené po hranicích i uvnitř zrn. Velikost precipitátů (fáze γ') se ve světelné mikroskopii blíží hranici rozlišitelnosti. Jsou pozorovatelné při větším zvětšení (cca 1000 x) nebo pomocí diferenciálního interferenčního kontrastu s využitím světelné mikroskopie nebo také elektronové mikroskopie.



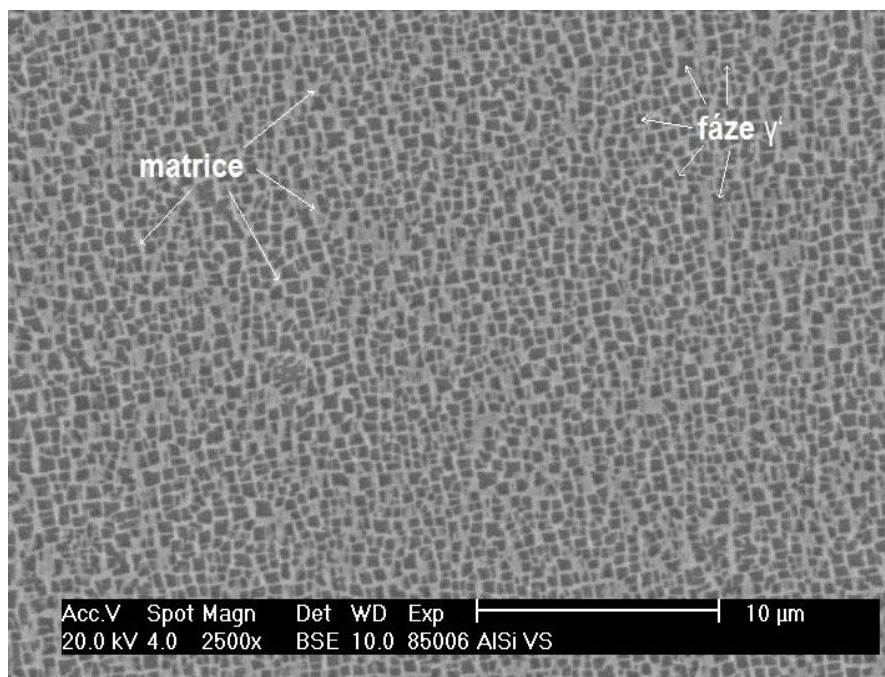
Obr. 16: Dendritická struktura základního materiálu (SM)



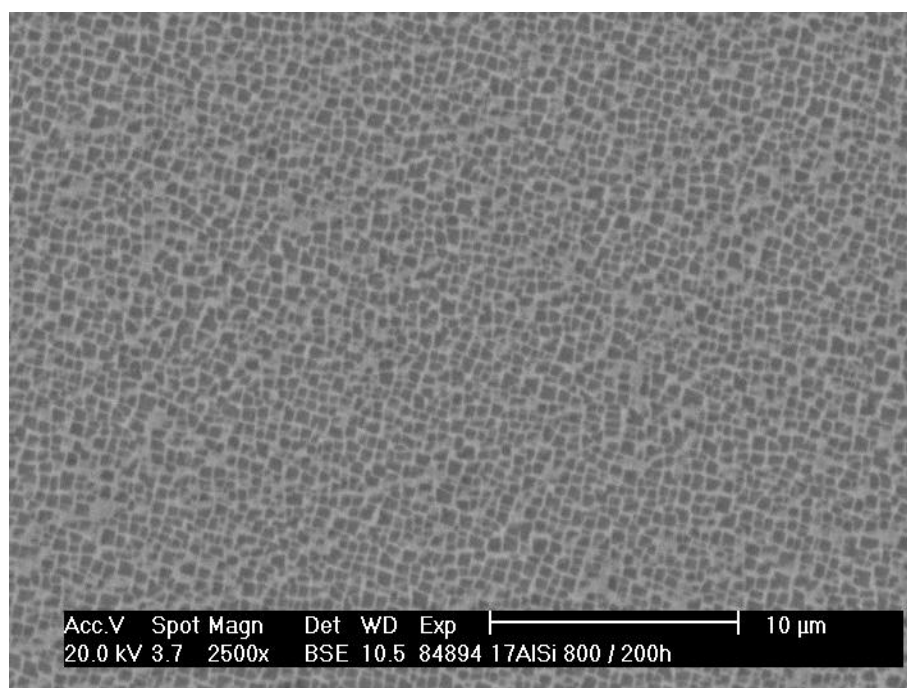
Obr. 17: Struktura základního materiálu (SM)

S použitím detekce BSE (rastrovací elektronová mikroskopie), při zvětšení 2500x a urychlovacím napětí 20 kV, byly pozorovány koherentní precipitáty (tmavá fáze) v matrici (světlá fáze). Ve výchozím stavu mají relativně pravidelnou, kubickou morfologii (obr. 18). Vlivem působení vysoké teploty však dochází ke vzniku tzv. raftové morfologie (jejich hrubnutí, zaoblování a shlukování) – viz kap. 2.4. Při 800 °C po 200 hodinách jsou změny morfologie jen velmi nepatrné, teplota není dostatečně vysoká, aby došlo k výrazným změnám (obr. 19). Při 1000 °C po 200 hodinách je změna morfologie velmi výrazná. Precipitáty se formují do protáhlých řetízků (obr. 20).

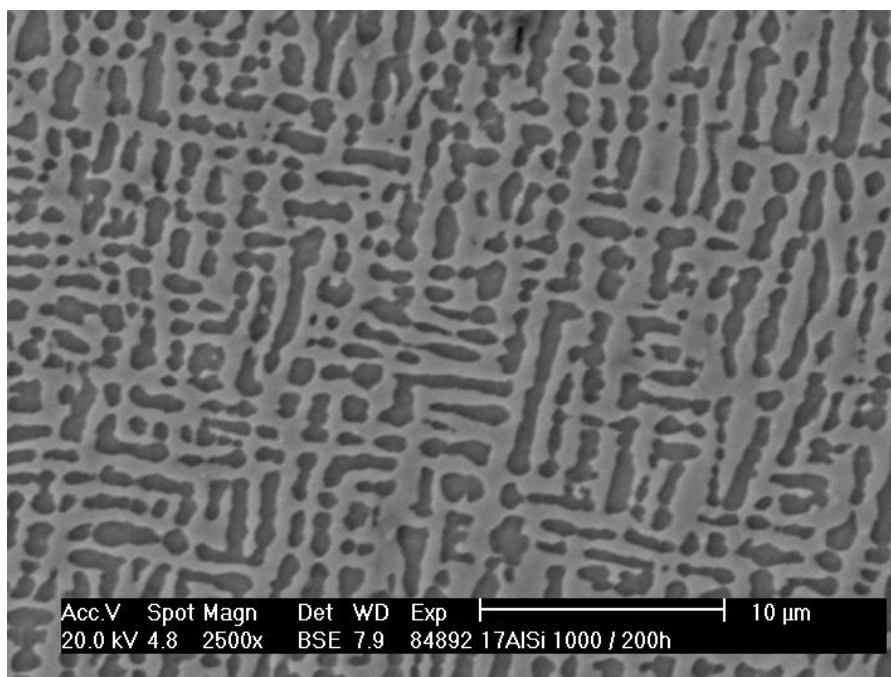
Ve všech třech případech bylo provedeno kvalitativní (tvar, rozměry) a kvantitativní (plošný podíl) hodnocení pomocí obrazové analýzy. Výsledky dokládají postupné hrubnutí precipitátů se vzrůstající teplotou – vzrůstající střední velikost částic a zvyšující se rozptyl těchto hodnot. S tím souvisí i mírný nárůst plošného podílu fáze γ' v matrici. Nárůst hodnot prodloužení a poměru stran precipitátů koresponduje se změnou jejich morfologie, tj. vznik protažených částic a řetízků. Výsledky měření jsou shrnuty níže, v tab. 4. Tyto morfologické změny mají negativní vliv na mechanické vlastnosti základního materiálu (viz. kap. 2.4).



Obr. 18: Morfologie precipitátů ve výchozím stavu (REM)

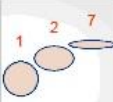
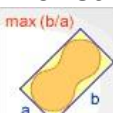
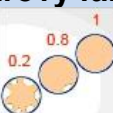


Obr. 19: Morfologie precipitátů po 200 h při teplotě 800 °C (REM)



Obr. 20: Morfologie precipitátů po 200 h při teplotě 1000 °C (REM)

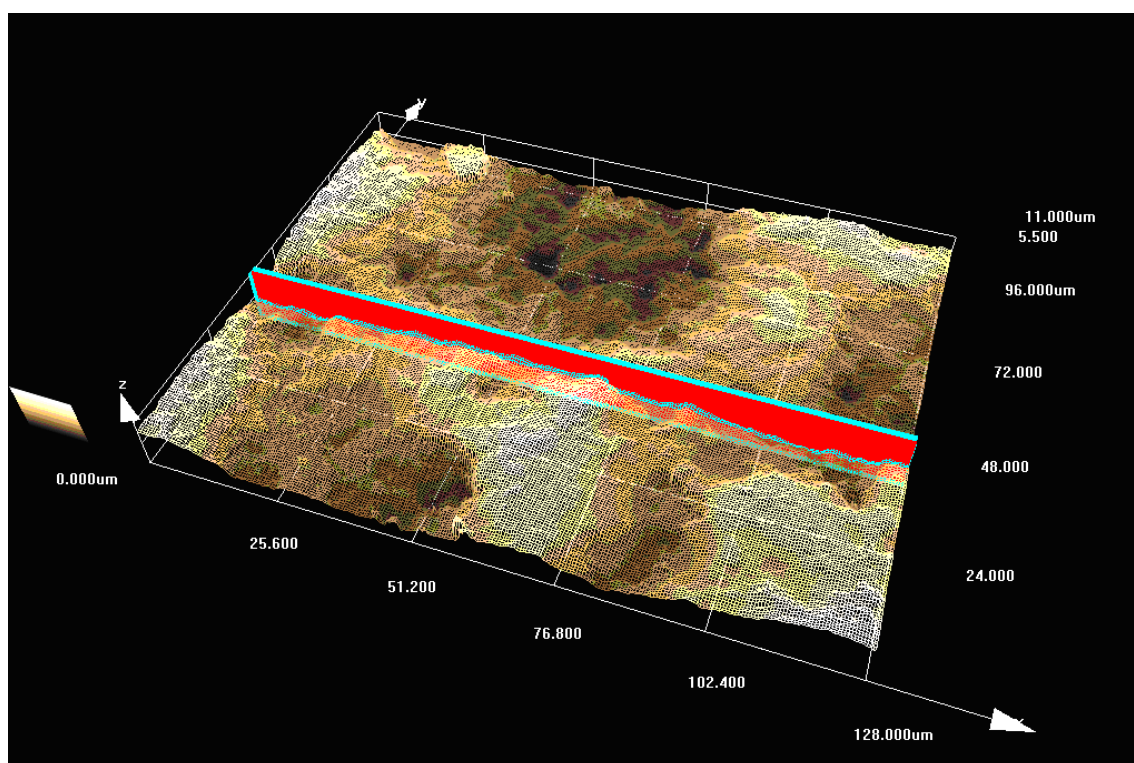
Tab. 4: Měření plošného podílu, morfologie a velikosti precipitátů

	Výchozí stav	800 °C (200h)	1000 °C (200h)
Střední rozměr	0,38 μm	0,40 μm	0,89 μm
Min. rozměr	0,05 μm	0,06 μm	0,05 μm
Max. rozměr	1,45 μm	1,77 μm	4,34 μm
Podíl fáze γ'	43,6 %	46,1 %	47,5 %
Prodloužení 	1,71	1,71	3,00
Poměr stran 	1,56	1,54	2,48
Tvarový faktor 	0,81	0,72	0,52

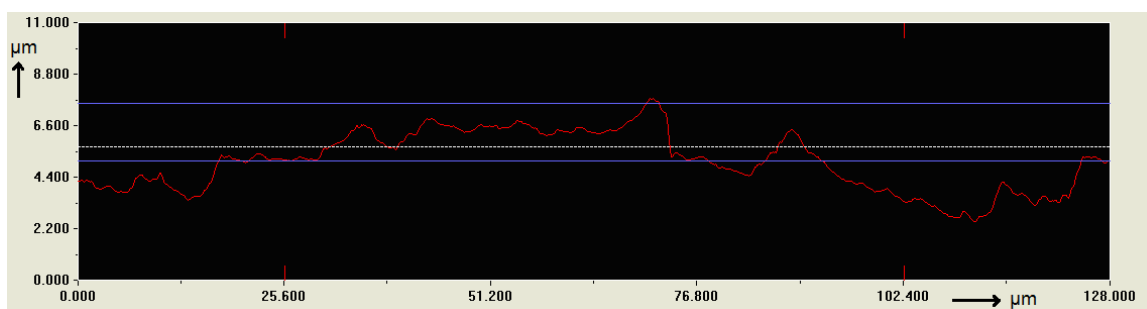
6.2 Metalografická analýza vrstev AISi

6.2.1 Hodnocení povrchu vrstev AISi

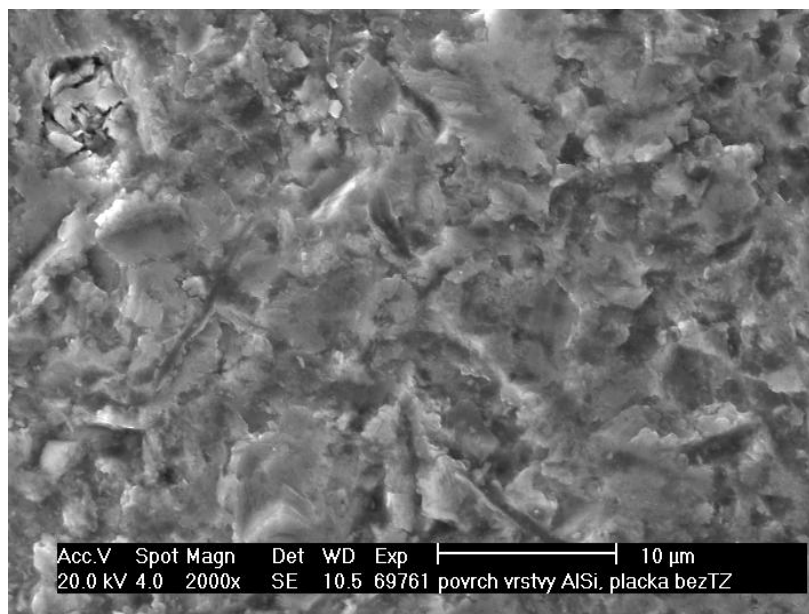
Jako první bylo provedeno hodnocení reliéfu povrchu pomocí rastrovacího konfokálního mikroskopu, doplněné o plošnou EDS analýzu chemického složení na rastrovacím elektronovém mikroskopu. Byl srovnán reliéf povrchu a obsah přítomných prvků ve výchozím stavu a po teplotní expozici 500 h při 800 °C. Ve výchozím stavu je reliéf povrchu relativně rovnoměrný, bez výrazných nerovností (obr. 21). Rozdíl mezi minimální a maximální polohou v řezu povrchem byl 5,94 μm . Linie řezu reliéfem je na obr. 22. Povrch pozorovaný pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu je uveden na obr. 23.



