

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2022

Bc. Tomáš Buček



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

ZHODNOCENÍ TECHNOLOGIE STUDENÉ KINETICKÉ DEPOZICE (COLD SPRAY)

EVALUATION OF COLD KINETIC DEPOSITION TECHNOLOGY (COLD SPRAY)

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Tomáš Buček

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Tomáš Binar, Ph.D.

BRNO 2022

Diplomová práce

magisterský navazující studijní program Elektrotechnická výroba a management

Ústav elektrotechnologie

Student: Tomáš Buček

ID: 120765

Ročník: 2

Akademický rok: 2021/22

NÁZEV TÉMATU:

Zhodnocení technologie studené kinetické depozice (Cold Spray)

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Objasněte princip a využití technologie studené kinetické depozice na materiálech. Popište procesní parametry technologie cold spray (efektivita depozice, kritická rychlost částic, teplota plynu a tlak, velikost částic, úhel dopadu částic) a případně jejich vliv na kvalitu vytvořeného povlaku. Na vybraném materiálu naneste povlak metodou cold spray a podrobte jej testování korozního napadení v kondenzační komoře s různou dobou depozice. Proveďte experimentální měření (laboratorní zkoušky, metody) pro posouzení korozního napadení na vzorcích.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle doporučení vedoucího práce.

Termín zadání: 7.2.2022

Termín odevzdání: 25.5.2022

Vedoucí práce: doc. Ing. Tomáš Binar, Ph.D.

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.
předseda rady studijního programu

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do dílech autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení částí druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

Abstrakt

Cold spray nebo také studená kinetická depozice je poměrně nový a v posledních letech rychle se rozvíjející metoda tvorby a nanášení kovových i nekovových materiálů, který vychází z technologie žárového nástřiku. Cold spray technologie má jedinečné vlastnosti zejména díky nízkým teplotám depozice a fyzikálním principu růstu vrstvy. Diplomová práce se zaměřuje na možnost využití pro antikorozi ochranu. Na vzorcích substrátu z hliníku a vrstvy mědi vytvořených nízkotlakým Cold spray byly provedeny zrychlené korozní zkoušky v kondenzační komoře. Vznik koroze byl vyhodnocován akustickou emisí a následně byl na jednotlivých vzorcích proveden metalografický rozbor. Antikorozi vlastnosti mědi byly brány v potaz u praktického návrhu, stejně tak jedinečné antibakteriální a viry inaktivující vlastnosti.

Klíčová slova

Studená kinetická depozice, cold spray, měď, hliník, korozní zkoušky, kondenzační komora, akustická emise, nedestruktivní testování, metalografické zkoušky

Abstract

Cold spray or Cold gas dynamic spraying is actually new process for coating application. Origin of Colds technology spray is thermal spray. Cold spray technology has some advantages therefor any other common thermal technology. Cold spray technology has unique properties mainly due to low deposition temperatures and the physical principle of layer growth. Master's thesis has focused on the possibility of use for corrosion protection. Accelerated corrosion tests were performed in a condensation chamber with samples of aluminium substrate and low pressure cold sprayed copper layer. The formation of corrosion was evaluated by acoustic emission and metallographic analysis. The anti-corrosion properties of copper have been considered in practical design, as have the unique antibacterial and virus inactivating properties.

Keywords

cold gas dynamic spraying, cold spray, copper, aluminium, corrosion testing, humidity corrosion test, non-destructive testing, metallographic tests

Bibliografická citace

BUČEK, Tomáš. Zhodnocení technologie studené kinetické depozice (Cold Spray) [online]. Brno, 2022 [cit. 2022-02-06]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/142002>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Tomáš Binar.

PROHLÁŠENÍ

Prohlášení autora o původnosti díla

Jméno a příjmení studenta:	<i>Tomáš Buček</i>
VUT ID studenta:	<i>120765</i>
Typ práce:	Diplomová práce
Akademický rok:	<i>2021/22</i>
Téma závěrečné práce:	<i>Zhodnocení technologie studené kinetické depozice (Cold Spray)</i>

Prohlašuji, že svou závěrečnou práci jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucí/ho závěrečné práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené závěrečné práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této závěrečné práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne:

podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Tomáši Binarovi, Ph.D. za metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce.

V Brně dne: 25. 5. 2022

podpis autora

Obsah

SEZNAM OBRÁZKŮ	9
SEZNAM TABULEK.....	11
ÚVOD	12
1. COLD SPRAY	14
1.1 HISTORIE VÝVOJE COLD SPRAY	15
1.2 ZÁKLADNÍ PRINCIP COLD SPRAY	16
1.2.1 HP-CS (High Pressure Cold Spray)	16
1.2.2 LP-CS (Low Pressure Cold Spray)	18
1.2.3 Pulsed-Gas Dynamic Spraying (PGDS)	19
1.3 MECHANISMUS TVORBY VRSTVY	21
1.4 VYUŽITÍ A APLIKACE COLD SPRAY	24
1.4.1 Aplikace v energetice	24
1.4.2 Aplikace v biomedicině	24
1.4.3 Aplikace v aditivní výrobě.....	25
1.4.4 Aplikace v opravách.....	25
1.5 DÍLČÍ ZÁVĚR KE KAPITOLE COLD SPRAY	26
2. VYHODNOCENÍ KVALITY NÁSTŘIKU	27
2.1 KOROZE A KOROZNÍ ZKOUŠKY	27
2.1.1 Princip a vznik koroze.....	27
2.1.2 Korozní zkoušky	29
2.1.3 Solná komora	29
2.1.4 Kondenzační komora	31
2.1.5 Akustická emise.....	31
2.2 METALOGRAFIE	35
2.2.1 Odběr vzorku.....	36
2.2.2 Další příprava vzorku	38
2.3 ČLENĚNÍ METALOGRAFIE	39
2.3.1 Metalografické metody zkoušení.....	39
2.3.2 Metalografické metody zkoušení – optická mikroskopie	41
2.3.3 Metalografické metody zkoušení – elektronová metalografie	41
2.4 DÍLČÍ ZÁVĚR K HODNOCENÍ KVALITY NÁSTŘIKU.....	42
3. PRAKTICKÁ ČÁST	43
3.1 MATERIÁLY A METODY PŘÍPRAVY VZORKŮ	43
3.1.1 Substrát a nanášený materiál.....	44
3.1.2 Cold Spray proces.....	44
3.1.3 Výsledná vrstva a další zpracování vzorku	47
3.2 PROVÁDĚNÁ MĚŘENÍ A ZKOUŠKY V KOROZNÍ KOMOŘE	49
3.2.1 Měření v kondenzační komoře	51
3.2.2 Výsledky měření v kondenzační komoře.....	55
3.2.3 Měření pomocí akustické emise	59
3.2.4 Metalografické měření	64

3.3	POROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ S LITERATUROU	79
3.3.1	<i>Akustická emise</i>	79
3.3.2	<i>Metalografické měření</i>	80
3.3.3	<i>Drsnost povrchu</i>	82
3.4	DÍLČÍ ZÁVĚR K PRAKTICKÉ ČÁSTI	82
3.4.1	<i>Dílčí závěr - Kondenzační komora</i>	83
3.4.2	<i>Akustická emise</i>	83
3.4.3	<i>Metalografický rozbor</i>	84
4.	PRAKTICKÝ NÁVRH	86
5.	ZÁVĚR	89
	LITERATURA	91
	SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	96

SEZNAM OBRÁZKŮ

1.1	Grafické znázornění rozdělení teplot a rychlostí nanášení mezi Thermal spray a Cold spray procesy [1]	15
1.2	Schématické znázornění vysokotlaké metody CS [6]	17
1.3	Schéma CS v provedení s dvěma feedry a dvěma zdroji pracovního plynu; [4]	18
1.4	Schématické znázornění nízkotlaké metody CS [6]	19
1.5	Cyklus provedení jednoho pulzu u PGDS [9]	20
1.6	Zjednodušené schéma PGDS [9].....	21
1.7	Grafické znázornění tvorby vlny; a) vytvoření vlny, b) tok částic vyvolaný vlnou, c) vytvoření povlakové vrstvy [9].....	21
1.8	Závislost mezi rychlostí částic, účinností depozice a průběhem dopadu částice na substrát [10]	23
1.9	Porovnání výpočtové kritické rychlosti V_c s výsledky měření Cold spray nástřiku v rámci provedeného experimentu dle literatury [14]	23
2.1	Rovnoměrná koroze [28].....	27
2.2	Bodová, důlková koroze [28]	28
2.3	Mezikrystalická koroze [28].....	28
2.4	Příklady selektivní koroze [28]	29
2.5	Princip testování pomocí akustické emise [29]	32
2.6	Vysvětlení pojmů měření v AE [51]	34
2.7	Schéma přípravy metalografického výbrusu [33]	36
2.8	Struktura materiálu po odlévání [33].....	36
2.9	Šikmý řez pro zkoumání mikroskopem [33]	37
2.10	Princip leptání - a) leptání na hranice zrna a b) plošné leptání [33]	39
3.1	IMPACT COLD SPRAY SYSTEM 5/11 [39].....	44
3.2	IMPACT COLD SPRAY SYSTEM 5/11 a jeho části [39].....	45
3.3	IMPACT COLD SPRAY SYSTEM 5/11 – tzv. gun [39].....	46
3.4	Vrstva Cu na Al substrátu vytvořená pomocí Cold spray	47
3.5	Vrstva Cu na Al substrátu vytvořená pomocí Cold spray	48
3.6	Detail připraveného vzorku	48
3.7	Detail připraveného vzorku s ochranným nátěrem.....	49
3.8	Diagram provedení zkoušky vzorku v kondenzační komoře	51
3.9	Kondenzační komora se vzorky	52
3.10	Kondenzační komora se vzorky – vyjmutí vzorku.....	53
3.11	Kondenzační komora se vzorky – detail na vzorky.....	53
3.12	Kondenzační komora – čistý vzorek (E168h)	54
3.13	Kondenzační komora – čistý vzorek (E576h)	54
3.14	Kondenzační komora – čistý vzorek E336h	55
3.15	Kondenzační komora – vzorek E168h po 168 hodin zkoušky	55
3.16	Kondenzační komora – vzorek E168h – nátěr po 168 hodiná zkoušky.....	56
3.17	Kondenzační komora – vzorek E336h po 336 hodinách zkoušky	56
3.18	Kondenzační komora – vzorek E336 po 336 hodinách zkoušky	57
3.19	Kondenzační komora – vzorek č. E336h - nátěr po 336 hodinách zkoušky.....	57
3.20	Kondenzační komora – vzorek E576h po 576 hodinách zkoušky	57
3.21	Kondenzační komora – vzorek E576h po 576 hodinách zkoušky	58
3.22	Kondenzační komora – vzorek E552h - nátěr po 552 hodinách zkoušky.....	58
3.23	Klec na vzorek pro čidlo akustické emise	59
3.24	Konfigurace SW DAKEL Xedo.....	60

3.25	AE Vzorek E576h v průběhu 168 hodin měření	61
3.26	AE Vzorek E552h - nátěr v průběhu 168 hodin měření	62
3.27	AE Vzorek E576h v průběhu od 168 do 336 hodin měření	62
3.28	AE Vzorek E552h – nátěr v průběhu od 168 do 336 hodin měření	63
3.29	AE Vzorek E576h v průběhu od 336 do 576 hodin měření	63
3.30	AE Vzorek E552h – nátěr v průběhu od 336 do 552 hodin měření.....	64
3.31	MG „čistý“ vzorek bez korozního zatížení.....	65
3.32	MG „čistý“ vzorek – detail rozhraní substrátu a mědi	65
3.33	MG „čistý“ vzorek – detail vrstvy mědi.....	66
3.34	MG Vzorek E168h bez ochranného nátěru	66
3.35	MG Vzorek E168h – bez ochranného nátěru	67
3.36	MG Vzorek E168h – bez ochranného nátěru	67
3.37	MG Vzorek E168h – bez ochranného nátěru	68
3.38	MG Vzorek E168h – nátěr, hrana natřená antikorozním nátěrem	68
3.39	MG Vzorek E168h – nátěr, hrana bez antikorozního nátěru – detail rozvrstvení	69
3.40	MG Vzorek E168h – nátěr, hrana s antikorozním nátěrem – detail oxidických obálek na rozhraní Al - Cu.....	69
3.41	MG Vzorek E336h – bez nátěru	70
3.42	MG Vzorek E336h – bez nátěru	70
3.43	MG Vzorek E336h – bez nátěru	71
3.44	MG Vzorek E336h – bez nátěru	71
3.45	MG Vzorek E336h – bez nátěru	72
3.46	MG Vzorek E336h a E336h – nátěr, kde a) hrana natřená ochranným nátěrem, b) hrana bez ochranného nátěru	72
3.47	MG Vzorek E576h – bez nátěru	73
3.48	MG Vzorek E576h – bez nátěru	73
3.49	MG Vzorek E576h – bez nátěru	74
3.50	MG Vzorek E552h – nátěr, hrana opatřená ochranným nátěrem	74
3.51	MG Vzorek E552h – nátěr, nenatřená hrana	75
3.52	Měření R_a struktura povrchu při základní zvětšení	77
3.53	Měření R_a vrstvy mědi – detail nástřiku ve 3D	77
3.54	Detail hrany čistého vzorku.....	78
3.55	Výsledná drsnost povrchu měřená v řezu podle obrázku 3.52	78
3.55	Struktura vzorku Cu/Al v řezu získaná pomocí SEM [49].....	81
3.56	Oxidace vzorku a následná delaminace v řezu získaná pomocí SEM [49]	81
4.1	Aplikace CS na tlačné madlo dveří [46].....	86
4.2	Odkládací stůl v původním stavu – nerezová ocel	87
4.3	Stůl s CS nástřikem mědi	88

SEZNAM TABULEK

2.1	Využití a parametry optické metalografie [34].....	40
2.2	Využití a parametry laserové a elektronové mikroskopie [34].....	40
3.1	Parametry Cu.....	44
3.2	Odolnost nátěru VpCl 391.....	49
3.3	Seznam prováděných rozborů a vzorků	50
3.4	Měření výskytu a velikosti oxidů ve vzorcích.....	75
3.5	Měření délek rozvrstvení a vzniklých oxidů	76
3.6	Tabulka měření R_a a S_a	79
3.7	Tabulka měření R_a podle [40] v závislosti na podmínkách CS	82

ÚVOD

Cold spray je ve většině literatury popisována jako nanášení pevných látek nebo povlakování látek za studena. Takový nástřik v angličtině spray, je charakteristický tím, že proces depozice probíhá za při nadzvukových rychlostech a při relativně nízkých teplotách nosné látky. Ke spojení pevné látky - prachových částic obsažených unášených nosným plynem a povrchem substrátu dochází díky pružným deformacím na povrchu substrátu. Jelikož nanášení a tvorba povlaku nebo vrstvy probíhá při teplotách, které jsou nižší než bod tání nanášeného materiálu se v porovnání s „thermal spray“ technologiemi jedná o studenou metodu tvorby vrstvy.

Cold spray vychází z doposud užívaných a technicky lépe zavládlých, praxí ověřených technologií žárového nástřiku. Objevení základních mechanismů a principů Cold spray se datuje již na začátek dvacátého století. Samotný proces studené kinetické depozice byl objeven, popsán a rozvinut až v osmdesátých letech dvacátého století v ruském institutu pro teoretickou a aplikovanou mechaniku v Novosibirsku. Od té doby se tato poměrně mladá technologie rozvíjí a začíná uplatňovat v širokém spektru oborů.

Jelikož celý proces studené kinetické depozice probíhá v pevné fázi za „studena“, má celý proces poměrně jedinečné vlastnosti a lze jej tedy aplikovat na různá řešení v technické praxi kde žárové nástřiky použít nelze. Prosazuje se zejména tam, kde jsou materiály citlivé na vysoké teploty a není možné nebo vhodné použití běžných žárových nástřiků pro tvoření vrstev nebo aditivní výrobu či opravu.

Cold spray procesy mají jedinečné vlastnosti, mezi které patří tvorba jedné nebo vícero vrstev s vysokou hustotou nanášeného materiálu, a tedy i nízkým obsahem kyslíku, případně následně vzniklých oxidů. Při procesu nevzniká žádné nebo pouze zanedbatelné zbytkové namáhání spojovaných povrchů na tah vyvolávaný teplotou při depozici. Další ze zajímavých vlastností je tzv. zrnový růst (grain growth), možnost provádění rekrytalizace¹ (recrystallization zone) a fázové změny při tvorbě vrstvy. Tyto vlastnosti procesu umožňují práci s vysoce pokročilými materiály nebo materiály, které jsou citlivé na vyšší teploty. Cold spray procesy nacházejí v dnešní době široké uplatnění, např. v armádě, letectví a kosmonautice nebo energetice.

Diplomová práce se zaměřuje na experiment korozní odolnosti materiálu, na kterém byla vytvořené ochranná vrstva z mědi pomocí Cold spray. Koroze je v zemské atmosféře běžně se vyskytující děj. Přibližný odhad celkových ekonomických ztrát a vynucených investic na opravy a obnovu způsobených korozními ději je odhadováno na stovky miliard euro ročně. Působení chemických, elektrochemických a jiných reakcí, které vedou ke korozi materiálu je připisován denní úbytek (přeměna na jiný materiál) ve výši

¹ Jedná se o proces, kdy místa s poškozenou krystalovou strukturou – zrny, jsou v rámci procesu nahrazeny novými zrny, které nevykazují žádné defekty struktury. Nejčastěji je tento proces znám v souvislosti se „změkčováním“ ocelí

přibližně 400 000 t oceli což je přibližně 5 tun oceli každou sekundu. Je známo, že koroze negativně ovlivňuje vlastnosti výrobků. Je tedy namístě používat vhodné antikorozní ochrany. Pro vyhodnocení ochrany materiálu nebo materiálu v surovém stavu se používají korozní zkoušky. S ohledem na proveditelnost v reálném čase se používají takzvané urychlené korozní zkoušky. Nejčastěji se jedná o zkoušky v klimatických komorách, které umožňují srovnat testovaný vzorek s referenčním a okamžitě tak odhalit případné problémy při výrobě a předejít tak ztrátám.

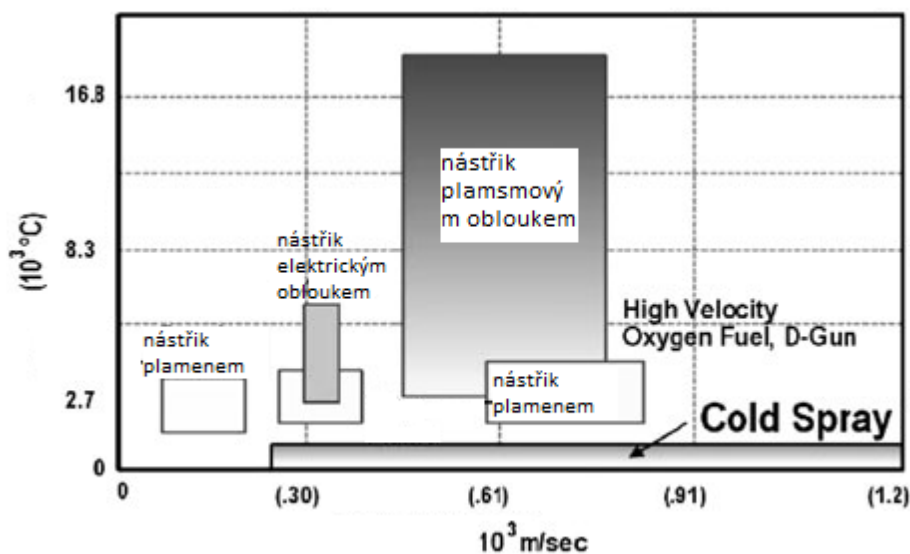
Samotné vyhodnocení koroze se provádí nejčastěji metalografickými rozbory. V této diplomové práci je pro vyhodnocení koroze také použita metoda akustické emise. Jedná se o inovativní metodu, při které sonda snímá děje, které probíhají uvnitř materiálu, který je například vystaven koroznímu prostředí a dochází uvnitř a na jeho povrchu ke strukturálním změnám.

1. COLD SPRAY

Cold spray je v současné době poměrně mladá technologie, která se velice rychle rozvíjí. Technologicky se řadí do skupiny thermal spray procesů. Pro názornější popis této technologie bude vhodnější uvést jiný používaný název, a to studená kinetická depozice (cold gas dynamic spraying). Základní princip spočívá ve využití vysoké rychlosti nanášených prachových částic, tedy i jím udělené vysoké kinetické energie. Přičemž celý proces probíhá při teplotách mnohem nižších, než je bod tání nanášeného materiálu.

V rámci Cold spray procesu nanášení vrstvy se nevyužívá tavení nebo vypařování materiálu, veškerý nanášený materiál je v pevném stavu a pro spojení povlaku s povrchem substrátu se využívá pouze mechanická energie částic. Takový proces je více než vhodný pro použití u nanášení vrstev materiálů, které jsou citlivé na oxidaci nebo vysoké teploty. V současné době se aplikace Cold spray zaměřuje na nanášení hliníku, mědi nebo titanu. Všechny tyto materiály se vyznačují vysokou citlivostí vůči oxidaci. V případě nanostrukturních materiálů nebo prášků s amorfni strukturou se využívá Cold spray metoda z důvodu toho, že tyto materiály mají teplotní limity degradace, což je omezující pro jejich jednotlivé aplikace. Tyto skutečnosti a poznatky vedou k tomu, že vznikl v podstatě nový segment trhu či oblasti vývoje kde se Thermal spray metody nebyly schopné uplatnit. Cold spray se vyznačuje následujícími vlastnostmi:

- Nanášené vrstvy vykazují podobné vlastnosti jako jiným způsobem opracované vrstvy a dosahují podobné hustoty
- Metoda je schopna pracovat s poměrně malou (běžně 1 – 25 mm²) plochou depozice a při nanášení se dá dosahovat poměrně vysoké přesnosti a tvarovosti
- Tvorba vrstvy může být prováděna za vysokého povrchového tlaku, a tím pádem je možné nanášet povrchy s mohutnou tloušťkou, řádově i 5 – 50 mm, přičemž nedochází k poruchám spojení mezi jednotlivými vrstvami
- Nanášení vrstev tímto způsobem tvoří růst struktur ve všech směrech. Tato skutečnost je velice výhodná při vytváření komponentů aditivně (bezformová výroba) nebo při opravách
- Tento způsob povlakování může být nanášen na materiály citlivé na teplotu, jako jsou polymery nebo skla



Obrázek 1.1 Grafické znázornění rozdělení teplot a rychlostí nanášení mezi Thermal spray a Cold spray procesy [1]

Na obrázku 1.1 je graficky znázorněn rozdíl mezi Cold a Thermal spray procesy z pohledu teplot a rychlosti dopadu části při depozici. Zde je patrný rozdíl v teplotě při depozici což definuje název „Cold spray“. Všechny metody běžně používané v rámci Thermal spray procesů mají pracovní teplotní okno vysoké, což je způsobeno nutností tavení nebo natavování nanášeného materiálu. Obdobně platí i pro rychlosti nanášených částic. Z obrázku je jasné patrné že Cold spray využívá nejširší rozsah rychlostí depozice.

Pro upřesnění pojmů je nutné uvést, že Cold spray technologie je definována jako povlakování pevnými částicemi, které jako nosnou látku využívá plyn hnaný vysokorychlostní tryskou ve které se přemění vnitřní energie plynu na energii kinetickou. Tryska dále směřuje směs nosného plynu a práškových částic proti substrátu. Na povrchu dochází k plastické deformaci částic a v tomto důsledku k jejich spojení s povrchem či další vrstvou. Této definici v odborné literatuře odpovídají i jinak nazývané procesy, které jsou označovány jako cold gas dynamic spray (CGDS), kinetic spray (KS), supersonic particle deposition (SPD), dynamic metallization (DYMET) nebo kinetic metallization (KM).

1.1 Historie vývoje Cold spray

Počátek vývoje CS můžeme datovat na začátek dvacátého století. V roce 1902 si Thurston patentoval metodu nanášení více vrstev kovů na sebe. Metoda spočívala v nástřelu částic kovu proti terči, obyčejnému kovovému talíři, prostřednictvím detonací natlakovaného plynu. Kinetická energie udělená částicím kovu při srážce s povrchem

terče způsobila doslova jejich zaražení do povrchové struktury terče, čímž bylo vytvořeno permanentní povlakování. [1]

V době objevení této technologie již byly známé principy Lavalovy dýzy uspořádané jako konvergentně – divergentní trysky. Její užití při nanášení povrchů, tak jak objevil Thurson, se objevuje až o několik desítek let později. Někdy kolem roku 1958 byl podán patent C. F. Rochevillem, který využíval stejného principu jako Thurstonův patent. Ten však využil pro urychlení proudu částic a nosného plynu právě Lavalovu dýzu. V patentu je popsáno, že po zážehu plynu uvnitř komory je proud plynu s práškovými částicemi nasměrován skrze Lavalovu dýzu proti substrátu a při dopadu za nadzvukové rychlosti této substance na jeho povrch dojde k pevnému přilnutí částic k povrchu substrátu. Na základě jeho pokusů byly vždy nanášeny tenké povlaky. [1]

Až v osmdesátých letech dvacátého století ruští výzkumníci z institutu teoretické a aplikované mechaniky na univerzitě v Novosibirsku při akademii věd (ITAM RAS) prováděli experimenty a výzkum zaměřený na interakci toku částic s povrchem vzorků ponořených v kapalině. V rámci experimentu byly použity nové diagnostické přístroje pro studium dvoufázového toku kolem vzorků. Při těchto pokusech byl pozorován nový jev, který dostal pojmenování Cold spray. Kolektiv autorů následně vyvinul metodu a přístroj pro urychlení práškových částic nanášeného materiálu za pomoci vysoce stlačeného plynu při teplotách, které jsou významně nižší než jeho teplota tavení, tak aby se mohly nanášet na připravené substráty pro vysoce husté, mohutné a silně provázané vrstvy. Tento proces byl nazván studená kinetická depozice (Cold Gas Dynamic Spray) (CGDS). Tato metoda našla uplatnění při tvorbě povlaků a vrstev v širokém spektru materiálů, jako jsou kovy, slitiny, polymery nebo různé směsné materiály. [1]

1.2 Základní princip Cold spray

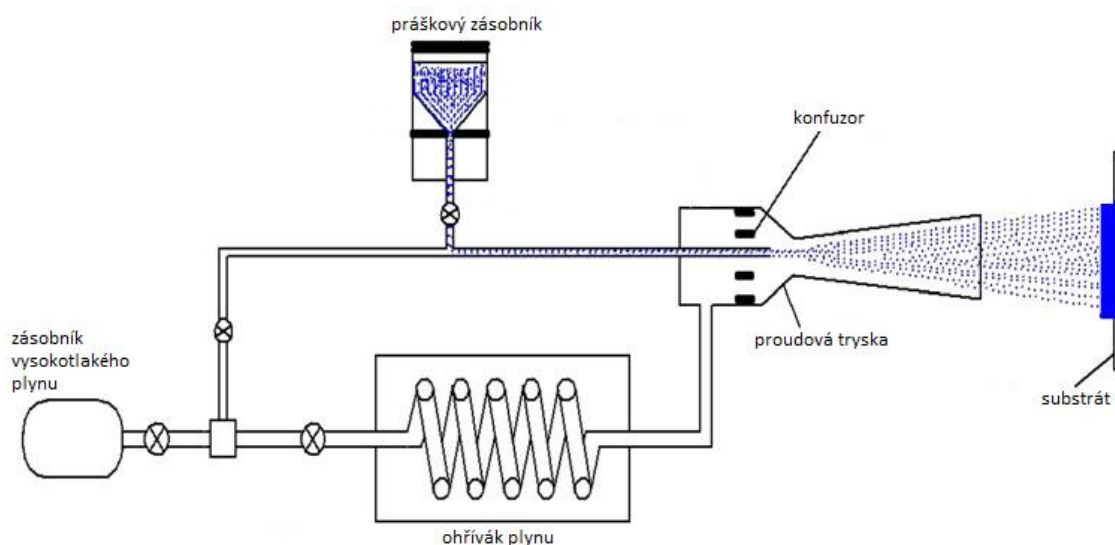
V praxi jsou využívány dva základní systémy technologie Cold spray. Jedná se o vysokotlaké (HPCS) a nízkotlaké (LPCS) nástřiky. Při vysokotlakém nástřiku je směs prášku dávkována před samotnou vysokorychlostní trysku do nosné látky, kterou tvoří plyn. Ten je pod vysokým tlakem, řádově jednotky megapascalů. Při nízkotlaké metodě je směs prášku dávkovaná do nosného plynu až v divergentní části trysky a tlak v systému není vyšší než jeden megapascal.

1.2.1 HP-CS (High Pressure Cold Spray)

Proces HP-CS spočívá v tom, že nosné médium, hélium (He) nebo dusík (N_2) jsou za vysokého tlaku, přibližně 3 až 7 MPa, ohřáty na teploty cca. 1 000 °C a hnány do speciální proudové trysky, např. Lavalovy dýzy či jiného proudového zařízení. Teplota je vždy nastavena tak, aby nebyla překročena mez tavení nanášeného materiálu.

Využívá se toho, že při průchodu proudovou plynu tryskou dojde k expanzi plynu a tím i přeměně tepelné energie (entalpie plynu) na kinetickou energii čímž se urychlí proudění plynu skrze trysku. Při výstupu z divergentní části trysky dosahuje rychlost

prodění plynu nadzvukových rychlostí řádově 900 m/s a výše, zároveň se však expanzí plynu snižuje jeho teplota čímž je zajištěno okno pro nízkoteplotní nanášení.



