

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI  
FAKULTA STROJNÍ**

**DISERTAČNÍ PRÁCE**

2020

Ing. Aleš GLANC

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI  
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: P2301 Strojní inženýrství

Studijní obor: 2303V015 Inženýrství speciálních technologií a materiálů

**DISERTAČNÍ PRÁCE**

Studium žárově stříkaných povlaků pro otěruvzdorné aplikace

Autor:

**Ing. Aleš Glanc**

Školitel:

**Doc. Ing. Olga Bláhová, Ph.D.**

Konzultant specialista:

**Ing. Šárka Houdková, Ph.D.**

Akademický rok 2019/2020

## PROHLÁŠENÍ O AUTORSTVÍ

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě písemnou disertační práci, zpracovanou na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni. Prohlašuji, že jsem předloženou disertační práci na téma:

*Studium žárově stříkaných povlaků pro otěruvzdorné aplikace*

vypracoval samostatně, pod odborným dohledem školitele a konzultanta s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této práce.

V Plzni dne: .....

.....

Podpis autora

## PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych rád poděkoval *doc. Ing. Olze Bláhové, Ph.D.* jakožto vedoucí disertační práce a zejména také odborné konzultantce *Ing. Šárce Houdkové, Ph.D.* za cenné rady a podněty poskytnuté k zdárnému vypracování této disertační práce.

Mé velké díky patří také všem pracovníkům z:

- *Výzkumného centra Západočeské univerzity v Plzni – Nové technologie (NTC),*
- *Výzkumného a zkušebního ústavu (VZÚ) Plzeň s.r.o.,*
- *Regionálního technologického institutu (RTI) Západočeské univerzity v Plzni,*

kteří byli nápomocni při realizaci experimentální části této disertační práce, především pak *Ing. Marku Vostřákovi, Ph.D.* za provedení laserového tepelného zpracování žárových nástřiků a *Bc. Ladislavu Smetákovi* za zaškolení a asistenci během provádění velké části experimentálních metod.

## ANOTACE

<b>AUTOR</b>	<b>Ing. Glanc</b>	<b>Aleš</b>
<b>STUDIJNÍ OBOR</b>	<b>Inženýrství speciálních technologií a materiálů</b>	
<b>VEDOUcí PRÁCE</b>	<b>Doc. Ing. Bláhová, Ph.D.</b>	<b>Olga</b>
<b>PRACOVIŠTĚ VEDOUcíHO PRÁCE</b>	<b>ZČU – FST – KMM</b>	
<b>DRUH PRÁCE</b>	<b>Disertační</b>	
<b>NÁZEV PRÁCE</b>	<b>Studium žárově stříkaných povlaků pro otěruvzdorné aplikace</b>	

Fakulta: Strojní  
Katedra: Materiálu a strojírenské metalurgie  
Rok odevzdání: 2020

### Počet stránek (A4 a ekvivalentů A4)

<b>Celkem</b>	162	<b>Textová část</b>	110	<b>Grafická část</b>	52
---------------	-----	---------------------	-----	----------------------	----

<b>STRUČNÝ POPIS ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY</b>	<p>Disertační práce se věnuje studiu HVOF nástřiků s různou mírou tepelného zpracování pomocí laseru a dobrými předpoklady k odolnosti vůči opotřebení. Rešeršní část se věnuje žárovým nástřikům se zaměřením na HVOF a zejména pak otěruvzdorným materiálům a metodám jejich zkoumání. Pro experiment byly zvoleny materiály Hastelloy C-276 a CoCrTaAlCSiY. V práci jsou zkoumány tři stavy jejich tepelného zpracování a k posouzení mikrostrukturních změn, a především odolnosti vůči opotřebení je využito mnoha metod a zkoušek materiálové analýzy.</p>
<b>KLÍČOVÁ SLOVA</b>	Žárové nástřiky, HVOF, otěruvzdornost, Hastelloy C-276, CoCrTaAlCSiY



## SUMMARY

<b>AUTHOR</b>	<b>Ing. Glanc</b>	<b>Aleš</b>
<b>FIELD OF STUDY</b>	<b>Engineering of Special Technologies and Materials</b>	
<b>SUPERVISOR</b>	<b>Doc. Ing. Bláhová, Ph.D.</b>	<b>Olga</b>
<b>INSTITUTION</b>	<b>ZČU – FST – KMM</b>	
<b>TYPE OF WORK</b>	<b>Dissertation</b>	
<b>TITLE OF THE WORK</b>	<b>Study of thermal spray coating for wear resistant applications</b>	

Faculty: Mechanical Engineering  
Department: Material Science and Technology  
Submitted in: 2020

### Number of pages (A4 a eq. A4)

<b>Totally</b>	162	<b>Text part</b>	110	<b>Graphical part</b>	52
----------------	-----	------------------	-----	-----------------------	----

<b>BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS</b>	<p>The dissertation thesis is focused on the study of HVOF coatings with different levels of laser heat treatment and good preconditions for wear resistance. The research part pay attention to thermal spray coatings with focus on HVOF method and especially wear resistant materials and methods of testing. The Hastelloy C-276 and CoCrTaAlCSiY alloys were chosen as materials for the experiment where they are studied in three different levels of heat treatment. Various methods and tests of material analysis were used in order to describe and quantify the microstructural changes and especially the wear resistance of tested materials.</p>
<b>KEY WORDS</b>	Thermal coatings, HVOF, wear resistance, Hastelloy C-276, CoCrTaAlCSiY

# OBSAH

<b>OBSAH .....</b>	<b>6</b>
<b>SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>9</b>
<b>1 Úvod.....</b>	<b>11</b>
<b>TEORETICKÁ ČÁST.....</b>	<b>13</b>
<b>2 Žárové stříkání.....</b>	<b>13</b>
2.1 Sestava zařízení .....	14
2.2 Metody žárového stříkání.....	15
2.3 Stříkání plamenem („Flame spraying“).....	16
2.4 Stříkání elektrickým obloukem („Wire arc spray“).....	17
2.5 Plazmové stříkání.....	18
2.6 Detonační stříkání („D-Gun / Detonation spraying“).....	20
<b>3 Vysokorychlostní stříkání plamenem (metoda HVOF).....</b>	<b>21</b>
3.1 Princip HVOF.....	21
3.2 Vlastnosti a aplikace HVOF nástřiků.....	23
3.3 Charakteristiky depozice HVOF.....	23
<b>4 Laser.....</b>	<b>27</b>
4.1 Typy laserů .....	28
4.1.1 Dělení laserů podle aktivního prostředí.....	29
4.2 Využití laseru v materiálovém inženýrství .....	31
4.2.1 Laserové kalení.....	31
4.2.2 Laserové navařování.....	32
4.2.3 Laserové přetavování .....	33
<b>5 Materiály pro žárové nástřiky .....</b>	<b>34</b>
5.1 Otěruvzdorné materiály .....	34
5.1.1 Typy opotřebení .....	35
5.1.1.1 Abrazivní opotřebení .....	35
5.1.1.2 Adhezivní opotřebení .....	35
5.1.1.3 Erozivní opotřebení .....	36
5.1.2 Hodnocení otěruvzdornosti .....	37
5.1.3 Materiály s vysokým obsahem $Cr_3C_2$ .....	38
5.1.3.1 Cermet $Cr_3C_2-25NiCr$ .....	38
5.1.3.2 Cermet $Cr_3C_2-25CoNiCrAlY$ .....	40
5.1.3.3 Cermet $WC-Co$ .....	41