Obr. 21: Hodnocení povrchu vrstvy ve výchozím stavu (KM)

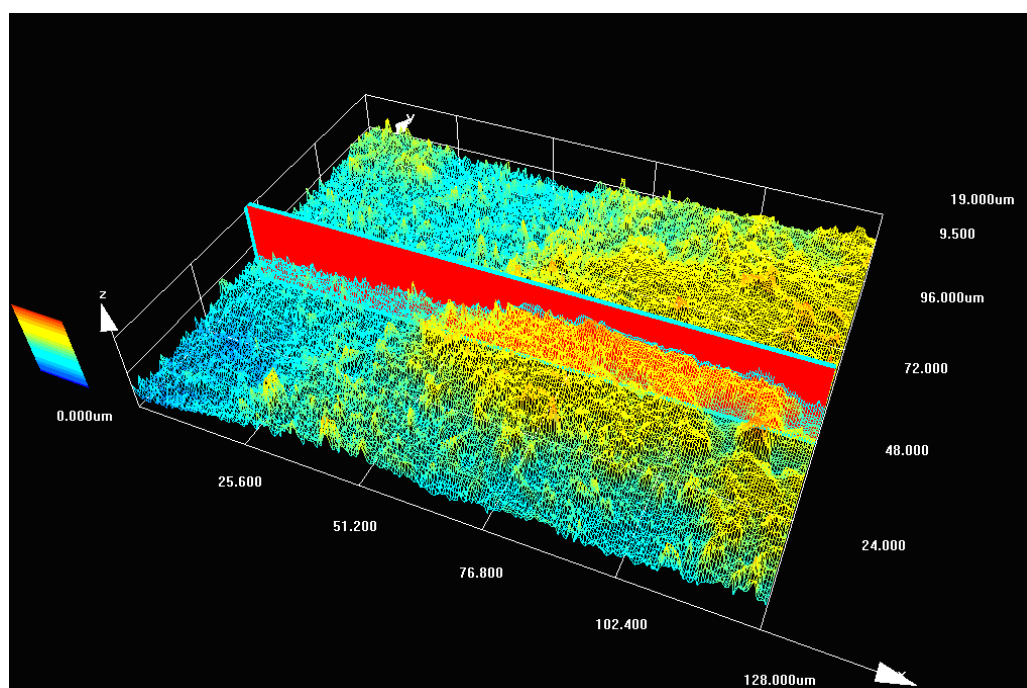


Obr. 22: Linie reliéfu vrstvy ve výchozím stavu (KM)

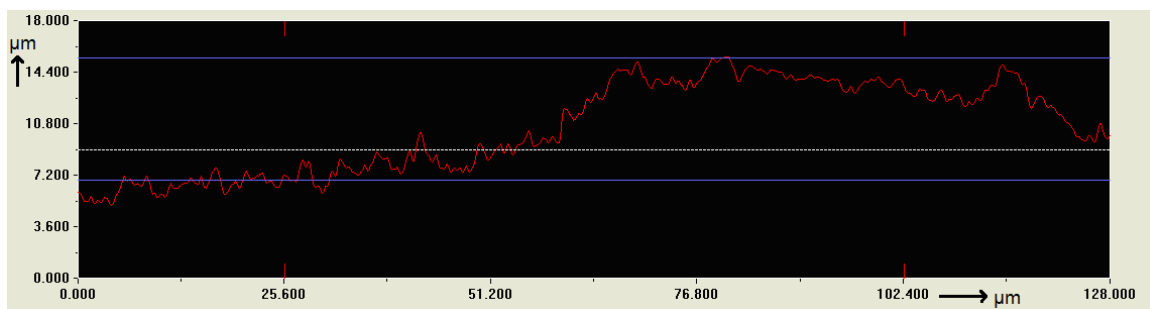


Obr. 23: Povrch AlSi vrstvy ve výchozím stavu (REM)

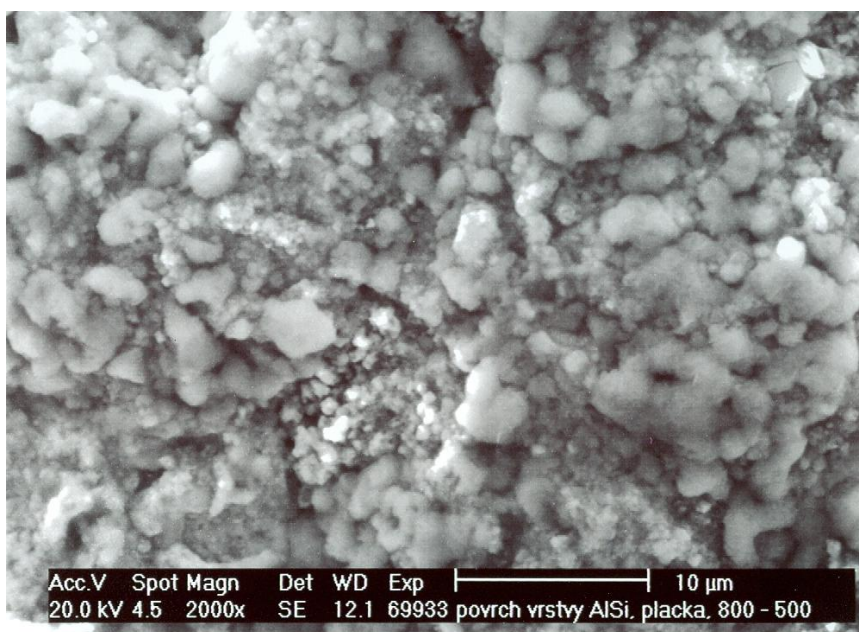
Po 500 hodinách při 800 °C je povrch více nerovnoměrný a zvrásněný. Reliéf je uveden na obr. 24. Rozdíl mezi minimální a maximální polohou v řezu povrchem byl 10,08 μm, tj. téměř dvojnásobná oproti výchozímu stavu. Linie řezu reliéfem je na obr. 25. Povrch sledovaný pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu je uveden na obr. 26. Na základě provedené plošné EDS analýzy (plochy jsou totožné s obr. 23 a 26) lze konstatovat, že po 500 h při 800 °C se nerovnoměrnost povrchu (členitost) zvětšuje vlivem tvorby oxidů (patrně Al_2O_3) na povrchu. To dokládá tab. 5.



Obr. 24: Hodnocení povrchu vrstvy po 500 h při 800 °C (KM)



Obr. 25: Linie reliéfu vrstvy po 500 h při 800 °C (KM)



Obr. 26: Povrch AlSi vrstvy po 500 hodinách při 800 °C (REM)

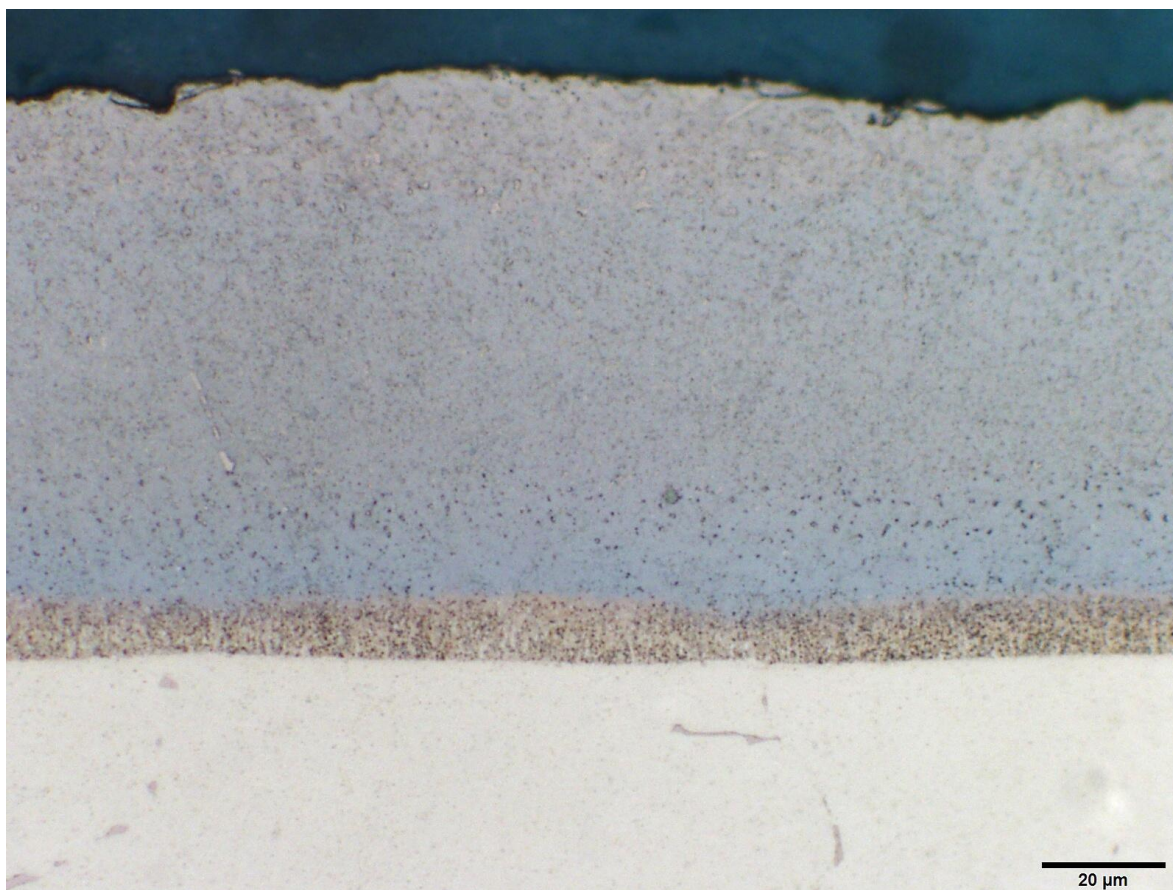
Tab. 5: Chemické složení povrchu AlSi vrstvy

Prvek	O	Al	Nb	Mo	Ti	Cr	Ni	Si
Výchozí stav	5,14	19,47	2,94	6,35	0,82	16,7	30,71	17,87
800 °C/500 h	28,51	30,43	0,84	3,16	0,78	17,64	16,85	0,45

6.2.2 Mikrostrukturní rozbor vrstev AlSi

Pro hodnocení mikrostruktury bylo ve světelné mikroskopie provedeno komplexní vizuální hodnocení změn ve struktuře AlSi vrstvy, tj. pro všechny teploty a časy teplotní expozice. Ve výchozím stavu byla navíc provedena bodová EDS analýza chemického složení některých částic.

Ve výchozím stavu je vrstva rovnoměrná, povrch nevykazuje výrazné reliéfní skoky. Rozhraní mezi vnější a vnitřní difúzní vrstvou je stejně jako rozhraní mezi vnitřní difúzní vrstvou a základním materiálem (viz kap. 5.1.2) ostré a dobře rozpoznatelné. Distribuce velmi malých tmavých částic uvnitř vnější difúzní vrstvy je jemná a rovnoměrná. Výjimkou je pás nad vnitřní difúzní vrstvou, kde mají tyto částice o něco větší velikost. Struktura je na obr. 27.



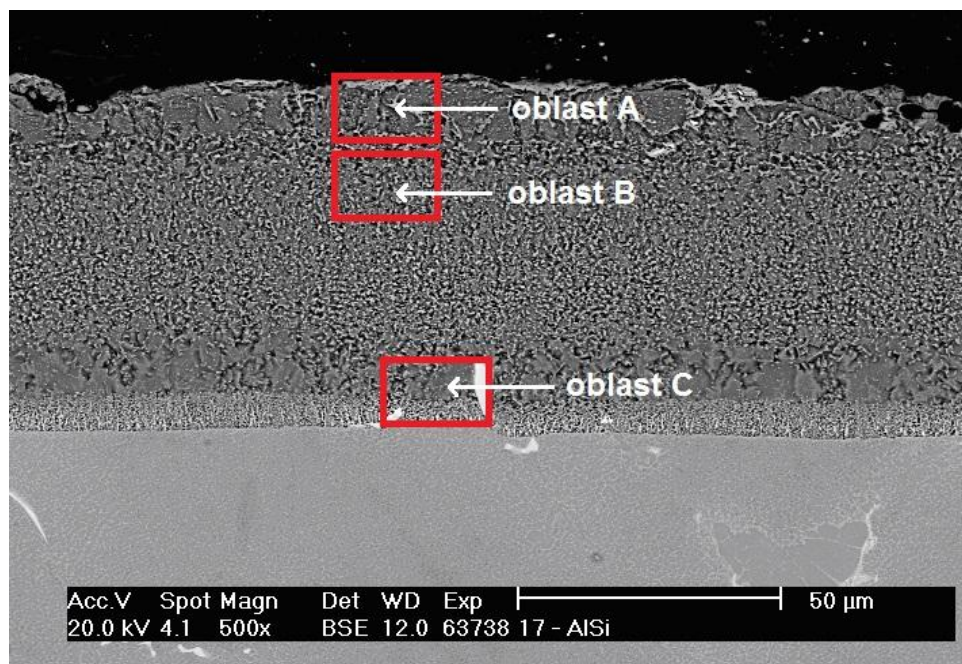
Obr. 27: Struktura vrstva ve výchozím stavu (SM)

Bodovou EDS analýzou bylo zjištěno chemické složení 8 míst ve 3 oblastech (oblasti A, B a C). Umístění vybraných oblastí zobrazuje obr. 28. Označení daných míst je pak na obr. 29-31.