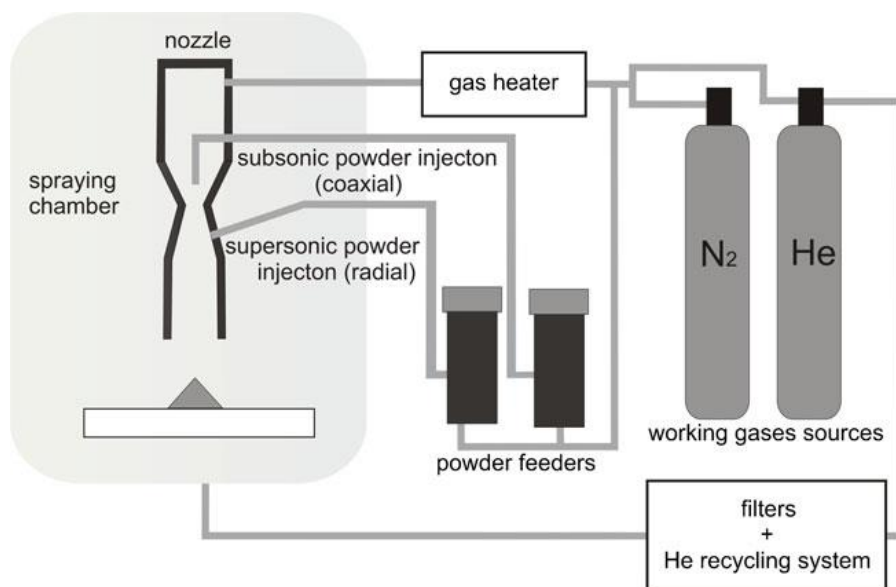
Obrázek 1.2 Schématické znázornění vysokotlaké metody CS [6]

V části tzv. předkomoře gunu (pistole) dojde ke smíchání vysokotlakého ohřátého plynu s dávkovaným práškem, který je axiálně vstřikován do proudu plynu. Takto urychlené částice jsou proudem plynu nesený přímo proti substrát, kde při působení pružných deformací dochází ke spojení s jeho povrchem. HPCS systémy dosahují vysoké účinnosti až 90 %.

Jedno z možných provedení zapojení CS je znázorněno na obrázku 1.3. V tomto případě se používají dva pracovní plyny o vysokém tlaku, přičemž hmotností průtok plynu činí přibližně 0,5 – 2 kg/min. Pracovní plyny proudí přes předeheřev, kde se teplota pracovního plynu přehřívá až na 1 000 °C. Teplota ohřátí pracovního plynu je závislá na druhu nanášeného materiálu, vždy je však nižší než jeho teplota tavení. Takto předeheřtý plyn je dále směřován do předkomory supersonické trysky gunu (pistole). Ze zásobníků prášku (feederu) je nanášený materiál pomocí fluidní dopravy transportován pracovním nepředeheřtým plynem do trysky umístěné přímo v komoře před zúženou část supersonické trysky.

V závislosti na způsobu užití, může být prášek dopravován do části, kde ještě fluidní směs nedosahuje nadzvukových rychlostí, či je pracovní směs dopravena rovnou do nadzvukové části. Způsoby vstřiku prášku jsou dva základní podle způsobu aplikace. Můžeme je rozdělit na axiální (soproudý) nebo radiální (kolmý na proud pracovní směsi). Pokud je použito vícero zásobníků prášku, mohou být dopravovány různé směsi pro nanášení vícemateriálových vrstev. Na výstupu z trysky dosahuje pracovní látka – směs plynu a prášku nadzvukových rychlostí a dopadá na povrch substrátu. Jelikož

pracovní látka vystupuje z trysky nadzvukovou rychlostí je proces velice hlučný a dosahuje akustického tlaku až 90 dB. Na hranici 90 dB začíná možné poškození sluchového orgánu, práh bolesti lidského ucha je na mezi 130 dB.

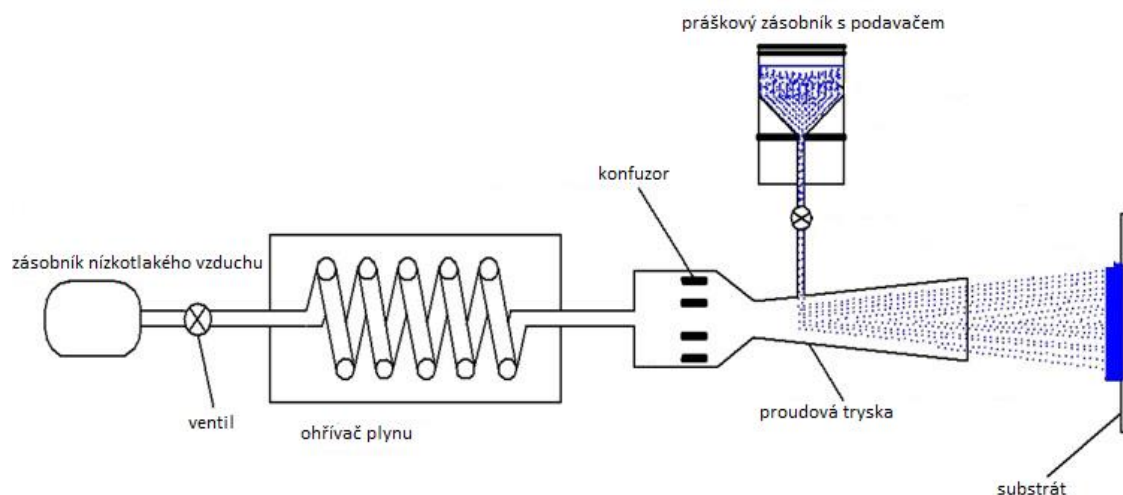


Obrázek 1.3 Schéma CS v provedení s dvěma feedry a dvěma zdroji pracovního plynu; [4]

1.2.2 LP-CS (Low Pressure Cold Spray)

U tohoto procesu se jako nosné médium používá vzduch nebo dusík za relativně nízkém tlaku (až 1 MPa). Stejně jako u HP-CS je nosný plyn přehřátý nikoliv však na tak vysoké teploty. U LP-CS se přehřívá plyn na teploty cca. 550 °C. Dále je takto upravené nosné médium hnáno skrz tryčku. V závislosti na aplikaci je použita Lavalova dýza nebo jiné proudové zařízení, tak aby došlo k přeměně vnitřní energie na energii kinetickou.

V LPCS procesu je prášek dávkován do nosného média až v divergentní části tryčky. Hlavní rozdíl oproti vysokotlaké metodě je ten, že prášek je vháněn už do urychleného plynu o nižší teplotě. Celkově je tedy při tomto procesu dosahováno nižších rychlostí cca. 300 až 600 m/s. Jak je znázorněno na obrázku 1.4, práškové částice jsou vstřikovány do divergentní části tryčky a urychlovány proti povrchu substrátu. U tohoto provedení je prášek nasáván ze zásobníku působením aerodynamického paradoxu, též známého jako Venturiho efekt.



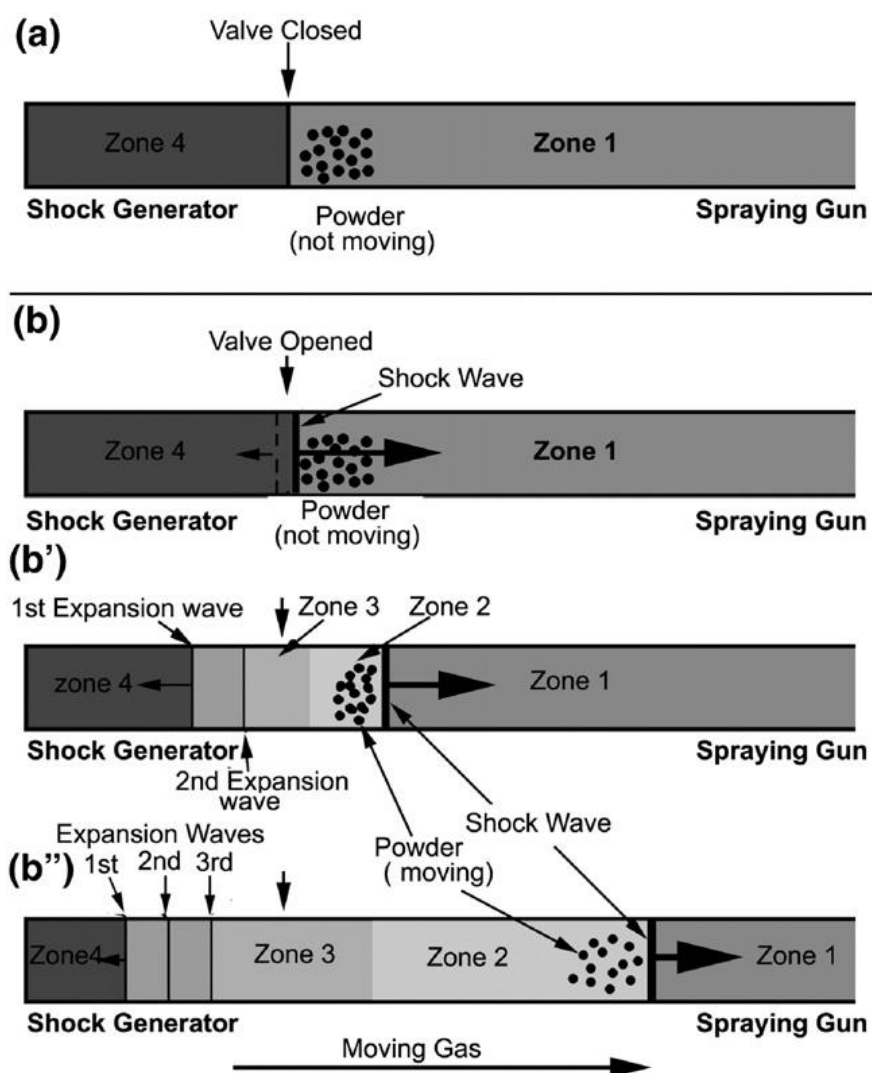
Obrázek 1.4 Schématické znázornění nízkotlaké metody CS [6]

Výhoda nízkotlaký cold spray systémů spočívá ve využití plynů za relativně nízkých tlaků čímž jsou nižší nároky na bezpečnost provozu takového zařízení. Další výhodou jsou rozměry tohoto systému. V neposlední řadě jsou i nižší náklady na provoz a pořizovací náklady zařízení. Jelikož je prášek vstřikován až za zúžením, není jeho působení (abrazi) tato část vystavena a není namáhána na otěr, čímž je životnost trysky delší. Nevýhodou takového systému je však účinnost, která ve většině případů nepřesahuje 50 %.

1.2.3 Pulsed-Gas Dynamic Spraying (PGDS)

Jedná se o jeden z posledních vývojových stupňů cold spray procesů. Jedná se o hybrid mezi HVOF a Cold spray technologií. Požadavkem je, aby mohlo být dosahováno co nejvyšších dopadových rychlostí částic při teplotách nižších než je bod tavení nanášených částic tak, aby bylo možné vytvářet vrstvy s vysokou hustotou a minimálním výskytem chemický a mikrostrukturálních poruch ve vrstvě. Tyto poruchy vznikají právě při vysokých teplotách, které tento proces eliminuje.

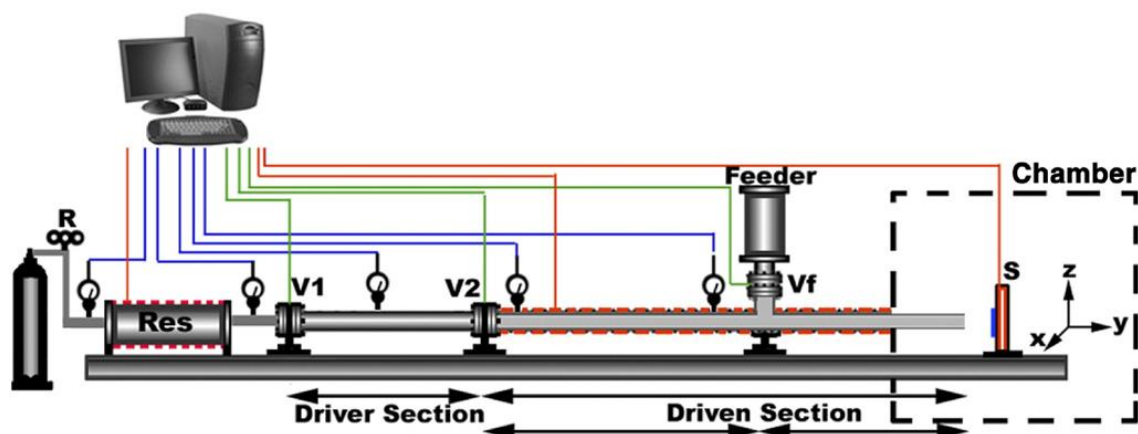
Celý proces využívá jevu kompresní tlakové vlny (Compress Wave). Celý průběh jednoho cyklu tohoto pulzu je znázorněn na obrázku 1.5. Pomocí generátoru tlakové vlny je tento pulz přepuštěn do části obsahující inertní plyn a práškovou směs, viz obr. 1.6. Vlny jsou generovány konstantní frekvencí a dochází k jejich vzájemné interferenci. Tím se vytvoří vysokorychlostní tok.



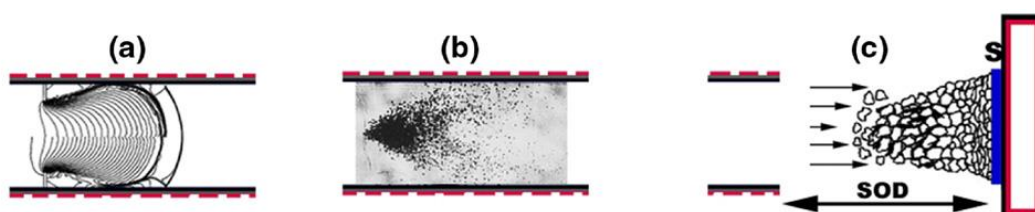
Obrázek 1.5 Cyklus provedení jednoho pulzu u PGDS [9]

Vyvolané vlny vedou k urychlení proudění plynu a ohřátí prachových částic. Na obrázku 1.5 znázorněno jako b' a b''. Následně je proces obdobný jako u běžného cold spray. Protože je dosahováno nižší teploty plynu, mají nižší teplotu i nanášené částice. Jelikož je výstupní teplota z trysky nižší, než při klasickém cold spray je i chladnutí nanášené vrstvy pomalejší a tedy je podle vztahu (1.1) méně ovlivněna i kritická rychlost V_c .

Na obrázku 1.6 je zjednodušené schéma zapojení PGDS. V tomto zapojení bylo využíváno helia jako pracovního plynu a tlak 30 bar. Pracovní plyn byl v tomto případě ohříván na teplotu přibližně 100 - 400 °C, což v porovnání s 1 000 °C u HPCS nebo 550 °C u LPCS je teplota nižší.



Obrázek 1.6 Zjednodušené schéma PGDS [9]



Obrázek 1.7 Grafické znázornění tvorby vlny; a) vytvoření vlny, b) tok částic vyvolaný vlnou, c) vytvoření povlakové vrstvy [9]

Veškerý popis, parametry a výsledky jsou převzaty z literatury [9]. Tato metoda se uvažuje jako vhodná pro nanášení cermet materiálů a jemu podobných, které klasickým Cold spray nanášet nelze nebo jen velice obtížně.

1.3 Mechanismus tvorby vrstvy

Jak již bylo zmíněno v kapitolách výše, proces formování a nanášení povrchů probíhá prostřednictvím pružných srážek, aniž by se dosahovalo teplot tavení nebo natavení těchto částic. Na rozdíl od ryzích thermal spray procesů. Rozměr nanášených částic se pohybuje v řádech maximálně desítek mikrometrů. Dle různých zdrojů je popisováno několik možných mechanismů. Dá se mluvit o dvou hlavních vazebních mechanismech. Prvním z nich je zhutňování nanášené vrstvy a druhý je *metalurgické navázání na významnou frakci rozhraní částice-částice*. [17] Vznik nežádoucí vazby zhutněním jednotlivých prachových částic se projeví jako nevyhovující pórovitost nanášeného povrchu. Špatný, nebo nedokonalý vznik kovové vazby ovlivňuje pevnost spojení nanášené vrstvy a substrátu.

Obsáhlé studie např. [16] uvádějí, že při tvorbě vrstvy Cold spray procesem je maximálně důležité věnovat pozornost tzv. kritické rychlosti. Kritická rychlost je mechanická vlastnost nanášeného materiálu. Nanášené částice nesmí přeschovat kritickou rychlost, protože při jejím překročení nedojde k požadované pružné srážce s povrchem a vytvoření vrstvy, nýbrž k erozi substrátu.

Stanovení kritické rychlosti je problematické. Z provedených pokusů a studií lze tvrdit, že kritická rychlost může být odhadnuta podle vzorce 3.1. [8]

$$V_c = 667 - 14 \cdot \rho + 0,08 \cdot T_m + 0,1 \cdot \rho_u - 0,4 \cdot T_i, \quad (1.1)$$

Kde ρ objemová hustota částice, T_m je teplota tavení vlastní použitému materiálu, σ_u je celková pevnost prachové částice a T_i teplota částice při dopadu na substrát. [7]

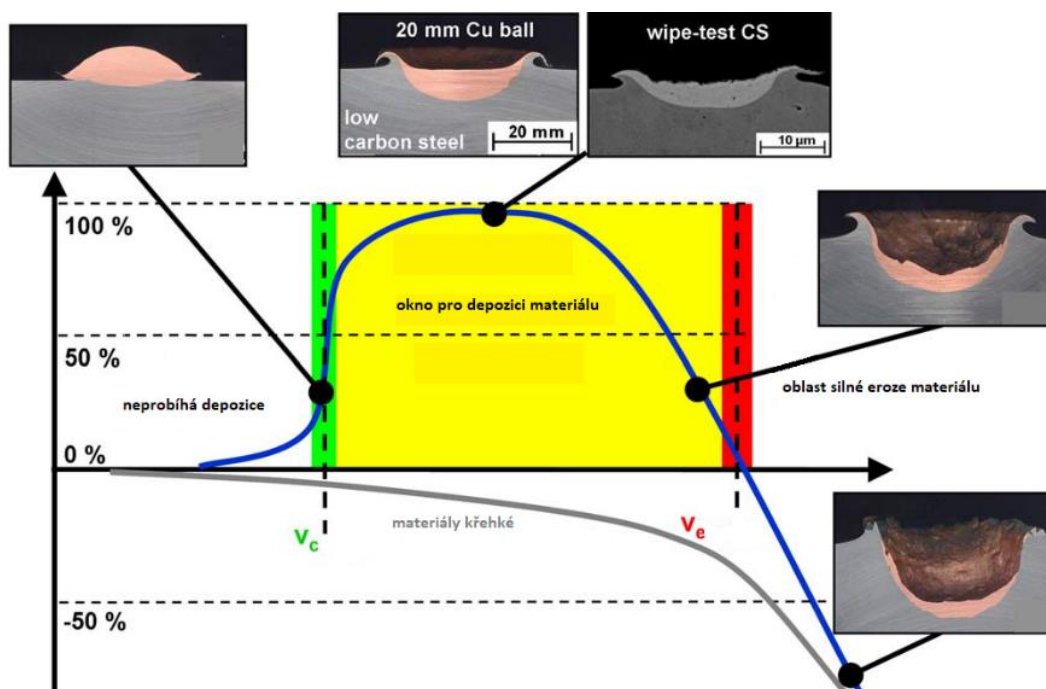
Ze vzorce 1.1. je možné odvodit, že se zvyšující se dopadovou teplotou částice T_i klesá kritická rychlost V_c . Z dalších provedených měření a zpracovaných studií dále vyplývá, že rozměry a tvar částic mají zanedbatelný nebo minimální vliv na kritickou rychlost v souladu se vzorcem (1.1). [8]

Kritická rychlost V_c je taková rychlost, která je pro každý materiál vlastní, a které je potřeba dosáhnout, aby došlo k pružným srážkám na povrchu deponovaného materiálu a spojení substrátu s nanášenou vrstvou pomocí pružných deformací. Pokud je kritická rychlost překročena o určitou míru, v závislosti na materiálu, nedochází na substrátu k pružným srážkám, ale naopak k erozi materiálu. V souvislosti s kritickou rychlostí a erozí deponovaného materiálu je na obrázku 1.8 popsána účinnost depozice v závislosti na tvrdosti materiálu. U křehkých materiálů není možné provést nanesení povrchu pomocí Cold spray, protože již od počátečních rychlostí dochází k okamžité erozi substrátu.

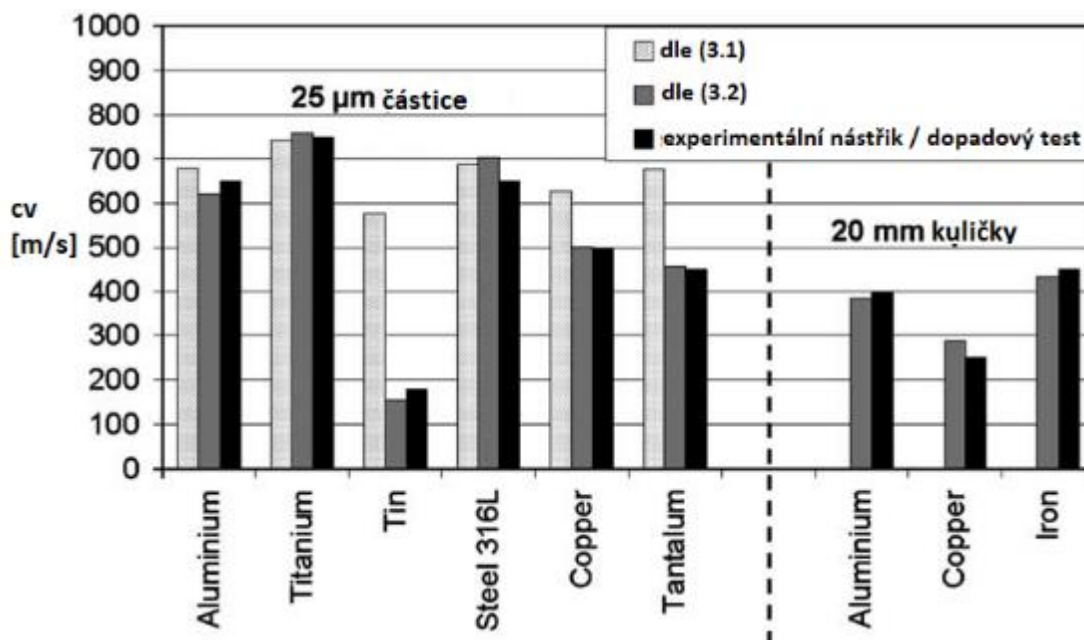
Podle vztahu (1.1) se pro odhad kritické rychlosti V_c neuvažuje velikost prachových částic. V literatuře [14] bylo ohledně velikosti částic provedeno mnoho experimentálních měření a vzorec (1.2) byl zpřesněn o závislost na velikosti částic, což vedlo u většiny zkoumaných materiálů k určitému zpřesnění odhadu kritické rychlosti.

$$V_c = \sqrt{\frac{F_1 \cdot 4 \cdot \sigma_{TS} \cdot \left(1 - \frac{T_i - T_R}{T_m - T_R}\right)}{\rho} + F_2 \cdot C_p \cdot (T_m - T_i)}, \quad (1.2)$$

kde σ_{TS} [MPa] je mez kluzu v tahu, ρ [kg/m³] je hustota deponované částice, C_p [Jkg⁻¹K⁻¹] je měrná tepelná kapacita za konstantního tlaku, T_m [K] je teplota tavení nanášeného materiálu, T_R [K] je referenční teplota (většinou teplota prostředí), T_i [K] je teplota částice při dopadu a F_1 , F_2 jsou mechanické a termické kalibrační koeficienty [21].



Obrázek 1.8 Závislost mezi rychlostí částic, účinností depozice a průběhem dopadu částice na substrát [10]



Obrázek 1.9 Porovnání výpočtové kritické rychlosti V_c s výsledky měření Cold spray nástřiku v rámci provedeného experimentu dle literatury [14]

Na Obr. 1.9 jsou znázorněny výsledky provedených experimentálních měření a následně porovnány s výpočty kritické rychlosti V_c dle vzorců (1.1) a (1.2). Výsledky jsou převzaty z literatury [14]. Ukazuje se, že nelze obecně tvrdit, že jeden z výše uvedených vzorců je platný. Např. u titanu jsou výsledky obdobné. Dále je pozorována jistá korelace mezi tvrdostí materiálu a platností výše uvedených vztahů. Například u cínu se podle naměřených a vypočítaných výsledků potvrzuje závislost kritické rychlosti na velikosti částice.

1.4 Využití a aplikace Cold spray

První pokusy a použití technologie Cold spray byly prováděné na přelomu dvacátého a dvacátého prvního století. Od té doby došlo k vývoji a obrovskému rozšíření této technologie pro různá využití.

1.4.1 Aplikace v energetice

Tvorba povlaků a povrchů pomocí Cold spray je využívána nejčastěji pro vytvoření vrstvy odolné vysokým teplotám v kombinaci s abrazivzdorností anebo chemickou odolností vůči halogenidovým prvkům, obecně proti vysokoteplotní korozi.

Dle [22] je použit povlak vytvořený metodou Cold spray na teplosměnných trubkách uvnitř ohniště pro ochranu přehříváku proti vysokoteplotní korozi, kdy je jako substrát klasická kotlářská ocel (SA516) pokryta vrstvou s koncentrací nástřiku 77 – 88 mg/cm². Nástřík byl vytvořen směsí chromu, niklu a spinelu.

1.4.2 Aplikace v biomedicině

Metoda Cold spray nachází v biomedicínské praxi široké využití, a to díky svým vlastnostem. Využívá se pro nástřík biokompatibilních materiálů na implantáty a protézy. Často se pro výrobu bioaktivních materiálů s titanovým povrchem využívá Thermal spray procesů jako HVOF nebo VPS. Titan nebo jeho slitiny se řadí mezi materiály, které jsou vhodné pro tyto aplikace, zejména kvůli podpoře buněčné aktivity, adsorpci proteinů nebo reakcí s tkání. Některé další Thermal spray procesy se využívají pro nanášení vrstev tantalu (Ta) nebo stříbra (Ag). Tantal je do budoucna vnímán jako velice slibný materiál a zabývají se jím různé studie.

Biokompatibilní materiály byly jako první použity pro depozici pomocí Cold spray v kombinaci s nerezovou ocelí vysoké jakosti. Celý proces byl přizpůsoben tomu, aby bylo docíleno vysoké pórovitosti povrchu pro dobrý srůst osteoimplantátu s kostí. [23]

Dobrých výsledků je dosahováno při použití keramických materiálů jako je například TiO₂. Takto vytvořené povlaky mají výborné mechanické vlastnosti při zachování vysoké úrovně biokompatibility. [23]

1.4.3 Aplikace v aditivní výrobě

Jedna ze zajímavých aplikací Cold spray v rámci aditivní výroby je tvorba komponentů z IVAR 36 slitiny. Tato slitina na bázi niklu a železa se vyznačuje svojí teplotní stálostí, resp. velice nízkým koeficientem teplotní roztažnosti. Její aplikace je široká, nejčastěji se využívá při výrobě super přesných nástrojů nebo v optice. Ačkoliv má tento materiál výborné teplotní vlastnosti, vyznačuje se špatnou mechanickou odolností. Např. vysokou citlivostí na plastickou deformaci. Toto je velice omezující faktor pro další zpracování a výrobu. [24]

Tyto poznatky vedou k tomu, že je vhodné komponenty z IVAR slitiny vyrábět aditivní metodou. Klasická aditivní výroba využívá laseru, přičemž je dosahováno podobných výsledků jako při odlévání. Aditivní výroba komponentu pomocí CS metody však začíná hrát důležitou roli. Ze získaných výsledků podle [24] se potvrzuje teoretický předpoklad užití CS metody pro tuto aplikaci. Je dosahováno malé pórovitosti povrchu a vysoké hustoty vytvořené vrstvy. K obdobnému závěru se došlo i v případě vyhodnocení mikrostruktury vzorku, kdy v rámci pružných deformací došlo k požadovanému spojení vrstev. Z důvodu vysokých dopadových rychlostí a pružných deformací je v substrátu vždy vyšší vnitřní pnutí materiálu. To se dá eliminovat tepelným ošetřením vzorku. [24]

Cold spray metoda je pro aditivní výrobu více než vhodná, jelikož je dosahováno malé pórovitosti. Pórovitost je ovlivněna tlakem nosného plynu a musí být tedy přizpůsoben pro různé potřeby výroby. Plně se potvrdilo, že fázové změny materiálu nebo oxidace se vyskytují uvnitř vrstvy sporadicky.

1.4.4 Aplikace v opravách

Z pohledu udržitelnosti výroby se naskytá otázka, kdy díl opravit a kdy ho vyměnit. To do značné míry ovlivňují náklady na opravu a frekvence prováděných oprav. Právě Cold spray proces může pomoci obě výše uvedené skutečnosti optimalizovat. [25]

Nejčastěji je CS používáno při dimenzionálních opravách, kdy je nanášen stejný materiál jako substrát. Nejčastěji se používá pro opravy v leteckém a kosmickém průmyslu, své nezastupitelné uplatnění má i v armádě. Při těchto aplikacích jsou často používány slitiny na bázi magnézia.

V letectví se aditivní oprava používá např. pro opravu částí panelů ze slitin hliníku, které se opotřebovávají neustálým upínáním nebo vlivem proudění vzduchu za letu. Dále se dají tímto způsobem opravovat magnéziové slitiny, které jsou využívány v převodovkách rotorů. Tyto díly jsou samozřejmě velice drahé, a proto je jejich případná obnova pomocí CS žádoucí. Další vhodné použití je pro opravy ložisek a podložek vačkové hřídele u velkých jednotlivě odlévaných motorových bloků. Pokud dojde k chybě při výrobě takové atypické, není nutné původní blok vyhodit a vyrobit nový, ale dojde pouze k opravě pomocí CS. [26]

1.5 Dílčí závěr ke kapitole Cold spray

V rámci této kapitoly byla provedena stručná rešerše vývoje a principu funkce Cold spray metody. Fyzikální základy této metody jsou známy již z počátků dvacátého století, metoda samotná však byla objevena až v osmdesátých letech dvacátého století.

Cold spray spadá do rodiny žárového nástřiku. Vykazuje vlastnosti, které v některých aplikacích činily žárové nástřiky nevhodné, a tudíž je jí v současné době věnováno velké množství výzkumů a testování. Důležitým poznatkem, je že samotné nanášení probíhá za velice nízkých teplot v porovnání se žárovými metodami a za relativně vysokých rychlostí (nadzvukových) hnacího plynu. Samotné spojení substrátu s nanášeným materiálem probíhá mechanismem odlišným od žárových metod.

Cold spray díky svým jedinečným vlastnostem umožňuje provádět nástřik různých druhů materiálů např. kovů, keramik, kompozitních materiálů nebo tzv. cermetů či polymerní látky. CS proces je možné využít pro vytváření antikoročních vrstev, vrstev se zvýšenou odolností proti opotřebení nebo s vyšší mechanickou odolností. Je ho také možné využít pro specifitější aplikace, jako je vytváření komponentů s různými tepelnými a elektrickými vlastnostmi, než má nosný substrát. Takto lze vytvářet různé izolační vrstvy, vodivé cesty v polymerních strukturách nebo ultra tlusté ochranné povlaky. Velice zajímavé způsoby využití jsou renovace nebo opravy již opotřebovaných vrstev částí strojů a zařízení, které nelze opravovat navařováním. Speciální aplikace je pak v biomedicině, kdy díky vysoké žádoucí pórovitosti povrchu je možné nanášet speciální vrstvy na protézy nebo implantáty.