5.1.5	Cermet WC–Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> –Ni .....	44
5.2	Tepelné bariéry .....	46
5.2.1	Adhezivní mezivrstva („bond coat“) .....	47
5.2.2	Vrchní funkční materiál („topcoat“).....	47
5.3	Obrusitelné materiály .....	48
5.4	Superslitiny.....	48
5.4.1	Superslitiny na bázi kobaltu.....	55
5.4.1.1	Superslitina Stellite 6.....	56
5.4.1.2	Superslitina CoCrTaAlCSiY.....	60
5.4.2	Superslitiny na bázi niklu .....	61
5.4.2.1	Superslitina NiCrBSi .....	62
5.4.2.2	Superslitina Hastelloy C-276 .....	65
6	<b>Cíle disertační práce .....</b>	<b>70</b>
	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>72</b>
7	<b>Použité experimentální materiály, přístroje a metody.....</b>	<b>72</b>
7.1	Použité materiály a přístroje .....	72
7.1.1	Použité materiály .....	72
7.1.2	Přístrojové a měřicí vybavení .....	73
7.2	Příprava metalografických vzorků.....	75
7.2.1	Použitý postup přípravy metalografických vzorků .....	76
7.3	Měření mikrotvrdosti .....	77
7.3.1	Instrumentovaná vnikací zkouška tvrdosti (DSI) .....	77
7.4	Tribologické zkoušky .....	78
7.4.1	Zkouška podle ASTM G133-05 .....	78
7.4.2	Zkouška podle ASTM G99-17 .....	80
7.4.3	Zkouška podle ASTM G65 .....	81
7.4.4	Erozivní zkouška .....	82
7.5	Rentgenová difrakční analýza .....	83
7.5.1	Rietveldova analýza.....	85
7.6	Měření pórovitosti .....	86
7.7	Měření zbytkových napětí .....	86
8	<b>Optimalizace parametrů laserového zpracování .....</b>	<b>88</b>
8.1	Nástřik Hastelloy C-276 .....	88
8.2	Nástřik CoCrTaAlCSiY .....	91
9	<b>Vyhodnocení provedených experimentů.....</b>	<b>92</b>
9.1	Metalografie a měření mikrotvrdosti .....	92
9.2	Tribologické vlastnosti .....	98

9.2.1	Zkouška podle ASTM G133-05 .....	98
9.2.2	Zkouška podle ASTM G99-17 .....	104
9.2.3	Zkouška podle ASTM G65 .....	107
9.2.4	Erozivní zkouška .....	109
9.3	Řádkovací elektronová mikroskopie a EDX analýza .....	113
9.3.1	Mikrostruktura nástřiku Hastelloy C-276 .....	113
9.3.2	Mikrostruktura nástřiku <i>CoCrTaAlCSiY</i> .....	116
9.4	Rentgenová difrakční analýza .....	119
9.4.1	Fázové složení nástřiku Hastelloy C-276 .....	119
9.4.2	Fázové složení nástřiku <i>CoCrTaAlCSiY</i> .....	121
9.5	Zbytková napětí .....	122
10	<b>Diskuze .....</b>	<b>125</b>
10.1	Nástřik Hastelloy C-276 .....	126
10.2	Nástřik <i>CoCrTaAlCSiY</i> .....	127
11	<b>Závěr .....</b>	<b>128</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>129</b>
	<b>PUBLIKAČNÍ ČINNOST DOKTORANDA .....</b>	<b>136</b>
	<b>PŘÍLOHY .....</b>	<b>137</b>
	Seznam obrázků .....	137
	Seznam tabulek .....	157

## SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

APS.....	„Air/Atmospheric Plasma Spraying“ – plazmové stříkání ve vzduchu za atmosférického tlaku
BCC.....	„Body-Centered Cubic“ – krychlová (kubická) prostorově centrovaná krystalová mřížka
BCT.....	„Body-Centered Tetragonal“ – tetragonální prostorově centrovaná krystalová mřížka
BSE.....	„Back-Scattered Electrons“ – zpětně odražené elektrony
ASTM.....	„American Society for Testing Materials“ – standardy pro testování materiálů
CAPS.....	„Controlled Atmosphere Plasma Spraying“ – plazmové stříkání v kontrolované atmosféře
ČSN.....	česká technická norma
DBTT.....	„Ductile-Brittle Transition Temperature“ – teplota přechodu ze štěpného na tvárný lom
DSI.....	„Depth Sensing Indentation“ – instrumentovaná vnikací zkouška tvrdosti
EBW.....	„Electron Beam Welding“ – svařování elektronovým paprskem
EDX/EDS.....	„Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy“ – energiově disperzní rentgenová spektroskopie
FCC.....	„Face-Centered Cubic“ – krychlová (kubická) plošně centrovaná krystalová mřížka
GSP.....	„Gas-Stabilized Plasma“ – plynem stabilizované plazma
HAZ.....	„Heat Affected Zone“ – tepelně ovlivněná zóna
HCP.....	„Hexagonal Close Packed“ – šesterečná (hexagonální) těsně uspořádaná krystalová mřížka
HPDD.....	„High Power Direct Diode“ laser – vysoko-výkonový diodový laser
HP/HVOF.....	„High Pressure / High Velocity Oxygen Fuel“ spraying – vysokotlaké vysokorychlostní žárové stříkání
HPPS.....	„High-Pressure Plasma Spraying“ – plazmové stříkání za vysokého tlaku
HV <sub>x</sub> .....	„Vickers Hardness“ – tvrdost měřená podle Vickerse, „X“ značí použité zatížení v kilogramech
HVOF.....	„High Velocity Oxygen Fuel“ spraying – vysokorychlostní žárové stříkání
ICDD.....	„International Centre for Diffraction Data“ – mezinárodní centrum pro difrakční data
LI <sub>2</sub> , LI <sub>0</sub> .....	krystalografické struktury superslitin
LPPS.....	„Low-Pressure Plasma Spraying“ – plazmové stříkání za nízkého tlaku
LSR.....	„Laser Surface Remelting“ – laserové přetavování povrchu
MI.....	„Melting Index“ – index natavení
n/a.....	„not available“ – nedostupné
Nd:YAG.....	„Neodymium-doped Yttrium Aluminum Garnet“ – yttrito-hlinitý granát dopovaný ionty neodymu
ODS.....	„Oxide Dispersion Strengthening“ – zpevnění pomocí disperze oxidů
PDF.....	„Powder Diffraction File“ – databáze vzorků pro práškovou rentgenovou difrakci
PN přechod.....	přechod mezi polovodičem typu P (děrová vodivost) a polovodičem typu N (elektronová vodivost)
SEM.....	„Scanning Electron Microscope“ – řádkovací elektronový mikroskop
TBC.....	„Thermal Barrier Coating“ – tepelná bariéra
TCP.....	„Topologically Closed Packed“ – nežádoucí fáze niklových superslitin
TZ.....	tepelné zpracování
UMT.....	„Universal Materials Tester“ – univerzální materiálové zkušební zařízení
VPS.....	„Vacuum Plasma Spraying“ – plazmové stříkání ve vakuu
WSP.....	„Water-Stabilized Plasma“ – vodou stabilizované plazma
XRD.....	„X-Ray Diffraction“ – rentgenová difrakční analýza
YSZ.....	„Yttria stabilized zirconia“ – yttriem stabilizovaný oxid ZrO <sub>2</sub>
δ, η, μ, σ, P, oP6, γ, γ', γ''....	krystalografické fáze superslitin