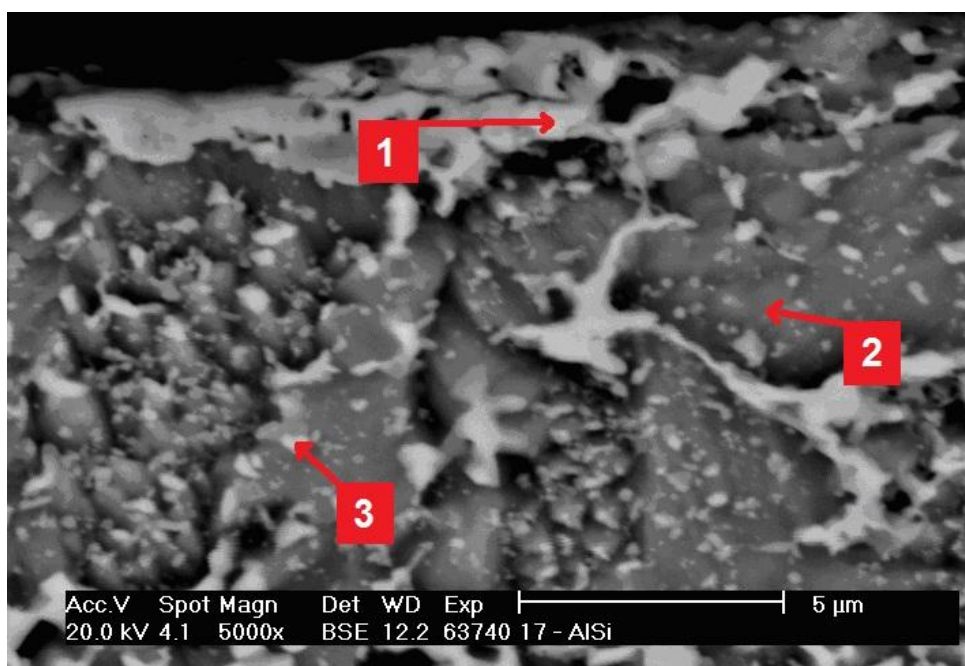
Vnější difúzní vrstva se skládá z matrice a drobných částic (místa 1-6, obr. 29-31, tab. 6). Matrice (místo 2 a 6) je složena z prvků Ni a Al s malým množstvím Cr a Si. Patrně se jedná se o tzv. β fázi (NiAl fáze), která má omezenou rozpustnost prvků Cr a Si atd. Drobné částice, které jsou v matici umístěny, se dají těžko pomocí EDS analyzovat. Pro přesnou analýzu by měly mít částice velikost minimálně cca 1-2 μm . Při menší velikosti je analyzováno chemické složení nejen částice, ale i jejího okolí, kde se může nacházet i další,

jiná částice nebo matrice. Drobné částice byly analyzovány v místě 1, 3 a 4. Jedná se o částice na bázi Cr-Si-Mo a Cr-Si-Mo (Nb).

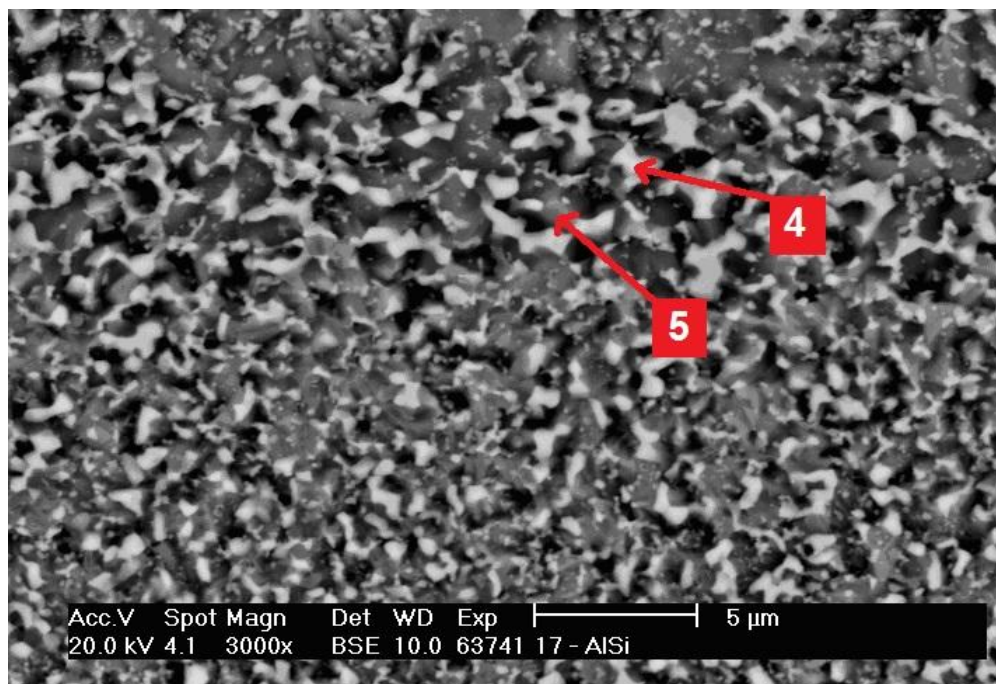
Vnitřní difúzní vrstva je také složena z matrice a drobných částic (místo 7 a 8, obr. 31, tab. 6). Stejně jako ve vnitřní difúzní vrstvě se jedná o intermediární fáze. Tentokrát ovšem na bázi těžkých prvků Nb-Mo-Ti (Zr) a Cr-Mo-Nb. Některé z nich mohou být karbidy.



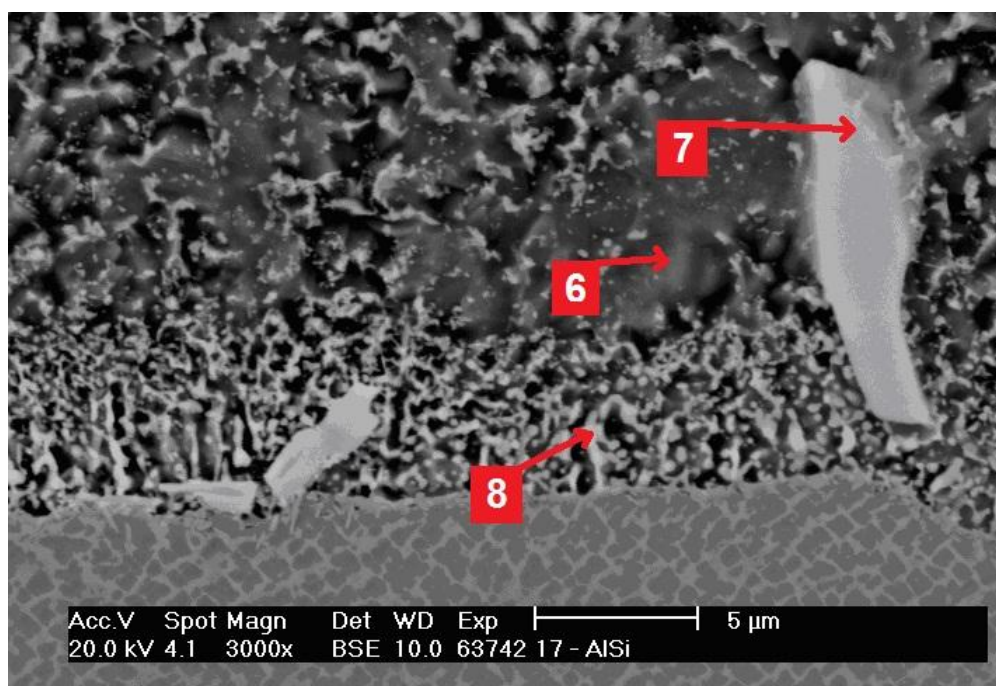
Obr. 28: Umístění oblastí pro bodovou EDS analýzu (REM)



Obr. 29: Analyzovaná místa v oblasti A (REM)



Obr. 30: Analyzovaná místa v oblasti B (REM)

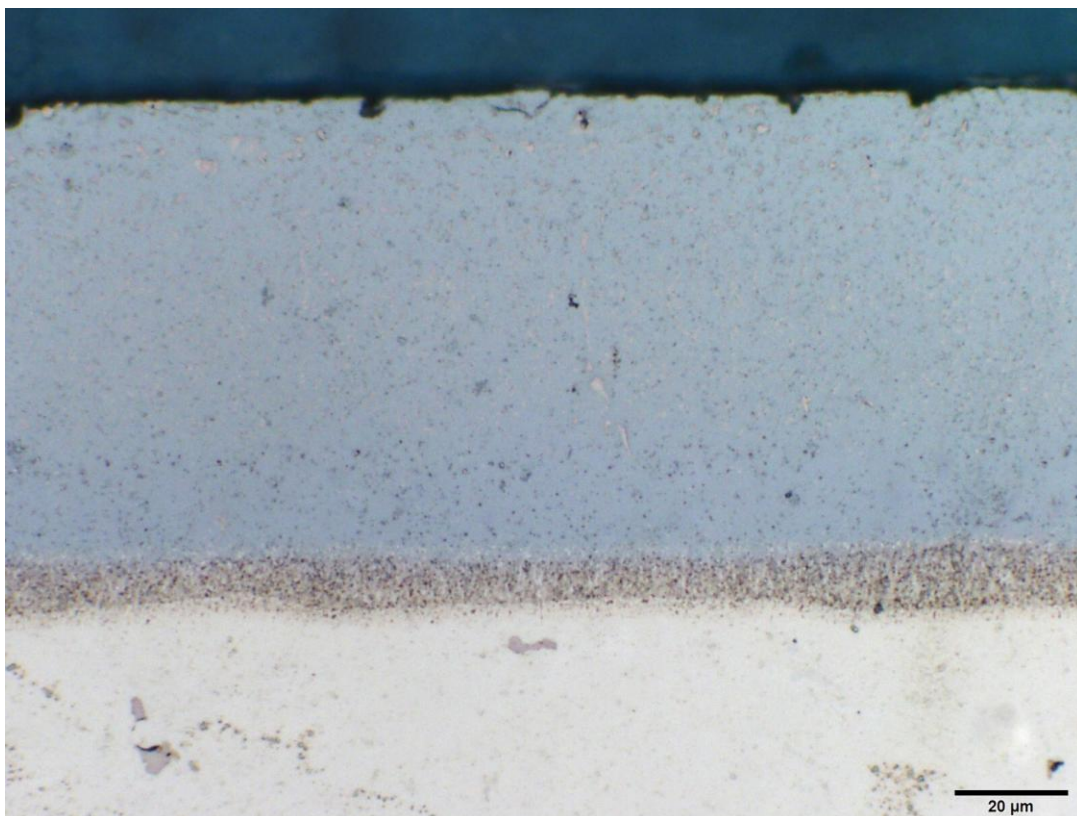


Obr. 31: Analyzovaná místa v oblasti C (REM)

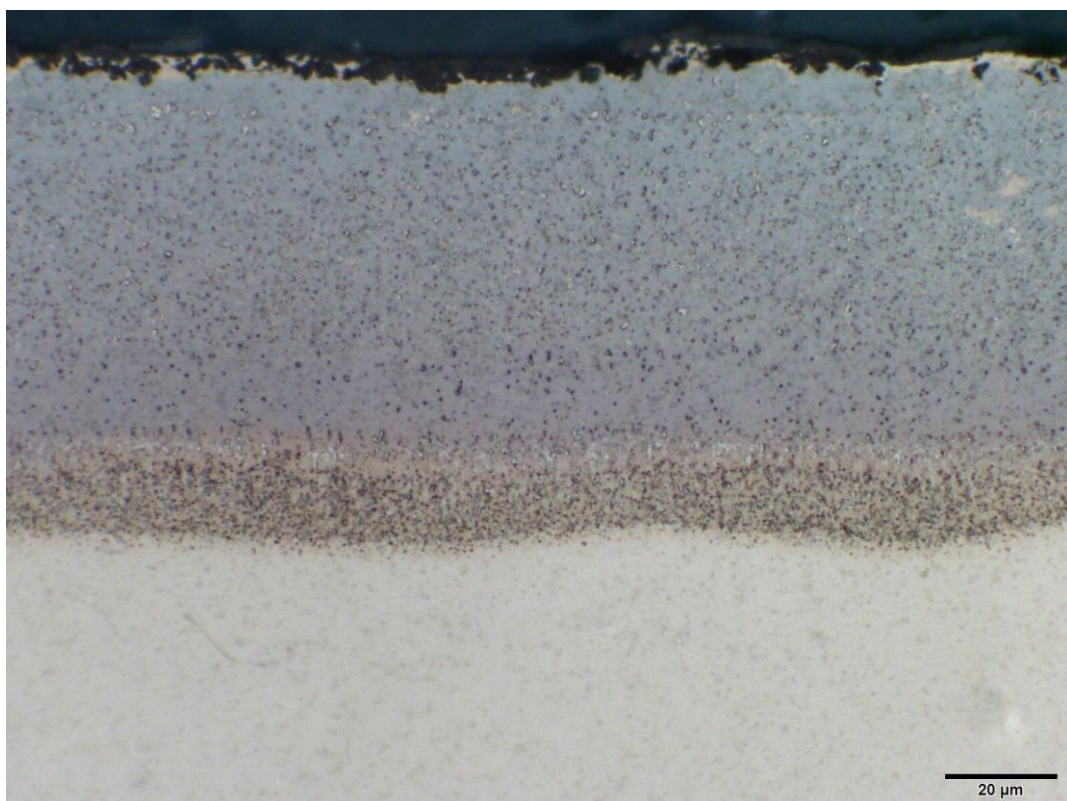
Tab. 6: Chemické složení analyzovaných míst (v hm. %)