2. VYHODNOCENÍ KVALITY NÁSTŘIKU

Kvalita nanášeného povrchu se vyhodnocuje obdobně jako při měření vlastností povrchů klasických materiálů. Nejčastěji se využívá analytických metod. Mezi tyto metody patří mechanické zkoušky, mikroskopová měření a chemická analýza. Pro vyhodnocení nanášeného povrchu se dají používat různé zkoušky z jednotlivých výše uvedených oborů. V této diplomové práci bude posuzována korozní ochrana vytvořeného vzorku metalografickým rozbořem a kontinuálně snímanou akustickou emisí.

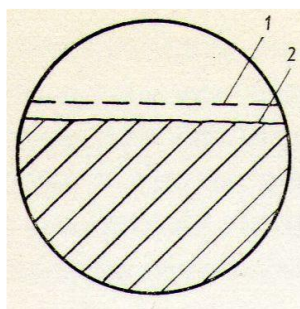
2.1 Koroze a korozní zkoušky

2.1.1 Princip a vznik koroze

Koroze je definována jako samovolně probíhající děj znehodnocování materiálů (kovových i nekovových) působením prostředí. Příčinou koroze jsou především chemické a elektrochemické reakce. Faktory vyvolávající korozi jsou velmi rozmanité a podle jejich zastoupení a vzájemných interakcí nabývá koroze různých forem a má různý časový průběh. Faktory, které ovlivňují korozi zahrnují vlastnosti samotného kovu, mechanické a jiné fyzikální vlivy, vlastnosti vnějšího prostředí a v neposlední řadě i faktory, které se druhotně vytvářejí v průběhu korozního procesu, např. korozní zplodiny. Koroze se projevuje změnou struktury materiálu, pevnosti, hmotnosti, změnou jeho vzhledu a rozměrového úbytku. Základní rozdělení je podle druhu napadení materiálu, podle děje (může být vyvoláno vícero ději) a podle reakčního prostředí. [27]

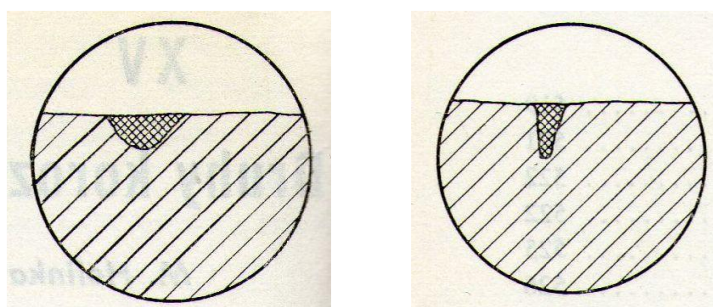
2.1.1.1 Formy koroze

Rovnoměrná koroze – nejčastější korozního napadení, při kterém materiál ubývá rovnoměrně.



Obrázek 2.1 Rovnoměrná koroze [28]

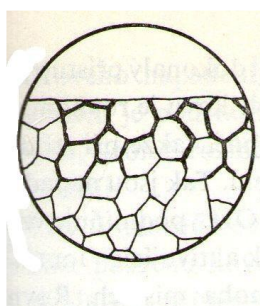
Bodová koroze – napadení je místní a podobá se důlků. Je obtížně identifikovatelná, protože důlky vznikají pod oxidickými vrstvami.



Obrázek 2.2 Bodová, důlková koroze [28]

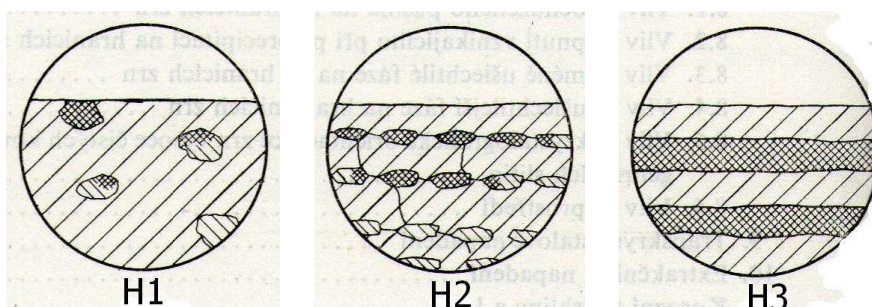
Štěrbínová koroze – má velký vliv na mechanické vlastnosti kovů. Vzniká na rozhraní fází a ve štěrbinách konstrukcí.

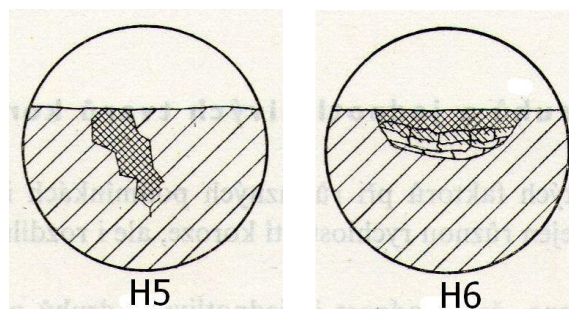
Mezikrystalická koroze – působením této koroze dojde k rozpadu slitiny na jednotlivá zrna čím dojde ke ztrátě vlastností materiálu. Nejčastěji se vyskytuje u austenitických korozivzdorných ocelí. Austenitická ocel je na tento druh koroze náchylná kvůli způsobu její výroby.



Obrázek 2.3 Mezikrystalická koroze [28]

Selektivní koroze – vlivem této koroze materiál křehne a ztrácí pevnost. Dochází k rozpouštění krystalů jedné ze složek slitin.





Obrázek 2.4 Příklady selektivní koroze [28]

Na obrázku 2.4 je uvedeno několik příkladů vzniklé selektivní koroze. V případě H1 vzniká koroze při odlišném chemickém složení fáze. Příklad H2 znázorňuje korozi pod povrchem materiálu díky spojitosti fáze nebo difuzi prostředí. Příklad H3 naznačuje vznik koroze u vrstvených materiálů, kombinovaných ochranných povlaků z různých kovů a nebo tvářené kovy s vrstevnatou strukturou. Příklady H5 a H6 se vyskytují u kovových materiálů s jednofázovou strukturou v místech mechanického porušení povrchu s oblastmi plasticky deformovaných zrn. Příčinou je elastická deformace jako zbytkové pnutí nebo plastická deformace. Napadení je omezeno na deformovaná zrna. [28]

Důležité jsou formy korozního napadení vznikající současným působením korozního prostředí a mechanického namáhání. Mechanickým namáháním se korozní děje ovlivňují, některé formy koroze jsou současným působením mechanického namáhání podmíněny. *Korozní praskání* je způsobené působením korozního prostředí a vnějšího či vnitřního namáhání, nejčastěji na tah. Projevuje se vznikem mezikrystalických trhlin. *Korozní únava* vzniká působením cyklického namáhání tahem a korozního prostředí.

2.1.2 Korozní zkoušky

Korozní zkoušky, zejména urychlené korozní zkoušky mají velké uplatnění ve strojírenství, automobilovém průmyslu, leteckém průmyslu, stavebnictví a dalších odvětvích, protože umožňují správný výběr materiálu nebo dílů tak, aby byla zajištěna jejich optimální životnost.

2.1.3 Solná komora

Urychlené korozní zkoušky jsou nezbytnou pomůckou při výběru optimálního materiálu s požadovanou životností, pro kontrolu kvality a předpověď celkové a zbytkové životnosti kovových, polymerních a kombinovaných materiálů. Stále nejrozšířenější zkouškou je zkouška korozní odolnosti v solné mlze (NSS), která však vzhledem k nerealistickým podmínkám špatně koreluje s výsledky expozic v atmosféře. Moderní cyklické urychlené zkoušky zahrnují střídající se fáze solné mlhy, fáze sušení, fáze ovlhčení a případně další technické fáze. Oproti NSS poskytují významně správnější predikci chování materiálů v servisních podmínkách, což je v článku dokumentováno

několika příklady. Pro aplikace mimo kontrolu kvality je proto použití cyklických korozních zkoušek vhodnější než tradiční NSS a její varianty. [30]

2.1.3.1 Princip

U zkoušky v solné komoře jsou testované předměty vystavené v rozptýlené mlze neutrální NaCl. Norma udává koncentraci 5 hm. % a teplotu 35 °C. Pro srovnání, mořská voda obsahuje přibližně 3 hm % NaCl, ale obsahuje i další soli. Zkouška v solné mlze simuluje velice náročné podmínky a korozivní prostředí uvnitř komory je velice agresivní. Toto má za následek zrychlený proces koroze na zkoušeném objektu. Například u běžné uhlíkaté oceli je v prostředí solné komory korozní úbytek 5 µm za den.

2.1.3.2 Cyklické korozní zkoušky

Vzhledem k výše diskutované kritice NSS z hlediska schopnosti modelovat atmosférickou korozi investoval v posledních desetiletích zejména automobilový průmysl do vývoje řady cyklických zkoušek. Cyklické korozní zkoušky zahrnují střídající se fáze solné mlhy, fáze sušení a fáze ovlhčení. V některých postupech jsou definovány také fáze vymrazování, rychlé změny teploty a expozice v ultrafialovém záření (UV). Cílem těchto modifikací je simulovat realistické korozní mechanismy pro co nejširší spektrum materiálů. Tato snaha byla alespoň z části úspěšná a výsledky cyklických korozních zkoušek, zejména těch novějších, odpovídají lépe dlouhodobým zkušenostem a poskytují významně správnější predikci chování materiálů. Příkladem jednoduché cyklické zkoušky může být Renault ECC1 D17 2028. Jde o zkoušku při konstantní teplotě 35 °C se střídajícími se fázemi ovlhčení (90 % relativní vlhkosti, RV) a sušení (55 % RV). Roztok chloridu sodného o koncentraci 1 hm. % a pH 4 je rozprašován na vzorky po dobu třiceti minut jednou denně. Typická doba trvání je šest týdnů. [30]

2.1.3.3 Delaminace žárových povlaků

Korozní stabilita předlakovaných ocelových plechů používaných pro střechy a fasády ve stavebnictví byla sledována v další studii. Průměrná maximální vzdálenost delaminace nátěru od řezné hrany po expozici v přímořském klimatu po dobu tří let pro předlakované materiály povlakované žárovým zinkem (Zn-0.2Al, HDG) byla kolem 1 mm. Materiály povlakované slitinou Zn-55Al (Galvalume, Aluzink) byly v tomto parametru méně odolné s delaminační vzdáleností kolem 4 mm. Podobné výsledky byly získány v cyklickém testu N-VDA. Degradace obou druhů materiálů byla podobná po 1000 hodinách NSS. Dokonce opačné pořadí odolnosti s méně než poloviční delaminací pro ocel povlakovanou Zn-55Al bylo pozorováno po zkoušce ASTM G 85, postup A5 (Prohesion), která používá krátké hodinové cykly sušení a expozice v solné mlze připravené z roztoku obsahujícího 0,05 hm. % chloridu sodného a 0,35 hm. % síranu amonného při pH 5–5.4. Zkouška N-VDA a nově vyvinutý test podobný Renault ECC1 D17 2028 simulovaly expozici na atmosférické přímořské stanici nejlépe. [30]

2.1.4 Kondenzační komora

Kondenzační komory jsou vyráběny v několika základních provedeních, přičemž rozhodující je velikost a tvar komory. V základu se jedná o stolní komory o objemu do 300 l. Větší komory se následně vyrábějí v tzv. skříňovém provedení a standardně o objemu do 2 00 l. Zvláštním druhem jsou truhlové komory, které svým dizajnem umožňují kombinace vícero druhů zkoušek, které se vyrábějí standardně do rozměru 2 500 l. Výrobci také vyrábějí řešení šitá na míru zákazníkovi.

Provádění zkoušek v kondenzační komoře definuje vícero mezinárodně uznávaných norem. V České republice je vydána norma ČSN 03 8131, tato norma je v platnosti od roku 1973 a revidována byla pouze roku 1982, od té doby je bez změny a stále platná. Norma definuje zkoušky následujícím způsobem *v kondenzační komoře je vzorek vystaven působení rozhodujících činitelů atmosférické koroze, tj. kondenzaci vodních par za zvýšené teploty*. [32]

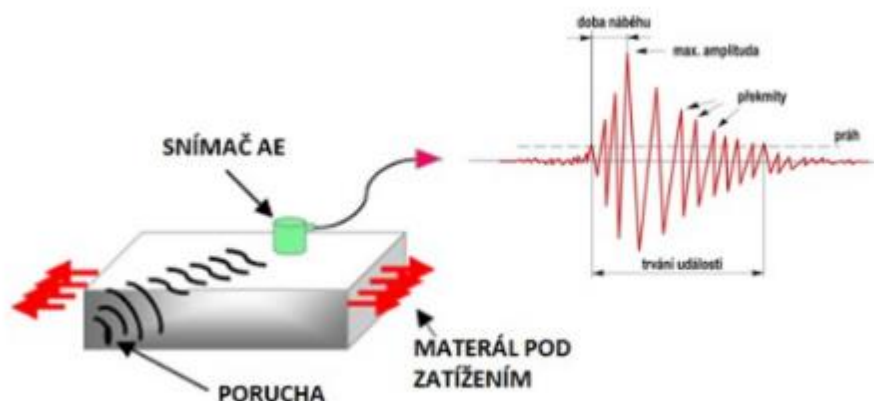
Mezi další nejvýznamnější normy patří ASTM D1735, ASTM D2247, BS 3900/F9, DIN 50017, DIN 55958, DIN 55991, ISO 11503, ISO 6270, ISO 4541, ISO3231, NFT 30-077, DIN 50017-KFW, DIN 50017, EN ISO 6988 DIN 50018, DIN 53771, NFT30-055, SFW 2,0 S, VDA 621-421, VCS 1027. Nositelem některých normalizačních standardů jsou například automobilky, které si takto definují požadavky pro jim dodávané výrobky. Mezi jednotlivými standardy je uplatňována harmonizace.

2.1.5 Akustická emise

Z historického hlediska bylo již dříve užíváno metod, kdy poklepem na zkoumaný předmět (např. keramiku) na základě jeho odezvy, bylo možné stanovit případnou vadu výrobku či materiálu.

Akustická emise patří k pasivním inkoherentním metodám, využívá postupných vlnových pulsů. Signály akustické emise doprovázejí dynamické procesy v materiálu, projevují se jako postupné elastické vlnění. Zdrojem těchto vlnových balíků jsou náhlá uvolnění energie v materiálu. Tento proces provází deformační, lomové, resp. fázové přeměny v materiálu. Běžně jej můžeme pozorovat v zimě, posolíme-li kus zledovatělého povrchu, po chvíli slyšíme praskání doprovázející lokální ochlazení a následné borcení ledu. Metoda akustické emise (AE) je jednou z nejrychleji se rozvíjejících metod nedestruktivního testování materiálu. K akustické emisi dochází při uvolnění energie způsobené vnitřními nebo vnějšími silami. Vznik AE je generován nevratnými dislokačními a degradačními procesy v mikrostruktuře a makrostruktuře materiálu, kavitačními procesy v hydrodynamických systémech, turbulencí při úniku kapaliny z potrubí, degenerací dielektrika, korozi atd. Akustická emise je fyzikální jev, při kterém např. plastickou deformaci kovů doprovází akustické popraskávání či akustický šum emitovaný uvnitř materiálu. Dle názvosloví normy ČSN EN 1330-9 akustickou emisí nazýváme elastické napěťové vlny generované dynamickým uvolněním mechanického napětí uvnitř materiálu nebo procesem působícím vznik elastických napěťových vln na

povrchu tělesa. Metodou akustické emise pak nazýváme metodu detekce AE, následné elektronické zpracování detekovaného signálu a vyhodnocení parametrů detekovaného signálu AE. [29]



Obrázek 2.5 Princip testování pomocí akustické emise [29]

Nejčastěji se metoda akustické emise používá při diagnostice, např. u ložisek. Pomocí AE se dá u ložiska zjistit opotřebení třením nebo kavitací. Dále je tato technologie používána při zjišťování stavu stabilních tlakových nádob či mostních konstrukcí.

Signál AE je vyvolán procesy degradace a dislokace ve struktuře zkoumaného materiálu. Signály AE vznikají v hydrodynamických systémech při turbulentním proudění, kavitaci nebo úniku kapaliny z uzavřeného systému. V elektrotechnice je možné AE použít pro měření degradace dielektrického materiálu, izolace a dalších. Při těchto dějích se uvolňuje energie a dochází k její přeměně na mechanický impuls, který postupuje látkou ve formě longitudinální či transverzální vlny.

2.1.5.1 Spojitá a nespojitá akustická emise

Akustické metody rozdělujeme podle způsobu buzení a příjmu vlnění. Zvukové vlnění je generováno koherentně nebo inkoherentně. Častěji se využívá generace koherentního zvuku s přesně definovanými frekvencemi a fázovými rozdíly. K vybuzení akustických vln užíváme některou z elektromagneticko mechanických interakcí (např. piezoelektrický, piezomagnetický jev, elektrostrikci apod.). Pro detekci lze kromě výše uvedených interakcí využít piezooptické interakce, v některých případech dokonce elektron fononové interakce či jiné vhodné kvantové interakce. Inkoherentní zvuk bývá buzen převážně stochastickými dynamickými procesy, například plastickou deformací, elektrickým výbojem, tepelným šumem, nepružným rozptylem záření ve zkoumaném tělese. V posledních letech analýza částečně inkoherentního zvukového vlnění nabývá na významu, označuje se také jako metoda akustické emise. Oba typy generace a detekce

zvukové vlny se mohou realizovat bezkontaktním způsobem (obvykle v rezonátorech), nebo kontaktním způsobem prostřednictvím vhodné kapalné látky (např. silikonového oleje, gelů apod.). Akustické metody lze ovšem rozřadit také z hlediska toho, zda jde o měření využívající stojatých či postupných vln. [29]

U nespojité akustické emise, někdy též označované jako impulzivní akustické emise se pracuje se signály vyvolanými v časových intervalech nanosekund až nízkých jednotek milisekund. Nespojitou akustická emisí se velmi často projevují trhliny, které postupně rostou. Signál spojitě akustické emise dostáváme u jevů, které jsou vyvolány fyzikálními pochody. Protože se jedná o neměnné signály v čase je jejich spektrum spojitě. Spojitou AE se projevuje kavitaci nebo proudění tekutiny porušeným pláštěm potrubí.

2.1.5.2 Zdroje akustické emise

Akustickou emisí vyvolávají namáhané materiály, jedná se o vysokofrekvenční zvuk. Pokud je pevná látka namáhána, tak se uvnitř tvoří mikroskopické trhliny, které zapříčínují právě vznik vlnění o vysoké frekvenci. Svým charakterem toto vlnění připomíná intenzivní praskání. Tyto záznamy vlnění lze detekovat a na jejich základě lze stanovit o jakou poruchu se jedná, lokalizovat místo vzniku.

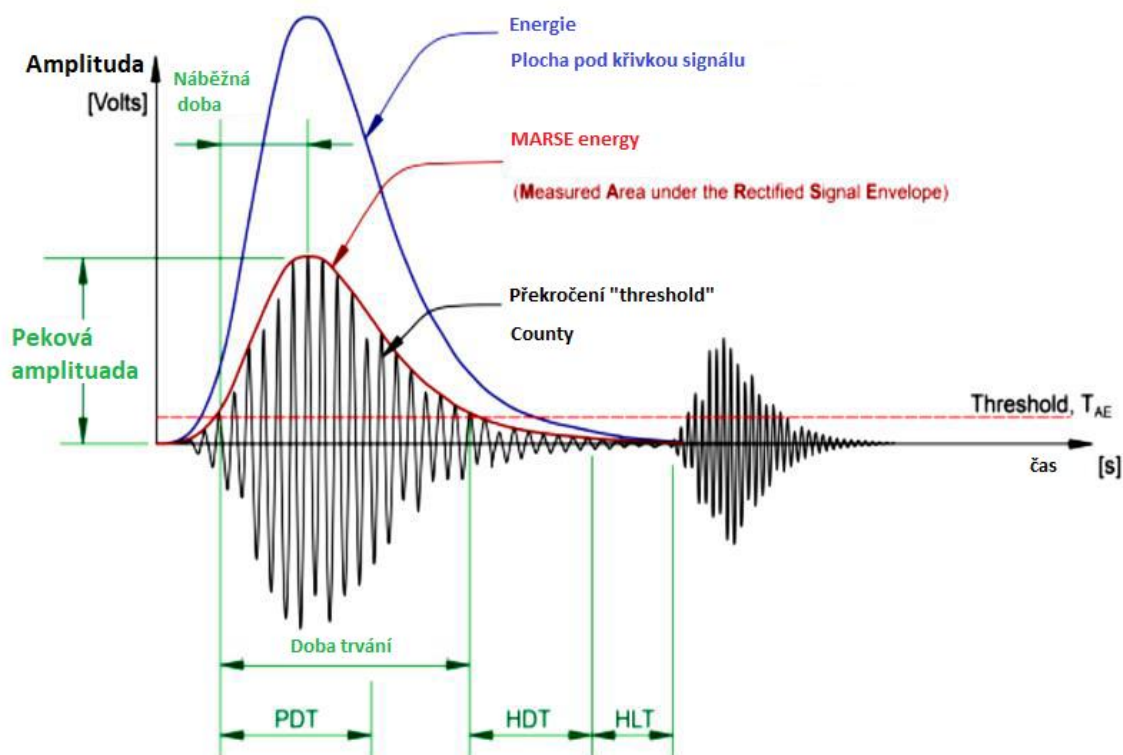
Během plastické deformace se u krystalických materiálů pohybují krystalovou mříží dislokace. Tento pohyb je také zdrojem akustické emise. Většina takových procesů však není až na proces „dvojčatní“ na rozdíl od vzniku trhlín příliš intenzivním zdrojem praskotu. Takto vzniklé zvukové vlny mají poměrně nízkou amplitudu a jsou měřitelné jen na relativně krátkých vzdálenostech a většinou pouze v laboratorním prostředí. Pohyb dislokací produkuje ve větší míře spojitý signál nežli jednotlivá krátká prasknutí na jejichž detekci je akustická emise založena. [29]

2.1.5.3 Parametry akustické emise

Pro vyhodnocení akustické emise se používají dva typy analýzy. Jedná se o časově nebo frekvenčně závislou analýzu. Základními vyhodnocovanými signály jsou tzv. count, délka trvání, amplituda, doba nástupné hrany a relativní energie. County jsou standardně označovány jako N. Pokud je amplituda signálu vyšší než práh (threshold) pozadí jedná se o počet pulzů, které jsou vyhodnoceny měřicími obvody. County jsou silně závislé na odrazové povaze AE mezi materiálem snímače a zkoumaným materiálem. Hit je záznam dat při překročení prahu (threshold) pozadí signálu AE. Hit definuje vznik jedné AE. Počet hitů za vteřinu udává četnost vzniku AE. Trvání (D) je časový interval mezi vybuzením signálu a poklesem pod práh (threshold) pozadí. Tzv. MARSE a True energie jsou energie pod nosnou frekvencí celé funkce AE. Náběžná doba je označována jako R a definuje dobu mezi maximální amplitudou prvního nástupu signálu a podkročením prahu (threshold) pozadí. Tento parametr je nejčastěji používán v souvislosti s měřením vibrací a při dynamickém namáhání měřeného předmětu. Práh (threshold) pozadí je

základní parametr, který slouží pro eliminaci šumu na pozadí. Je nutné ho nastavit tak, aby co nejméně omezoval např. slabé signály.

Pro správné měření pomocí akustické emise je nezbytné nastavit všechny parametry podle zkoumaného materiálu a existující šumy na pozadí. Tyto parametry patří do tzv. kontrolních parametrů a označují se jako PDT (Peak Definition Time), HDT (Hit Definition Time), HLT (Hit Lock out Time) a jsou nastavované ve vztahu k měřenému materiálu.



Obrázek 2.6 Vysvětlení pojmů měření v AE [51]

2.1.5.4 Použití akustické emise v praxi

Jedná se o poměrně inovativní metodu tzv. nedestruktivního testování. Jedním z mnoha směrů je například náhrada klasických hydraulických zkoušek, sem patří mimo jiné tlakové zkoušky, zkoušky těsnosti či právě zkoušky zaměřené na korozi materiálu a jeho delaminaci. Velice slibné odvětví je také zkouška kvality svarů. Svoje uplatnění metoda akustické emise nalézá také ve výzkumu struktury materiálu, jejich chování při namáhání, sledování procesu lámání apod.

2.2 Metalografie

Obor metalografie se věnuje zkoumání vnitřní struktury materiálů a dává tak celkový obraz o jejich vlastnostech a vzájemnému vztahu mezi vlastnostmi – strukturou – technologií. Metalografie je nauka, která pojednává o vnitřní stavbě kovů a slitin. Jejím cílem je zviditelnění struktury materiálu a následné studium pomocí optického, laserového konfokálního či elektronového mikroskopu. I proto můžeme metalografii rozdělit do dvou základních částí, a to na přípravu metalografických vzorků a na studium struktury. Metalografie je tedy vědní obor, který se zabývá přípravou vzorků, zkoumáním struktury pomocí mikroskopů a interpretací mikrostruktur. Interpretací myslíme popis a vysvětlení vzniku dané struktury a její vliv na užité vlastnosti. [34]

Metalografie se zabývá vnitřní stavbou kovů a jejich slitin. Účelem metalografie je vizuální zobrazení struktury zkoumaného materiálu a jeho rozbor pomocí klasické nebo elektronové mikroskopie.

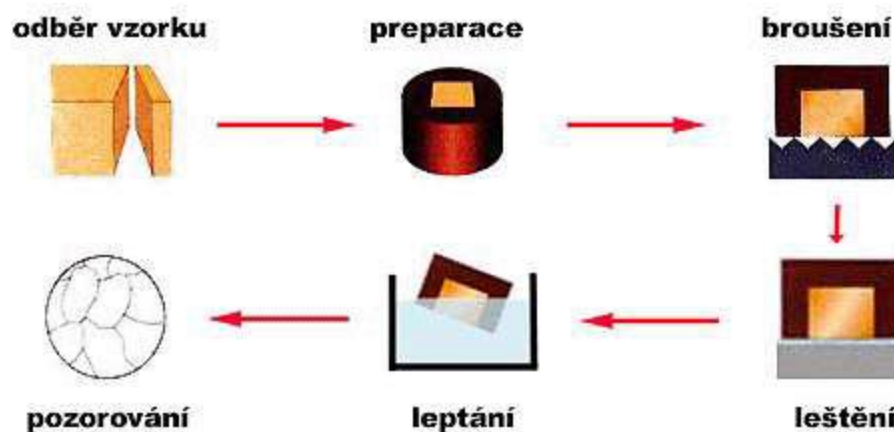
Metalografie umožňuje:

- zjišťovat souvislosti mezi strukturou materiálu a jeho vlastnostmi
- sledovat a kontrolovat vlastnosti materiálu při jeho výrobě a zpracování (průběžná či mezioperační kontrola)
- hledat příčiny vad materiálu nevyhovujících výrobků nebo vysvětlit důvody selhání nějakého zařízení [33]

Kovy a jejich slitiny jsou materiály neprůhledné a k jejich pozorování tedy používáme světelné mikroskopy v režimu odrazu. Postup přípravy vzorku pro pozorování (tzv. metalografického výbrusu) se skládá z několika na sebe navazujících kroků:

- odběr vzorku
- preparace vzorku (pouze u některých vzorků)
- broušení
- leštění
- leptání [33]

Jednoduché schéma postupu je uvedeno na obr. 2.7. Každý z uvedených kroků velmi výrazně ovlivňuje kvalitu výsledného metalografického výbrusu, a proto se preciznost provedení každého kroku projeví na budoucích možnostech pozorování vzorku. [33]

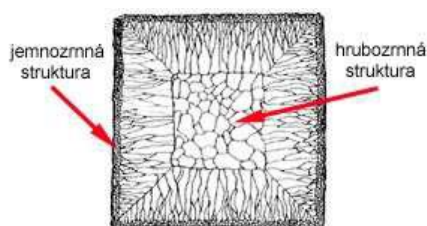


Obrázek 2.7 Schéma přípravy metalografického výbrusu [33]

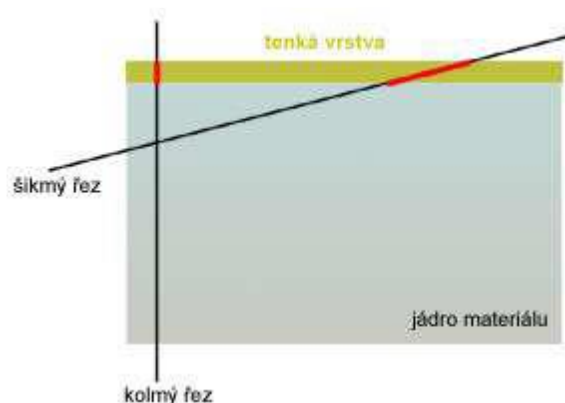
2.2.1 Odběr vzorku

Odebíraný vzorek musí plně charakterizovat studovaný materiál. V případě, že k plné charakterizaci původního materiálu nestačí jeden vzorek, musí se odebrat vzorků několik. To je nezbytné v případě vzorků s nehomogenní strukturou. Například u litých struktur se vyskytuje odmišení či nestejnorodost struktury způsobená rozdílnou rychlostí ochlazování v okrajových a středových částech odlitku, což se navenek projeví rozdílnou velikostí zrna viz obrázek 2.8. Podobná situace nastává u materiálů tvářených, kdy vzorek má jinou strukturu ve směru tváření a jinou ve směru kolmém, například při válcování ingotů dochází k protažení zrn uvnitř materiálu v jednom směru. [33]

Zvláštním případem jsou vzorky s povrchovými vrstvami. U některých vzorků je přechod mezi tenkou vrstvou a jádrem pozvolný - difúzní (například při sycení povrchu oceli uhlíkem) a plynule se mění také struktura od vrstvy po jádro. Tento přechod musí být součástí odebraného vzorku. Některé materiály jsou na povrchu opatřeny velmi tenkými vrstvami, které by byly optickým mikroskopem velmi obtížně pozorovatelné. V těchto případech se provádí tzv. šikmé řezy, čímž se velikost vrstvy "opticky zvětší" a díky tomu je tenká vrstva i fázové rozhraní mezi tenkou vrstvou a jádrem lépe pozorovatelné. [33]



Obrázek 2.8 Struktura materiálu po odlévání [33]



Obrázek 2.9 Šikmý řez pro zkoumání mikroskopem [33]

Při zkoumání porušení povrchu nebo jiné poruchy (např. lomem) se v metalografii odebírá vzorek z místa poškození tak vzorek z místa neporušeného. Techniky odběru vzorku jsou různé (řezání, vrtání, frézování, rozbrušování atd.). Ve většině případů mají uvedené techniky společný jeden rys a tím je intenzivní vznik tepla při dělení materiálu. [34]

Uvolněné teplo může vést ke změně struktury - u některých kovů může dojít ke vzniku jiné modifikace, ke vzniku povrchové Beilbyho vrstvy (B-vrstvy), či dokonce k lokálnímu natavení materiálu. Tyto jevy jsou vysoce nežádoucí, a proto se uvolněné teplo většinou odvádí použitím různých chladicích kapalin při dělení. Proto je nutné způsob dělení materiálu při odběru vzorku dokonale uvážit, zvláště u vzorků s nízkou teplotou tání. Pokud jsou odebrané části materiálu malé (hodinové součásti, drobné úlomky materiálu, práškový vzorek), je nutné je preparovat, obvykle v polymerní pryskyřici. Zvětší se tak plocha metalografického výbrusu a usnadní se manipulaci při následném broušení a leštění. V praxi se používají dva základní typy preparace - za studena nebo za tepla. [34]

Preparace za studena se používá u vzorků náchylných ke změnám struktury při zvýšených teplotách a provádí se tak, že studovaný vzorek umístěný do speciální nádoby zalijeme kapalinou, která po určité době ztuhne (například Dentakryl, Varidur, epoxidová pryskyřice. Preparace za tepla se používá u vzorků, u kterých nehrozí ovlivnění struktury teplem, a provádí se tak, že se vzorek umístěný do vyhřívané "tlakové nádoby" zasype práškem ze speciálního polymeru. Tato hmota se při současném působení zvýšené teploty a tlaku roztaví a dokonale obklopí studovaný vzorek. Po vychladnutí je vzorek připraven k další proceduře - k broušení. [33]

2.2.2 Další příprava vzorku

Podle obrázku 2.7 následují další fáze přípravy vzorku pro pozorování metalografické struktury. Sem patří broušení, leštění a leptání.