$COF$ ..... [-] ..... „*Coefficient Of Friction*“ – koeficient tření  
 $E_0, E_I$  ..... [J] ..... energie  
 $E$  ..... [GPa]..... elastický (Youngův) modul pružnosti  
 $E_{IT}$ ..... [GPa]..... vtiskový modul pružnosti  
 $h$ ..... [Js]..... Planckova konstanta ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  Js)  
 $H_{IT}$ ..... [GPa]..... indentační tvrdost  
 $K$  ..... [ $\text{mm}^3/\text{Nm}$ ] ..... koeficient opotřebení  
 $Ra$  ..... [ $\mu\text{m}$ ] ..... charakteristika drsnosti povrchu – střední aritmetická odchylka profilu  
 $SE$  ..... [ $\text{J}/\text{mm}^2$ ] ..... „*Specific Energy*“ – specifická energie  
 $\nu$ ..... [Hz]..... frekvence

# 1 ÚVOD

V dnešním moderním průmyslu jsou kladeny stále větší nároky na mechanické a funkční vlastnosti používaných materiálů. Mezi velice žádané vlastnosti patří kromě jiného vysoká odolnost vůči opotřebení, takovéto materiály pro otěruvzdorné aplikace jsou proto již dlouhou dobu v popředí zájmu nejrůznějších výzkumných materiálových institucí. Značná pozornost je věnována novým slitinám a kompozitním materiálům a zejména pak pokročilým metodám jejich mechanického a tepelného zpracování za účelem zlepšení požadovaných vlastností.

Pro drtivou většinu průmyslových odvětví jsou kromě mechanických a funkčních vlastností materiálů důležité také náklady na výrobu a použití takovéhoto materiálů. Použití metod žárových nástřiků umožňuje využití materiálů s vynikajícími vlastnostmi, např. odolností vůči opotřebení, jen v nezbytně nutné míře, čímž se snižují náklady. Tvorba žárových nástřiků je vysoce komplexní proces s velkým množstvím proměnných parametrů a díky tomu je možno dosahovat nejrůznějších vlastností výsledných deponovaných nástřiků. Pochopení problematiky žárových nástřiků spolu se znalostí jednotlivých materiálových vlastností použitých materiálů může vést ke tvorbě nástřiků se specifickými vlastnostmi.

Žárovými nástřiky, a především pak vysokorychlostním stříkáním, neboli metodou HVOF („*High Velocity Oxygen Fuel Spraying*“) je možno připravovat povlaky s vysokou adhezí k substrátu, malou pórovitostí a nízkou mírou oxidace během procesu depozice. Tyto charakteristiky obecně předurčují HVOF nástřiky k vyšší odolnosti vůči opotřebení.

Tepelné zpracování je obecně možné aplikovat i na žárové nástřiky. V dnešní době je poměrně moderní metodou tepelné zpracování pomocí laseru. Jedná se o jednu z metod povrchové úpravy materiálů, kterou je možné tepelně ovlivnit nebo přetavit celou vrstvu nástřiku nebo jen jeho část, a tím tak ovlivnit mikrostrukturu a vybrané vlastnosti nástřiků.

Teoretická část této práce poskytuje informace z oblasti žárových nástřiků se zaměřením na HVOF nástřiky, je zde zmíněn základní princip jejich přípravy a popis jednotlivých metod včetně vzájemného srovnání. Rešeršní část práce poskytuje také základní informace k využití laseru v materiálovém inženýrství. Značná část rešerše se pak věnuje vybraným materiálům vhodným k tvorbě žárových nástřiků se zaměřením na otěruvzdorné aplikace a s dobrými předpoklady pro laserové tepelné zpracování. Část teoretické práce je také věnována vybraným zkušebním a testovacím metodám a zkoumaným veličinám, zejména pak těm, které jsou využity v navazující experimentální části disertační práce.

V experimentální části práce je navržen, optimalizován, uskutečněn a vyhodnocen experiment, jehož výsledkem je celkové zhodnocení vybraných materiálů jako vhodných kandidátů pro otěruvzdorné aplikace, se zaměřením na vliv tepelného zpracování pomocí laseru na tribologické vlastnosti zvolených materiálů.

Ve spolupráci s *Výzkumným a zkušebním ústavem Plzeň s.r.o.* byly provedeny depozice materiálu *Hastelloy C-276* a *CoCrTaAlCSiY*. Laserové tepelné zpracování povlaků a následná analýza jejich materiálových vlastností byly provedeny převážně ve spolupráci s *Výzkumným centrem Západočeské univerzity v Plzni – Nové technologie (NTC)* a částečně také s *Regionálním technologickým institutem (RTI) Západočeské univerzity v Plzni*.

Výsledkem experimentální části práce je v neposlední řadě také rozšíření znalostí o vybraných použitých materiálech a jejich porovnání s jinými materiály, na kterých byla podobná série experimentů již v minulosti provedena. Důležitými metodami a zkouškami materiálové analýzy pro vyhodnocení funkčních vlastností a mikrostruktury zvolených materiálů jsou především: XRD analýza, optická i elektronová mikroskopie, EDX analýza, měření mikrotvrdomosti, měření pórovitosti a celá řada zkoušek hodnotících odolnost materiálů vůči opotřebení.



## TEORETICKÁ ČÁST

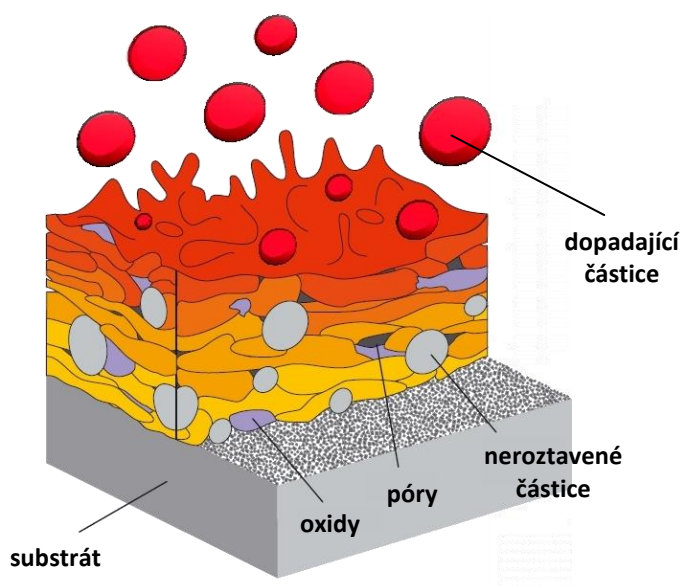
V rešeršní činnosti byly některé textové pasáže zabývající se žárovými nástřiky převzaty z autorovy diplomové práce [1] na téma „*Tvorba procesních map pro depozici WSP nástřiku*“.

### 2 ŽÁROVÉ STŘÍKÁNÍ

Žárové stříkání je metodou povrchové úpravy kovových i nekovových materiálů, která se aplikuje za účelem zlepšení vybraných povrchových vlastností. Proces žárového stříkání spočívá v tom, že na povrch materiálu se nanáší roztavené částice kovu, keramiky, polymeru či cermetu, což je kompozitní materiál kovu a keramiky. U zhotovených nástřiků se hodnotí celá řada mechanických i jiných vlastností, mezi které patří např. tvrdost, pórovitost, adheze, obsah oxidů, odolnost vůči korozi a opotřebení atd. Pokud opatříme součást nástřikem, vykazuje potom její povrch odlišné vlastnosti, mění se zejména odolnost vůči opotřebení a korozi nebo elektrická a tepelná vodivost [2].