Místo	O	Al	Nb	Mo	Ti	Cr	Ni	Zr	Si
1	5	7,18	4,69	13,29	1,23	35,88	7,16		25,57
2		34,57				3,53	52,42		6,92
3	2,55	23,81	5,11	5,1	1,26	13,15	31,55		17,48
4	3,74	16,15	4,06	7,6	0,96	26,5	20,64		20,35
5		27,66	2,06	2,96		10,09	46,12		9,71
6		33,19				1,04	64,36		
7			66,03	12,36	6,55		2,96	7,73	
8		11,24	11,07	12,76	1,03	16,07	43,14		1,32

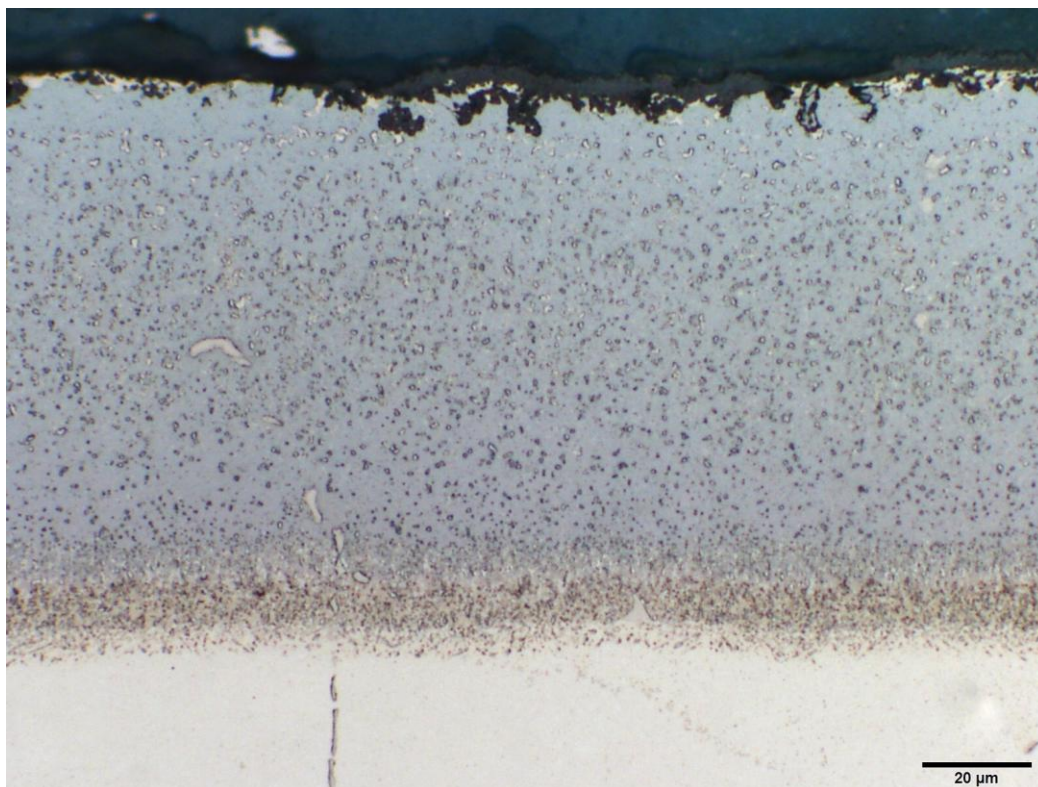
Při tepelné expozici na 800 °C je nejvýraznější změnou hrubnutí tmavých částic přítomných ve vnější difúzní vrstvě. Po 200 hodinách na této teplotě se výraznější změny nestačily projevit. Vrstva je rovnoměrná, stále bez výrazných reliéfních skoků. Disperze a velikost tmavých částic ve vnější difúzní vrstvě je téměř nezměněná. Dochází pouze k mírnému rozostření rozhraní mezi vrstvami, resp. subvrstvami. Struktura je na obr. 32. Po 500 hodinách už jsou změny patrnější. Na povrchu se začínají projevovat reliéfní změny (kap. 6.2.1, obr. 26). Došlo k prvnímu výraznějšímu hrubnutí tmavých částic ve vnější difúzní vrstvě. Jejich velikost a rozložení je rovnoměrné. Na rozhraní mezi vnější a vnitřní difúzní vrstvou začíná vznikat přechodová oblast, ve které precipitují světlé částice. Vnitřní difúzní vrstva se viditelně rozšiřuje. Struktura je na obr. 33. Po 1000 hodinách je zhrubnutí tmavých částic ve vnější difúzní vrstvě nejmarkantnější, přičemž částice s největší velikostí tvoří střední část vrstvy a menší částice tvoří okrajové části vrstvy. Reliéf povrchu je velmi výrazný. Přechodová oblast mezi vnější a vnitřní difúzní vrstvou je nyní výraznější. Ke vzniku přechodové oblasti začíná docházet i mezi vnitřní difúzní vrstvou a základním materiálem. Struktura je uvedena na obr. 34.



Obr. 32: Struktura vrstva po 200 h při 800 °C (SM)

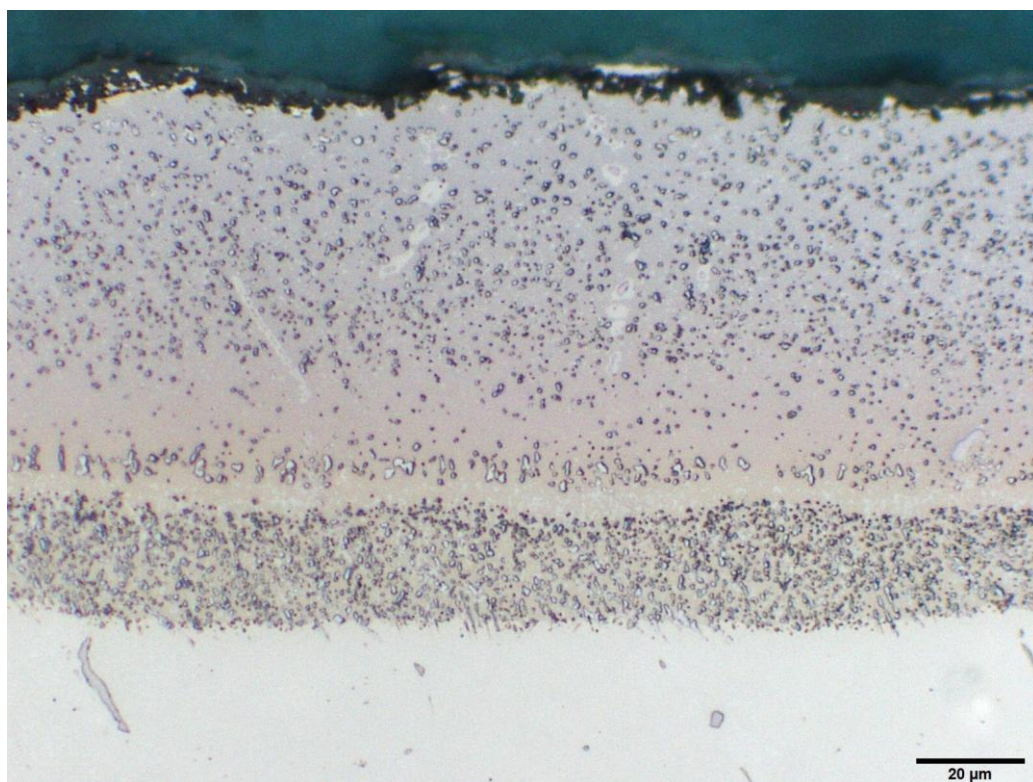


Obr. 33: Struktura vrstvy po 500 h při 800 °C (SM)

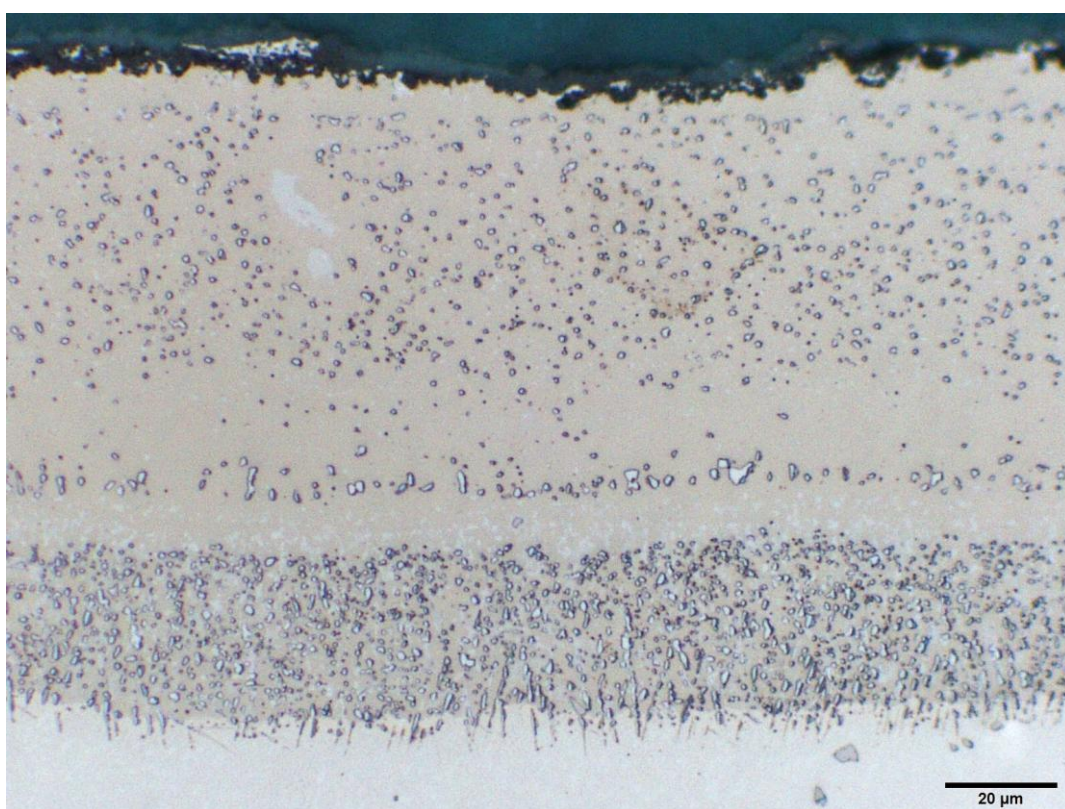


Obr. 34: Struktura vrstvy po 1000 h při 800 °C (SM)

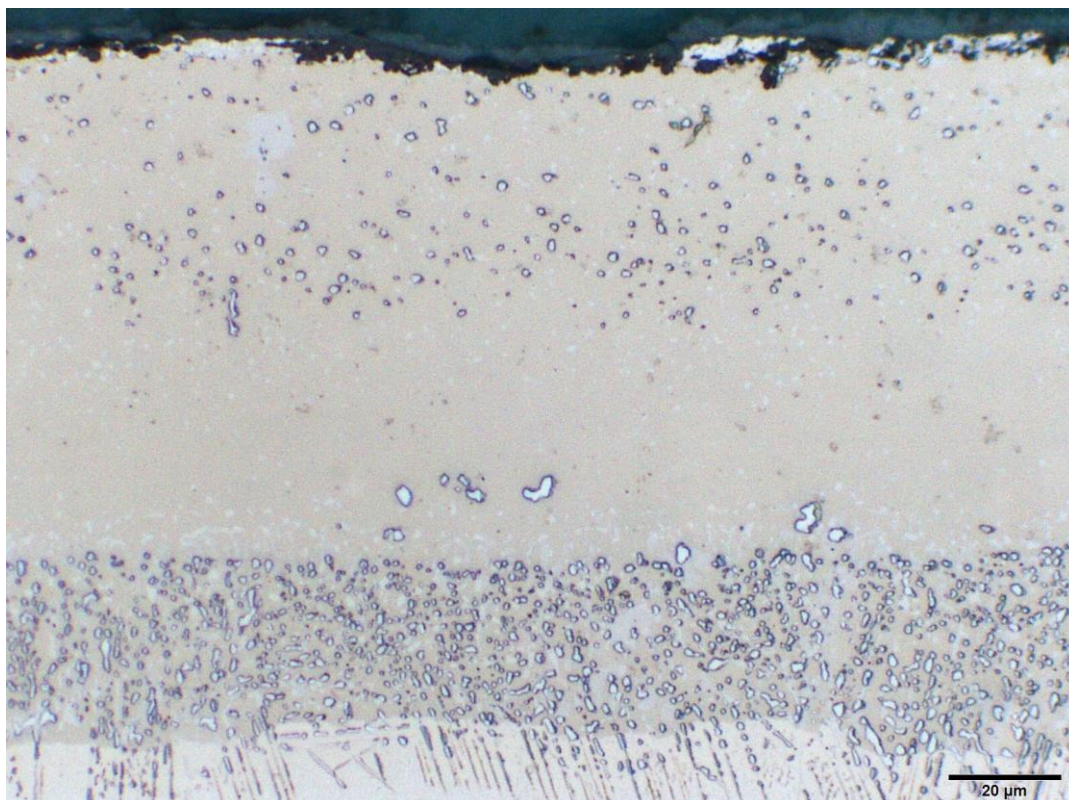
Při tepelné expozici na 900 °C dochází postupně k několika změnám ve struktuře AlSi vrstvy. Vyšší teplota urychluje změny, které ve struktuře probíhají, a proto mohly být zvoleny kratší doby expozice. Po 100 hodinách je reliéf povrchu mírně členitější. Rozhraní mezi vrstvami, resp. subvrstvami je relativně rovnoměrné a zřetelné. Vnitřní difúzní vrstva je výrazně širší a je tvořena hrubšími zaoblenými částicemi. Těsně nad jejím rozhraním se ve vnější difúzní vrstvě začíná objevovat pás, ve kterém nejsou patrné žádné částice. Skupinka hrubších částic tento pás ohraničuje. Zbytek částic je rovnoměrně dispergován, pouze v blízkosti tohoto hraničního pásu hustota částic klesá. Struktura je uvedena na obr. 35. Po 200 hodinách je reliéf povrchu bez výrazných změn v porovnání s předchozí expozicí. Na rozhraní mezi vnitřní difúzní vrstvou a základním materiálem začíná vznikat přechodová oblast tvořená jehlicovitými částicemi. Dochází k dalšímu hrubnutí částic, a to jak ve vnější, tak ve vnitřní difúzní vrstvě. Ve vnější difúzní vrstvě navíc dochází k rozšíření pásu bez částic. Distribuce okolních částic má stejný charakter jako v předešlém případě, pouze klesá jejich hustota. Struktura je na obr. 36. Po 500 hodinách je reliéf povrchu o něco výraznější než v předešlých dvou případech. Přechodová oblast (rozhraní mezi vnitřní difúzní vrstvou a základním materiálem) tvořená jehlicovitými částicemi má nyní dvojnásobnou tloušťku. Pokračuje i hrubnutí částic ve vnitřní difúzní vrstvě. Pás bez částic ve vnější difúzní vrstvě nyní tvoří polovinu její tloušťky. Druhou polovinu tvoří malé množství zhrublých částic. Struktura je uvedena na obr. 37.