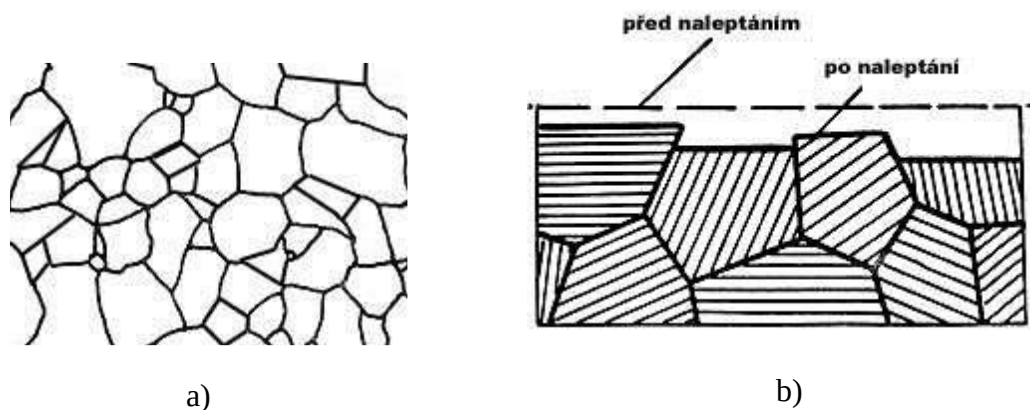
Broušení provádíme, aby byla zajištěna rovinnost zkoumaného vzorku. Dochází však ke značnému odběru a znehodnocení hmoty vzorku, a tedy tento postup v případě tenkých vrstev není zcela žádoucí. [33]

Po fázi broušení následuje leštění, kterým se zajistí odstranění hrubých rýh a stop vzniklých broušením. Po zaleštění vzorku však lze již přistoupit k pozorování struktury materiálu pomocí optického mikroskopu. [33]

Poslední fáze přípravy vzorku je leptání. Je to proces, při kterém dochází ke zviditelnění jednotlivých strukturních součástí. Struktura kovového materiálu je po broušení a leštění zakryta zvláštní vrstvou. Tato vrstva se nazývá Beilbyho vrstvou (zkráceně označovaná jako B-vrstva). Pro pozorování je nezbytné, aby tato B-vrstva byla odstraněna. Nejúčinnější způsob odstranění je chemickou cestou. [33]

Leptání se provádí ponořením vzorku do vybraného leptacího činidla o správné koncentraci a teplotě po určitou dobu. Leptací činidlo na povrchu vzorku napadá přednostně energeticky bohatá místa, např. hranice zrn, fázová rozhraní mezi různými fázemi, místa bohatá na uloženou deformační energii (B-vrstva). Způsob leptání materiálu lze rovněž volit volbou činidla a pracovní teploty. V praxi se rozlišuje několik základních způsobů leptání:

- Leptání na hranice zrna - používá se u většiny materiálů, ale zejména u tuhých roztoků. Při tomto způsobu leptání dochází k napadání hranic zrn a díky tomu lze zviditelnit jednotlivá zrna materiálu a studovat jejich tvar a velikost, viz obr. 2.10a. při tomto způsobu leptání nedochází k barevnému odlišení jednotlivých zrn. [33]
- Plošné leptání – používá se pro barevné rozlišení jednotlivých zrn. Polykrystalický materiál je vlastně konglomerát složený z jednotlivých monokrystalů. Z krystalografického hlediska jsou rozmístěny náhodně. Každé krystalografické rovině přísluší jiná energie, a proto se každé zrno na povrchu leptá různě. Díky tomu vzniká na povrchu vzorku typický reliéf, viz obr. 2.10b. Plochy jednotlivých zrn rozdílně odrážejí a rozptylují dopadající světlo a jeví se tedy tmavší nebo světlejší. [33]
- Selektivní leptání - používá se pro barevné odlišení jednotlivých strukturních součástí. Fáze přítomné na povrchu vzorku mají různou ušlechtilost, a proto také odlišně odolávají chemickým leptacím činidlům. Některé fáze se rozpouštějí rychleji, ostatní pomaleji. Některá leptadla vytvářejí na povrchu vzorku oxidické vrstvy, které mají na zrnech různých fází rozdílnou tloušťku. Tato zrna mají vzhledem k interferenci světla v oxidické vrstvičce různá zbarvení. [33]



Obrázek 2.10 Princip leptání - a) leptání na hranice zrna a b) plošné leptání [33]

2.3 Členění metalografie

Cílem porovnání struktury metalografických vzorků je získat co nejvíce informací o struktuře materiálu, o vlivu procesů působících na materiál během výroby, které změnily charakter struktury, všeobecné informace o jednotlivých mikrolokalitách vnitřní struktury materiálu a informace o metalurgické čistotě materiálu. Na základě toho, jaké informace o struktuře potřebujeme získat a do jaké hloubky je následně využijeme, volíme odpovídající metody metalografických hodnocení a pozorování. Analýza mikrostruktury se používá ve výzkumu ke stanovení mikrostrukturních změn, ke kterým dochází vlivem změn různých parametrů, jako jsou složení či tepelné a jiné typy zpracování. [34]

Základní členění metalografických metod a pozorování:

- Optická metalografie – makroskopie
- Optická metalografie – mikroskopie
- Konfokální laserová mikroskopie
- Elektronová metalografie [34]

2.3.1 Metalografické metody zkoušení

Metalografie se používá pro kontrolu kvality. Jejím cílem je analýza strukturálních parametrů a zdali tyto vyhovují požadavkům na daný výrobek nebo materiál. Zkoumají se jak makrostrukturní, tak mikrostrukturní vlastnosti v různě definovaných oblastech. Mezi ně patří běžná kontrola kvality, analýza defektů a selhání konstrukcí, technologické a materiálové nedodržení výrobních postupů nebo pro výzkum a optimalizace výrobního procesu.

Tabulka 2.1 Využití a parametry optické metalografie [34]

OPTICKÁ METALOGRAFIE		
Příprava vzorku	Makroskopie	Mikroskopie
Další využití	Posouzení technologického postupu, jeho dodržení a kvality polotovaru.	Určení typu a strukturálního charakteru materiálu, kvalita ovlivňování struktury (kvalita modifikace), posouzení technologie výroby a tepelného zpracování a jeho kvality (homogenizace, rekrytalizačního žíhání, atd.), určení příčin závad, dodržení výrobních a technologických podmínek.
Měřicí technika	Žádná (volným okem), lupa, stereomikroskop	Metalografický optický mikroskop
Zvětšení	1 – 50x	50 – 3000x
Rozlišovací schopnost	0,1 nm	300 nm

Tabulka 2.2 Využití a parametry laserové a elektronové mikroskopie [34]

KONFOKÁLNÍ LASEROVÁ MIKROSKOPIE A ELEKTRONOVÁ METALOGRAFIE		
Příprava vzorku	Konfokální laserová mikroskopie	Elektronová metalografie
Další využití	Měření jednotlivých nanovláken, měření mikronových vrstev, hodnocení čistoty materiálu, atd.	Studium průběhu fázových přeměn, průběhu degradačních procesů (plastická deformace, únava, creep)
Měřicí technika	Laserový konfokální mikroskop	Elektronový mikroskop, elektronový řádkovací mikroskop, transmisní elektronový mikroskop
Zvětšení	50 – 100 000x	50 – 300 000x
Rozlišovací schopnost	0,3 nm	SEM 0,3 – 0,5 nm TEM 0,1 – 0,3 nm

2.3.2 Metalografické metody zkoušení – optická mikroskopie

Nejstarší a nejpoužívanější experimentální technika zkoumání kovů a jejich slitin je světelná metalografická mikroskopie. Podstatou optické mikroskopie v oblasti kovových materiálů je pozorování a fotografické dokumentování různých stavů a projevů vnitřní stavby kovů a slitin získaných odrazem světelných paprsků od speciálně připraveného povrchu rovinného metalografického výbrusu, který využívá na odlišení strukturálních součástí černobílý kontrast. Světelná metalografická mikroskopie je základní metodou studia struktury materiálů. Založena je na pozorování odraženého světla od rovinných řezů vzorků kovových materiálů světelným optickým mikroskopem. Její význam a důležitost i v současnosti, při získávání informací o kovových materiálech v nejširším slova smyslu, je velký a tato metoda umožňuje pozorovat a hodnotit strukturální útvary v rovinném řezu řádově 10^3 a 10^6 nm. S rozvojem barevné fotografie vznikly vhodné podmínky pro využití barevného kontrastu a jeho snímkování v optické metalografii.

Informační a vypovídající schopnost struktur může výrazně rozšířit barevný kontrast, který je možné získat povrchovou úpravou metalografických vzorků (barevné leptání, napařování) nebo úpravou povrchu vzorků (anodická oxidace) s následným využitím dostupného přídavného zařízení světelného optického mikroskopu (polarizované světlo, Nomarského kontrast apod.). [34]

Pomocí optického mikroskopie je možné získat následující informace o struktuře:

- Charakter přítomných intermetalických fází – tvar, typ, velikost, rozložení
- Charakter struktury podle chemického složení a charakteru zpracování
- Hodnocení mikročistoty materiálu, určení nekovových vměstků u ocelí (oxidy, silikáty, sulfidy a nitridy) podle ČSN normy
- Hodnocení kvality homogenizace, tepelného zpracování, rozložení karbidů atd.
- Charakter a velikost zrna
- Mikroskopické heterogenity materiálů – obohacená zóna, hrubé fáze atd.
- Vady mikrostruktury způsobené technologií – porezita, přehřátí materiálu atd.
- Hodnocení typu grafitu a grafitické litiny
- Hloubka povrchových vrstev (hrubozrnných, po cementaci, nitridaci, povrchovém kalení, oduhličení povrchu atd.)
- Kvalita modifikace, očkování a legování [34]

2.3.3 Metalografické metody zkoušení – elektronová metalografie

V současnosti se používají dva typy elektronových mikroskopů. Jsou to elektronové mikroskopy s pevným svazkem elektronů, označované jako transmisní elektronové mikroskopy (TEM) a elektronové mikroskopy s řádkujícím svazkem elektronů, označované jako řádkovací nebo skenovací elektronové mikroskopy (SEM). V současnosti toto dělení není úplně přesné, protože moderní typy elektronových mikroskopů umožňují pracovat jak jedním, tak i druhým způsobem. [34]

Výhody SEM a TEM:

- Vysoká rozlišovací schopnost (až 0,5 nm u TEM 0,1 – 0,3 nm)
- Objekty lze pozorovat ve 3D zobrazení
- Vysoká hloubka ostrosti
- Umožňuje zkoumat vnější tvar objektů
- Rychlý přechod na velký rozsah zvětšení

Nevýhody SEM a TEM:

- Zkoumání se provádí ve vakuu nebo za velmi nízkého tlaku
- Zkoumá pouze povrch, nelze tedy zobrazit co je pod povrchem
- Vysoká pořizovací a někdy i provozní cena

2.4 Dílčí závěr k hodnocení kvality nástřiku

Cílem této kapitoly bylo provést krátké zhodnocení různých druhů zkoušek, které se používají pro zkoumání povlaků vytvořených pomocí nástřikových metod. Dále bylo v rámci této kapitoly provedeno základní seznámení s prováděním zkoušek vzorků na odolnost proti korozi, se kterými bude pracováno i v rámci praktické části diplomové práce.

Korozní zkoušky se nejčastěji provádějí v urychleném režimu. Jejich cílem je vystavit zkoušený předmět takovém prostředí, kterému bude v reálném procesu zkoumaný předmět odolávat a nasimulovat tak jeho chování po vystavení předmětu působení vnějších vlivů po delší době. V reálné praxi lze toto ověřovat jen těžce. Důvodem je např. rychlost uvádění produktů na trh, kdy je ekonomicky nemožné provádět zkoušky *in situ* a v reálném čase. V rámci práce s různými zdroji byl zjištěn poznatek podle [30] ohledně vhodnosti provádění zkoušek deponovaných materiálů v solných komorách. Nezávisle na tomto zjištění bylo po konzultaci s vedoucím práce doc. Binarem rozhodnuto o provedení zkoušek místo v solné komoře, v komoře kondenzační.

Pro vyhodnocování a zkoumání materiálů se dá používat mnoho metod, od těch v praxi běžných a léty prověřených až po nové a moderní, které se začínají hojně v jednotlivých oborech uplatňovat, jako je právě akustická emise. Tato nedestruktivní metoda zkoušení bude v rámci praktické části diplomové práce využita pro zkoumání vlivu korozních dějů na materiál vytvořený pomocí Cold spray v různé kombinaci s antikorozními ochrannými vrstvami.

3. PRAKTICKÁ ČÁST

Praktická část diplomové práce se věnuje vytvoření vzorku substrátu hliníku pokrytého mědí pomocí metody Cold spray. Vrstva mědi má sloužit jako antikorozi ochrana. Obecně lze korozi předcházet různými způsoby. V poslední době se výrobci zaměřují na opatření výrobků antikorozi vrstvou vyrobenou nástřikem pro její jednoduchost a efektivnost. V případě mědi, je nejčastější způsob elektrolytické pokovení. Zde se však naráží na limitaci, kdy se musí pokovit buďto celý povrch a nebo v případě požadavku na pokovení pouze části výrobku, musí být aplikována maska. Pokud se k pokovení využije Cold spray nebo Thermal spray odpadá nutnost použití masky a je tím ušetřen čas a materiál. Z toho vyplývá hlavně v sériové výrobě značná úspora finančních prostředků. Thermal spray metody jsou limitovány zejména jejich vysokou teplotou depozice a s tím spjatou oxidací nanášeného materiálu a mechanického namáhání substrátu během depozice. Proto se jako vhodný proces jeví Cold spray, který těmito neduhů netrpí.

V praktické části této diplomové práce se navázalo na dříve získané teoretické poznatky. Vzorky byly vytvořeny pomocí Cold spray a připraveny vodním paprskem. Následně byly připravené vzorky osazené čidlem měření akustické emise a vloženy do kondenzační komory, kde byl vyhodnocován vznik koroze. Korozi testování probíhalo v kondenzační komoře za ustálených podmínek při teplotě 50 °C a relativní vlhkosti 100 %. Vzorky byly vystaveny působení vnitřního prostředí komory po dobu 168 h, 336 h a 576 h (v jednom případě 552 h), přičemž na nich bylo prováděno kontinuální měření akustickou emisí. Na jednotlivých vzorcích byla po ukončení daného časového cyklu zkoušky provedena metalografická zkouška.

3.1 Materiály a metody přípravy vzorků

Pro přípravu vzorku byl použit stroj, který pracuje v režimu vysokotlakého nanášení HP-CS. Přičemž pracovní teplota nosného plynu je až 1 100 °C a pracovní tlak 50 bar. Pro základní vzorek byl použit jako substrát hliníkový plát, na kterém byla následně vytvořena vrstva mědi. S ohledem na časovou náročnost depozice materiálu, byl vzorek připravován v jednom celistvém kuse. Takto připravený základní vzorek, byl rozřezán na menší části pomocí vodního paprsku.

Příprava vzorku pomocí vodního paprsku byla zvolena s ohledem na skutečnost, aby nedošlo na rozhraní dělení původního vzorku k degradaci či delaminaci měděné vrstvy. Zároveň tím bylo předejito teplotnímu namáhání v okolí řezu a případné poškození vzorku, což by ovlivnilo měření vzniku koroze. Takto připravené vzorky byly rozděleny do dvou skupin. Jedna skupina vzorků byla pouze hliníkový substrát s vrstvou mědi vytvořené pomocí CS, druhá skupina byla navíc na povrchu mědi a hranách natřena antikorozi lakem.

3.1.1 Substrát a nanášený materiál

Jako substrát pro depozici mědi byl použit hliníkový plát o rozměrech 120 x 100 mm a tloušťce 3 mm. Zvolený měděný prášek pro Cold spray byl od dodavatele Safina. Čistota mědi je dle specifikace 99,9 %. Složení měděného prášku je uvedeno v tabulce 3.1. Parametr PSD použitého prášku je v rozmezí 15 – 53 μm .

Tabulka 3.1 Parametry Cu

Složení Cu – dodavatel Safina a.s.
Cu
CuCr1Zr
CuAl10
Ag

3.1.2 Cold Spray proces

Zařízení pro Cold Spray proces je od výrobce Impact Innovations GmbH typ Impact Cold Spray System 5/11. Toto zařízení pracuje s teplotou do 1 100 °C a tlakem do 50 bar. Výhřevný výkon je 40 kW.



Obrázek 3.1 IMPACT COLD SPRAY SYSTEM 5/11 [39]

Na obrázku 3.2 jsou znázorněny části zařízení, kde:

- a) Řídící jednotka zařízení
- b) Ovládací panel pro operátora
- c) Zásobník s podavačem pracovního prášku
- d) Chladič



a)



b)



c)



d)

Obrázek 3.2 IMPACT COLD SPRAY SYSTEM 5/11 a jeho části [39]

Na obrázku 3.3 je znázorněno provedení pistole pro Cold spray – tzv. gun.



Obrázek 3.3 IMPACT COLD SPRAY SYSTEM 5/11 – tzv. gun [39]

Jako pracovní plyn byl zvolen dusík. Jedná se o běžně dostupný plyn, který je interní, netoxický, na trhu snadno dostupný a cenově méně nákladný oproti jiným typům pracovního plynu, jako např. hélium apod.

S ohledem na zvolený deponovaný materiál, tedy měď a nosný plyn dusík byly i nastaveny parametry Cold spray procesu. Požadovaná teplota 450 °C, pracovní tlak 25 bar. Vzdálenost Lavalovy trysky od substrátu činila 30 mm. Zároveň byly parametry nastaveny tak, aby bylo dosaženo požadované rychlosti pro depozici mědi na hliník.

3.1.3 Výsledná vrstva a další zpracování vzorku

Na obrázku 3.4 je výsledný vzorek připravený pomocí Cold spray. Ten byl následně upraven pomocí řezání vodním paprskem na další, menší vzorky, které byly podrobeny zkouškám v kondenzační komoře.



Obrázek 3.4 Vrstva Cu na Al substrátu vytvořená pomocí Cold spray

Jelikož se budou vzorky testovat v kondenzační komoře, bylo řezání na menší kusy provedeno pomocí řezání vodním paprskem. Tento postup byl zvolen z toho důvodu, aby nedošlo k mechanickému poškození rozhraní mědi a hliníku, případně teplotnímu namáhání okolí prováděného řezu, ke kterému dochází při řezání diamantovým kotoučem apod. Teplotně degradované nebo poničené rozhraní mědi a hliníku by vedlo ke zkreslení výsledků prováděných měření v kondenzační komoře. Korozním zkouškám a jejich vyhodnocení bude věnována další kapitola.



Obrázek 3.5 Vrstva Cu na Al substrátu vytvořená pomocí Cold spray

Na obrázku 3.5 je vyfocena hrana celého vzorku, ze které je alespoň trochu vypovídající tloušťka substrátu a deponované vrstvy mědi. Zakřivení destičky je způsobeno fotografií. Na obrázku 3.6 je detail připraveného vzorku pomocí vodního řezání pro osazení čidla akustické emise.



Obrázek 3.6 Detail připraveného vzorku

3.1.3.1 Antikorozní nátěr

Připravené vzorky podle obrázku 3.6 jsou v surovém stavu bez dalších nátěrů. Jedná se o čistý hliník s deponovanou mědí. Jelikož korozivní prostředí uvnitř komory působí na celý vzorek, nikoliv pouze na povrch s nasprejovanou mědí, předpokládalo se, že na rozhraní mědi a hliníku bude koroze postupovat výrazně rychleji. Proto byly připraveny další tři vzorky. U nich byly dvě hrany natřeny ochranným lakem, který měl předcházet vzniku koroze.

Na obrázku 3.7 je vzorek s ochranným lakem od výrobce Cortec corp. Jedná se o dočasný nelepivý nátěr typu VpCI-391 na vodní bázi. Je určen ke střednědobé až dlouhodobé ochraně ve vnitřních i venkovních podmínkách. Lak je výrobcem

charakterizován vysokou odolností proti solné mlze, vlhkosti a UV záření. Zvolený nátěr je doporučován pro ochranné nátěry kovových povrchů, kdy je požadován nelepivý povrch a snadná odstranitelnost zaschlého nátěru. Výrobce uvádí, že lak je vhodný zejména pro uhlíkatou, nerezovou a galvanizovanou ocel, dále pro hliník a litinu.



Obrázek 3.7 Detail připraveného vzorku s ochranným nátěrem

V tabulce 3.2 jsou uvedené hodnoty podle datového listu nátěru VpCl 391 výrobce Cortec, který byl použit pro nátěr hrany měřeného vzorku.

Tabulka 3.2 Odolnost nátěru VpCl 391

Zkouška	Tloušťka nátěru DFT	Odolnost
Solná komora (ASTM B-117)	12,5 μm	140 hod.
	25,0 μm	250 hod.
	50,0 μm	600 hod.
Klimatická komora (ASTM D-1748)	25,0 μm	1 400 hod.
	50,0 μm	> 1 500 hod.

Nátěr byl na vzorku proveden štětcem, což je v souladu s doporučením výrobce a byl ponechán zaschnout po dobu 24 hodin. Výrobce uvádí dobu schnutí 30 až 60 minut. Jelikož se štětcem nepodařilo nanést vrstvu tenčí než 50 μm , byla zvolena delší doba schnutí vzorku. Tloušťka naneseného laku přes hrany vzorku byla přibližně 100 až 150 μm v jedné vrstvě. Více vrstev nebylo aplikováno.

V diplomové práci byly prováděny experimenty v kondenzační komoře, tedy podle tabulky 3.2 by měl lak chránit před korozním prostředím 1 500 hodin a více. Splnění této odolnosti bude vyhodnoceno v dalších kapitolách.

3.2 Prováděná měření a zkoušky v korozní komoře

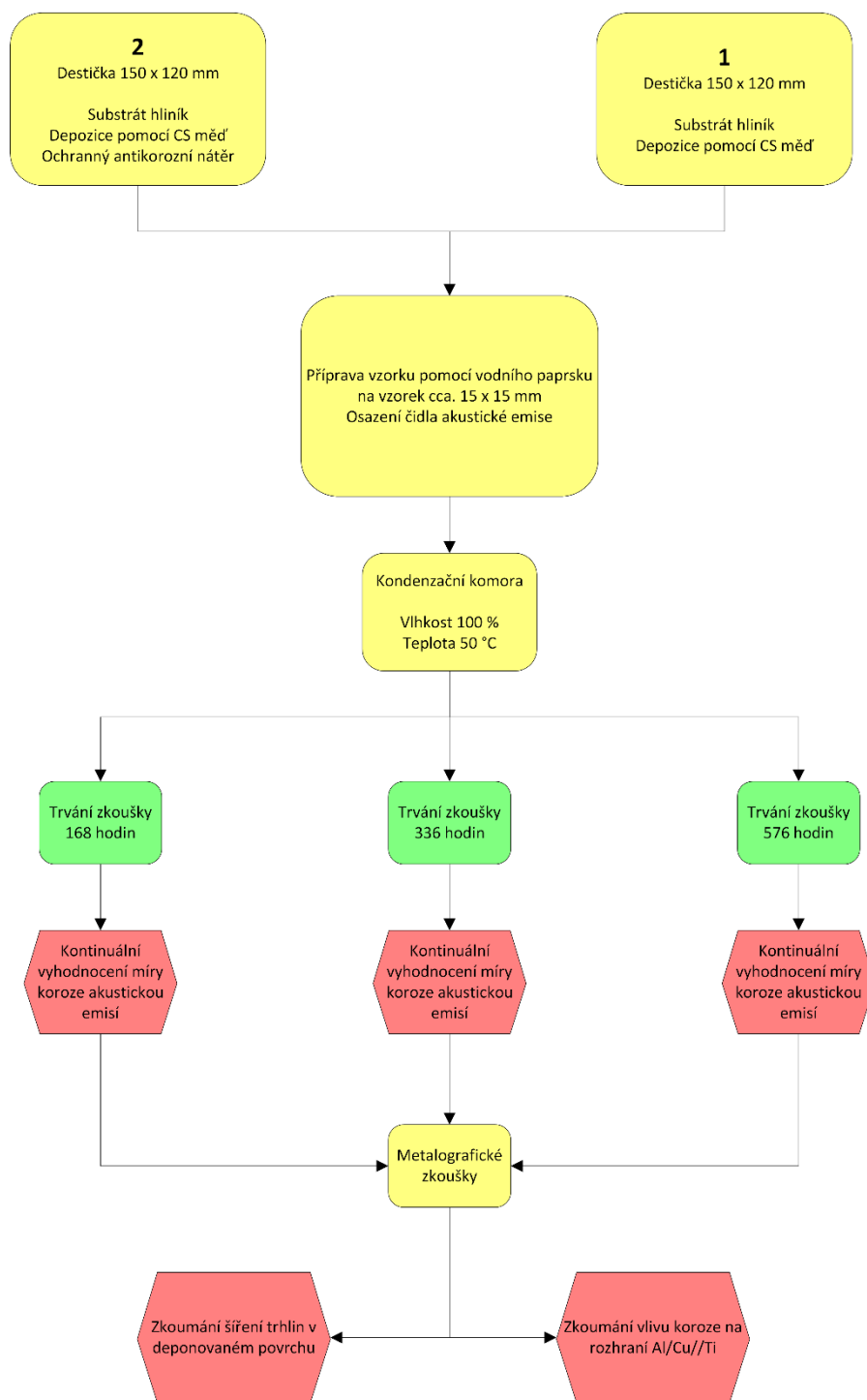
Připravené destičky byly osazeny čidlem akustické emise a vloženy do kondenzační komory ve vertikální poloze. Pro zkoušky v kondenzační komoře byly zvoleny časové

cykly 168 h, 336 h a 576 (552) h. Samotná norma pro zkoušky ve vlhké atmosféře neuvádí časový rozestup, pouze doporučuje jisté doby trvání, kdy nejkratší interval je 24 h. Ve spolupráci s vedoucím práce doc. Binarem byly stanoveny výše uvedené délky trvání zkoušky. V následující tabulce 3.3 je označení jednotlivých vzorků, které bude používáno pro všechny další podkapitoly společně.

Tabulka 3.3 Seznam prováděných rozborů a vzorků

Označení vzorku	Popis vzorku
„čistý“ vzorek	výchozí stav vzorku – hliník s vrstvou mědi bez vystavení působení koroznímu prostředí
E168h	Vzorek vystavený působení korozního prostředí po dobu 168 hodin
E336h	Vzorek vystavený působení korozního prostředí po dobu 336 hodin
E576h	Vzorek vystavený působení korozního prostředí po dobu 576 hodin
E168h – nátěr *	Vzorek – jedna hrana chráněná antikoročním nátěrem, vystavený působení korozního prostředí po dobu 168 hodin
E336h – nátěr *	Vzorek – jedna hrana chráněná antikoročním nátěrem, vystavený působení korozního prostředí po dobu 336 hodin
E552h – nátěr *	Vzorek – jedna hrana chráněná antikoročním nátěrem, vystavený působení korozního prostředí po dobu 552 hodin

Jednotlivé vzorky byly umísťovány do kondenzační komory po dobu zvoleného časového rámce. Kontinuálně bylo prováděno snímání akustické emise a následně bylo provedeno vyhodnocení vzniku koroze v povrchu naneseného měděného materiálu. Pomocí akustické emise byl v průběhu pokusu zjišťován rozsah a rychlost koroze v závislosti na čase uvnitř kondenzační komory. U každého vzorku byla po vyjmutí z kondenzační komory provedena metalografická zkouška s cílem vyhodnocení vzniklých korozních trhlin směrem do povrchu mědi k hliníkovému substrátu a na hranách. Příprava vzorku a zkoušky v kondenzační komoře probíhaly podle diagramu na obrázku 3.8.