Nástřikový materiál je typicky ve formě prášku, popř. drátu či tyče. Tento materiál se úplně nebo částečně nataví a je velkou rychlostí vymrštěn proti substrátu, tedy povrchu, který chceme opatřit žárovým nástřikem. Nanášený materiál se natavuje buďto chemicky, tedy pomocí plamene, nebo elektricky, tj. pomocí elektrického oblouku nebo plazmatu. V závislosti na materiálu a typu procesu nanášení se může dosáhnout nástřiků tloušťky typicky v řádech stovek  $\mu\text{m}$  [2].

Nástřik je složen z velkého množství částic, které se vlivem nárazu mechanicky spojí se substrátem a dojde k jejich deformaci a rychlému ochlazení. Rychlost ochlazování se pohybuje v rozsahu  $10^5$  až  $10^8$   $^{\circ}\text{C/s}$  [3]. Takto zploštělé částice jsou označovány jako tzv. „*splaty*“. (z anglického „*splats*“), kromě nich je v nástřiku obsaženo různé množství oxidických vměstků, neroztavených částic a pórů, jak je vidět na *Obrázku 1*.



Obrázek 1 – Schéma tvorby žárového nástřiku [3]

Oxidické vměstky jsou velmi často nežádoucí fáze nástřiků, které vznikají reakcí s atmosférou či s ostatními částicemi během letu nebo až po dopadu na substrát. Během letu je letící částice vystavena působení okolního prostředí, což způsobuje vytvoření tenké vrstvy oxidů na jejím povrchu, ta se obecně s rostoucí teplotou zvětšuje. Při dopadu se oxidy deformují společně s částicí, proto se jeví v nástřiku nejčastěji jako podélné linie na hranicích jednotlivých splatů. Obecná snaha je redukovat oxidy na minimum, jelikož zvýšený výskyt se projevuje ztrátou vnitřní soudržnosti nástřiku a větší náchylností ke křehkému porušení. Výjimkou jsou např. povlaky zlepšující otěruvzdornost, kde se oxidy využívají díky větší tvrdosti [3]. Existuje několik možností, jak redukovat obsah oxidů v nástřicích, jednou z nich je např. vakuové plazmové stříkání. Další možností je zkrátit dobu letu částice, toho můžeme docílit vyšší rychlostí částice nebo zkrácením dráhy letící částice, popř. je možné přidat chlazení substrátu nebo nanášet částice s větším průměrem [3].

Pórovitost nástřiků je nedílnou součástí, a také důležitou vlastností všech žárových nástřiků, jelikož má výrazný vliv na kvalitu a možnosti použití nástřiků. Jednotlivé póry vznikají nejčastěji kolem nenatavených částic a na hranicích jednotlivých splatů, viz *Obrázek 1*. U nástřiků odolných proti otěru a korozi je pórovitost značně nežádoucí, neboť zvyšuje drolení nástřiku a možnost předčasného lomu [3]. Naproti tomu existují i nástřiky, kde zvýšená pórovitost je žádoucí, jde např. o využití u implantátů v medicíně (pórovitost až kolem 40 %), u samomazných ložisek (pórovitost 10-30 %) a u tepelných bariér (viz kapitola 5.2, kde je pórovitost 8-15 %) [3].

Žárové nástřiky se uplatňují především při výrobě vysoce namáhaných komponentů, kde jsou požadovány specifické vlastnosti (např. nízká tepelná a elektrická vodivost, vysoká žáruvzdornost a žárupevnost, odolnost vůči opotřebení a korozi atd.). Protože vytvoření nástřikové vrstvy speciálního materiálu je často ekonomicky a časově náročné, tak se jimi opatřují především součástky pro extrémní podmínky, které by jinak svými původními vlastnostmi nevyhovovaly provozním nárokům. S žárovými nástřiky se tak můžeme setkat ve velké míře v leteckém, automobilovém, chemickém a ve strojním průmyslu a kromě jiné i v medicíně.

## 2.1 Sestava zařízení

Při typickém procesu vytváření žárových nástřiků se většinou uplatňují následující přístroje a zařízení:

### Hořák

Hořák, někdy se také označuje jako „*gun*“, je hlavní součástí celého zařízení a zdrojem tepelné a kinetické energie. Právě tato součást je zodpovědná za natavení a urychlení částic, aby mohly být úspěšně naneseny na substrát.

### Podavač („*feeder*“)

Podavač slouží k dopravě materiálu určeného k depozici, který je ve formě prášku, popř. drátu či tyče, ze zásobníku směrem k hořáku. Nejčastěji je ovšem využíván nástřikový materiál ve formě prášku a kvůli odlišné hustotě, morfologii a velikosti jednotlivých zrn nejrůznějších prášků, se práškové podavače mohou podstatně lišit

svoji konstrukcí. Pro rovnoměrné podávání prášků se jako transportní médium používá např. dusík nebo inertní plyn. Transportní médium musí být voleno tak, aby během letu natavených částic nevznikaly jejich vlivem nežádoucí oxidy, které by pak zhoršily vlastnosti výsledného nástřiku. Rychlost podavače určuje podávané množství v kg/h, na kterém mimo jiné závisí rychlost a kvalita tvorby nástřiků.

### Pracovní médium

Pracovní médium slouží k vytváření a stabilizaci plamene nebo proudu plazmatu a jsou jím většinou plyny, v některých případech i kapaliny.

### Řídící zařízení

Řídícím zařízením je nejčastěji počítač, který má za úkol korigovat výchyly depozičních parametrů od normálního stavu (například fluktuace v toku pracovních plynů), správně synchronizovat pohyby hořáku a součástky a zajistit dostatečné a plynulé podávání prášku (popř. drátu).

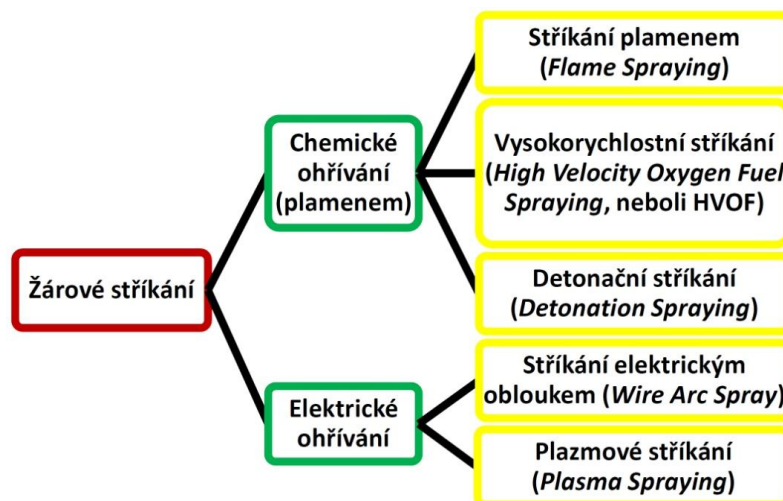
### Robot

Robot není nezbytným zařízením pro žárové stříkání, ale především u komplikovanějších metod je hojně používán. Robot má za úkol předepsaným způsobem pohybovat buď s hořákem anebo se součástkou, která má být opatřena žárovým nástřikem, za účelem rovnoměrného nanesení nástřiku.