Obr. 35: Struktura vrstvy po 100 h při 900 °C (SM)

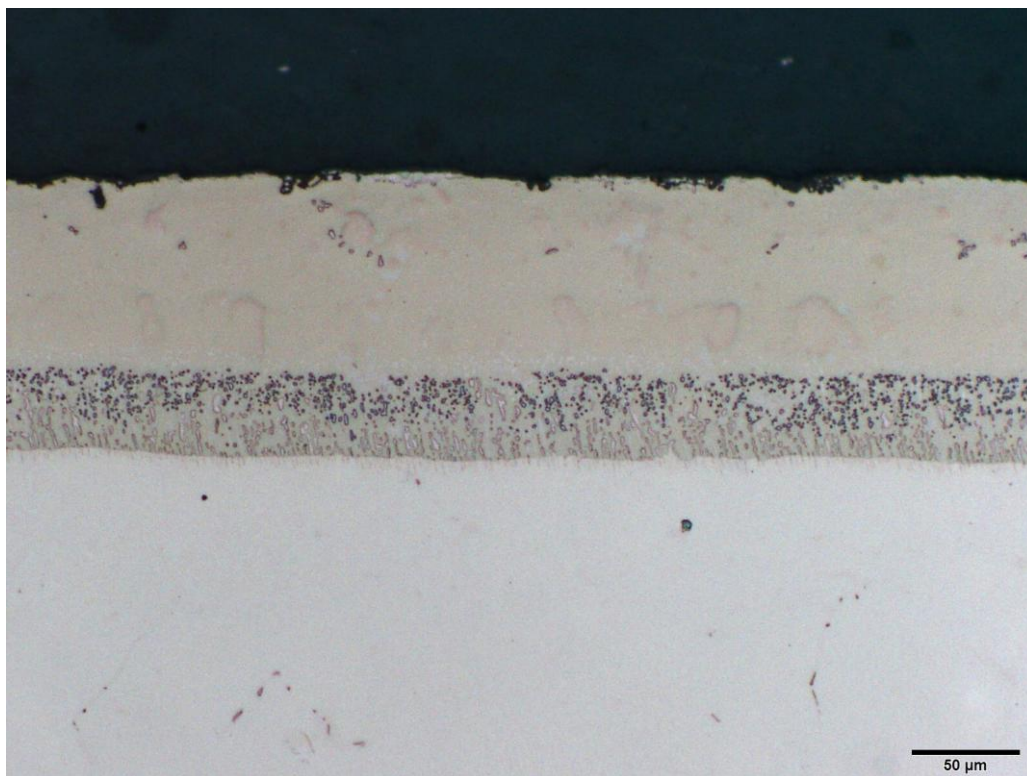


Obr. 36: Struktura vrstvy po 200 h při 900 °C (SM)



Obr. 37: Struktura vrstvy po 500 h při 900 °C (SM)

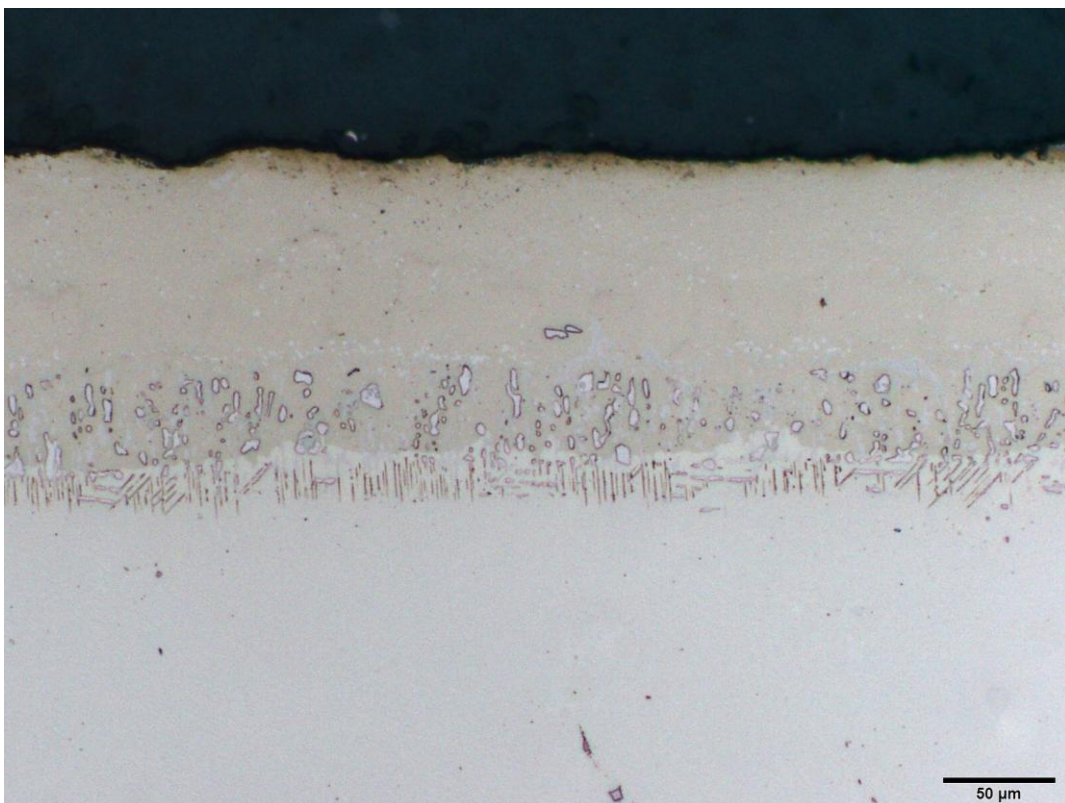
Při tepelné expozici na teplotě 1000 °C byly použity opět snížené doby tepelné expozice. Reliéf povrchu je relativně rovnoměrný, bez výrazných skoků a v průběhu délky prodlev na této teplotě se výrazně nemění. Ve vnější difúzní vrstvě už nejsou patrné téměř žádné částice. V průběhu tepelné expozice se výrazněji mění pouze vnitřní difúzní vrstva. Po 50 hodinách jsou obě její rozhraní rovnoměrná a dobře rozpoznatelná. Horní polovinu vrstvy tvoří spíše menší kulaté částice a v dolní polovině se objevují bílé, spíše podlouhlé částice. Struktura je uvedena na obr. 38. Po 100 hodinách jsou malé kulaté částice ve vrstvě zastoupeny jen minoritně. Většinu vrstvy tvoří bílé částice, které hrubnou. Na rozhraní mezi vnitřní difúzní vrstvou a základním materiálem se opět začíná vytvářet přechodová oblast, kterou tvoří částice jehlicovité morfologie. Struktura je na obr. 39. Po 200 hodinách se ve struktuře vyskytují pouze bílé částice, hrubší a v menším množství. Dochází k rozšiřování přechodové oblasti s jehlicovitými částicemi. Struktura je na obr. 40.



Obr. 38: Struktura vrstvy po 50 h při 1000 °C (SM)



Obr. 39: Struktura vrstvy po 100 h při 1000 °C (SM)



Obr. 40: Struktura vrstvy po 200 h při 1000 °C (SM)

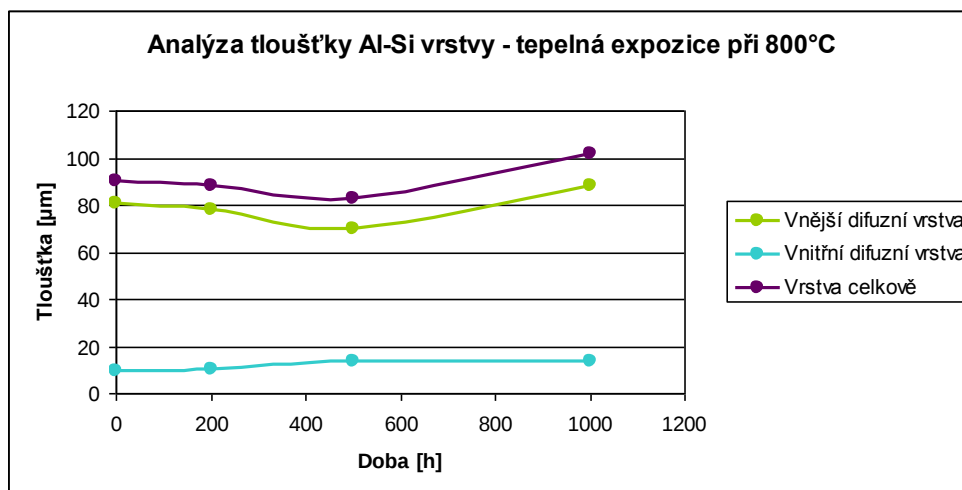
6.2.3 Stanovení tloušťek vrstev AlSi

Stanovení tloušťky AlSi vrstvy po teplotní degradaci sestávalo ze tří částí, a to z měření tloušťky obou subvrstev (vnitřní difúzní vrstva a vnější difúzní vrstva) a z měření celkové tloušťky vrstvy. Měření bylo provedeno jak pro výchozí stav, tak i pro všechny stanovené teploty (800 °C, 900 °C a 1000 °C) a časy expozic. Průměrná celková tloušťka vrstvy ve výchozím stavu (dále VS) je přibližně 90 μm (z toho 80 μm tvoří vnější a 10 μm vnitřní difúzní vrstva). Přesné hodnoty jsou uvedeny v tab. 7.

Při teplotě 800 °C dochází nejdříve k mírnému poklesu celkové tloušťky na 83 μm (po dobu přibližně prvních 500 hodin). To může být ovšem dané celkovou nerovnoměrností vrstvy. Vzorek, který byl odebrán pro tuto expozici, mohl mít menší tloušťku vrstvy než výchozí stav (se kterým jsou tloušťky srovnávány), který byl odebrán z místa jiného. Poté se trend obrací a dochází k nárůstu celkové tloušťky až na 101 μm (po 1000 hodinách). Tloušťka vnější difúzní vrstvy zaznamenává podobnou závislost, nejdříve klesá na 70 μm (po 500 h), a poté roste na 88 μm (po 1000 h). Závislost tloušťky vnitřní difúzní vrstvy na čase vykazuje určitou míru linearitu. Postupně dochází k velmi pomalému nárůstu tloušťky až na 13 μm (po 1000 h). Průměrné hodnoty a směrodatná odchylka jsou uvedeny v tab. 7. Závislost tloušťek na čase expozice při dané teplotě ukazuje graf na obr. 41.

Tab. 7: Průměrné hodnoty tloušťek ve výchozím stavu a pro 800 °C

Čas	Vnější difúzní vrstva		Vnitřní difúzní vrstva		Vrstva celkově	
	Tloušťka [μm]	δ [μm]	Tloušťka [μm]	δ [μm]	Tloušťka [μm]	δ [μm]
VS	80,81	2,93	9,63	1,14	90,43	3,04
200 h	77,65	2,3	10,49	2,03	88,14	2,75
500 h	69,62	3,01	13,29	2,57	82,91	3,06
1000 h	87,95	2,9	13,47	1,96	101,42	2,81

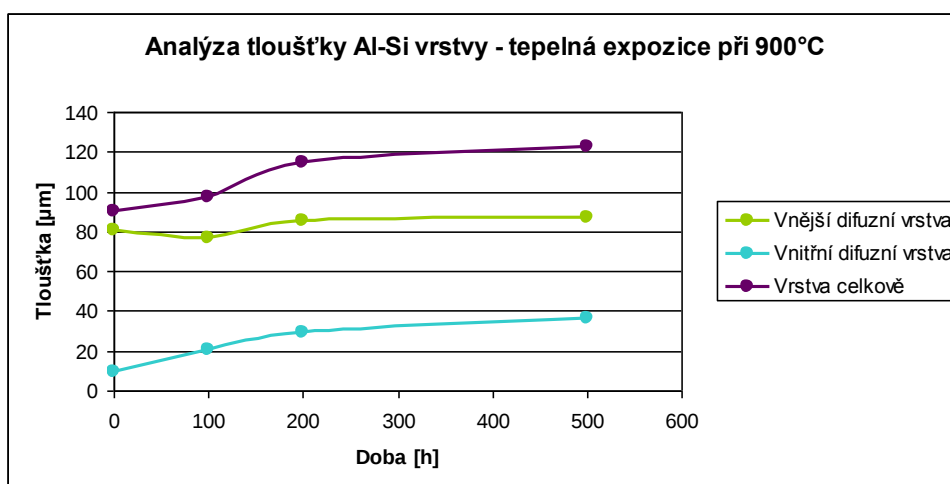


Obr. 41: Závislost tloušťek na čase expozice při teplotě 800 °C

Při teplotě 900 °C dochází k nárůstu celkové tloušťky vrstvy v průběhu celé expozice pouze s proměnlivým gradientem, a to až na 123 μm (po 500 h). Tloušťka vnější difúzní vrstvy se mění podobným způsobem jako při teplotě 800 °C. Nejdříve pokles na 77 μm (po 100 h), což je v rámci odchylky měření; poté nárůst nejdříve na 85 μm (po 200 h) a následně na 87 μm (po 500 h). Tloušťka vnitřní difúzní vrstvy po celou dobu vzrůstá. Nejvýraznější nárůst probíhá v průběhu prvních 200 h, a to na hodnotu 29 μm . Další nárůst je sice méně výrazný, i tak ale tloušťka vzroste na hodnotu 36 μm (po 500 h). Průměrné hodnoty a směrodatná odchylka jsou uvedeny v tab. 8. Závislost tloušťek na čase expozice při dané teplotě ukazuje graf na obr. 42.