Obrázek 3.8 Diagram provedení zkoušky vzorku v kondenzační komoře

3.2.1 Měření v kondenzační komoře

Zkušební prostředí v kondenzační komoře bylo za ustálené teploty 50 °C s povoleným rozkmitem ± 5 °C za 100% relativní vlhkosti vzduchu. Vodní lázeň uvnitř kondenzační komory byla tvořena destilovanou vodou s vodivostí menší nebo rovné

20 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Čisté vzorky byly vkládány do komory z teploty laboratoře $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ a relativní vlhkosti $65\% \pm 5\%$ po ustálení alespoň jedné hodiny v souladu s ČSN 038131-*Korozní zkouška v kondenzační komoře*.



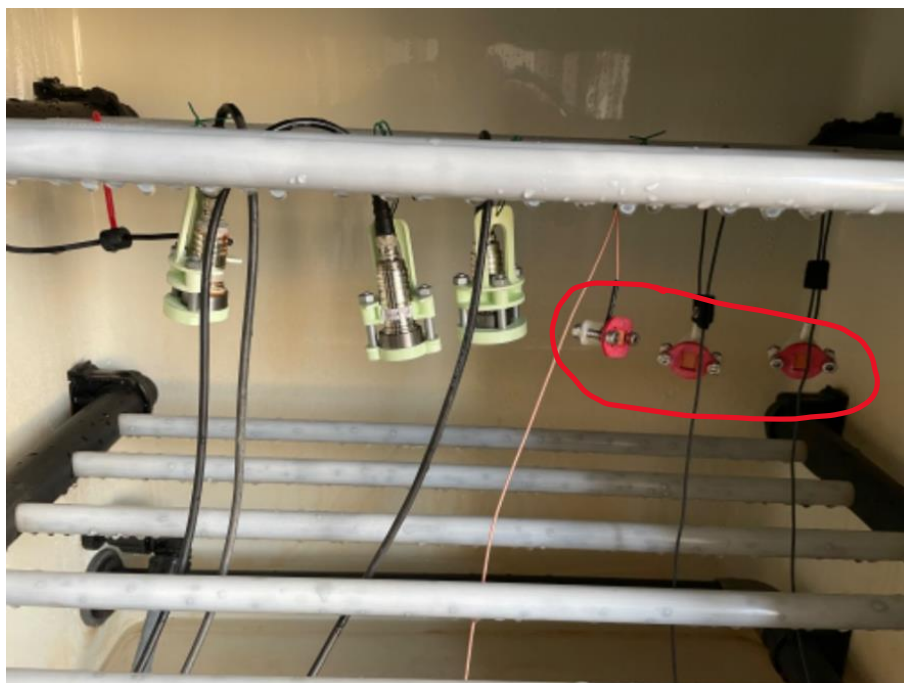
Obrázek 3.9 Kondenzační komora se vzorky

Na obrázku 3.9 jsou vloženy vzorky do kondenzační komory. Během časového cyklu pro jednotlivé vzorky je kontinuálně snímána akustická emise. Na obrázku 3.10 je otevřená kondenzační komora před vyjmutím jednoho ze vzorků po dosažení časového cyklu působení korozního prostředí komory. Na dalším obrázku 3.11 je detail umístění vzorků uvnitř komory. Svislé umístění vzorku v „kleci“ čidla akustické emise je záměrné. V této poloze zkondenzovaná voda stéká z měřeného povrchu a neusazuje se na něm a nemůže tak nepříznivě ovlivnit měření.

Na obrázku 3.12 je vzorek označený E168h, který byl následně vystaven působení korozního prostředí po dobu 168 hodin. Na obrázku 3.13 je vzorek označený E576h a na obrázku 3.14 je vzorek E336h. Jedná se o čisté vzorky v detailu, které jsou osazené v „kleci“ čidla akustické emise. Vzorky jsou následně podle obrázku 3.9 nebo 3.10 zavěšeny uvnitř kondenzační komory. Všechny vzorky E168h, E336h a E576h jsou bez dalšího antikorozičního nátěru. Vzorky označené jako E168h – nátěr, E336h – nátěr a E552h – nátěr jsou na hraně opatřené vrstvou antikorozičního nátěru.



Obrázek 3.10 Kondenzační komora se vzorky – vyjmutí vzorku



Obrázek 3.11 Kondenzační komora se vzorky – detail na vzorky



Obrázek 3.12 Kondenzační komora – čistý vzorek (E168h)



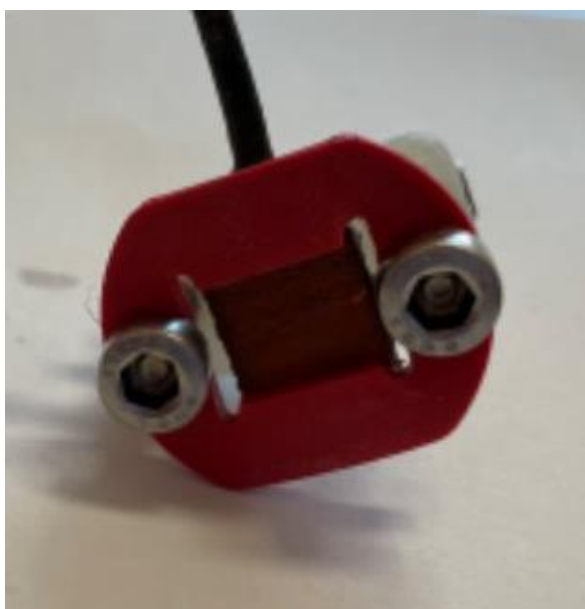
Obrázek 3.13 Kondenzační komora – čistý vzorek (E576h)



Obrázek 3.14 Kondenzační komora – čistý vzorek E336h

3.2.2 Výsledky měření v kondenzační komoře

Vzorky, které byly vytvořené pomocí Cold spray a nebyly dále ochráněny antikoročním nátěrem byly vzorky E168h, E336h a E576h. Na obrázcích níže je zdokumentován stav jednotlivých vzorků po vyjmutí z komory. Na těchto vzorcích byly provedeny další zkoušky a testy. Kontinuálně během umístění vzorků v kondenzační komoře bylo prováděno snímání akustické emise. Obdobně bylo postupováno i u vzorků, které byly opatřené antikoročním nátěrem.

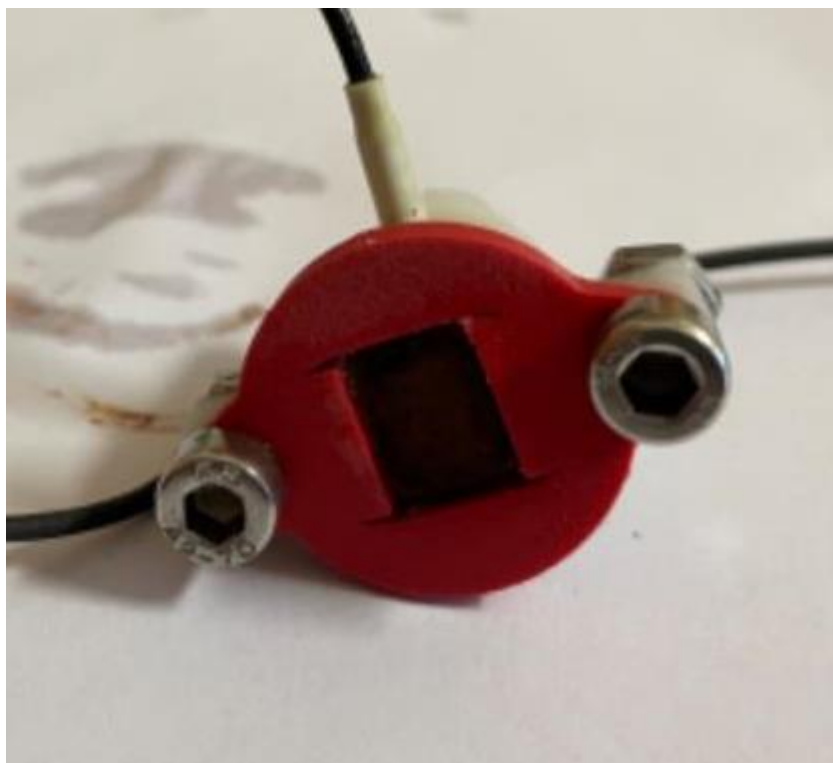


Obrázek 3.15 Kondenzační komora – vzorek E168h po 168 hodin zkoušky

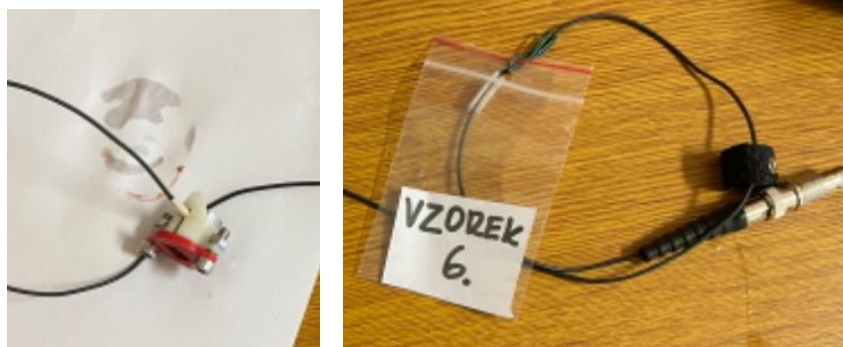


Obrázek 3.16 Kondenzační komora – vzorek E168h – nátěr po 168 hodiná zkoušky

Po vyjmutí vzorku E168h viz obrázek 3.15, který byl vystaven působení korozního prostředí po dobu 168 hodin není vizuálně korozní napadení patrné. Dále byla na vzorku E168h provedena metalografická zkouška. Obdobně platí pro vzorek E168h - nátěr viz obrázek 3.16, který byl na dvou hranách opatřen ochranným antikorozním nátěrem.

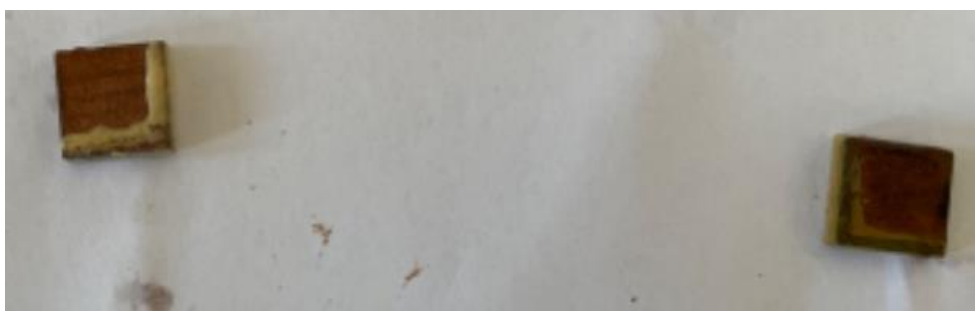


Obrázek 3.17 Kondenzační komora – vzorek E336h po 336 hodinách zkoušky



Obrázek 3.18 Kondenzační komora – vzorek E336 po 336 hodinách zkoušky

Po vyjmutí vzorku viz obrázek 3.17, který byl vystaven působení korozního prostředí po dobu 336 hodin není vizuálně korozní napadení patrné. Dále byla na vzorku E336h provedena metalografická zkouška. Obdobně platí pro vzorek E336h - nátěr viz 3.19, který byl na dvou hranách opatřen ochranným antikorozním nátěrem.



Obrázek 3.19 Kondenzační komora – vzorek č. E336h - nátěr po 336 hodinách zkoušky



Obrázek 3.20 Kondenzační komora – vzorek E576h po 576 hodinách zkoušky

Po vyjmutí vzorku viz obrázek 3.20, který byl vystaven působení korozního prostředí po dobu 576 hodin je již vizuálně korozní napadení patrné, zejména na hranách vzorku. Což potvrzuje domněnku o korozním napadení rozhraní hliníku a mědi v souvislosti s dělením. Dále byla na vzorku E576h provedena metalografická zkouška.



Obrázek 3.21 Kondenzační komora – vzorek E576h po 576 hodinách zkoušky

Vzorek E552h - nátěr na obrázku 3.22 byl na dvou hranách opatřen antikoročním nátěrem. Tento vzorek byl z provozních důvodů vystaven působení korozního prostředí po dobu 552 hodin. Na ochráněných hranách není vizuálně korozní napadení patrné. Na hranách, které nátěrem opatřeny nebyly, stejně jako u vzorku E576h je korozní napadení patrné. I tento vzorek byl podroben metalografické zkoušce.



Obrázek 3.22 Kondenzační komora – vzorek E552h - nátěr po 552 hodinách zkoušky

Vzorek E552h – nátěr byl vystaven koroznímu prostředí v kondenzační komoře 552 hodin. Výrobce ochranného laku uvádí, že odolnost laku o mocnosti 50 μm je alespoň 1 500 hodin. Jedná se tedy o třetinovou dobu, než garantuje výrobce. Vizuální zkouška nepotvrdila rozvoj koroze na hranách vzorku. Přesnější výsledky budou získané z metalografického rozboru.

3.2.3 Měření pomocí akustické emise

Cílem měření jednotlivých vzorků akustickou emisí bylo ověřit, jakým způsobem ovlivňuje ochranná vrstva mědi vytvořená pomocí metody Cold spray živostnost vzorku v prostředí kondenzační komory. Měření bylo provedeno na sadě vzorků podle tabulky 3.3 pomocí diagnostického nástroje akustické emise od společnosti DAKEL typ XEDO. Měřicí systém byl vybaven celkově 6 kanály. Měření bylo provedeno na následující sestavě:

- 3x piezoelektrický snímač typu MTR-15
- 3x předzesilovačů 35 dB
- 3x prodlužovací kabeláž snímačů
- Diagnostický systém DAKEL Xedo
- Přenosný počítač (propojení se zařízením Xedo)

Snímače fungující na principu piezoelektrického jevu byly ke zkušebním vzorkům připevněny pomocí „klece“ viz obrázek 3.23. Mezi zkušební vzorek a kontaktní plochu čidla byla použita silikagelová pasta. Pasta slouží pro přenos signálů ze vzorku do snímače.



Obrázek 3.23 Klec na vzorek pro čidlo akustické emise

Naměřená data z diagnostického systému akustické emise byla vyhodnocena ze tří snímačů. Byly monitorovány následující parametry:

- Count 1 – počet překmitů přes nastavenou prahovou úroveň
- Count 2 – počet překmitů přes nastavenou prahovou úroveň
- RMS – střední kvadratická úroveň detekovaného signálu

Diagnostický systém DAKEL Xedo byl nakonfigurován následujícím způsobem podle obrázku 3.24.

Obrázek 3.24 Konfigurace SW DAKEL Xedo

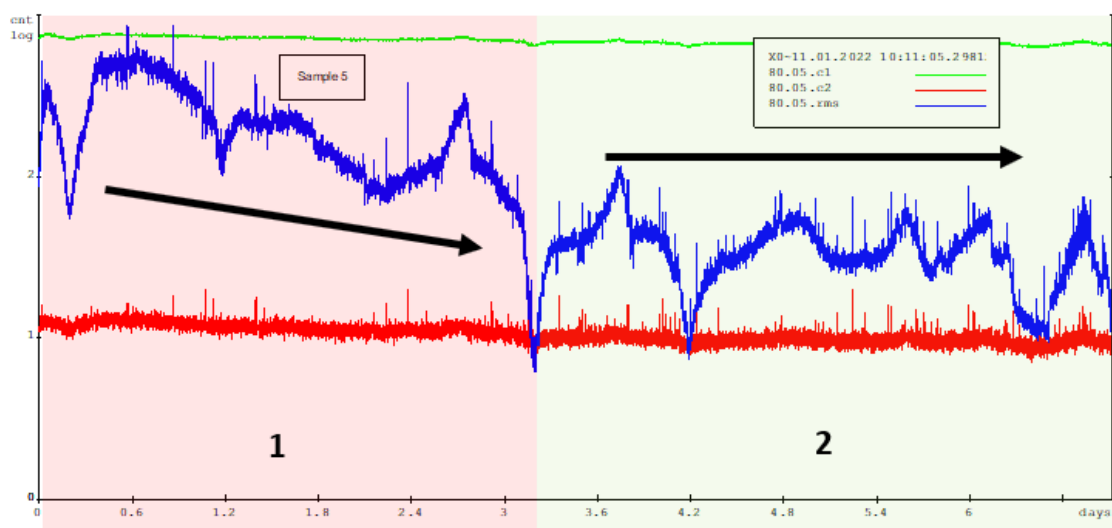
3.2.3.1 Výsledky měření

Na všech vzorcích bylo prováděno kontinuální snímání AE. Rozbor byl proveden konkrétně na vzorcích E576h a E552h – nátěr. Jedná se o vzorky, které měly nejdelší dobu expozice. Vyhodnocení akustické emise je záměrně rozděleno do třech časových úseků 0 až 168 hodin, 168 až 336 hodin a 336 až 576 (552) hodin v rámci expozice vzorku koroznímu prostředí.

Na základě metalografického měření bylo potvrzeno, že na vzorcích nebyl pozorován výrazný postup koroze u kraších dob expozice do 168 a do 336 hodin. Vyhodnocením vzorků s nejdelší expozicí se mělo předejít různým chybám a odchylkám měření. Také tím došlo k časové úspoře při interpretaci výsledků. Celá úvaha je založena na tom, že vzorky jsou identické a měly by vykazovat obdobný postup koroze.

Úsek 0 až 168 hodin

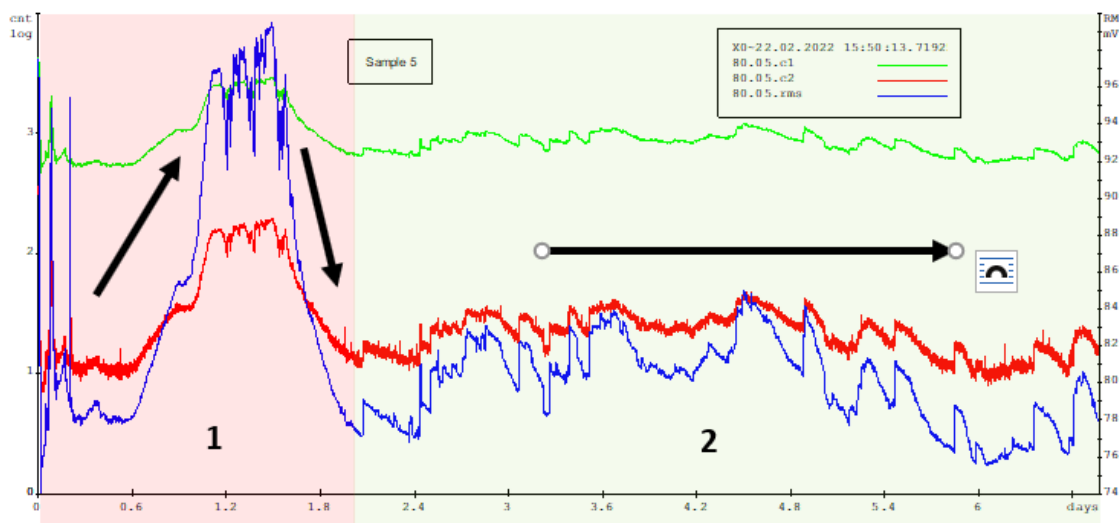
Podle obrázku 3.26 je v části 1 (růžově podbarvená) naměřena zvýšená akustická variabilita – signál RMS (modrý průběh). To je způsobeno přímou reakcí vody se základním materiálem substrátu (Al). Diference signálu akustické emise u vzorku E576h a vzorku E552h – nátěr je určena tím, že při interakci korozního prostředí s hliníkem vzniká oxid hlinitý Al_2O_3 (korund), tedy bílá oxidická vrstva na povrchu materiálu. Takto vzniklá vrstva určitou mírou chrání základní materiál. V této vrstvě však vznikají póry, kterými je vrstva rozrušována a korozní reakce pronikají hlouběji do povrchu základního materiálu. Kvůli nerovnoměrnosti vznikajících pórů ve vrstvě oxidu vzniká proměnlivost signálu AE, jehož aktivita je vyšší v první fázi vzniku koroze. V této fázi vzniká oxidická vrstva. Další nerovnoměrné akustické signály vycházejí z lokálního narušování a vzniku pórovitosti v této vrstvě. Toto je patrné ve vyznačené části 2 (zelené podbarvení) na obrázku 3.25.



Obrázek 3.25 AE Vzorek E576h v průběhu 168 hodin měření

Na obrázku 3.26 je znázorněna akustická aktivita vzorku pokrytého ochrannou nátěrovou vrstvou (E552h – nátěr). Tento vzorek měl poměrně vysokou aktivitu signálu. Jedná se o část 1 (růžové podbarvení) a dobu přibližně prvních 48 hodin. Část 2 od 48 hodin dále vykazovala signál rovnoměrný.

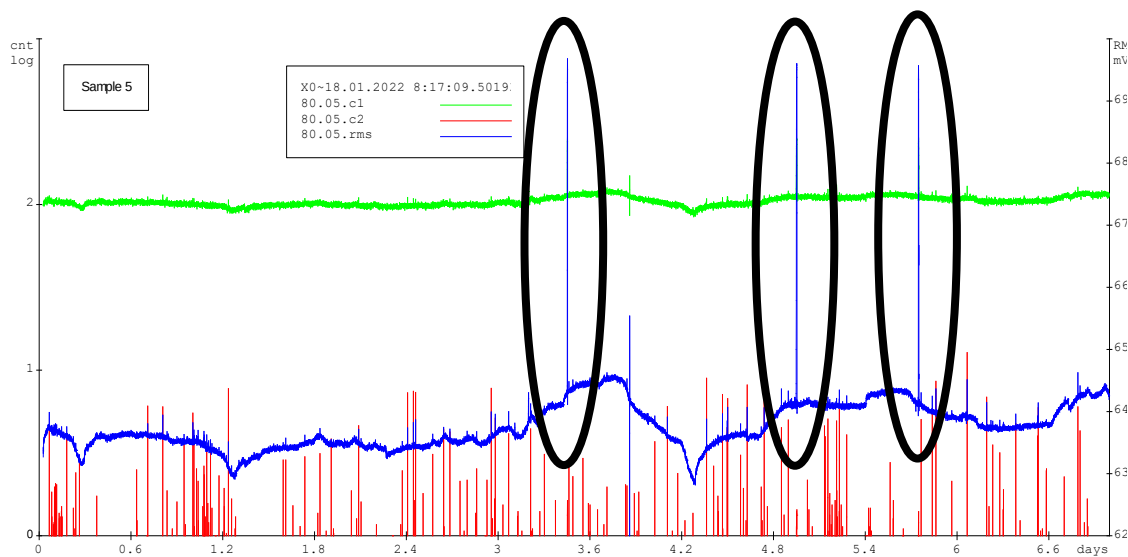
Na hranách, kde dostatečně nepřilne ochranný antikoroziční nátěr k materiálu, nastává proniknutí koroze pod měděnou vrstvu, což se potvrdilo i v rámci metalografického rozboru. V těchto místech se na základním materiálu začnou tvořit oxidy. Tvorbou oxidů je právě změřena zvýšená aktivita AE. Nicméně z pohledu antikoroziční ochrany celého vzorku má tato skutečnost zanedbatelný vliv. Po vyhodnocení akustické emise se dá říci, že antikoroziční nátěr je velice účinný. Toto se dále potvrdí při metalografickém rozboru.



Obrázek 3.26 AE Vzorek E552h - nátěr v průběhu 168 hodin měření

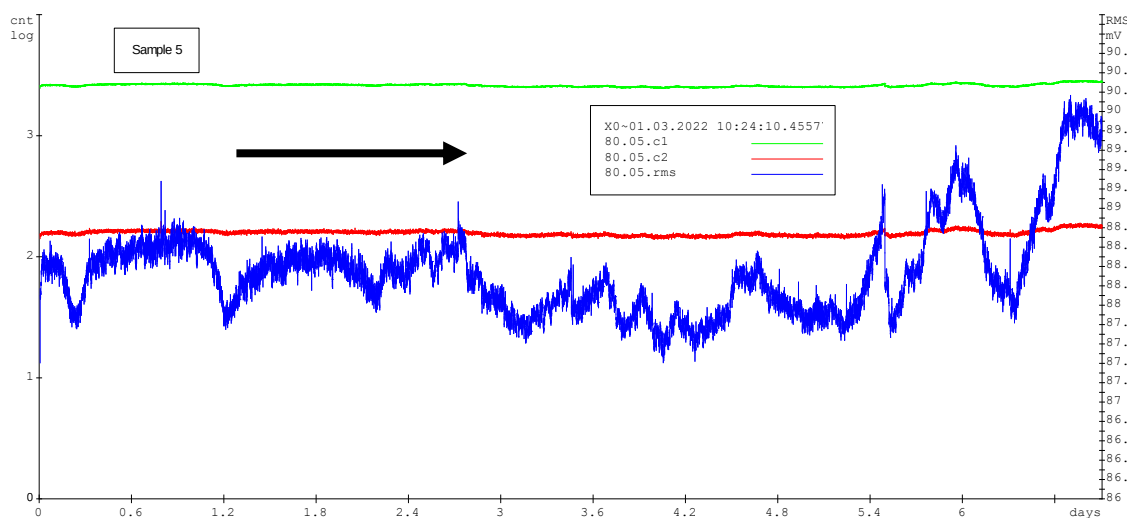
Úsek 168 až 336 hodin

Na obrázku 3.27 je vzorek E576h vystaven působení korozního prostředí a sledován v úseku 168 až po 336 hodin. Signál akustické emise je rovnoměrný. Jsou však zaznamenány tři peeky. Tyto nejspíše indikují prostup koroze skrz póry ve vrstvě mědi.



Obrázek 3.27 AE Vzorek E576h v průběhu od 168 do 336 hodin měření

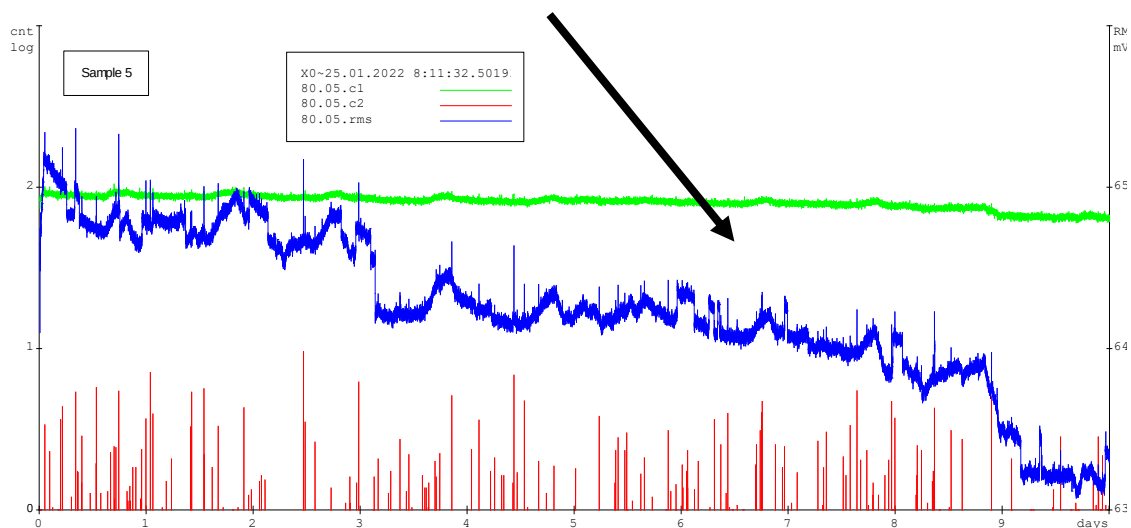
U vzorku E552h - nátěr na obrázku 3.28 je akustická aktivita rovnoměrná. Nejsou pozorovány žádné významnější peeky, které by svědčily o postupu koroze. Metalografický rozbor by měl potvrdit, že vzorek ochráněný antikorozním nátěrem je odolnější.



Obrázek 3.28 AE Vzorek E552h – nátěr v průběhu od 168 do 336 hodin měření

Úsek 336 až 576 (552) hodin

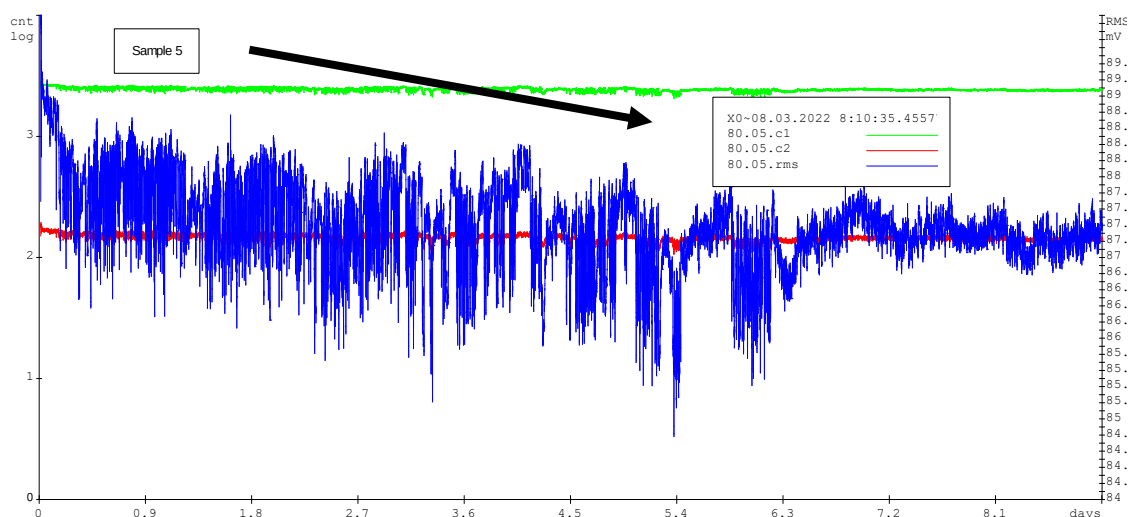
U obou vzorků s i bez ochranného nátěru bylo od 336 hodiny pozorováno pozvolné snižování akustické aktivity a ustálení signálu. Z toho se dá usoudit, že v posledním měřeném úseku již většina korozních dějů proběhla. Na substrátu z hliníku i nasprejované vrstvě mědi se vytvořila pasivní vrstva, která defacto zvýšila ochranu, ačkoliv vzhledově vypadá vzorek napaden korozí.



Obrázek 3.29 AE Vzorek E576h v průběhu od 336 do 576 hodin měření

Oxidické vrstvy se též objevily na hraně mezi substrátem a vrstvou mědi. Další postup koroze se dle výsledků zastavil nebo zpomalil takovým způsobem, že v měřeném časovém rámci nebyl pozorovatelný. Obdobné závěry lze uplatnit i pro vzorek E552h –

nátěr. Zde však k ustálení a poklesu aktivity došlo dříve, jelikož část vzorku byla ochráněna antikoročním nátěrem. Toto pouze potvrzuje schopnost ochranného laku zabránit vzniku či průniku koroze na aplikovaných částech ve výrobcem deklarované době. Průběh AE je na obrázku 3.30 kde šipka značí postupný pokles aktivity signálů.