## 2.2 *Metody žárového stříkání*

Existuje množství nejrůznějších metod žárového stříkání, které se navzájem odlišují jak dodávaným druhem energie, tak dosahovanými rychlostmi a teplotami letících natavených částic. Vznikly z důvodu vyhovět nejrůznějším ekonomickým a technickým aspektům, které jsou kladeny na aplikace žárových nástřiků.

Na následujícím *Obrázku 2* je shrnuto nejčastější rozdělení žárového stříkání na jednotlivé metody podle typu ohřevu. Vzhledem k zaměření disertační práce bude dále věnována zvýšená pozornost vysokorychlostnímu stříkání neboli metodě HVOF.



Obrázek 2 – Metody žárového stříkání dle typu ohřívání nanášených částic [4]

Zmíněné metody žárového stříkání se kromě využívání často velmi odlišných konstrukčních a technických provedení samotných hořáků odlišují také vlastnostmi letících částic, a tím i výslednými charakteristikami žárových nástřiků. Základní odlišnosti jednotlivých metod žárového stříkání shrnuje následující *Tabulka 1*.

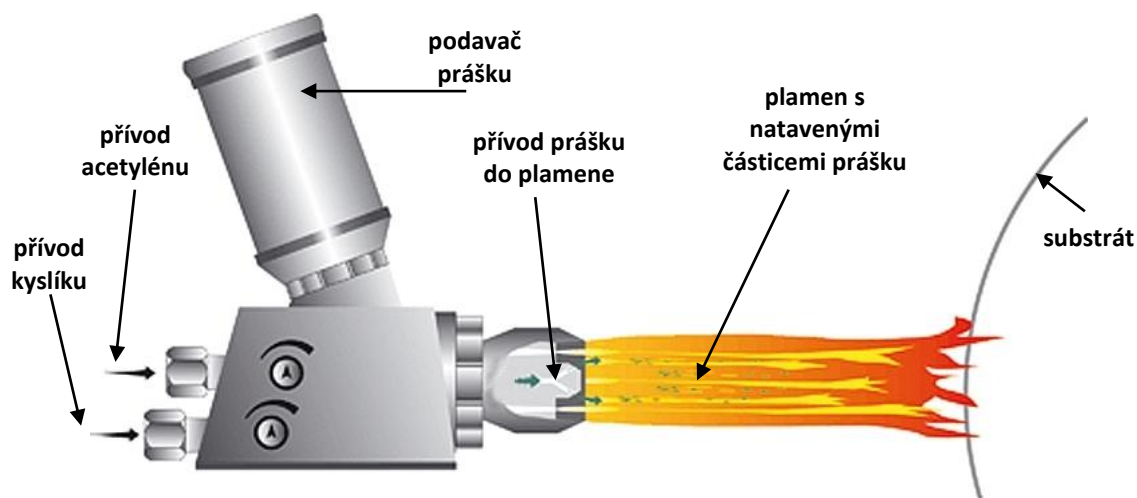
Metody žárového stříkání		Teplota plamene [K]	Rychlost plamene [m/s]	Příkon [kW]	Maximální teplota částic [°C]	Rychlost částic [m/s]	Rychlost podávání materiálu [g/min]	Rozsah hustoty nástřiku [%]	Typická tloušťka nástřiku [mm]	
Stříkání plamenem (Flame Spraying)		3500	50-100	20	2500	40-180	30-50	85-90	0,2-10	
Detonační stříkání (Detonation Spaying)		4200	>1000	10	n/a	800-1200	n/a	>95	0,3	
Stříkání elektrickým obloukem (Wire Arc Spray)		5000	50-100	2-5	>3800	100-300	150-2000	80-95	0,2-10	
Vysokorychlostní stříkání (HVOF – High Velocity Oxygen Fuel Spraying)		3200	500-1200	150-300	3300	600-1000	15-50	>95	0,1-0,3	
Plazmové stříkání (Plasma Spraying)	GSP	APS	15000	300-1000	40-200	>3800	200-300	50-150	90-95	0,05-1
		VPS	12000	200-600	40-120	>3800	200-300	25-150	90-99	0,05-1
	WSP	> 25000	1700-7000	80-200	>3800	50-200	>2000	85-95	0,2-10	

Tabulka 1 – Porovnání technických parametrů různých metod žárového stříkání [5]

### 2.3 Stříkání plamenem („Flame spraying“)

Stříkání pomocí plamene je nejstarší a technologicky nejméně náročnou metodou žárového stříkání. Hořením směsi stlačeného vzduchu a paliva (například vodíku, acetylenu, propanu a dalších) dochází k natavení materiálu určeného k tvorbě nástřiku, v tomto případě typicky prášku, drátu nebo tyče [2]. V oblasti ústí trysky hořáku dochází ke smísení paliva s kyslíkem a výsledné hoření probíhá typicky při teplotách kolem 3500 °C a letící částice jsou urychleny na 40-180 m/s. Díky nízké teplotě plamene a malé rychlosti dopadajících částic vykazuje nástřik velkou pórovitost (obvykle 10-15 %), nízkou přilnavost k substrátu a značné množství oxidů, ale kvůli dobré cenové dostupnosti se v průmyslu stále využívá pro nástřiky, na které nejsou kladeny vysoké nároky.

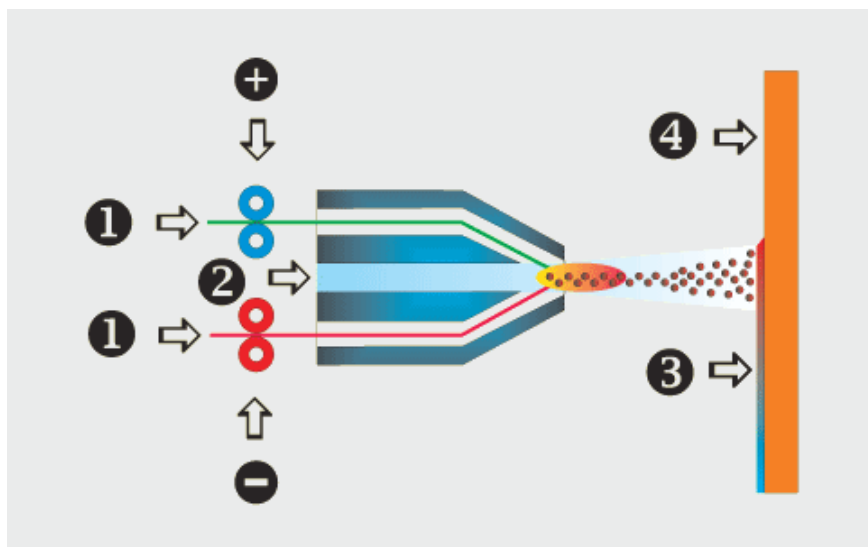
Jako palivo se nejčastěji využívá acetylen. Mezi typické materiály používané k těmto nástřikům patří nízkotavitelné kovy a slitiny, jako třeba hliník nebo bronzy. Schéma této metody využívající nanášený materiál ve formě prášku je na *Obrázku 3*.



Obrázek 3 – Schéma hořáku pro stříkání plamenem [6]

## 2.4 Stříkání elektrickým obloukem („Wire arc spray“)

Princip hořáku pro stříkání pomocí elektrického oblouku spočívá v přítomnosti dvou opačně nabitých tavných kovových drátů, neboli elektrod, mezi kterými vzniká elektrický oblouk a vlivem tepla dochází k odtavování konců těchto drátů. Elektrody mohou, ale nemusejí být ze stejného materiálu. Tavné dráty fungují zároveň jako zdroj materiálu pro tvorbu nástřiku, ten se na substrát dopravuje pomocí proudu stlačeného vzduchu, který je vháněn do hořáku. Schéma takového hořáku je vidět na *Obrázku 4*.