Tab. 8: Průměrné hodnoty tloušťek ve výchozím stavu a pro 900 °C

Čas	Vnější difúzní vrstva		Vnitřní difúzní vrstva		Vrstva celkově	
	Tloušťka [μm]	δ [μm]	Tloušťka [μm]	δ [μm]	Tloušťka [μm]	δ [μm]
VS	80,81	2,93	9,63	1,14	90,43	3,04
100 h	76,62	3,16	20,77	2,39	97,4	3,55
200 h	85,2	2,67	29,39	1,62	114,59	2,89
500 h	86,74	3,19	36,09	2,84	122,83	3,63

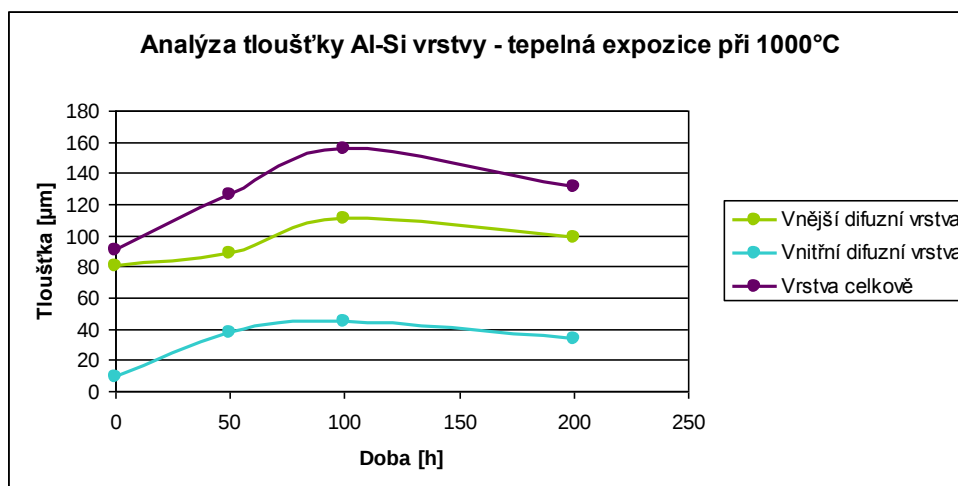


Obr. 42: Závislost tloušťek na čase expozice při teplotě 900 °C

Při teplotě 1000 °C je závislost u všech dílčích měření velmi podobná. V průběhu prvních 100 h dochází nejdříve k výraznému nárůstu, a poté k pomalému poklesu. Celková tloušťka vrstvy vzroste na 156 μm (po 100 h), poté klesá na 132 μm (po 200 h). Tloušťka vnější difúzní vrstvy vzroste na 111 μm (po 100 h), poté klesá na 98 μm (po 200 h). Nakonec tloušťka vnitřní difúzní vrstvy vzroste nejdříve na 45 μm (po 100 h) a poté klesne na 33 μm (po 200 h). Tyto poklesy tloušťky jsou opět pravděpodobně způsobeny menší tloušťkou vrstvy daného vzorku před tepelnou expozicí oproti ostatním vzorkům použitých pro tuto teplotu. Průměrné hodnoty a směrodatná odchylka jsou uvedeny v tab. 9. Závislost tloušťek na čase expozice při dané teplotě ukazuje graf na obr. 43.

Tab. 9: Průměrné hodnoty tloušťek ve výchozím stavu a pro 1000 °C

Čas	Vnější difúzní vrstva		Vnitřní difúzní vrstva		Vrstva celkově	
	Tloušťka [μm]	δ [μm]	Tloušťka [μm]	δ [μm]	Tloušťka [μm]	δ [μm]
VS	80,81	2,93	9,63	1,14	90,43	3,04
50 h	88,74	2,79	37,38	1,77	126,12	2,73
100 h	110,77	5,72	44,84	4,32	155,61	4,25
200 h	98,31	4,9	33,37	5,24	131,68	5,41



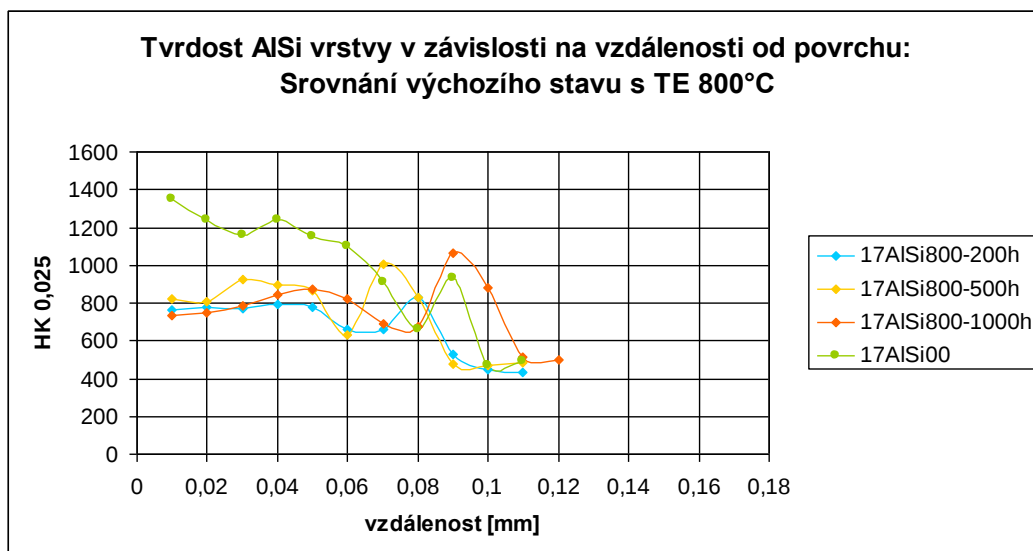
Obr. 43: Závislost tloušťek na čase expozice při teplotě 1000 °C

6.2.4 Hodnocení tvrdosti vrstev AlSi

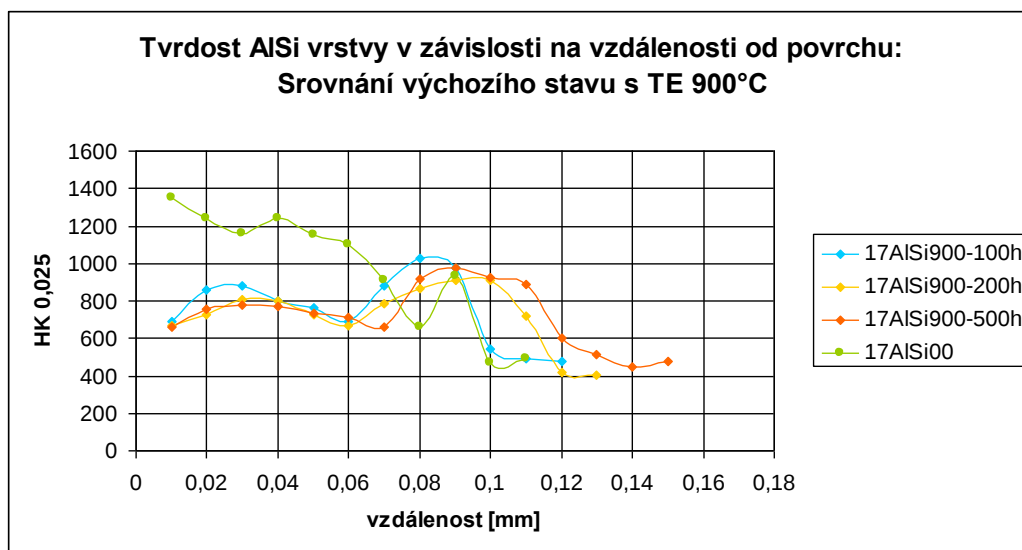
Průběh závislosti tvrdosti na vzdálenosti od povrchu při dané teplotě jsou zobrazeny v grafech na obr. 44-46 níže. U všech teplot je do grafu pro srovnání zanesen i průběh tvrdosti pro vzorek ve výchozím stavu bez tepelné expozice (17AlSi00). Linie tvrdosti na dané teplotě a době tepelné expozice byly vytvořeny na základě průměrných hodnot ze 3 měření. Jejich průběh je zobrazen na obr. P1-P10 (viz Přílohy).

Závislost tvrdosti na vzdálenosti od povrchu vrstvy vykazuje u všech teplot podobné znaky:

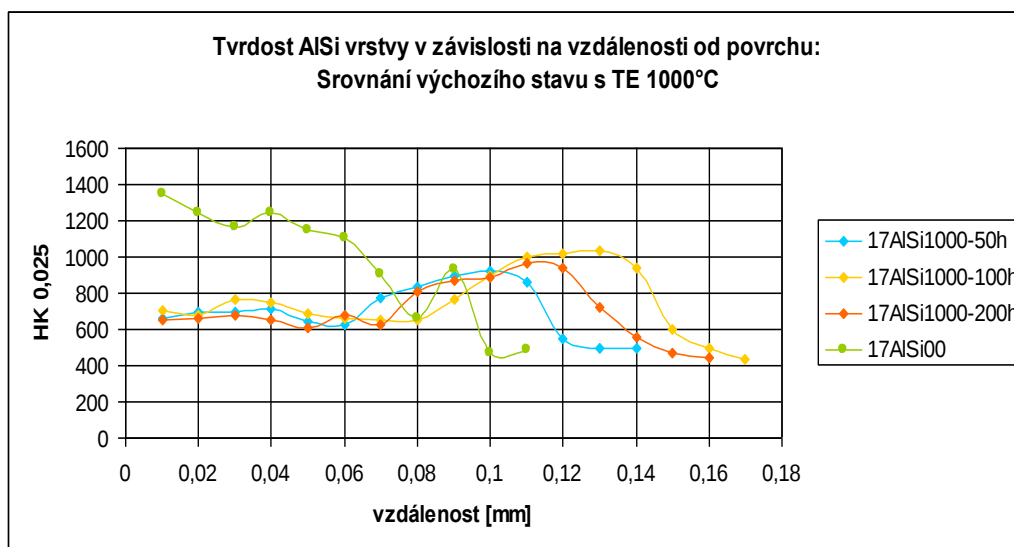
- tvrdost vnější difúzní vrstvy se se vzdáleností nijak skokově nemění a udržuje si určitý rozptyl hodnot
- tento rozptyl hodnot mírně klesá s rostoucí teplotou expozice
- skokový pokles tvrdosti na rozhraní vnější a vnitřní difúzní vrstvy je tím menší, čím je teplota expozice vyšší
- maximální naměřené hodnoty tvrdosti se soustřeďují do oblasti vnitřní difúzní vrstvy
- průměrná maximální hodnota tvrdosti vnitřní difúzní vrstvy roste s růstem teploty i doby expozice
- závislost tvrdosti vnitřní difúzní vrstvy na vzdálenosti od povrchu má charakter „peaku“, který se rozšiřuje s růstem teploty expozice (vlivem růstu tloušťky vnitřní difúzní vrstvy)
- vzdálenost vnitřní difúzní vrstvy od povrchu se se vzrůstající teplotou expozice zvětšuje (vlivem růstu tloušťky vnější difúzní vrstvy)
- průměrná tvrdost základního materiálu v oblasti těsně pod hranicí vnitřní difúzní vrstvy se nijak výrazně nemění



Obr. 44: Graf závislosti mikrotvrdosti na vzdálenosti od povrchu pro teplotu 800 °C vzhledem k době tepelné expozice



Obr. 45: Graf závislosti mikrotvrdosti na vzdálenosti od povrchu pro teplotu 900 °C vzhledem k době tepelné expozice



Obr. 46: Graf závislosti mikrotvrdosti na vzdálenosti od povrchu pro teplotu 1000 °C vzhledem k době tepelné expozice

6.2.5 Komplexní zhodnocení změn

Porovnávání výsledků jednotlivých analýz umožňuje komplexnější pochopení dané problematiky. S rostoucí teplotou se AISi vrstva postupně rozšiřovala a pro měření tvrdosti tak bylo zapotřebí použití početnější řady vtisků. Relativně rovnoměrná hodnota tvrdosti do určité hloubky pod povrch je vždy dána tvrdostí vnější difúzní vrstvy. Následný propad tvrdosti při 800 °C se nachází na rozhraní mezi vnější a vnitřní difúzní vrstvou, tj. v místě precipitace malých bílých částic. Při 900 a 1000 °C tak výrazný propad tvrdosti nezaznamenáváme, stejně tak nejsou na totožném rozhraní k vidění malé, bílé částice. Pás bez patrných částic, který se objevuje při teplotě 900 °C, sebou nepřináší výrazný pokles tvrdosti. Mohlo by to být způsobeno například substitučním zpevněním z prvků původních částic. „Peak“ s maximální tvrdostí se ve všech případech teplotní expozice nachází ve vnitřní difúzní vrstvě. S tím souvisí i rozšiřování tohoto „peaku“ hodnot vzhledem k rozšiřování vnitřní difúzní vrstvy s teplotou a délkou expozice. Tvrdost poté prudce klesá, a to na rozhraní mezi vnitřní difúzní vrstvou a základním materiálem. V oblasti základního materiálu si pak drží přibližně stejnou hodnotu tvrdosti bez ohledu na teplotu a délku expozice. Charakteristické změny tloušťek a tvrdosti vykazují společné znaky s výsledky práce kolektivu autorů, kteří ve svém experimentu analyzovali mimo jiné vliv teplotní expozice na strukturu a vlastnosti AISi vrstvy (vyrobené nanesením tekuté suspenze s práškovou směsí Al a Si na povrch vzorku z Inconelu 713LC a následným difúzním žháním) [27].