Obrázek 3.30 AE Vzorek E552h – nátěr v průběhu od 336 do 552 hodin měření

3.2.4 Metalografické měření

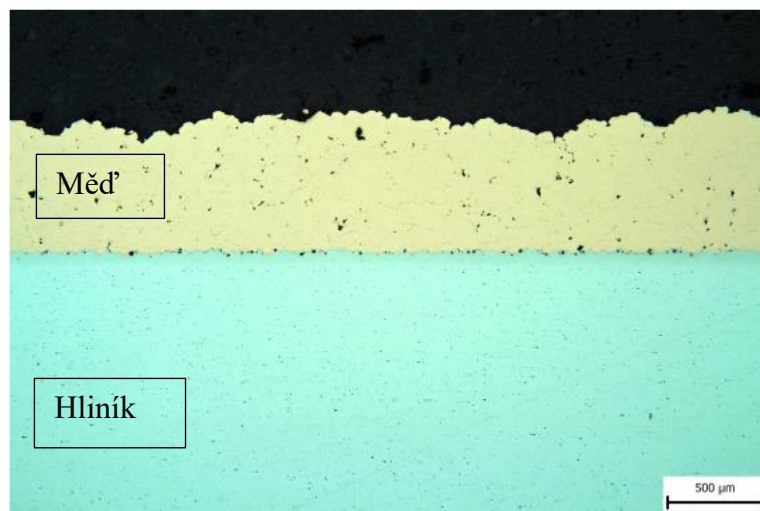
Na jednotlivých vzorcích byly provedeny metalografické zkoušky. Tloušťka hliníkového substrátu je 5 mm, měděná vrstva vytvořená nástřikem Cold spray je 300 μm . Rozbory byly prováděny celkem na šesti vzorcích a jsou uvedeny v tabulce 3.3. Pro předejití nejasnostem uvádím, že rozdíl vystavení vzorku testování v kondenzační komoře pro vzorek pouze s ochranou vrstvou mědi a vzorek opatřený navíc ochranným antikoročním nátěrem je způsoben nezáměrně a byl vyvolán neočekávanými skutečnostmi (zdravotní indispozice vedoucího DP).

Aby mohl být proveden metalografický rozbor, musely být vzorky připraveny následujícím způsobem. Původní vzorek byl rozříznut přibližně na polovinu. Tím vznikly dva řezy o délce 25 mm. U vzorků s ochranným nátěrem byl pokrytý povrch Cu nástřiku a dvě hrany ze čtyř, tzn. na dvou hranách byla skladba hliník – měď – antikoroční nátěr a na zbylých byl „čistý“ vzorek. Účelem bylo, aby u těchto vzorků byly hodnoceny poloviny s nátěrem a bez nátěru na hraně zvlášť.

Vzorky pro metalografickou zkoušku byly důkladně připravovány, tak aby se předešlo při jejich řezání delaminaci, což je pro samotné vyhodnocení podstatné. Následně byly vzorky zalisovány do plastické hmoty, vybroušeny a vyleštěny. Veškeré pozorování bylo prováděno na metalografickém mikroskopu ZEISS Neophot 32. Všechny obrázky jsou označeny jako MG pro lepší přehlednost.

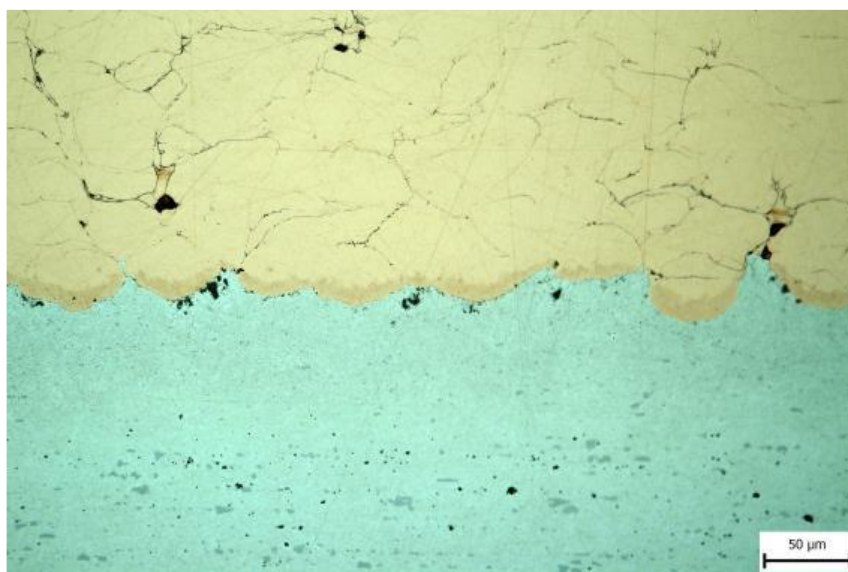
3.2.4.1 Metalografický rozbor „čistého“ vzorku

Na obrázku 3.31 je řez na vzorku hliník – měď bez antikorozního nátěru a bez vystavení vlivům korozního prostředí v kondenzační komoře v menším zvětšení. Z tohoto obrázku si lze provést dobrou představu o členitosti povrchu nástřiku mědi.



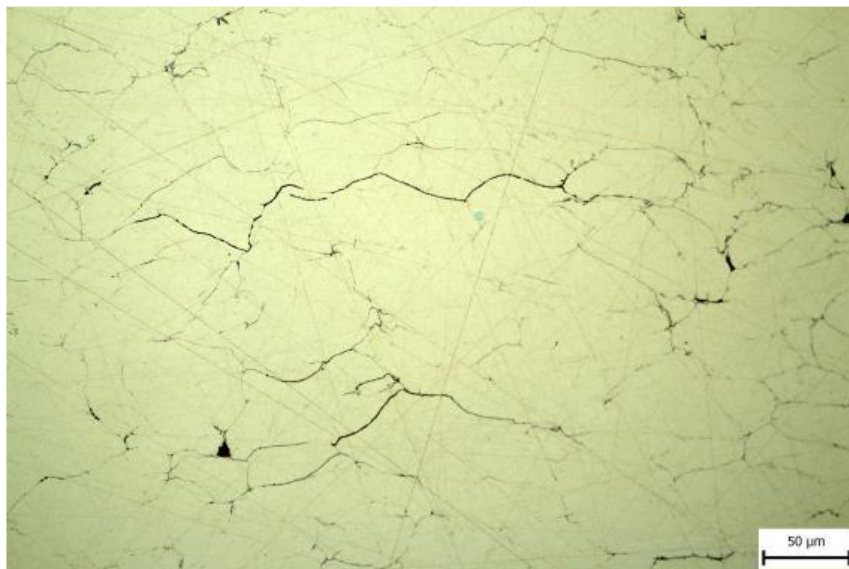
Obrázek 3.31 MG „čistý“ vzorek bez korozního zatížení

Na obrázku 3.32 je vzorek v detailu rozhraní hliníku a mědi ve větším přiblížení. Jsou pozorovány nepatrné voidy – dutiny, vyskytují se také prvky oxidů, které jsou však zanedbatelné. Na rozhraní hliníkového substrátu a nanášené mědi jsou pozorovány drobné póry.



Obrázek 3.32 MG „čistý“ vzorek – detail rozhraní substrátu a mědi

Na obrázku 3.33 je při 200násobném zvětšení detail vytvořené měděné vrstvy. Lze v něm pozorovat výskyt pórů a oxidických útvarů. Ve vzorku jsou také pozorovány tenké oxidické obálky oddělující jednotlivé „bloky“ mědi.



Obrázek 3.33 MG „čistý“ vzorek – detail vrstvy mědi

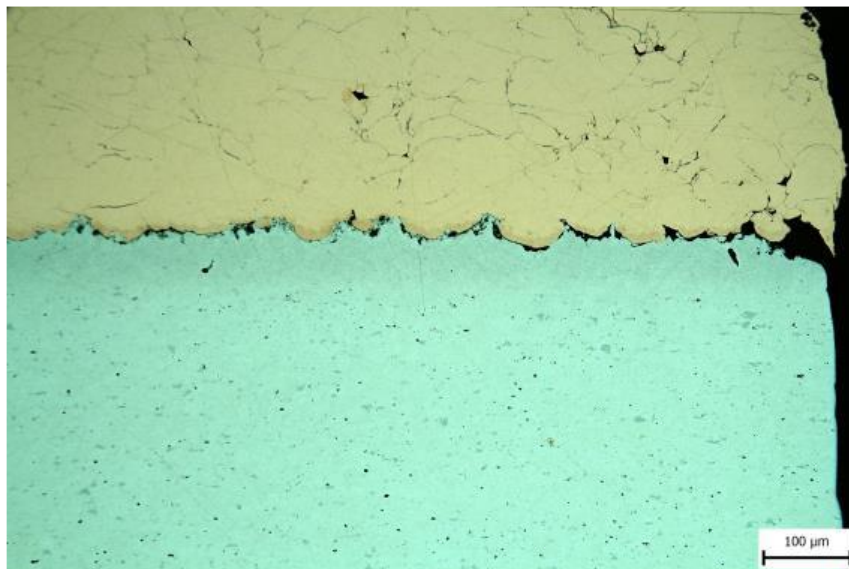
3.2.4.2 Metalografický rozbor vzorku po expozici 168 h v kondenzační komoře

Dále byl rozbor proveden na vzorku vystavenému působení prostředí kondenzační komory v délce 168 hodin. Lze konstatovat, že stav vzorku E168h (obrázek 3.34) odpovídá výchozímu stavu (obrázek 3.31).

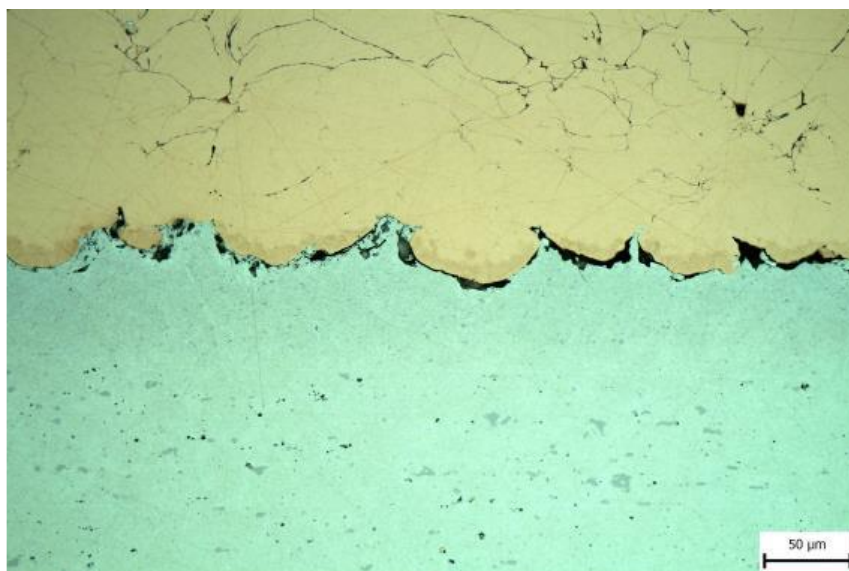


Obrázek 3.34 MG Vzorek E168h bez ochranného nátěru

Z obrázků 3.35 a 3.36 je patrné, že se lokálně začínají vyskytovat tenké spojitě oxidické obálky na rozhraní hliníku a mědi. Po 168 hodinách v kondenzační komoře však u vzorku zatím nedochází k rozvrstvení.



Obrázek 3.35 MG Vzorek E168h – bez ochranného nátěru



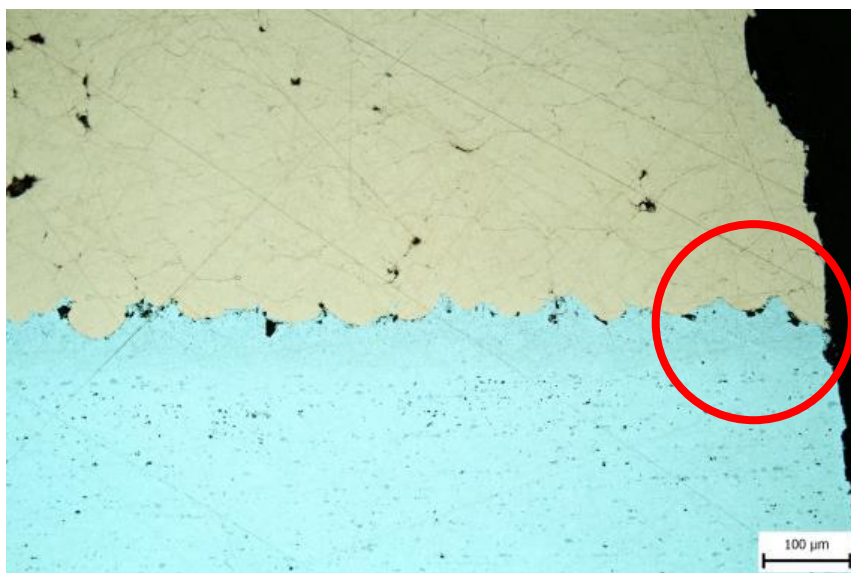
Obrázek 3.36 MG Vzorek E168h – bez ochranného nátěru

Na obrázku 3.37 je vidět výskyt oxidických obálek na hranicích bloků mědi. Tento stav byl pozorován i na čistém vzorku.



Obrázek 3.37 MG Vzorek E168h – bez ochranného nátěru

Na následujících obrázcích 3.38 a 3.39 jsou zaznamenány výsledky po vystavení vzorku korozivnímu prostředí, jehož jedna část byla opatřena ochranným nátěrem. Tento vzorek obdobně, jako všechny ostatní, byl vystaven působení prostředí kondenzační komory po dobu 168 hodin.



Obrázek 3.38 MG Vzorek E168h – nátěr, hrana natřená antikorozním nátěrem

Vzorek opatřený antikorozním nátěrem byl natřený pouze na dvou hranách ze čtyř. Obrázek 3.38 znázorňuje hranu opatřenou tímto nátěrem. Na obrázku 3.39 je hrana stejného vzorku, která nebyla a opatřena nátěrem.



Obrázek 3.39 MG Vzorek E168h – nátěr, hrana bez antikoroziního nátěru – detail rozvrstvení

V tomto případě je na vzorku (obrázek 3.39), který nebyl opatřen na hraně ochranným nátěrem pozorováno rozvrstvení. Na tomto vzorku je také pozorován zvýšený výskyt oxidických obálek na rozhraní hliníku a mědi. Toto je v detailu na obrázku 3.40.



Obrázek 3.40 MG Vzorek E168h – nátěr, hrana s antikorozním nátěrem – detail oxidických obálek na rozhraní Al - Cu

Metalografický rozbor ukazuje, že na vzorku s ochranným nátěrem není po 168 hodinách patrná koroze. Jedná se o relativně krátký časový okamžik v porovnání s dobou uváděnou výrobcem. Lze však konstatovat, že po takto krátké době plní ochranný lak svou funkci.

3.2.4.3 Metalografický rozbor vzorku po expozici 336 h v kondenzační komoře

Stav vzorku vystaveného působení korozního prostředí (obrázek 3.41) po dobu 336 hodin je podobný stavu vzorku „čistého“ (obrázek 3.31).

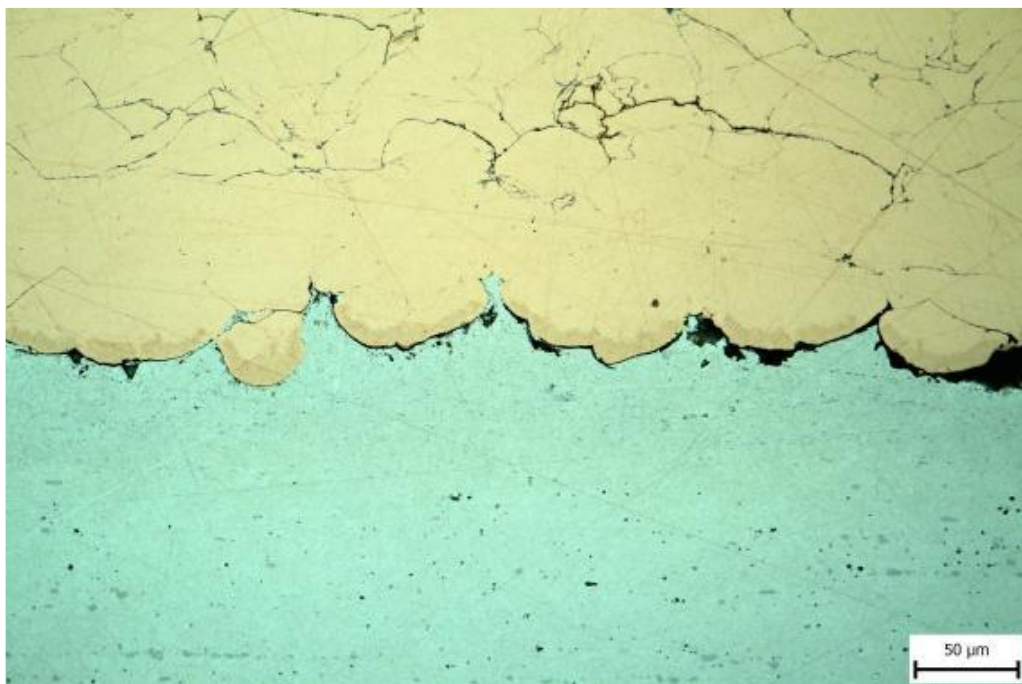


Obrázek 3.41 MG Vzorek E336h – bez nátěru

Lze však pozorovat zvětšující se výskyt oxidických obálek. Stejně tak se zvětšuje tloušťka těchto pozorovaných úkazů. Na okrajích vzorků je již začínající oblast s rozvrstvením, viz obrázky 3.42 a 3.43.

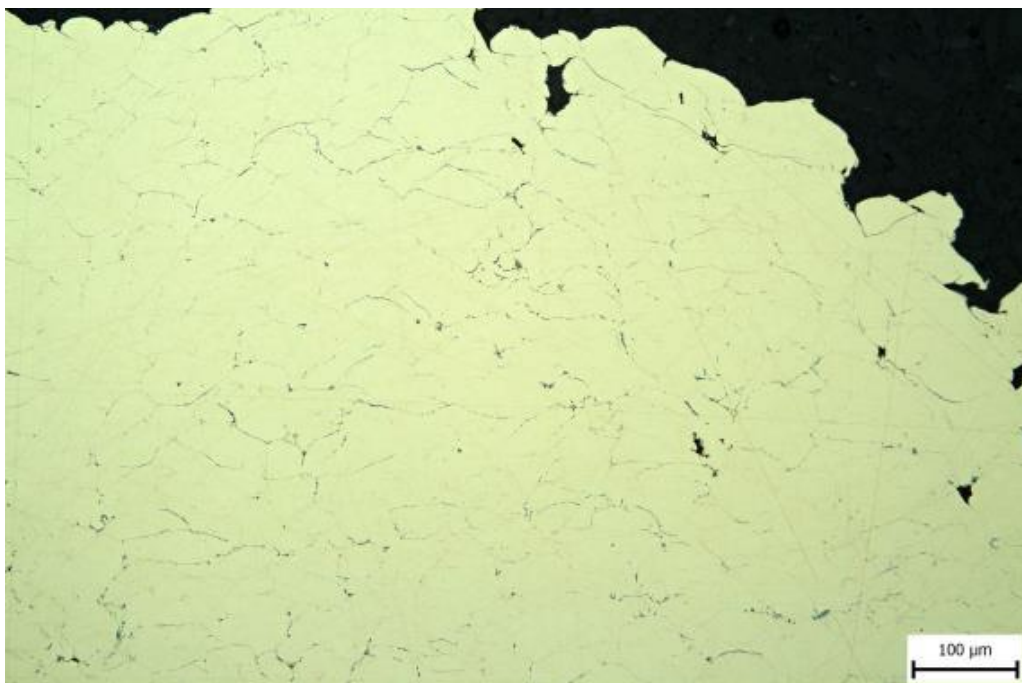


Obrázek 3.42 MG Vzorek E336h – bez nátěru



Obrázek 3.43 MG Vzorek E336h – bez nátěru

Na obrázcích 3.44 a 3.45 je vlivem působením korozního prostředí stav oxidických obálek ve vrstvě mědi zatím výrazněji neměnný.

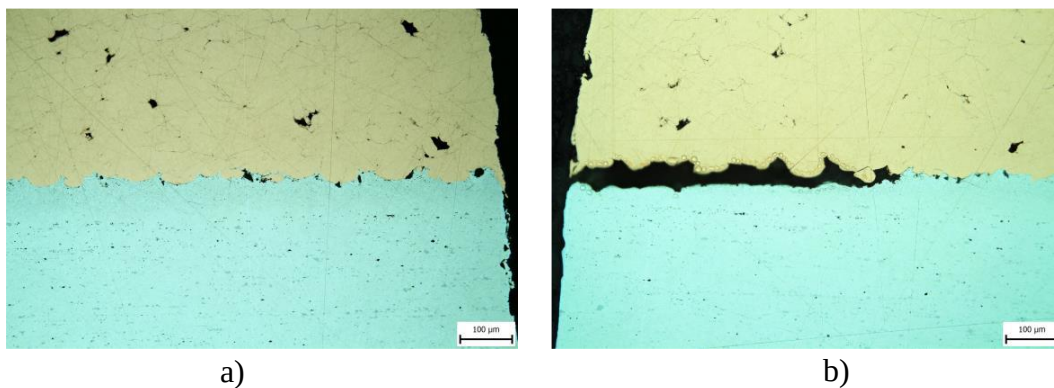


Obrázek 3.44 MG Vzorek E336h – bez nátěru



Obrázek 3.45 MG Vzorek E336h – bez nátěru

Výsledek metalografického rozboru vzorku s ochranným nátěrem po době expozice 336 hodin je na obrázku 3.46. Vzorky jsou v odpovídajícím stavu po vystavení koroznímu prostředí a významně se neliší od vzorku, který byl vystaven působení vlivů po dobu 168 hodin. V obou případech hrana opatřená ochranným antikorozním nátěrem nevykazuje rozvrstvení, viz obrázek 3.46 - a). V případě b) bez ochranného nátěru je opět pozorováno rozvrstvení na rozhraní hliníku a mědi.

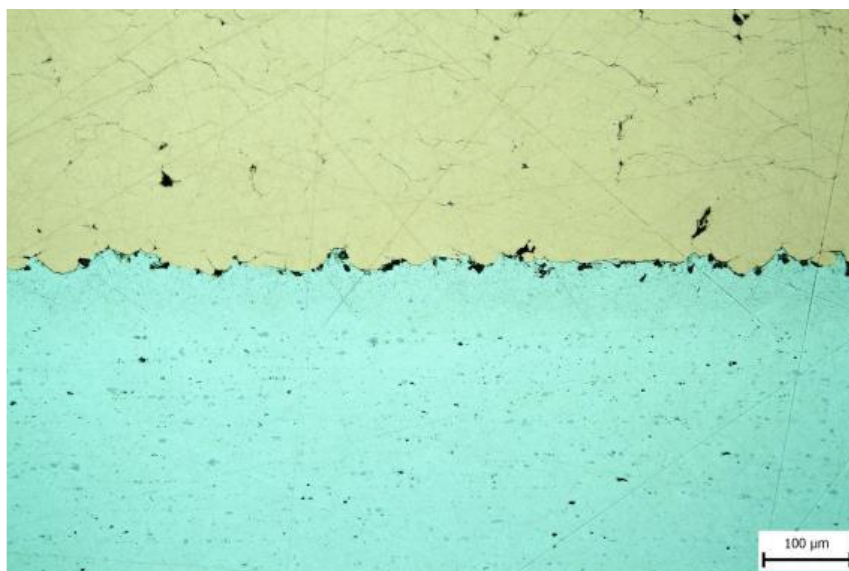


Obrázek 3.46 MG Vzorek E336h a E336h – nátěr, kde a) hrana natřená ochranným nátěrem, b) hrana bez ochranného nátěru

U vzorku s dobou expozice 336 hodin s ochranným nátěrem byly zjištěny stejné závěry jako u vzorku po 168 hodinách. Zatím tedy není na ochráněných hranách pozorována koroze.

3.2.4.4 Metalografický rozbor vzorku po expozici 576 h v kondenzační komoře

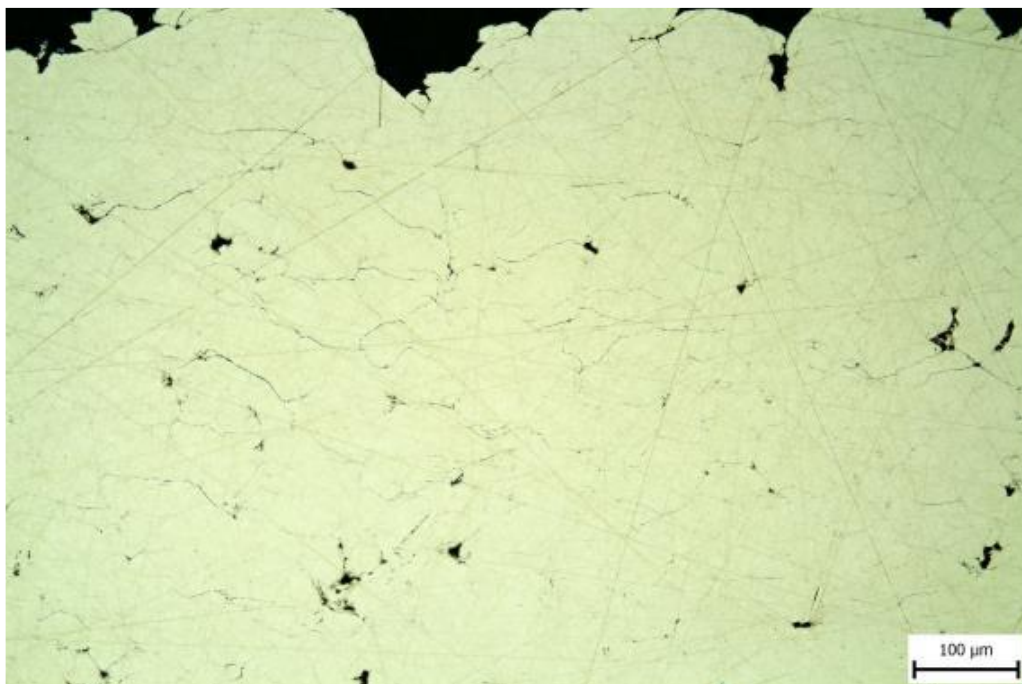
Vzorky vystavené působení korozivního prostředí v délce 576 hodin již vykazovaly pokračující nárůst velikosti a četnosti výskytu oblastí, u kterých proběhlo spojení oxidických obálek mezi vrstvou hliníkového substrátu a sprejované mědi (obrázky 3.47 a 3.48).



Obrázek 3.47 MG Vzorek E576h – bez nátěru

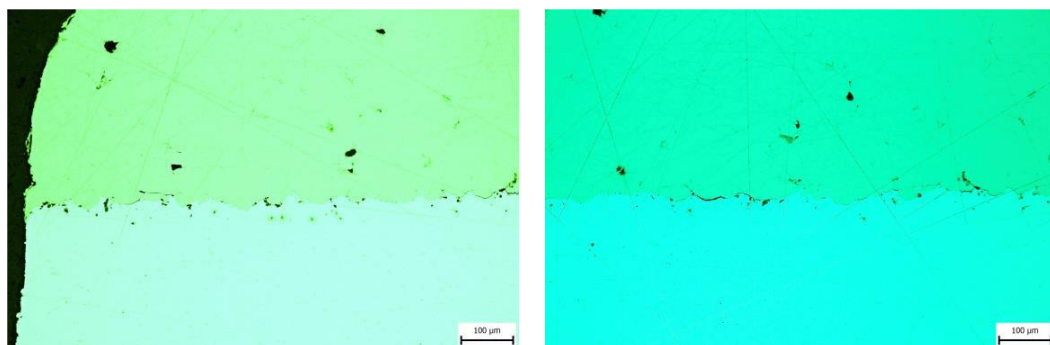


Obrázek 3.48 MG Vzorek E576h – bez nátěru



Obrázek 3.49 MG Vzorek E576h – bez nátěru

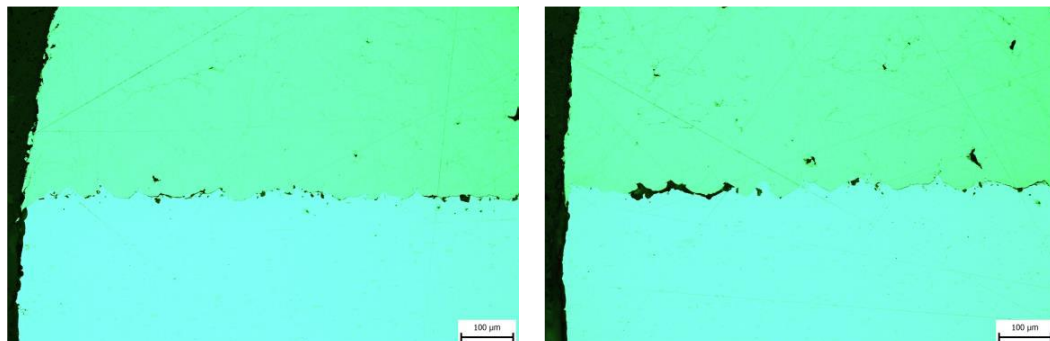
Na obrázku 3.49 je vyšetřen stav oxidických obálek uvnitř měděné vrstvy. Již nedochází k jejich významnějším změnám. U vzorků opatřených ochranným nátěrem a vystavených působení korozivnímu prostředí po dobu 552 hodin jsou pozorovány obdobné výsledky jako výše.



Obrázek 3.50 MG Vzorek E552h – nátěr, hrana opatřená ochranným nátěrem

Vzorek s ochranným nátěrem je shodný s výchozím „čistým“ vzorkem a nejsou na něm pozorovny žádné degradace, viz obrázek 3.50. Je tedy potvrzeno, že nátěr je schopný poskytnout ochranu po dobu 552 hodin. Výrobce udávaná doba nemohla být v tomto experimentu ověřena z časových důvodů. U vzorku bez ochranného nátěru nedošlo

k celkovému rozvrstvení přímo na hraně, ale je jasné vidět vznikající rozvrstvení hlouběji uvnitř přechodu hliník – měď. Detail je na obrázku 3.51.