Obrázek 4 – Schéma hořáku využívajícího princip elektrického oblouku: 1 – kladně a záporně nabitý tavný drát, 2 – přívod stlačeného vzduchu, 3 – nástřik, 4 – substrát [7]

Stříkáním pomocí elektrického oblouku se vytváří zejména kovové nástřiky na bázi *Zn*, *Al*, *Cu* nebo korozivzdorných ocelí, takovéto nástřiky jsou velice odolné vůči opotřebení a korozi. Uplatnění tyto žárové nástřiky nachází třeba v automobilovém průmyslu, kde se používají na úpravu vnitřních povrchů motorů, převodovek a dalších součástí [8]. Pomocí elektrického oblouku lze ale nanášet materiál i na povrchy, které neodolávají vysokým teplotám, jako např. dřevo, plasty nebo sklo, protože k hoření dochází ve velké vzdálenosti od substrátu a ten je tak teplotně ovlivněn pouze dopadajícími částicemi [3].

Výhodou této metody pro průmysl je vysoká účinnost tvorby nástřiků, cenová dostupnost a velký výběr tavných drátů, tedy složení výsledného nástřiku. K nevýhodám patří nutnost, aby tavné dráty byly elektricky vodivé, a také fakt, že nástřik se vyznačuje pórovitostí kolem 20 %. Podmínka elektrické vodivosti drátů se někdy obchází tak, že drát určený k depozici se opatří vodivým obalem [7].

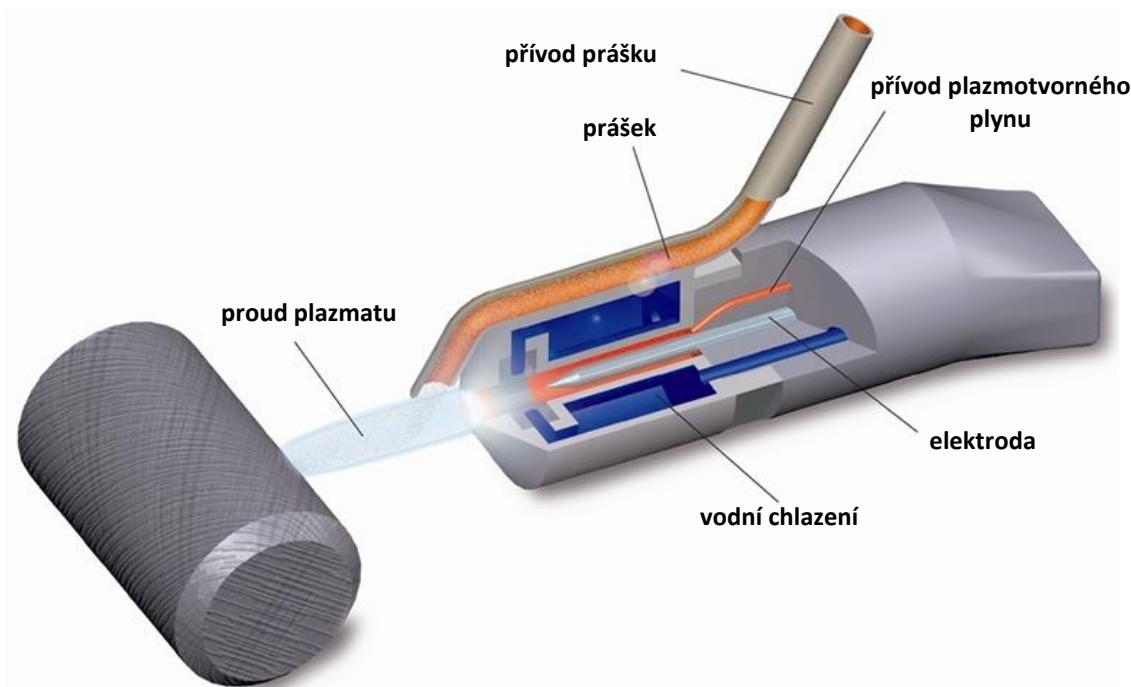
## 2.5 Plazmové stříkání

Plazmové stříkání se od ostatních metod žárového stříkání liší především tím, že k natavování a urychlování nástřikového materiálu nedochází v plamenu nebo v elektrickém oblouku, ale v proudu plazmatu, které je generováno plazmovým hořákem [5]. Nejteplejší oblast proudu plazmatu dosahuje na výstupu z plazmového hořáku teplot přes 15 000 K. Částice nástřikového materiálu, který je nejčastěji ve formě prášku, jsou tak roztaveny a expanzí plynů urychleny směrem k substrátu, na němž po dopadu vytváří síť splatů [4].

Využití plazmové nástřiky nacházejí zejména u vysoce exponovaných součástí, a to např. jako tepelné bariéry, tzv. TBC (viz kapitola 5.2). Plazmovým stříkáním se kromě klasických nástřiků dají vytvářet také tzv. samonosné nástřiky, ty se tvoří tak, že po nanesení dostatečně silného nástřiku se oddělí nástřik od substrátu a vznikne tak například trubka z materiálu, který by nebylo možné jiným způsobem připravit [2]. V některých případech se může plazmové stříkání využít při procesu zpracování prášků, kdy při absenci pevného substrátu, tedy například při stříkání do kapaliny nebo protiproudu vzduchu, dochází k ochlazení roztavených částic prášku již za letu, což způsobuje zakulacování (sferoidizaci) a homogenizaci zrn prášku [4].