7 Závěry

Výsledky této bakalářské práce se dají shrnout do následujících bodů:

- Mikrostruktura základního materiálu (Inconel 713LC) je tvořena maticí γ , precipitáty γ' , karbidy. Slévárenské vady nebyly pozorovány. Vlivem tepelné expozice (vlivem vysoké teploty) dochází ke změnám v základním materiálu. Precipitáty γ' hrubnou a mění svůj tvar. Vzniká tzv. raftová morfologie.
- Ochranná povrchová AlSi vrstva se dělí na vnější difúzní vrstvu a vnitřní difúzní vrstvu. Vnější difúzní vrstva se skládá z matrice (na bázi zejména Al a Ni s malým množstvím Cr a Si) a drobných částic, pravděpodobně na bázi Cr-Si-Mo nebo Cr-Si-Mo-Nb. Vnitřní difúzní vrstva se skládá z matrice (opět majoritně na bázi Al a Ni) a drobných částic (pravděpodobně na bázi Nb-Mo-Ti, Nb-Mo-Ti-Zr nebo Cr-Mo-Nb).
- Vlivem tepelné expozice dochází k celé řadě změn v mikrostruktuře vrstev AlSi. Při teplotě 800 °C dochází ve vnější i vnitřní difúzní vrstvě k nepatrnému hrubnutí přítomných částic. Vrstva je stabilní. Při teplotě 900 °C již dochází ve vnější difúzní vrstvě k tvorbě pásu bez patrných částic, který se s rostoucí délkou expozice rozšiřuje; ve vnitřní difúzní vrstvě dochází ke zhrubnutí přítomných částic a k precipitaci jehlicovitých částic na rozhraní se základním materiálem. Ve vrstvě tedy dochází již k patrným strukturním změnám. Při teplotě 1000 °C se výše popsané jevy prohlubují a dochází k nim v kratším čase. Postupně dochází k degradaci vrstvy.
- Vlivem teploty a času dochází k rozšiřování vrstvy, a to tím intenzivněji, čím je teplota expozice vyšší. Pravděpodobně dochází k difúzi jednotlivých prvků.
- Tvrdost vnější difúzní vrstvy po tepelné expozici si zachovává relativně ustálenou hodnotu. Tvrdost na rozhraní mezi vnější a vnitřní difúzní vrstvou zaznamenává při 800 °C výraznější pokles, se vzrůstající teplotou se tento pokles vyrovnává. Nejvyšší tvrdost se soustřeďuje do vnitřní difúzní vrstvy. Tento trend odpovídá popsaným změnám ve struktuře materiálu. Na rozhraní mezi vnitřní difúzní vrstvou a základním materiálem dochází k prudkému poklesu tvrdosti, až na průměrnou hodnotu tvrdosti základního materiálu, která se nijak výrazně nemění.

8 Seznam použitých zdrojů

- [1] DONACHIE, M. J., DONACHIE, S. J. *Superalloys - A Technical Guide*. 2. vyd. ASM International: Ohio, USA, 2002. 439 s. ISBN 0-87170-749-7
- [2] TAMARIN, Y. *Protective Coatings for Turbine Blades*. ASM Ohio, USA, 2002. 256 s. ISBN 0-87170-759-4
- [3] PTÁČEK, L. a kol. *Nauka o materiálu II.*, 2. opr. a rozš. vyd., CERM s.r.o. Brno, 2002. 392 s. ISBN 80-7204-248-3
- [4] REED, R. C. *The Superalloys Fundamentals and Applications*. 1. vyd. New York: Cambridge University Press, 2008. 372 s. ISBN 978-0-521-07011-99
- [5] BROOKS, Ch. R. *Heat Treatment, Structure and Properties of Nonferrous Alloys*. ASM: Ohio, USA, 1995. 419 s. ISBN 0-87170-138-3.
- [6] DURAND-CHARRE, M. *The Microstructure of Superalloys*. Gordon & Breach Science Publishers: Amsterdam, 1997. 121 s.
- [7] DAVIS, J. R. *ASM Speciality Handbook: Nickel, Cobalt and their Alloys*. ASM: Ohio, USA, 2000. 421 s. ISBN 0-87170-685-7
- [8] POSPÍŠILOVÁ, S. *Vliv alitosilitace na strukturu a vlastnosti litých niklových superslitin*. Disertační práce na ÚMVI při FSI VUT v Brně. Brno, 2007. 113 s.
- [9] BOSE, S. *High Temperature Coatings*. Elsevier Inc., Burlington, USA, 2007. 294 s. ISBN 0-7506-8252-3
- [10] BHADESHIA: *The Superalloys*. Dostupné z: www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2003/nickel.html (cit. 14.4.2012)
- [11] HAKL, J., VLASÁK, T. *Žárupevné vlastnosti lité slitiny IN 738 LC*. Slévárenství, 2005, č. 1, s. 19-25. ISSN 0037-6825
- [12] BARTONÍČEK, R. et al. *Koroze a protikorozní ochrana kovů*. 1. vyd. Praha: ČSAV, 1966, 719 s.
- [13] HRSTKA, J., MÍŠEK, B. *Koroze a povrchová úprava kovů*. 1. vyd. Brno: VUT, 1973, 208 s.
- [14] MUDROCH, O., BARTL, D. *Technologie chemických a elektrochemických povrchových úprav*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1957, 446 s.
- [15] MOHYLA, M. *Fyzikální metalurgie a mezní stavy materiálu*. 2. vyd. Ostrava: VŠB, 1985, 264 s.
- [16] KRAUS, V. *Povrchy a jejich úpravy*. Západočeská univerzita, Plzeň, 2009. 218 s. ISBN 978-80-7082-668-3
- [17] DORAZIL, E., HRSTKA, J. *Strojírenské materiály a povrchové úpravy*. 2. vyd. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 1988, 330 s.
- [18] STRNADEL, B. *Nauka o materiálu: Konstrukční materiály a jejich degradační procesy*. 1. vyd. Ostrava: VŠB, 1993, 180 s. ISBN 80-7078-207-2.
- [19] AMBROŽ, O., KAŠPAR, J. *Žárové nástřiky a jejich průmyslové využití*. vyd.1. Praha: SNTL, 1990, 318 s.
- [20] MOHYLA, M. *Technologie povrchových úprav kovů*. 1. vyd. Ostrava: VŠB, 1995, 151 s. ISBN 80-7078-267-6.
- [21] HRUBÝ V., TULKA J., KADLEC J.: *Povrchové technologie*. Vojenská akademie Brno, 1995, 120 s.

- [22] SVOBODA, M. *Protikoroční ochrana kovů organickými povlaky*. vyd. 1. Praha: SNTL, 1985, 233 s.
- [23] RUML, V., SOUKUP, M. *Galvanické pokovování*. vyd. 1. Praha: SNTL, 1981, 321 s.
- [24] Accutom-5, LaboPress-3, tvrdoměr. Dostupné z: www.struers.com (cit. 1.3.2012)
- [25] Pedemin DAP-7. Dostupné z: www.geminibv.nl (cit. 1.3.2012)
- [26] *Welcome to the LEXT Generation*. Prospekt Olympus. Japan, 2005. 14 s.
- [27] ČELKO, L., KLAČURKOVÁ, L., MAN, O., ŠVEJCAR, J. *Use of the Powder Liquid Method for Aluminide Diffusion Coatings Formation on Inconel 713LC Nickel-Based Superalloy*. Materials and Manufacturing Processes. 2009, roč. 24, s. 1-7. ISSN 1042-6914

9 Seznam použitých zkratek a symbolů

Symbol	Význam
Inconel 713LC	niklová superslitina, obchodní název,
AlSi vrstva	vrstva na bázi hliníku a křemíku,
γ	strukturní složka, základní tuhý roztok,
γ'	strukturní složka, vytvrzující koherentní fáze $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$,
γ''	strukturní složka, vytvrzující fáze $\text{Ni}_3(\text{Nb})$,
σ	strukturní složka, intermetalická fáze,
μ	strukturní složka, intermetalická fáze,
FCC	kubická plošně centrovaná mřížka,
SCC	kubická prostá mřížka,
HCP	šesterečná těsně uspořádaná mřížka,
BCT	prostorově středěná tetragonální mřížka,
TCP	bohatá topologicky uspořádané fáze,
GCP	geometricky těsně uspořádané fáze,
r_{PB}	Pilling-Bedworthův poměr,
V_{Me}	molární objem kovu,
V_O	molární objem oxidu korozního produktu,
W_h	hmotnostní otěr,
PVD	PVD nanášení vrstev (physical vapor deposition),
CVD	CVD nanášení vrstev (chemical vapor deposition),
PECVD	PECVD nanášení vrstev (plasma enhanced chemical vapour deposition),
EBPVD	EBPVD nanášení vrstev (electron beam physical vapour deposition),
TBC	tepelná bariéra (thermal barrier coating)
R_m	mez pevnosti v tahu, [MPa],
$R_{p0,2}$	smluvní mez kluzu, [MPa],
A_5	tažnost, [%],
δ	směrodatná odchylky, [μm],
SM	světelná mikroskopie
REM	rastrovací elektronová mikroskopie
KM	konfokální (rastrovací) mikroskopie
BSE	zpětně odražené elektrony (back-scattered electrons)
EDS	energieově disperzní spektrometrie
OP-CHEM	mechanicko-chemické leštění s naleptáním
OPS	speciální suspenze pro OP-CHEM
TBC	tepelná bariéra (thermal barrier coating)

10 Seznam obrázků

Obr. 1	Srovnání struktur slitin na lopatce turbíny
Obr. 2	Srovnání meze pevnosti při tečení slitin za vysokých teplot
Obr. 3	FCC mřížka typu L1 ₂ pro γ'
Obr. 4	Shlukování precipitátů γ' za vysokých teplot
Obr. 5	Oxidace v binární soustavě – typ 1
Obr. 6	Oxidace v binární soustavě – typ 2
Obr. 7	Některé druhy korozního napadení
Obr. 8	Schematický nákres závislosti míry korozního napadení na teplotě
Obr. 9	Možná varianta uspořádání TBC vrstvy [8]
Obr. 10	Struktura vrstvy AlSi v základním stavu (SM)
Obr. 11	Vzorky připravené k experimentu
Obr. 12	Umístění vzorků v peci
Obr. 13	Accutom-5 (vlevo) a LaboPress-3 (vpravo) firmy Struers
Obr. 14	Automatické brusné zařízení Pedemin DAP-7
Obr. 15	Tvrdoměr firmy Struers kompatibilní s PC
Obr. 16	Dendritická struktura základního materiálu (SM)
Obr. 17	Struktura základního materiálu (SM)
Obr. 18	Morfologie precipitátů ve výchozím stavu (REM)
Obr. 19	Morfologie precipitátů po 200 h při teplotě 800 °C (REM)
Obr. 20	Morfologie precipitátů po 200 h při teplotě 1000 °C (REM)
Obr. 21	Hodnocení povrchu vrstvy ve výchozím stavu (KM)
Obr. 22	Linie reliéfu vrstvy ve výchozím stavu (KM)
Obr. 23	Povrch AlSi vrstvy ve výchozím stavu (REM)
Obr. 24	Hodnocení povrchu vrstvy po 500 h při 800 °C (KM)
Obr. 25	Linie reliéfu vrstvy po 500 h při 800 °C (KM)
Obr. 26	Povrch AlSi vrstvy po 500 hodinách při 800 °C (REM)
Obr. 27	Struktura vrstva ve výchozím stavu (SM)
Obr. 28	Umístění oblastí pro bodovou EDS analýzu (REM)
Obr. 29	Analyzovaná místa v oblasti A (REM)
Obr. 30	Analyzovaná místa v oblasti B (REM)
Obr. 31	Analyzovaná místa v oblasti C (REM)
Obr. 32	Struktura vrstva po 200 h při 800 °C (SM)
Obr. 33	Struktura vrstvy po 500 h při 800 °C (SM)
Obr. 34	Struktura vrstvy po 1000 h při 800 °C (SM)
Obr. 35	Struktura vrstvy po 100 h při 900 °C (SM)
Obr. 36	Struktura vrstvy po 200 h při 900 °C (SM)
Obr. 37	Struktura vrstvy po 500 h při 900 °C (SM)
Obr. 38	Struktura vrstvy po 50 h při 1000 °C (SM)
Obr. 39	Struktura vrstvy po 100 h při 1000 °C (SM)
Obr. 40	Struktura vrstvy po 200 h při 1000 °C (SM)
Obr. 41	Závislost tloušťek na čase expozice při teplotě 800 °C
Obr. 42	Závislost tloušťek na čase expozice při teplotě 900 °C
Obr. 43	Závislost tloušťek na čase expozice při teplotě 1000 °C
Obr. 44	Graf závislosti mikrotvrdosti na vzdálenosti od povrchu pro teplotu 800 °C vzhledem k době tepelné expozice

- Obr. 45 Graf závislosti mikrotvrdosti na vzdálenosti od povrchu pro teplotu 900 °C vzhledem k době tepelné expozice
- Obr. 46 Graf závislosti mikrotvrdosti na vzdálenosti od povrchu pro teplotu 1000 °C vzhledem k době tepelné expozice

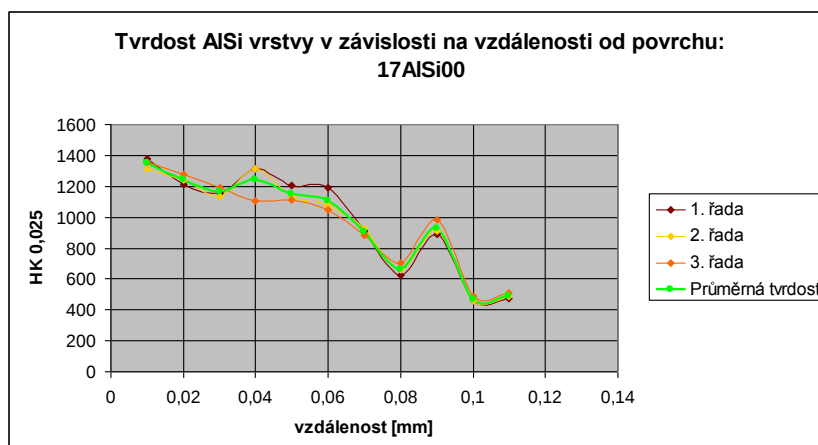
11 Seznam tabulek

Tab. 1	Souhrn karbidů v superslitinách
Tab. 2	Chemické složení niklové superslitiny Inconelu 713 LC
Tab. 3	Teploty a časy experimentu
Tab. 4	Měření plošného podílu, morfologie a velikosti precipitátů
Tab. 5	Chemické složení povrchu AlSi vrstvy
Tab. 6	Chemické složení analyzovaných míst (v hm. %)
Tab. 7	Průměrné hodnoty tloušťek ve výchozím stavu a pro 800 °C
Tab. 8	Průměrné hodnoty tloušťek ve výchozím stavu a pro 900 °C
Tab. 9	Průměrné hodnoty tloušťek ve výchozím stavu a pro 1000 °C