Obrázek 3.51 MG Vzorek E552h – nátěr, nenatřená hrana

3.2.4.5 Metalografický rozbor – měření parametrů koroze

Na základě pozorování z optického měření – metalografie se na všech vzorcích vyskytovaly vlivem působení korozního prostředí uvnitř kondenzační komory následující vady. Vznikaly rozvrstvení a také výraznější části zoxidovaného materiálu. Tyto parametry byly změřeny. Výsledky měření jsou zaznamenány do tabulek 3.4 a 3.5 níže.

Tabulka 3.4 Měření výskytu a velikosti oxidů ve vzorcích

Označení vzorku	Počet míst s oxidy	Min.	Max.	Medián
	[ks]	[μm]	[μm]	[μm]
„čistý“ vzorek	-	-	-	-
E168h	14	29,3	463,5	195,1
E336h	50	19,5	1048,9	97,6
E576h	37	19,5	1732,0	92,7
E168h – nátěr	21	9,8	156,1	29,3
E336h – nátěr	14	19,5	161,0	39,0
E552h – nátěr	38	14,6	219,5	43,9
E168h – nátěr, bez	20	19,5	609,8	58,5
E336h – nátěr, bez	37	9,8	390,3	34,2
E552h – nátěr, bez	45	19,5	419,6	48,8

Z měření podle tabulky 3.4 je patrný velký rozptyl hodnot. Ve vzorcích se vyskytují jak krátké, tak dlouhé oblasti s oxidy. Tyto oxidy vznikají zejména působením korozních vlivů uvnitř kondenzační komory. Oproti předpokladu se největší výskyt oxidů naměřil ve vzorku E168h – nátěr na porovnávací hraně, která nátěr neobsahuje. Tato zvláštnost se dá přisuzovat porušením jednotlivých vrstev při dělení vzorku vodním paprskem.

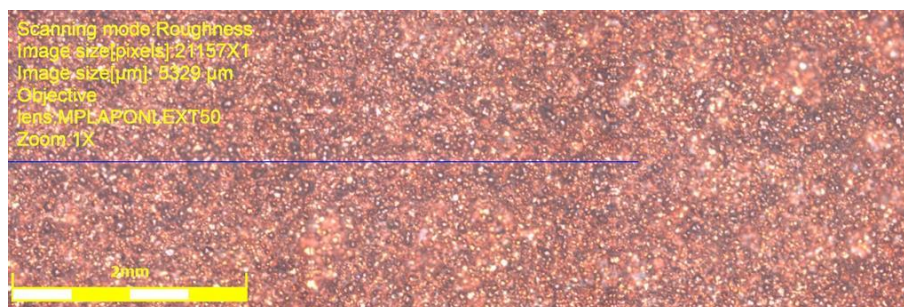
Aby bylo měření uchopitelné, byly data uspořádaná do tabulky 3.5, která zohledňuje délky jak vzniklých oxidů, tak vzniklých rozvrstvení vlivem korozního prostředí. Při porovnání uspořádaných výsledků se potvrzuje předpoklad, že nejlepší ochrany před působením korozního prostředí vykazuje vzorek ošetřený antikorozním nátěrem přes jeho hranu.

Tabulka 3.5 Měření délek rozvrstvení a vzniklých oxidů

Označení vzorku	Délka rozvrstvení		Délky oxidů		Celkem
	[μm]	[%]	[μm]	[%]	
„čistý“ vzorek	-	-	-	-	-
E168h	-	0,0	2780,9	11,6	11,6
E336h	341,5	3,5	7737,6	32,2	35,7
	492,8				
E576h	1005,0	7,5	6659,4	27,7	35,1
	448,8				
	151,2				
	170,8				
E168h – nátěr	-	0,0	946,5	19,2	7,9
E336h – nátěr	-	0,0	726,9	21,1	6,1
E552h – nátěr	-	0,0	2186,7	31,1	18,2
E168h – nátěr, bez	375,4	3,7	2302,7	19,2	22,9
	73,2				
E336h – nátěr, bez	619,6	5,2	2532,0	21,1	26,3
E552h – nátěr, bez	200,0	1,7	3737,1	31,1	32,8

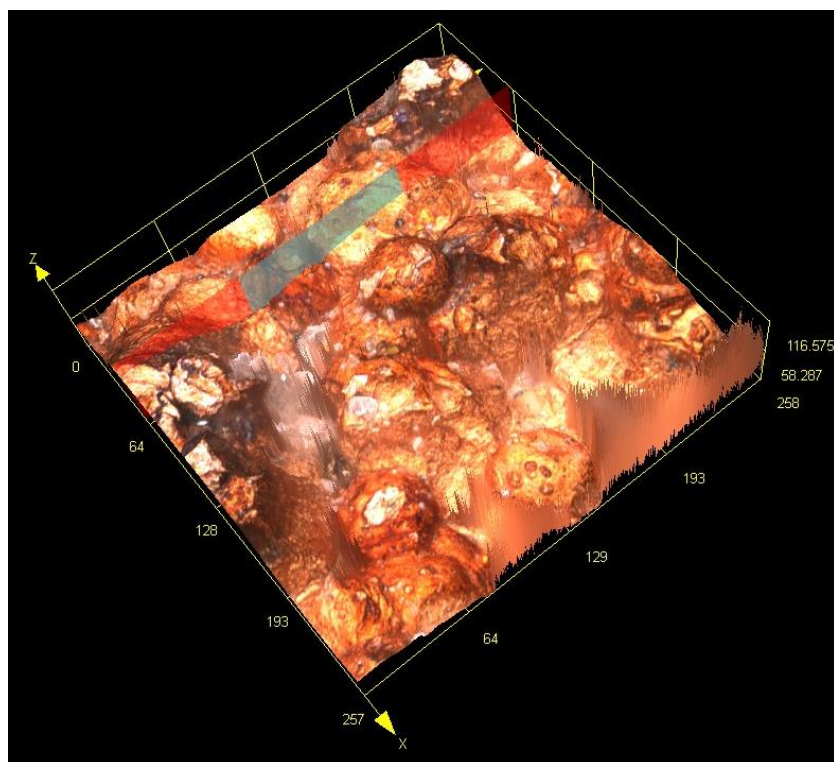
3.2.4.6 Metalografický rozbor – měření R_a

Na čistém vzorku bez korozní zátěže bylo provedeno měření drsnosti povrchu. Měřicí přístroj byl použit Olympus LEXT OLS41. Bylo změřeno R_a výsledného měděného povrchu a taktéž hliníkového substrátu. Výsledky měření hliníkového substrátu zde nejsou interpretovány, jelikož nemají vypovídající charakter. Byla změřena spodní část hliníkového substrátu a výsledky tomu odpovídaly. Na obrázcích 3.52, 3.53 a 3.54 jsou výsledky měření drsnosti R_a povrchu měděného nástřiku na substrátu.

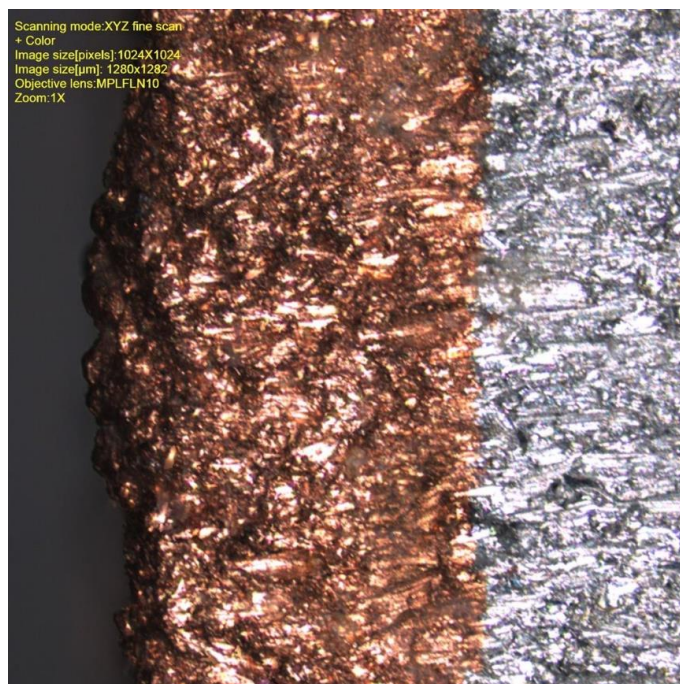


Obrázek 3.52 Měření R_a struktura povrchu při základní zvětšení

Na obrázku 3.53 je detail povrchu měděného nástřiku ve 3D a na obrázku 3.54 je detail hrany substrátu a vrstvy mědi.

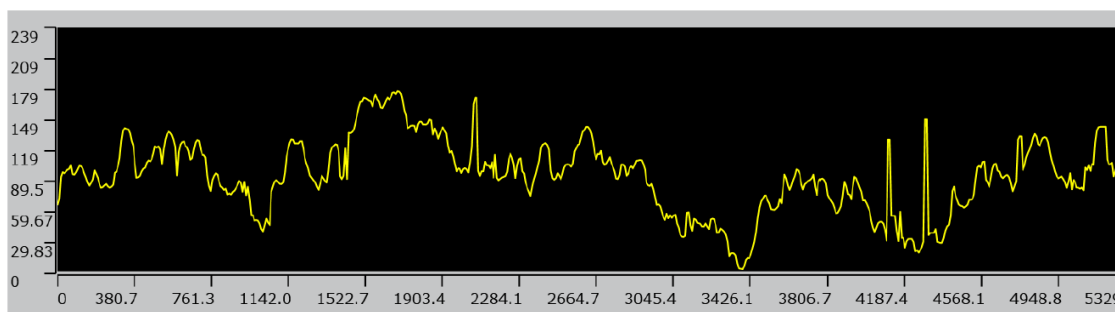


Obrázek 3.53 Měření R_a vrstvy mědi – detail nástřiku ve 3D



Obrázek 3.54 Detail hrany čistého vzorku

Na obrázku 3.54 je znázorněn detail hrany čistého vzorku, na kterém je pozorovatelná výška vrstvy mědi přibližně 300 μm .



Obrázek 3.55 Výsledná drsnost povrchu měřená v řezu podle obrázku 3.52

Na obrázku 3.55 je průběh drsnosti výsledného měděného povrchu ve vyznačeném řezu. Uvedené rozměry jsou v μm . V tabulce 3.6 jsou uvedeny změřené hodnoty jednotlivých drsností povrchu nástřiku mědi. Jak už bylo zmíněno v teoretickém úvodu. Kvalita nástřiku závisí na parametrech Cold spray procesu. Zejména na teplotě, tlaku a složení pracovního plynu. Tyto parametry jsou stěženy.

Tabulka 3.6 Tabulka měření R_a a S_a

	R_p	R_v	R_a	R_z	S_a	S_z	S_p
	[μm]	[μm]	[μm]	[μm]	[μm]	[μm]	[μm]
Průměr	95,5	89,5	27,6	185,3	16,3	148,4	92,8

R označují parametry profilu vzorku v řezu, kde R_a je průměrná aritmetická úchylka posuzovaného profilu, R_v největší hloubka prohlubně profilu a R_p největší výška výstupku profilu. Parametr S je vztažen k ploše posuzovaného vzorku a S_a je aritmetická výška plochy, S_z maximální výška posuzované plochy a S_p největší výška omezené stupnice povrchu.

3.3 Porovnání výsledků s literaturou

V rámci zvoleného tématu diplomové práce byl pomocí Cold spray vytvořen vzorek měděného nástřiku na hliníkovém substrátu. Takový vzorek byl vystaven testování odolnosti vůči korozi v kondenzační komoře. Cílem této kapitoly je porovnat výsledky měření s dostupnou literaturou a obdobnými experimenty.

3.3.1 Akustická emise

Měření korozní degradace vzorku pomocí akustické emise v souvislosti s Cold spray není dostupná literatura konkrétní. Většina měření pomocí akustické emise se věnuje „online“ vyhodnocení nástřiku, a to jak pro Cold spray, tak pro Thermal spray. Pokud se jedná o Thermal spray, několikero zdrojů se zaměřuje na HVFO, případně na plazma spray a vyhodnocení procesu nástřiku. Porovnání těchto dat s korozními ději není na místě, jelikož autoři pomocí AE měří děje při růstu vrstvy a spojení vrstvy samotné se substrátem.

Měření koroze pomocí AE má již dostupné experimenty a výsledky. V literatuře [53] se zaměřuje autor na porovnání nedestruktivních metod měření korozních dějů. Jednou z NDT je akustická emise. V práci pomocí AE hodnotí proces koroze na svařenci hliníku a železa s pozinkovou antikorozi úpravou. Oba kovy byly svařeny metodou k tomu vhodnou. Korozní zkoušky na vzorku byly provedeny v solné komoře podle normy ČSN EN ISO 9227. Pomocí AE byly hledány póry a defekty (oxidické vrstvy) vznikající během koroze. Délka korozní zkoušky byla 200 hodin. Během umístění vzorku v solné komoře byla kontinuálně snímána AE.

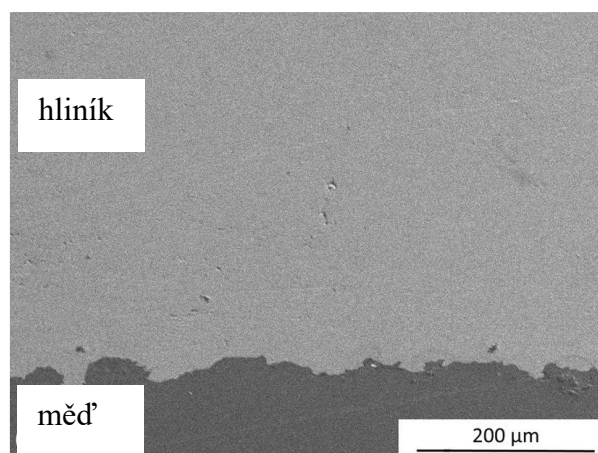
Autor došel k následujícím závěrům. Během prvních 60 hodin zkoušky byla nízká korozní aktivita. Vznikaly oxidické vrstvy na hliníku což se potvrdilo metalografickým rozborem. Toto zjištění je obdobné s výsledky této diplomové práce. Variabilita signálu RSM s ohledem na vzorek dle literatury [53] je obdobná s výsledky měření v této DP. V další fázi časového cyklu v solné komoře od 60 hodin dále byla pozorována vyšší aktivita AE. Podle autora začala na vzorku vznikat bodová a důlková koroze, taktéž

docházelo k rozrušení základní oxidické vrstvy. Pomineme-li skutečnost, že obě práce používaly jiný typ korozní zkoušky můžeme tvrdit, že antikorozní ochrana pomocí mědi zabránila vzniku jím pozorované koroze. Rozrušení oxidických vrstev bylo pozorováno i v případě experimentu v této DP. Je tedy možné se ztotožnit se závěrem literatury [52], která se zabývá posouzením vhodnosti AE pro pozorování koroze pomocí AE. Tedy, že „*poškození kovů obvyklými typy koroze (celková, bodová, štěrbinová, korozní praskání, korozní únava) je možné detekovat měřením signálů elektrochemického šumu a měřením signálů akustické emise*“ [52].

Literatura [54] se zabývala vyhodnocením AE na vzorcích připravených identickým způsobem jako v této diplomové práci. Vzorky však byly děleny pomocí vysokorychlostního řezání diamantovým kotoučem, což také ovlivnilo vlastnosti zkoumaných vzorků. Zrychlené korozní zkoušky probíhaly v solné komoře a maximální doba setrvání vzorku uvnitř komory byla 300 hodin. Autor zjistil, že největší korozní aktivita probíhala do 100 hodin, kdy vznikem elektrochemického potenciálu mezi mědi a hliníkovým substrátem byl prudký nárůst galvanické koroze. Zároveň také došlo k rychlé pasivaci měděného povrchu. Mezi 100 až 200 hodinami zkoušky byla zaznamenána méně výrazná aktivita AE. K dalšímu rozvoji koroze došlo až v době 200 až 300 hodin zkoušky, kdy již vznikala o výrazná bodová koroze. Při měření v kondenzační komoře v této diplomové práci, byly pozorovány obdobné děje, nikoliv s takovou četností. Z uvedeného vyplývá, že zvolená zkouška v kondenzační komoře je skutečně vhodnější a více vypovídající než v solné komoře. Tím se také potvrdily závěry literatury [30].

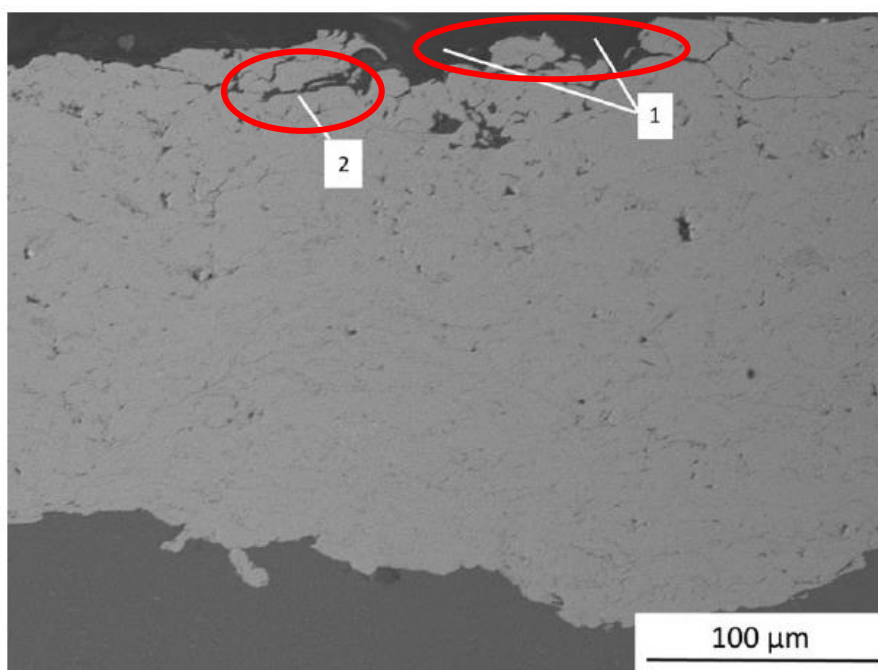
3.3.2 Metalografické měření

Studie [49] se věnuje koroznímu testování substrátu s vrstvou mědi a cermentu na bázi mědi. V obou případech je ochranná vrstva vytvořená pomocí Cold spray. Odolnost vůči korozi byla v této studii ověřována pomocí Kesternichova testu a v solné komoře ve dvou cyklech. První cyklus solné komory a druhý cyklus za zvýšené vlhkosti v rozmezí 95 až 50 % relativní vlhkosti bez přídavku NaCl při teplotě 35 °C. Oba cykly trvaly 12 hodin. Tyto parametry byly zvoleny s ohledem na přiblížení se běžným atmosférickým podmínkám. Kesternichův test je prováděn v kyselém prostředí s vyšším obsahem SO₂ a simuluje podmínky kyselého deště nebo obecně kyselého prostředí v průmyslu. Měření v solné komoře je podrobněji rozebráno v kapitole 2.1.3. Vhodnost testování v solné komoře je v některých studiích rozporována, nicméně výstupní data jsou porovnatelná. Parametry Cold spray byly teplota 600 °C a tlak 0,9 MPa (130,5 psi) nosného plynu. Tryska byla ve vzdálenosti 10 mm od substrátu. Tloušťka vrstvy mědi se po vyleštění pohybovala v rozmezí 0,2 až 0,25 mm. Drsnost povrchu Ra je v daném případě 11,7 ± 5,8 μm. Důležitým poznatkem je, že celková drsnost povrchu ovlivňuje odolnost proti korozi viz literatura [50]. Proto byly vzorky dále upraveny – strojně vyleštěny. Na obrázku 3.56 je struktura použitého vzorku v řezu pořízená pomocí SEM ve stavu bez korozní zátěže.



Obrázek 3.56 Struktura vzorku Cu/Al v řezu získaná pomocí SEM [49]

Na obrázku 3.57 je na povrchu mědi pozorována oxidace a delaminace části vrstvy. K obdobným závěrům bylo dospěno i v této diplomové práci. Je však nutné podotknout, že porovnávaný měřený vzorek byl vystaven kombinaci solné mlhy a zvýšené vlhkosti. Je také nutné podotknout, že vzorek byl testován po dobu 24 hodin. Nejkratší cyklus měření korozního napadení v diplomové práci byl 168 hodin. Dá se však konstatovat obdobný vývoj korozního napadení.



Obrázek 3.57 Oxidace vzorku a následná delaminace v řezu získaná pomocí SEM [49]

3.3.3 Drsnost povrchu

V literatuře [40] byla hodnocena kvalita nástřiku u různých materiálů substrátu (hliník, mosaz a nikl) a jako nástřik byla použita běžná měď pro CS aplikace, měla tedy stejné parametry jako vzorek v této diplomové práci.

Tabulka 3.7 Tabulka měření R_a podle [40] v závislosti na podmínkách CS

Č. měření	Feed type	Materiál substrátu	Tlak plynu	Teplota plynu	Vzdálenost trysky	R_{a1}	R_{a2}	R_{a3}
			[psi]	[°C]	[mm]	[μm]	[μm]	[μm]
1	GF	Al	104	350	2,5	13,56	13,71	13,83
2	GF	Al	112	375	5	10,87	10,91	10,36
3	GF	Al	120	400	7,5	8,05	7,81	7,73
4	AF	Al	104	400	7,5	8,31	8,26	9,59
5	AF	Al	112	350	2,5	9,24	9,6	9,52
6	AF	Al	120	375	5	8,42	8,29	9,59

Experiment DP	GF	Al	362,6	450	30	27,6	X	X
zdroj [41]	AF	Fe	725,2	600	25	$5 \pm 1,23$	X	X

Tabulka 3.7 uvádí vyhodnocení experimentu podle literatury [40] v návaznosti na použité parametry CS. V tabulce znamená GF gravitační podavač práškových částic, AF znamená podavač pachových částic hnaný argonem a R_{a1} , R_{a2} a R_{a3} jsou tři nezávislá provedená měření.

V posledních řádcích tabulky 3.7 je uvedeno porovnání experimentu diplomové práce a literatury [40]. Námi nastavené parametry procesu zapříčinily vysokou drsnost. Pokud by pro aplikaci bylo nutné docílit nižší drsnosti, bylo by nutné upravit parametry procesu.

Další experimenty s tvorbou povrchu mědi pomocí Cold spray na železný substrát podle literatury [41] byl prováděný na stejné sestavě jako v této diplomové práci. Byla však prováděna větší tloušťka nástřiku a to 3 mm. V našem experimentu byla tloušťka nástřiku 0,3 mm. Parametry procesu použité v [41] byly obdobné. Jako hnací plyn byl použit dusík, teplota plynu 600 °C a tlak 5 MPa (725,2 psi). Experiment podle zdroje [41] dosáhl lepšího výsledku R_a , konkrétně $5 \pm 1,23 \mu\text{m}$.

3.4 Dílčí závěr k praktické části

V rámci kapitoly byl pomocí metody Cold spray připraven jeden celistvý vzorek kde jako substrát sloužil hliníkový plát. Ten byl pokryt souvislou vrstvou mědi, jakožto korozní ochrana. Tento vzorek byl následně pomocí vodního paprsku rozdělen na další vzorky. Tři vzorky E168h, E336h a E576h byly v původním stavu (substrát + nástřik mědi) osazeny čidlem akustické emise. Vzorky E168h - nátěr, E336h – nátěr a E552h –

nátěr byly navíc na dvou hranách ze čtyř natřeny antikoročním lakem. Zbýlé dvě hrany zůstaly v původním stavu. Při vyhodnocování měření sloužily jako porovnávací. I tyto vzorky byly osazeny čidlem akustické emise.

Vystrojené vzorky byly následně vloženy do kondenzační komory. Korozní prostředí tvořila atmosféra nasycených par za konstantní teploty $50\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. V jednotlivých časových cyklech byla kontinuálně snímána akustická emise na všech vzorcích. Pro vyhodnocení AE byly použity vzorky E576h a E552h – nátěr.

Po uběhnutí času vystavení vlivům korozního prostředí byly vzorky vyjmuty a byla na nich provedena vizuální a metalografická kontrola. Na vzorcích byla také změřena drsnost Ra a Sa. Podrobněji jsou jednotlivé fáze popsány v dílčích závěrech k jednotlivým kapitolám níže.

3.4.1 Dílčí závěr - Kondenzační komora

Na začátku zadání diplomové práce se uvažovalo s navázáním na předchozí provedené experimenty a měřit korozní napadení v prostředí solné komory – solné atmosféře. Po nastudování jednotlivých materiálů a v návaznosti na konzultace s vedoucím práce bylo od solné komory upuštěno a zkoušky se prováděly v kondenzační komoře – ve vlhké atmosféře. A to z důvodu, že byl již obdobný výzkum prováděn v předešlých letech. Dále také proto, aby bylo možné zkusit ověřit závěry zjištěné například v literatuře [30] kde je uváděno, že pro korozní zkoušky nanášených materiálů ať už metodou Cold spray, naprašováním nebo vrstvy antikoročního nátěru bylo zjištěno, že tyto zkoušky nemusí být pro takto vytvořené struktury zcela vhodné. U zkoušek v solné komoře se projevila výrazná delaminace nanesených ochranných vrstev.

Další zdroje a literatura také poukazují na velice malou korelaci testů prováděných v solném prostředí a prostředím běžné atmosféry. Jednoznačně lze říci, že urychlené korozní testování, což je právě zkouška v solné či kondenzační komoře, má vypovídající srovnávací charakter při laboratorním testování a vyhodnocení odolnosti proti danému koroznímu prostředí zkoušených materiálů. Odolnost vůči běžným povětrnostním a atmosférickým vlivům není po provedení takové zkoušky vypovídající. Aby bylo takové testování vypovídající bylo by nutné materiály vystavit zkouškám tzv. in situ a v nezrychlených podmínkách, což ovšem není z pohledu výroby žádoucí.

3.4.2 Akustická emise

Vyhodnocení akustické emise bylo provedeno na vzorcích, které byly vystaveny působení korozního prostředí po nejdelší dobu. Následně bylo vyhodnocení rozděleno na kratší časové rámce tak, aby každý odpovídal postupu koroze po dobu 168 a 336 hodin. Toto vychází z předpokladu, že vzorky jsou identické a navzájem od sebe nebudou vykazovat extrémní rozdíly při vzniku koroze.

Akustická emise se navzájem doplňuje s metalografickým rozbořem. Bylo potvrzeno, že antikorozní nátěr má výrazný vliv na vznik koroze. Pokud byla hrana vzorku ochráněna

nátěrem, byla směrem od těchto hran tvorba koroze minimální. Toto je podloženo faktem, že vzorky byly natřeny pouze na dvou hranách a bylo tak možné porovnat postup koroze na jednom vzorku.

Vyhodnocení AE potvrdilo, že nejzranitelnějším místem pro korozi jsou hrany vzorku. Ačkoliv bylo pro dělení vzorku použito vodního paprsku, došlo k porušení spojení materiálu mědi a hliníkového substrátu a průniku koroze a vlivem oxidace k delaminaci ochranného měděného nástriku. Pro příští měření pomocí AE by bylo vhodné izolovat veškeré hrany a substrát antikorozním nátěrem a na takovém vzorku měřit AE. Dá se předpokládat, že na takto připraveném vzorku by bylo měřeno pouze korozní napadení ochranné vrstvy. Tím by se předešlo snímání vzniku oxidů jak v hliníku, tak v místě mezi mědí a hliníkovým substrátem. Zároveň však bylo ověřeno, že koroze do vrstvy mědi připravené pomocí Cold spray výrazně neproniká a probíhá zejména na povrchu. Potvrdilo se, že vrstva mědi vytvořená pomocí CS je jednotvárná a blokovitě uspořádaná, přičemž mechanismus vzniku vrstvy předchází korozi.

3.4.3 Metalografický rozbor

Na základě provedeného metalografického rozboru se potvrdilo, že „na čistém“ vzorku se vyskytují vady místně, zejména na rozhraní hliníkového substrátu a měděného nástriku. Zvolený způsob optické mikroskopie dále ukázal pozorovatelné oxidické obálky mezi jednotlivými vrstvami sprejované mědi. Což s ohledem na technologii Cold spray je žádoucí. Ve vrstvě mědi jsou dále pozorovatelné póry nepravidelného tvaru. Opět se jedná o předpokládaný jev. Jelikož jsou jednotlivé atomární vrstvy hermeticky uzavřené a technologie Cold spray je charakteristická „nízkými“ teplotami depozice. Je tak předcházeno rozsáhlejší oxidaci na povrchu jednotlivých vrstev či na rozhraní s hliníkovým substrátem a nedochází k jejich dalšímu rozšiřování při vystavení vnějším korozním vlivům.

Pokud se zaměříme na vzorky vystavené delšímu působení korozního prostředí (zejména po 336 a 576/552 hodinách) je pozorován postupný rozvoj míst s korozním napadením, a to na rozhraní hliníku a sprejované mědi. Vlivem působení korozního prostředí dochází k pozvolnému rozvoji trhlin – rozvrstvení. Ve vlastní vrstvě mědi, vznikají oxidické obálky již při tvorbě vrstvy. Dá se předpokládat, že jejich rozvoj korozní prostředí urychluje. Ani po 576/552 hodinách vystavení koroznímu prostředí však uvnitř sprejované vrstvy nedochází ke vzniku korozních trhlin.

U vzorků, které byly chráněny antikorozním lakem byl nástup koroze zpomalený. Toto bylo nejlépe pozorované na hranách. I po 576/552 hodinách působení korozního prostředí, vykazovaly takto ochráněné vzorky daleko menší nebo žádný rozvoj korozních trhlin oproti porovnávacímu vzorku bez ochranného nátěru.

V rámci měření drsnosti povrchu Ra bylo provedeno měření jak na hliníkovém substrátu, tak na výsledné měděné vrstvě. Měření drsnosti povrchu substrátu nebylo v diplomové práci řešeno, jelikož výsledky nejsou pro dané téma vypovídající. Pro

vypovídající výsledky by bylo vhodnější proměřit drsnost povrchu na vzorku substrátu před provedením Cold spray.

Výsledný měděný povrch bez zátěže korozí byl podroben měření Ra a Sa. Po nastudování literatury [40] a [41] kde byla měřena drsnost povrchu nástřiku mědi je nutné konstatovat, že proces CS v rámci této diplomové práce dosáhl řádově vyšší drsnosti než ve zmíněné literatuře. Toto je nejspíše způsobeno nastavením vysokého tlaku nosného plynu v rámci našeho experimentu.