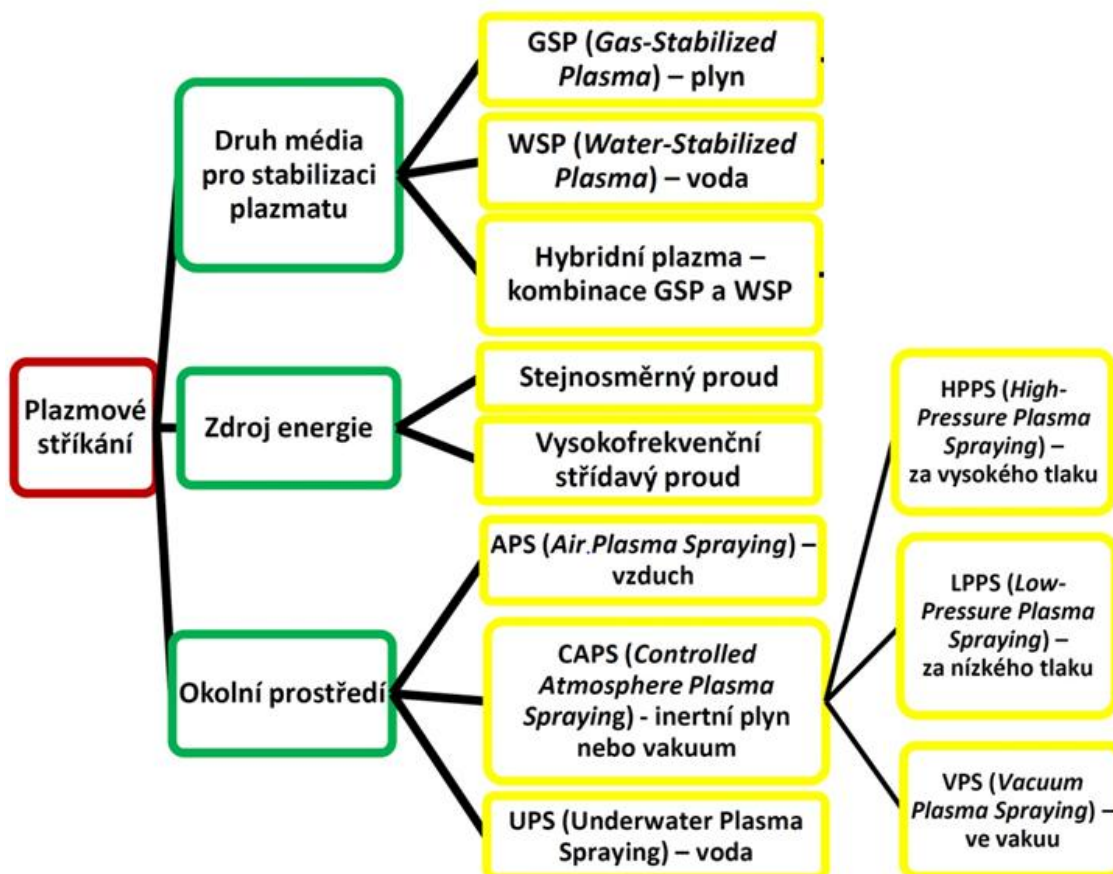
Většina používaných plazmových hořáků je typu GSP („*Gas-Stabilized Plasma*“), tedy plynem stabilizovaný plazmatron. V nich vzniká elektrický oblouk mezi wolframovou katodou uvnitř hořáku a vodou chlazenou stacionární měděnou anodou u ústí trysky. Jako plazmotvorný plyn se nejčastěji používá argon, popř. jiný inertní plyn, do kterého je přidáno malé množství vodíku, helia nebo dusíku pro zvýšení entalpie plazmatu [9]. Argon je výhodný, protože se nejsnadněji přeměňuje na plazma a nejméně opotřebovává anodu a katodu, navíc nereaguje s žádným typem nástřiků. Dusík je na druhou stranu nejlevnější variantou plazmotvorného plynu, ale jeho používání může vést k nežádoucímu vzniku nitridů. Vznik plazmatu se inicializuje vysokonapěťovým výbojem mezi katodou a anodou, to způsobí lokální ionizaci plynu a vznik elektrického oblouku mezi elektrodami, který způsobuje zahřívání, disociaci a ionizaci plynu, čímž vzniká plazma [3].

Plazmových hořáků existuje několik konstrukčních typů, jejich podrobnější rozdělení je uvedeno níže (viz *Obrázek 6*), schéma jednoho z nich je uvedeno na *Obrázku 5*.



Obrázek 5 – Schéma hořáku pro plazmové stříkání typu GSP [6]

Kvůli celé řadě parametrů při procesu plazmového stříkání existuje mnoho modifikací a konstrukčních provedení této metody, jejich rozdělení je na následujícím *Obrázku 6*.

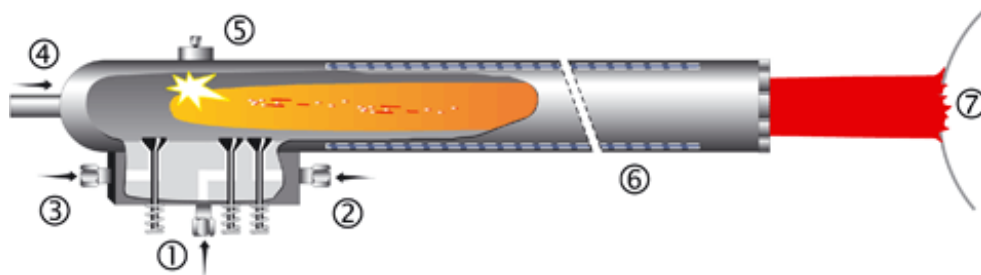


Obrázek 6 – Dělení plazmového stříkání podle různých kritérií [4]



## 2.6 Detonační stříkání („D-Gun / Detonation spraying“)

Hořák pro detonační žárové stříkání se skládá z dlouhé trubice, která je chlazená vodou, v níž jsou přívody pro prášek, kyslík a palivo. Palivem podobně jako u metody stříkání plamenem je nejčastěji acetylen. Dále se v hořáku nachází svíčka pro zažehnutí směsi, jak je patrné z Obrázku 7.



Obrázek 7 – Schéma hořáku pro detonační stříkání: 1 – přívod acetyleny, 2 – přívod kyslíku, 3 – přívod dusíku, 4 – přívod prášku, 5 – svíčka, 6 – vodou chlazená trubice, 7 – substrát [9]

Následkem detonace paliva dojde k zahřátí prášku na požadovanou teplotu a k jeho značnému urychlení až nad rychlost zvuku, kvůli tomu je tato metoda velice hlučná (více než 145 dB) [3]. Po každém zážehu se hořák pročistí proudem dusíku a celý cyklus se opakuje několikrát za sekundu, takže jde o nespojitý proces [9]. Frekvence mezi jednotlivými zážehy se pohybuje v rozmezí 3-6 Hz. Detonační nástřik umožňuje vytvářet, díky rychlosti letících částic až 1200 m/s [5], nástřiky s nízkou pórovitostí, vysokou adhezí a tvrdostí. Ve výsledném nástřiku je také přítomno jen malé množství oxidů, jelikož spalovaný plyn chrání částice před oxidací vlivem okolní atmosféry. Tato metoda se využívá na nástřiky cermetů WC-Co, protože dochází k nižšímu úbytku karbidů v nástřiku než při použití nástřiku plamenem nebo plazmovým hořákem [3].



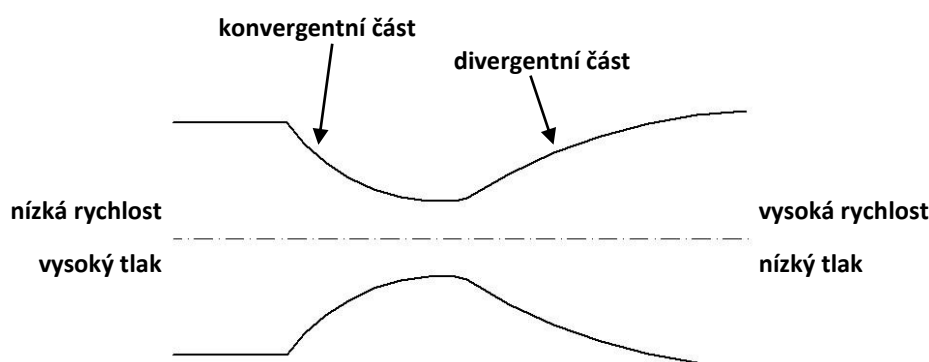
### 3 VYSOKORYCHLOSTNÍ STŘÍKÁNÍ PLAMENEM (METODA HVOF)

Zkratka HVOF pochází z anglického názvu („*High Velocity Oxygen Fuel Spraying*“) a byla vyvinuta roku 1958 [3], ale více průmyslově využívat se začala až v 80. letech 20. století. Principem činnosti je tato metoda nejpodobnější detonačnímu stříkání, ale na rozdíl od něj zde dochází ke kontinuálnímu spalování směsi paliva s kyslíkem, a ne k jednotlivým zážehům. Výhodou vysokorychlostního stříkání plamenem je obecně vysoká rychlost plamene, díky této vlastnosti je zkrácena doba letu částice, a tedy i doba, po kterou je letící částice vystavena okolnímu prostředí, díky tomu dochází k omezení oxidace nebo oduhličení v případě karbidů [3].