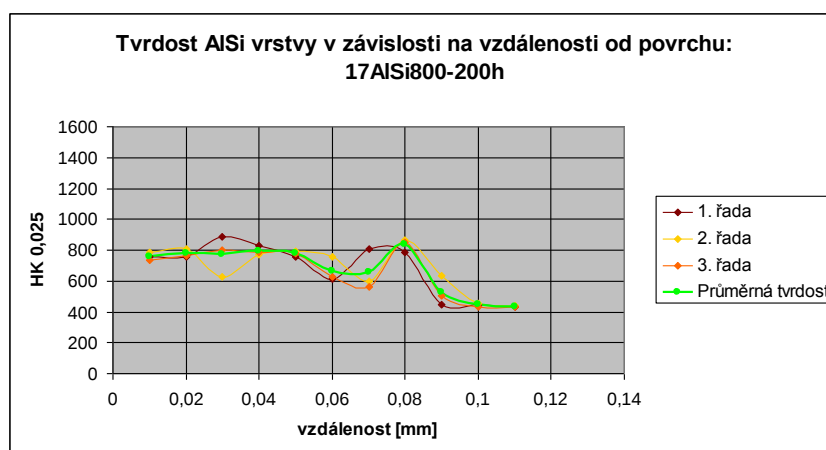
12 Seznam příloh

Obr. P1	Graf závislosti mikrotvrdosti na vzdálenosti od povrchu – výchozí stav
Obr. P2	Graf závislosti mikrotvrdosti na vzdálenosti od povrchu – 800 °C/200 h
Obr. P3	Graf závislosti mikrotvrdosti na vzdálenosti od povrchu – 800 °C/500 h
Obr. P4	Graf závislosti mikrotvrdosti na vzdálenosti od povrchu – 800 °C/1000 h
Obr. P5	Graf závislosti mikrotvrdosti na vzdálenosti od povrchu – 900 °C/100 h
Obr. P6	Graf závislosti mikrotvrdosti na vzdálenosti od povrchu – 900 °C/200 h
Obr. P7	Graf závislosti mikrotvrdosti na vzdálenosti od povrchu – 900 °C/500 h
Obr. P8	Graf závislosti mikrotvrdosti na vzdálenosti od povrchu – 1000 °C/50 h
Obr. P9	Graf závislosti mikrotvrdosti na vzdálenosti od povrchu – 1000 °C/100 h
Obr. P10	Graf závislosti mikrotvrdosti na vzdálenosti od povrchu – 1000 °C/200 h

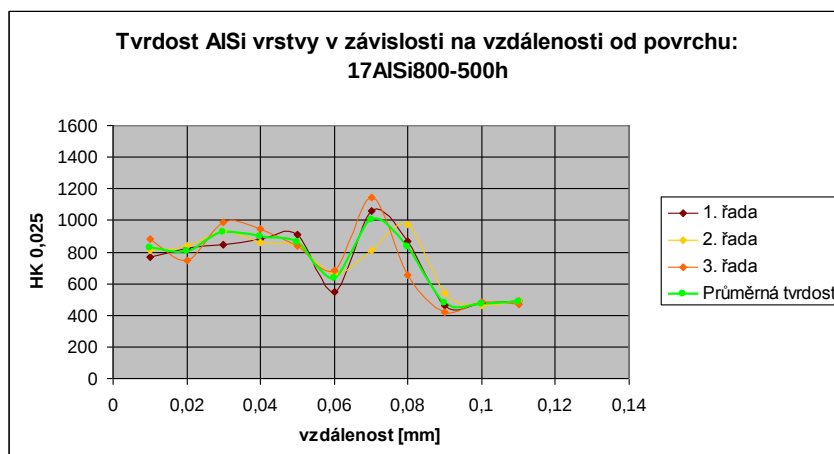
13 Přílohy



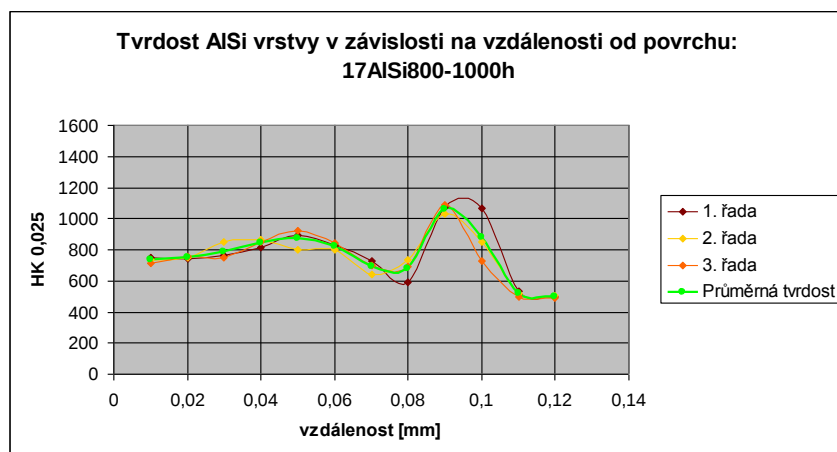
Obr. P1: Graf závislosti mikrotvrdości na vzdálenosti od povrchu – výchozí stav



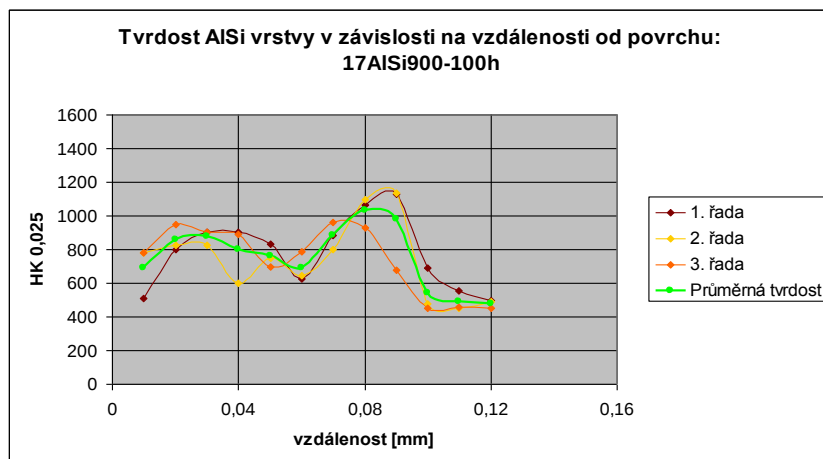
Obr. P2: Graf závislosti mikrotvrdości na vzdálenosti od povrchu – 800 °C/200 h



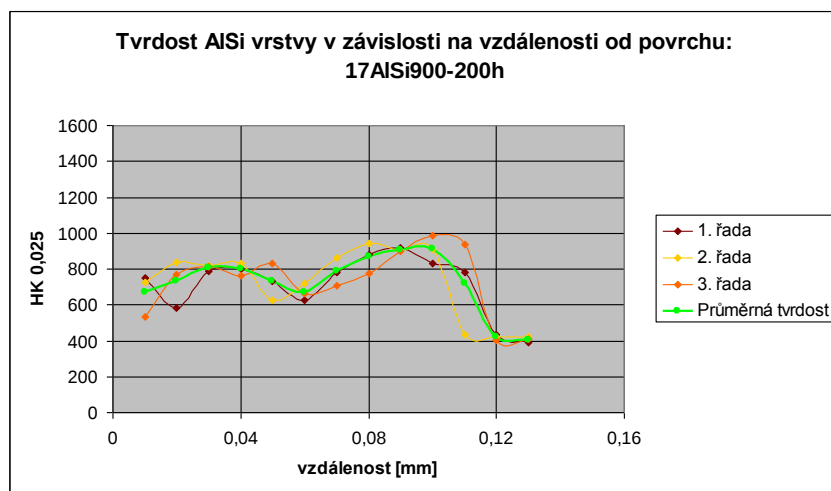
Obr. P3: Graf závislosti mikrotvrdości na vzdálenosti od povrchu – 800 °C/500 h



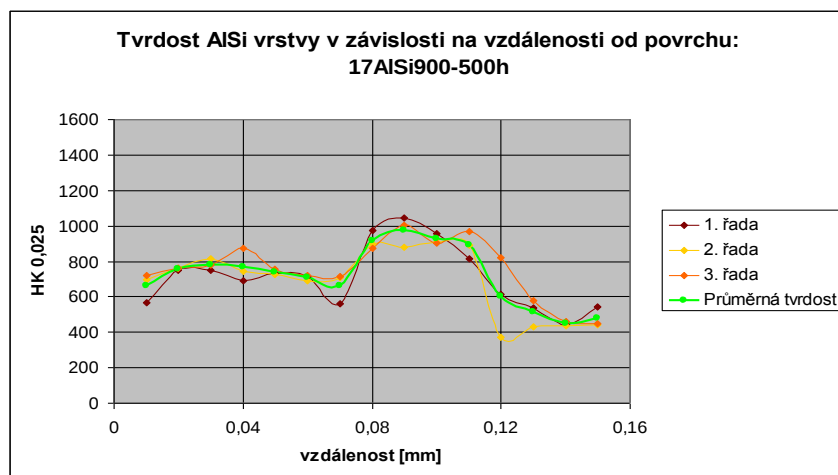
Obr. P4: Graf závislosti mikrotvrđosti na vzdálenosti od povrchu – 800 °C/1000 h



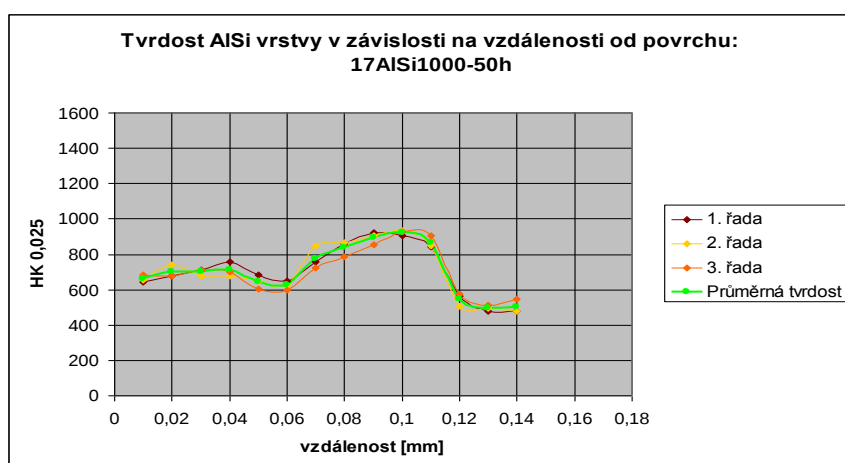
Obr. P5: Graf závislosti mikrotvrđosti na vzdálenosti od povrchu – 900 °C/100 h



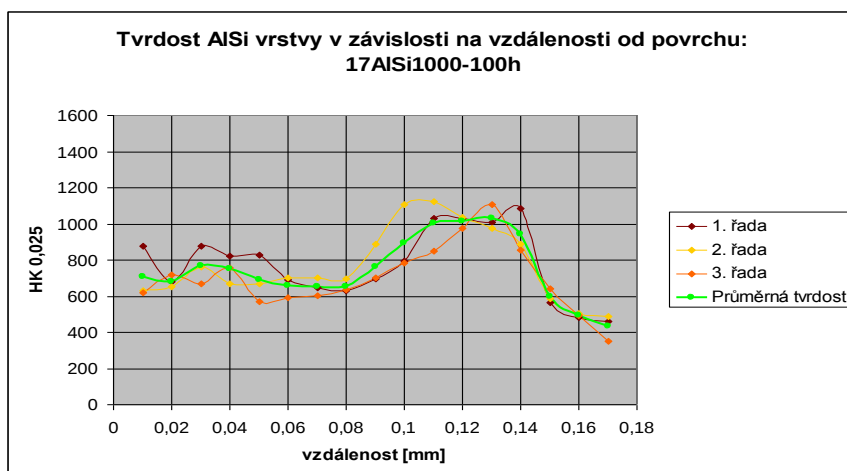
Obr. P6: Graf závislosti mikrotvrđosti na vzdálenosti od povrchu – 900 °C/200 h



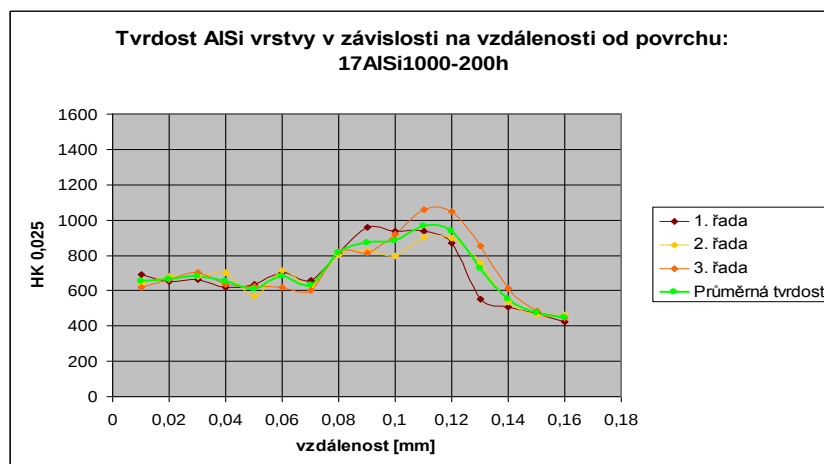
Obr. P7: Graf závislosti mikrotvrđosti na vzdálenosti od povrchu – 900 °C/500 h



Obr. P8: Graf závislosti mikrotvrđosti na vzdálenosti od povrchu – 1000 °C/50 h



Obr. P9: Graf závislosti mikrotvrđosti na vzdálenosti od povrchu – 1000 °C/100 h



Obr. P10: Graf závislosti mikrotvrdosti na vzdálenosti od povrchu –
1000 °C/200 h