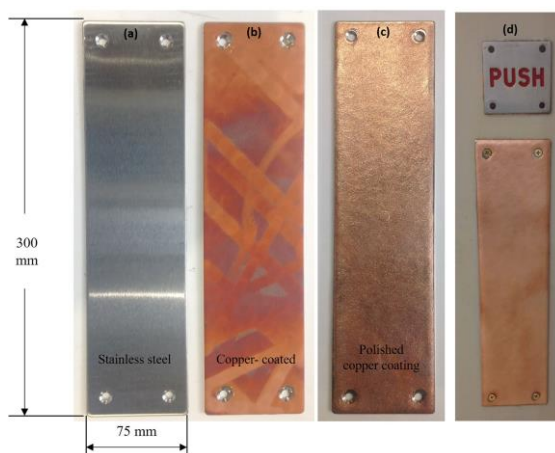
4. PRAKTICKÝ NÁVRH

Pro srovnání, jenom ve spojených státech amerických se ročně utratí 125 miliard dolarů na prevenci před infekcí přenášenou dotykem [48]. Mnoho studií prokázalo, že vrstva mědi vytvořená pomocí CS má lepší antibakteriální a viry inaktivační vlastnosti než ostatní další aditivní způsoby úpravy povrchů včetně měděného povrchu vytvořeného elektroforézou.

V diplomové práci byl vytvořen vzorek, na který byla metodou Cold spray nasprejována tenká vrstva mědi. Takový vzorek byl následně vystaven působení korozního prostředí a byly na něm prováděna různá měření. Metoda Cold spray je poměrně nová a začíná se uplatňovat v širokém spektru odvětví. Jedním z nich je i biomedicína. Uplatnění v tomto oboru je široké, avšak v souvislosti s tématem diplomové práce, kdy byla sprejována měď jako antikoroziční vrstva přichází na snad i využití antibakteriálních vlastností mědi. Tato její vlastnost je známa již delší dobu.

Antibakteriální vlastnosti mědi jsou poměrně dobře popsány v literatuře [42] a [43]. V souvislosti s nedávnou pandemií COVID-19 byly prováděny studie, které došly k závěru, že měď má schopnost tzv. inaktivace virů. Tyto schopnosti jsou prokázány u chřipkového viru (Influenza A) podle studie [44] nebo SARS-CoV-2 (COVID-19) podle [45], [46].

Podle studie [46] byla vytvořena vrstva mědi pomocí CS na tlačná madla dveří, která se používají ve veřejných budovách a ve zdravotnictví. Parametry procesu CS byly obdobné jako v případě této diplomové práce. Teplota hnacího plynu byla 500 °C o tlaku 3 MPa (435,1 psi) a tryska byla ve vzdálenosti 16 mm od substrátu. Jako hnací plyn byl použit vzduch. Substrát byla běžné nerezová ocel. Dle předpokladu nebylo dosažené požadované drsnosti povrchu a původní vrstva mědi o tloušťce 0,7 mm. Vytvořený povrch byl vyleštěn na drsnost $R_a 5,65 \pm 0,76 \mu\text{m}$ což je stále mnohonásobně vyšší drsnost než původní nerezové oceli, která měla $R_a 0,59 \pm 0,08 \mu\text{m}$.

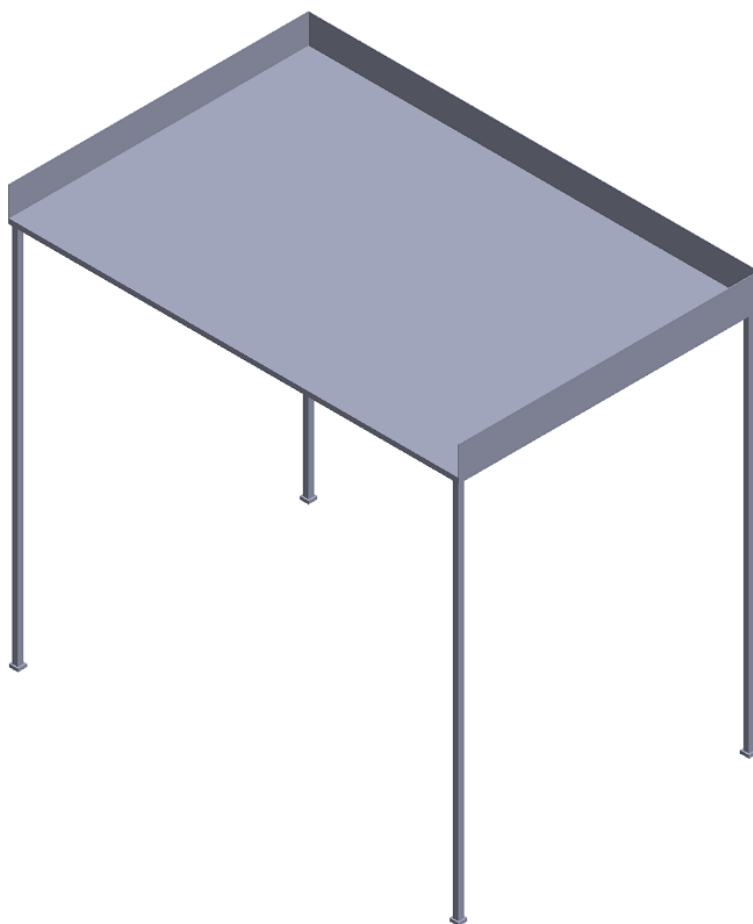


Obrázek 4.1 Aplikace CS na tlačné madlo dveří [46]

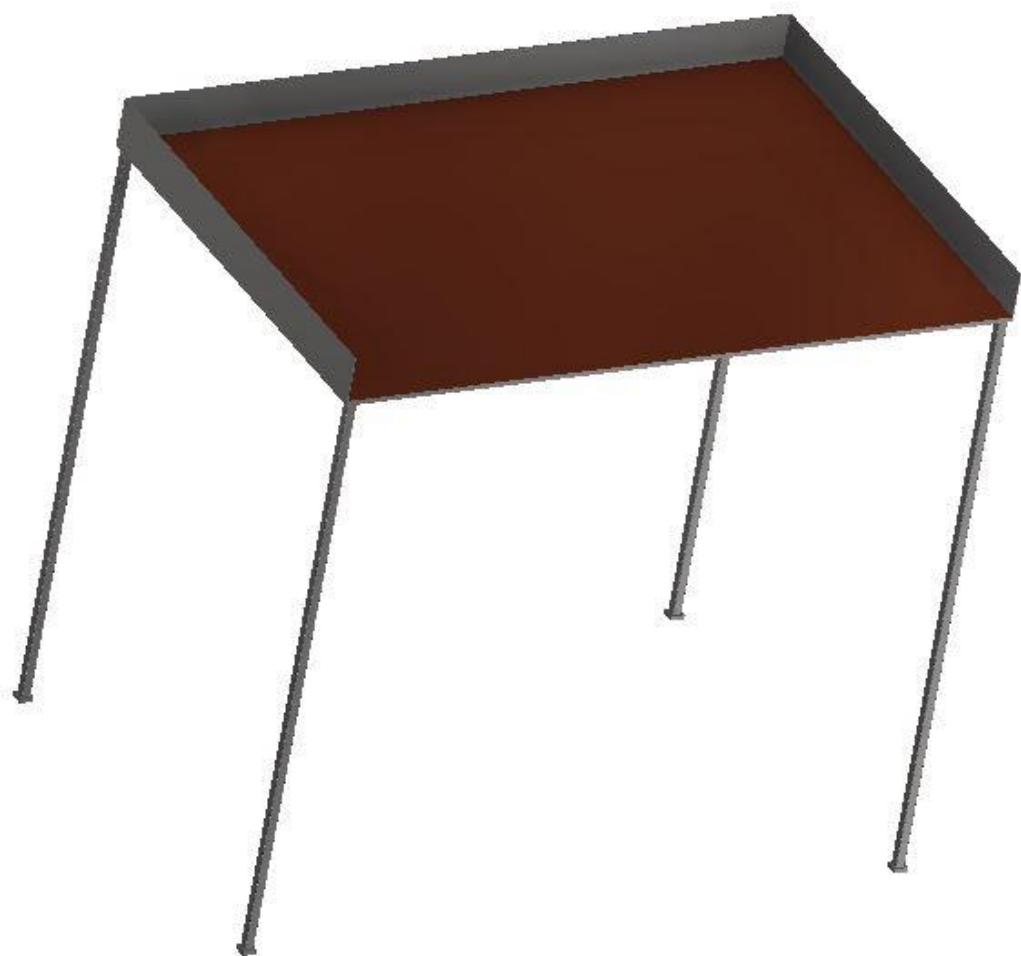
Kde a) je původní madlo z nerezové oceli, b) vrstva mědi vytvořená na původním madle, c) vyleštěný měděný povrch a d) osazené madlo na dveřích. Jedná se o demontované madlo z dveří, které bylo vráceno zpět na místo použití.

Následně bylo provedeno měření aktivity viru na povrchu tlačného madla upraveného mocí CS a původního madla v nerezové provedení. Měření bylo prováděno po 120 a 300 minutách, kdy oproti nerezovému povrchu došlo na povrchu mědi k ubytku aktivního viru po 120 minutách o 92 % a po 300 minutách o 97,9 %. Podobných výsledků docílili i v jiných studiích např. [45] kterou zpracoval van Doremalen a kolektiv.

Na základě výše uvedených výsledků se jeví jako použitelné opatřit vrstvou mědi pomocí CS například odkládací stůl podle obrázku 4.2. Hlavní dotyková plocha by byla opatřena vrstvou mědi, která vykazuje jak antibakteriální, tak viry inaktivující vlastnosti. Při správném opracování má také dobré antikoroziční vlastnosti. Výsledný stůl je na obrázku 4.3.



Obrázek 4.2 Odkládací stůl v původním stavu – nerezová ocel



Obrázek 4.3 Stůl s CS náštříkem mědi

5. ZÁVĚR

Tématem této diplomové práce bylo zhodnocení technologie studené kinetické depozice (Cold Spray). V teoretické části byla zpracována rešerše principů Cold spray technologie, která přímo vychází z metod žárového nástřiku (Thermal spray). Ačkoliv byla tato metoda objevena na počátku osmdesátých let dvacátého století, k jejímu intenzivnímu zkoumání a využívání dochází až v posledních přibližně deseti letech.

První kapitola se zabývá vývojem Cold spray technologie a jejími základními funkčními principy. Efektivita depozice, kritická rychlost částic, teplota plynu a tlak, velikost částic a jejich vliv na kvalitu vytvořeného povlaku. Charakterní parametr pro Cold spray je tzv. kritická rychlost označovaná jako V_c . Tato rychlost je jedinečná mechanická vlastnost daného materiálu.

Druhá kapitola shrnuje teoretický úvod pro vyhodnocení kvality nástřiku a vytváří nezbytný základ pro praktickou část diplomové práce. Obsahuje princip a vznik koroze, shrnuje mechanismu provádění korozních zkoušek a popisuje základní testovací sestavy pro provádění zrychlených korozních zkoušek.

Třetí kapitola se věnuje praktické části diplomové práce. Popisuje výrobu vzorku, kdy je na hliníkový substrát pomocí zařízení výrobce Impact Innovations GmbH nanášena vrstva mědi jakožto korozní ochrana. Takto vyrobený vzorek je připraven pro provedení korozních zkoušek v kondenzační komoře. Zkoušky v kondenzační komoře byly stanoveny na tři časové cykly v trvání 168, 336 a 576 (552) hodin. Z prvotního vzorku bylo pomocí vodního paprsku připraveno šest menších vzorků. U třech byla na hranu aplikována vrstva antikorozičního nátěru. Na všechny vzorky bylo připevněno čidlo akustické emise, které po celou dobu snímalo korozní děje ve vzorcích, které byly umístěné v kondenzační komoře. Po skončení daného časového cyklu byly jednotlivé vzorky vyjmuty a podrobeny metalografickému rozboru. Jednotlivé výsledky jsou rozebrány v dílčích závěrech ke každému druhu zkoušky.

Diplomová práce měla za cíl posoudit korozní napadení vzorků a jakým způsobem má ochranná vrstva mědi vliv na vznik a vývoj koroze. Podstatným zjištěním bylo, že měď zpomaluje průběh koroze. Vzorky, které byly navíc ochráněny antikorozičním nátěrem vykazovaly minimální vznik koroze. Dále se potvrdila vhodnost aplikace Cold spray jako korozní ochrany díky svým vlastnostem. Vzniklá vrstva má vysokou hustotu deponovaného materiálu a díky relativně nízkým teplotám depozice v porovnání s Thermal spray procesy předchází vzniku koroze uvnitř vrstvy a při vystavení koroznímu prostředí uvnitř dále koroze nevzniká.

Nejpatrnější postup koroze byl vždy na hraně vzorku, kdy došlo dělením původního vzorku k porušení struktury, a to i přes to, že vzorky byly připraveny pomocí vodního paprsku. Na hranách byl postup koroze patrný již po 168 hodinách. Lze však konstatovat, že oxidické vrstvy koroze vznikaly vždy na okraji vzorku a nepostupovali dál hlouběji do vzorku na rozhraní mezi substrátem a vrstvou mědi. Vždy byla pozorována delaminace

ochranné vrstvy od vzorku s výjimkou vzorku, který měl hrany ošetřené antikoročním nátěrem.

Získané výsledky byly porovnány s dalšími výzkumy. Prováděné zkoušky však byly specifické a měly jiný charakter než dostupné výzkumy. Dá se však konstatovat, že nebyl nalezen rozpor mezi závěry diplomové práce a závěry jiných výzkumů. Potvrdilo se, že ochranná vrstva mědi vytvořená pomocí Cold spray má dobrou korozní odolnost.

Vzorky v rámci experimentálního měření nebyly po aplikaci mědi nikterak povrchově upraveny. Závěry jiných studií ukazují, že drsnost povrchu má významný vliv na korozní odolnost. Při porovnání s jinými experimenty dosahovaly jejich vzorky přibližně poloviční hrubosti povrchu. Toto je zapříčiněno parametry Cold spray procesu, zejména teplotou a tlakem hnacího plynu. Druh hnacího plynu na drsnost povrchu neměl významný vliv. Vliv na drsnost povrchu může mít také vzdálenost trysky od substrátu. Jedná se však pouze o domněnku, protože toto konstatování nelze žádnou literaturou podložit ani vyvrátit. Pokud se literatura zaměřuje na nastavení Cold spray procesu, tak je vždy řešena teplota a tlak, případně druh plynu. Vzdálenost trysky byla vždy konstantní.

Ve čtvrté kapitole je proveden návrh možného uplatnění pro aplikaci Cold spray v medicíně nebo veřejně přístupných místech. Návrh vychází ze skutečnosti, že měď má výrazné antibakteriální a viry inaktivující účinky. Přičemž nejlepších vlastností dosahuje měděný povrch připravený pomocí Cold spray. Na toto téma je zpracováno poměrně mnoho prací s jasnými a ověřenými výsledky. Ačkoliv se může zdát, že toto úplně nesouvisí experimenty provedenými v rámci diplomové práce, není tomu tak. Takto připravené povrchy musí být korozně odolné, jelikož se počítá s vysokou expozicí v prostředí, kde má být zabráněno přenášení virů a bakterií. Takový povrch, pokud by vykazoval antibakteriální vlastnosti je v praxi nepoužitelný, pokud není stálý a odolný korozi. Předpokládá se, že pokud by byl povrch vyleštěn na odpovídající drsnost, jeví se jako vhodný pro taková použití.

LITERATURA

- [1] Irissou, E., Legoux, J.G., Ryabinin, A.N. et al. Review on Cold Spray Process and Technology: Part I—Intellectual Property. *J Therm Spray Tech* 17, 495–516 (2008). <https://doi.org/10.1007/s11666-008-9203-3>
- [2] M. Faccoli, D. Maestrini, G. P. Marconi. (2016) Warm spray applied to steel component repair: experimental study. *Surface Engineering* 32:9, pages 707-711.
- [3] PIÑOS, J. Studium vlastností kovových materiálů připravených technologií nízkoteplotního kinetického naprašování Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 92 s. Vedoucí diplomové práce: Ing. Jan Čížek, Ph.D.
- [4] Sova, A., Grigoriev, S., Okunkova, A. et al. Potential of cold gas dynamic spray as additive manufacturing technology. *Int J Adv Manuf Technol* 69, 2269–2278 (2013). <https://doi.org/10.1007/s00170-013-5166-8>
- [5] Amin, S.. “A Review on Thermal Spray Coating Processes.” (2016).
- [6] Singh, H., Sidhu, T.S., Kalsi, S.B.S. et al. Development of cold spray from innovation to emerging future coating technology. *J Braz. Soc. Mech. Sci. Eng.* 35, 231–245 (2013). <https://doi.org/10.1007/s40430-013-0030-1XX>
- [7] T. Schmidt, F. Gartner, H. Kreye, C. Borchers, T. Stoltenhoff, H. Kreye, H. Assadi, in: B.R. Marple, C. Moreau (Eds.), *Thermal Spray 2003: Advancing the Science and Applying the Technology*, May 5–8 2003, vol. 1, ASM International, Orlando, FL, 2003, p. 1.
- [8] F. Raletz, Ph.D. thesis, Université de Limoges, Limoges, France, 2005
- [9] B. Jodoin, P. Richer, G. Bérubé, L. Ajdelsztajn, A. Erdi-Betchi, M. Yandouzi, Pulsed-Gas Dynamic Spraying: Process analysis, development and selected coating examples, *Surface and Coatings Technology*, Volume 201, Issues 16–17, 2007, Pages 7544-7551, ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.02.033>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897207001454>)
- [10] Schmidt, T., Assadi, H., Gärtner, F. et al. From Particle Acceleration to Impact and Bonding in Cold Spraying. *J Therm Spray Tech* 18, 794 (2009). <https://doi.org/10.1007/s11666-009-9357-7 XX>
- [11] ČSN EN ISO 14916:2017. Žárové stříkání – stanovení přilnavosti v tahu. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2017, 40 s.
- [12] Andrew Siao Ming Ang & Christopher C. Berndt (2014) A review of testing methods for thermal spray coatings, *International Materials Reviews*, 59:4, 179-223, DOI: 10.1179/1743280414Y.0000000029
- [13] Tobias Schmidt, Frank Gärtner, Hamid Assadi, Heinrich Kreye, Development of a generalized parameter window for cold spray deposition, *Acta Materialia*, Volume 54, Issue 3, 2006, Pages 729-742, ISSN 1359-6454, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.10.005>.
- [14] A.P. Alkhimov, A.N. Papyrin, V.F. Kosarev, US Patent 5 302 414, (1994).

- [15] American Society of Materials. "Introduction to Thermal Spray Processing," Handbook of Thermal Spray Technology, ASM International, Cleveland, Ohio.
- [16] Frank J. Hermanek, Thermal Spray Terminology and Company Origins, First Printing, 2001, ASM International, Materials Park, OH
- [17] Heimann, B., 1996, Plasma Spray Coating, VCH Publishers, New York, Chapter 3.
- [18] Canan U. Hardwicke and Yuk-Chiu Lau, " Advances in Thermal Spray Coatings for Gas Turbines and Energy Generation: A Review," Journal of Thermal Spray Technology, Volume 22(5) June 2013, pp.564-576.
- [19] Thermal Spray Society. " Thermal Spray Technology White Paper," ASM International.
- [20] P Fauchais et al 2011 J. Phys. D: Appl. Phys. 44 093001
- [21] KRVAČ, Matěj. Opravy vysokopevnostních ocelí pomocí technologie studené kinetizace. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/125330>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Lukáš Řehořek.
- [22] Kumar, Santosh & Kumar, Manoj & Jindal, Neeru. (2020). Overview of cold spray coatings applications and comparisons: a critical review. World Journal of Engineering. ahead-of-print. 10.1108/WJE-01-2019-0021.
- [23] Martín Vilardell, Anna & Cinca, Nuria & Concustell, Amadeu & Dosta, S. & Garcia Cano, Irene & Guilemany, Jose Maria. (2015). Cold spray as an emerging technology for biocompatible and antibacterial coatings: state of art. Journal of Materials Science. 50. 10.1007/s10853-015-9013-1.
- [24] Chaoyue Chen, Yingchun Xie, Longtao Liu, Ruixin Zhao, Xiaoli Jin, Shanqing Li, Renzhong Huang, Jiang Wang, Hanlin Liao, Zhongming Ren, Cold spray additive manufacturing of Invar 36 alloy: microstructure, thermal expansion and mechanical properties, Journal of Materials Science & Technology, Volume 72, 2021, Pages 39-51, ISSN 1005-0302, <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.07.038>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1005030220308148>)
- [25] WIDENER, Christian A., Ozan C. OZDEMIR a Michael CARTER. Structural repair using cold spray technology for enhanced sustainability of high value assets. Procedia Manufacturing [online]. 2018, roč. 21, s. 361–368. ISSN 2351-9789. Dostupné z: doi:10.1016/j.promfg.2018.02.132
- [26] CHAMPAGNE, V. a D. HELFRITCH. Critical Assessment 11: Structural repairs by cold spray. Materials Science and Technology [online]. 2015, roč. 31, č. 6, s. 627–634. ISSN 0267-0836. Dostupné z: doi:10.1179/1743284714y.00000000723
- [27] POLSTEROVÁ, ING., CSC., Helena. Základy spolehlivosti elektrotechnických výrob. VUT FEKT Brno, 2006.
- [28] NOSEK, ING., Vladimír. KOROZE A TECHNOLOGIE POVRCHOVÝCH ÚPRAV: Druhy koroze podle vzhledu [online]. TUL – FS, Katedra materiálu, 2017 [cit. 2021-11-17]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/109592536-Koroze-a->

- technologie-povrchovych-uprav.html. Přednáškový materiál. Technická univerzita v Liberci.
- [29] Nedestruktivní metody testování: Akustická emise. Mendelu.cz [online]. Brno [cit. 2021-12-21]. Dostupné z: http://web2.mendelu.cz/af_291_projekty2/vseo/print.php?page=6390&typ=html
- [30] PROŠEK, T. Urychlené cyklické korozní zkoušky. : TECHNOLOGICKÉ ZAJÍMAVOSTI A ČLÁNKY Z PRAXE [online]. 2016, , 1-4 [cit. 2021-12-21]. Dostupné z: doi:10.1515/kom-2016-0008
- [31] PRAŽÁK, DR. ING., Milan. Korozní komory. <https://www.mmspektrum.com> [online]. 9.12.2015 [cit. 2021-12-27]. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/korozni-komory>
- [32] ČSN 03 8131 Korozní zkouška v kondenzační komoře. 1. Praha: ÚNM, 1973.
- [33] Metalografie I. <http://ukmki.vscht.cz> [online]. [cit. 2021-12-29]. Dostupné z: <http://ukmki.vscht.cz/files/uzel/0016736/Metalografie%20I.pdf?redirected>
- [34] CAIS, Jaromír. Elektronová mikroskopie. Metalografie: Metodická příručka [online]. Praha: Centrum pro studium vysokého školství, 2015 [cit. 2021-12-29]. ISBN 978-80-86302-67-6. Dostupné z: <https://docplayer.cz/1571274-Elektronova-mikroskopie-metalografie.html>
- [35] FOTR, JIŘÍ, 1938-. Manažerské rozhodování : postupy, metody a nástroje. 2., přeprac. vyd. vyd. Praha: Ekopress 474 s. s. Dostupné online. ISBN 978-80-86929-59-0, ISBN 80-86929-59-0. OCLC 649801403
- [36] JABLONSKÝ, JOSEF, 1955-. Operační výzkum : kvantitativní modely pro ekonomické rozhodování. 3. vyd. vyd. Praha: Professional Publishing 323 s. s. Dostupné online. ISBN 978-80-86946-44-3, ISBN 80-86946-44-4. OCLC 228500346
- [37] Grigoriev, S.; Gershman, E.; Gershman, I.; Mironov, A. Properties of Cold Spray Coatings for Restoration of Worn-Out Contact Wires. Coatings 2021, 11, 626. <https://doi.org/10.3390/coatings11060626>
- [38] Wikipedie: Otevřená encyklopedie: Trolejové vedení [online]. c2021 [citováno 29. 12. 2021]. Dostupný z WWW: https://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Trolejov%C3%A9_veden%C3%AD&oldid=19809138
- [39] Flame Spray Technologies: IMPACT COLD SPRAY SYSTEM 5/11. Flame Spray Technologies [online]. Netherlands, 2018 [cit. 2022-04-09]. Dostupné z: <fst.nl/thermal-spray-equipment/modular-thermal-spray-systems/cold-gas-spray-systems/impact-cold-spray-system-5-11.html>
- [40] Sidhu, T.S.. (2011). Surface roughness optimization of cold-sprayed coatings using Taguchi method. International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 60. 611-623.
- [41] Surinder Singh, Harpreet Singh, Shilpi Chaudhary, Ramesh Kumar Buddu, Effect of substrate surface roughness on properties of cold-sprayed copper coatings on

- SS316L steel, *Surface and Coatings Technology*, Volume 389, 2020, 125619, ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125619>.
- [42] B. Ibrahim, D. Zagidulin, M. Behazin, S. Ramamurthy, J.C. Wren, D.W. Shoesmith, The corrosion of copper in irradiated and unirradiated humid air, *Corrosion Science*, Volume 141, 2018, Pages 53-62, ISSN 0010-938X, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.05.024>.
- [43] Grass, G.; Rensing, C.; Solioz, M. Metallic copper as an antimicrobial surface. *Appl. Environ. Microbiol.* 2011, 77, 1541–1547.
- [44] 2. Borkow, G. Using copper to fight microorganisms. *Curr. Chem. Biol.* 2012, 6, 93–103.
- [45] van Doremalen, N.; Bushmaker, T.; Morris, D.H.; Holbrook, M.G.; Gamble, A.; Williamson, B.N.; Tamin, A.; Harcourt, J.L.; Thornburg, N.J.; Gerber, S.I.; et al. Aerosol and surface stability of SARS-CoV-2 as compared with SARS-CoV-1. *N. Engl. J. Med.* 2020, 382, 1564–1567.
- [46] Hutasoit, N.; Kennedy, B.; Hamilton, S.; Luttick, A.; Rashid, R.A.R.; Palanisamy, S. SARS-CoV-2 (COVID-19) inactivation capability of copper-coated touch surface fabricated by cold-spray technology. *Manuf. Lett.* 2020, 25, 93–97.
- [47] Hutasoit, N.; Topa, S.H.; Javed, M.A.; Rahman Rashid, R.A.; Palombo, E.; Palanisamy, S. Antibacterial Efficacy of Cold-Sprayed Copper Coatings against Gram-Positive *Staphylococcus aureus* and Gram-Negative *Escherichia coli*. *Materials* 2021, 14, 6744. <https://doi.org/10.3390/ma14226744>
- [48] SUNDBERG, Kristin. The Effect of Corrosion on Conventional and Nanomaterial Copper Cold Spray Surfaces for Antimicrobial Applications. *Biomedical Journal of Scientific & Technical Research* [online]. 2019, roč. 22, č. 3. ISSN 2574-1241. Dostupné z: doi:10.26717/bjstr.2019.22.003768
- [49] Winnicki, M., Baszczuk, A., Jasiorski, M. et al. Corrosion Resistance of Copper Coatings Deposited by Cold Spraying. *J Therm Spray Tech* 26, 1935–1946 (2017). <https://doi.org/10.1007/s11666-017-0646-2>
- [50] R. Partovi-Nia, S. Ramamurthy, D. Zagidulin, J. Chen, R. Jacklin, P. Keech, and D. Shoesmith, Corrosion of Cold Spray Deposited Copper Coating on Steel Substrates, *Corros. J. Sci. Eng.*, 2015, 71, p 1237-1247
- [51] Gholizadeh, Samira & Leman, Z. & Baharudin, B T. (2015). A review of the application of acoustic emission technique in engineering. *Structural Engineering & Mechanics*. 54. 1075-1095. 10.12989/sem.2015.54.6.1075.
- [52] VARNER, Miroslav. Sledování koroze kovů měření elektrochemického šumu a měření akustické emise. DAVAR [online]. Blansko [cit. 2022-05-21]. Dostupné z: http://www.davar.cz/corfat/pdf/Sledovani_koroze_kovu_merenim.pdf
- [53] ŠEVČÍK, Michal. Hodnocení kvality pomocí nedestruktivních technologií [online]. Brno, 2015 [cit. 2022-05-21]. Dostupné z: <https://theses.cz/id/rpp3t0/15264281>. Diplomová práce. Mendelova univerzita v Brně. Vedoucí práce Ing. et Ing. Petr Dostál, Ph.D.

- [54] SÁMEL, Maroš. Využití technologie studené kinetické depozice na materiálech používaných v elektrotechnice. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/134503>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Tomáš Binar.

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

Zkratky:

CS	Cold spray
TS	Thermal spray
HVOF	High Velocity Oxygen Fuel
APS	Atmospheric Plasma Spray
VPS	Vakuum Plasma Spray
LPS	Low-pressure Plasma Spray
SLM	Selective Laser Melting
SLS	Selectiv Laser sintering
DMD	Direct Metal Deposition
LPG	Liquid Propane Gase
MAPP	Methyl Acetylene Propadiene Propane
TBC	Thermal Barrier Coating
Cerment	Ceramic metal
LPPS	Low Pressure Plasma Spray
CGDS	Cold Gas Dynamic Spraying
KS	Kintetic Spray
SPD	Super Sonic Deposition
DYMET	Dynamic Metallization
SSC	Stress Corrosion Cracking
TEM	Transmission electron microscopy
SEM	Scanning electron microscopy
PSD	Particle Size Distribution

Symboly:

V_c	kritická rychlost	(m.s ⁻¹)
T_m	teplota tavení materiálu	(K)
ρ	hustota materiálu	(kg.m ⁻³)
T_i	teplota části při dopadu	(K)
σ_u	pevnost prachové částice	(MPa)
σ_{TS}	mez kluzu	(MPa)
C_p	měrná tepelná kapacita	(J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
T_R	je referenční teplota	(K)
F_1, F_2	mechanické a termické kalibrační koeficienty	(-)
R_a	průměrná aritmetická úchylka	
	posuzovaného profilu	(μm)
R_v	největší hloubka prohlubně profilu	(μm)

R_p	největší výška výstupku profilu	(μm)
S_a	aritmetická výška plochy	(μm)
S_z	maximální výška posuzované plochy	(μm)
S_p	největší výška omezené stupnice povrchu	(μm)