Kromě HVOF se lze v praxi setkat i s méně rozšířenou metodou HVAF, což pochází z anglického názvu („*High Velocity Air Fuel Spraying*“), jde tedy v podstatě o metodu HVOF, kde se místo reakce paliva s kyslíkem využívá reakce paliva se vzduchem.

#### 3.1 Princip HVOF

Jak již bylo uvedeno výše, tak metoda HVOF lze zjednodušeně přirovnat ke kontinuálnímu detonačnímu stříkání. Při HVOF stříkání se využívá buďto plynné palivo, jako třeba vodík, acetylen, zemní plyn, metan nebo propan anebo kapalné palivo, kam patří například kerosin. Palivo společně s kyslíkem je přiváděno do spalovací komory, kde dochází k jejich promísení a hoření. Výsledné horké plyny jsou urychleny na nadzvukové rychlosti díky použití konvergentně-divergentní trysky (tzv. Lavalovy trysky) [3]. Těchto vysokých rychlostí je dosaženo díky jejímu tvaru, který umožňuje zvýšení výtokové rychlosti plynů. Lavalova tryska se skládá z konvergentní a divergentní části, jak je patrné z *Obrázku 8*. V konvergentní části dosáhnou plyny kritické rychlosti (místní rychlost zvuku) v místě nejužšího průřezu, v divergentní části plyny dále expandují do nadzvukových rychlostí.

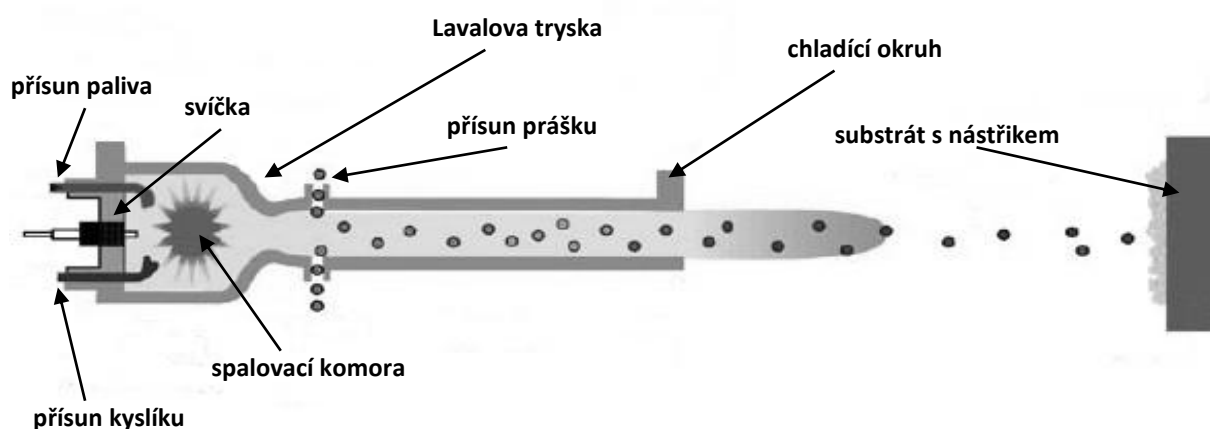


Obrázek 8 – Schéma Lavalovy trysky [10]

Přívod prášku je umístěn za Lavalovou tryskou, v místě, kde výstupní plyny dosahují již nadzvukových rychlostí, podávaný prášek je okamžitě nataven a unášen plyny směrem k deponovanému povrchu. Vysoká rychlost letících částic má za následek jejich lepší ukotvení na povrchu substrátu a dobré provázání jednotlivých splatek. Navíc se zabraňuje nežádoucím fázovým přeměnám a vyhoření jednotlivých fází v prášku, např. karbidů wolframu v nástřiku WC-Co [3].

Existuje několik konstrukčních variant uspořádání hlavních částí celého zařízení pro HVOF stříkání, mezi tyto části patří přívod paliva a kyslíku, podávání prášku, spalovací komora, chladicí okruh a koncový hořák (tryska). Velice důležitou vlastností HVOF stříkání je tzv. ekvivalentní poměr, jde o hmotnostní poměr paliva a kyslíku vůči jejich stechiometrickému poměru [3].

Spalovací komora a tryska jsou nejčastěji vyrobeny z materiálů odolných proti korozi, např. trysky bývají ze slitin mědi. Chlazení je důležitou součástí celého HVOF zařízení a bývá zajištěno pomocí vody nebo vzduchu. Plamen vystupující z trysky nadzvukovou rychlostí způsobuje expanzní a kompresní rázové vlny, anglicky nazývané „*shock diamonds*“, které jsou v plameni dobře viditelné a jsou typickou charakteristikou metody HVOF. Kvůli nadzvukovým rychlostem jako u detonačního stříkání je HVOF spjata s vysokou hlučností při provozu (až 133 dB) [3]. Schéma hořáku pro HVOF stříkání je uvedeno na *Obrázku 9*.



Obrázek 9 – Schéma hořáku pro vysokorychlostní stříkání (HVOF) [11]

U vysokorychlostního stříkání plamenem existuje velké množství vnějších a vnitřních procesních faktorů, které ovlivňují interakci částic prášku s plamenem, a tím i výsledné vlastnosti deponovaných nástřiků, patří mezi ně například:

- *typ prášku* – materiál, velikost a tvar zrn,
- *umístění přívodu prášku* – v jaké vzdálenosti a pod jakým úhlem vstupuje prášek do plamene, tzv. podávací vzdálenost a podávací úhel,
- *podávané množství* – množství prášku podaného za určitý čas,
- *palivo* – druh a jeho průtok,
- *tvar trysky*,
- *chlazení* – druh a jeho intenzita,
- *nosné médium* – plyn používaný pro transport prášku,
- *depoziční vzdálenost* – vzdálenost hořáku od substrátu neboli stříkací vzdálenost,
- *rychlost a teplota plamene*,
- *rychlost a teplota letících částic*,
- *míra oxidace částic* – nepoužívá-li se ochranná atmosféra,
- *povrch substrátu* – drsnost a teplota,
- *trajektorie a rychlost posuvu robota pohybuujícího s hořákem (popř. substrátem)*.

### 3.2 *Vlastnosti a aplikace HVOF nástřiků*

HVOF nástřiky se vyznačují malou pórovitostí a dobrou přilnavostí k substrátu, to je způsobeno především vysokou rychlostí dopadajících natavených částic prášku na substrát, která se pohybuje kolem 600-1000 m/s (viz *Tabulka 1*). Další výhodou je malé teplotní ovlivnění substrátu, a tedy jen malé změny struktury. Nejčastěji se vysokorychlostní nástřiky používají pro ochranu kovových součástí před opotřebením (otěrem) a korozí. Další výhodou HVOF je možnost nanášet povlaky větších tloušťek a se zbytkovým tlakovým napětím.

Typické prášky pro vysokorychlostní stříkání jsou nejrůznější cermety, zejména ty na bázi karbidů *Cr*, *W* nebo *Ti*. Tato metoda není příliš vhodná pro nástřik keramických prášků, protože teplota plamene běžně nedosahuje takových teplot, aby byl prášek dostatečně nataven a rozprostřen po substrátu, pro takovéto prášky je vhodnější např. plazmové stříkání.

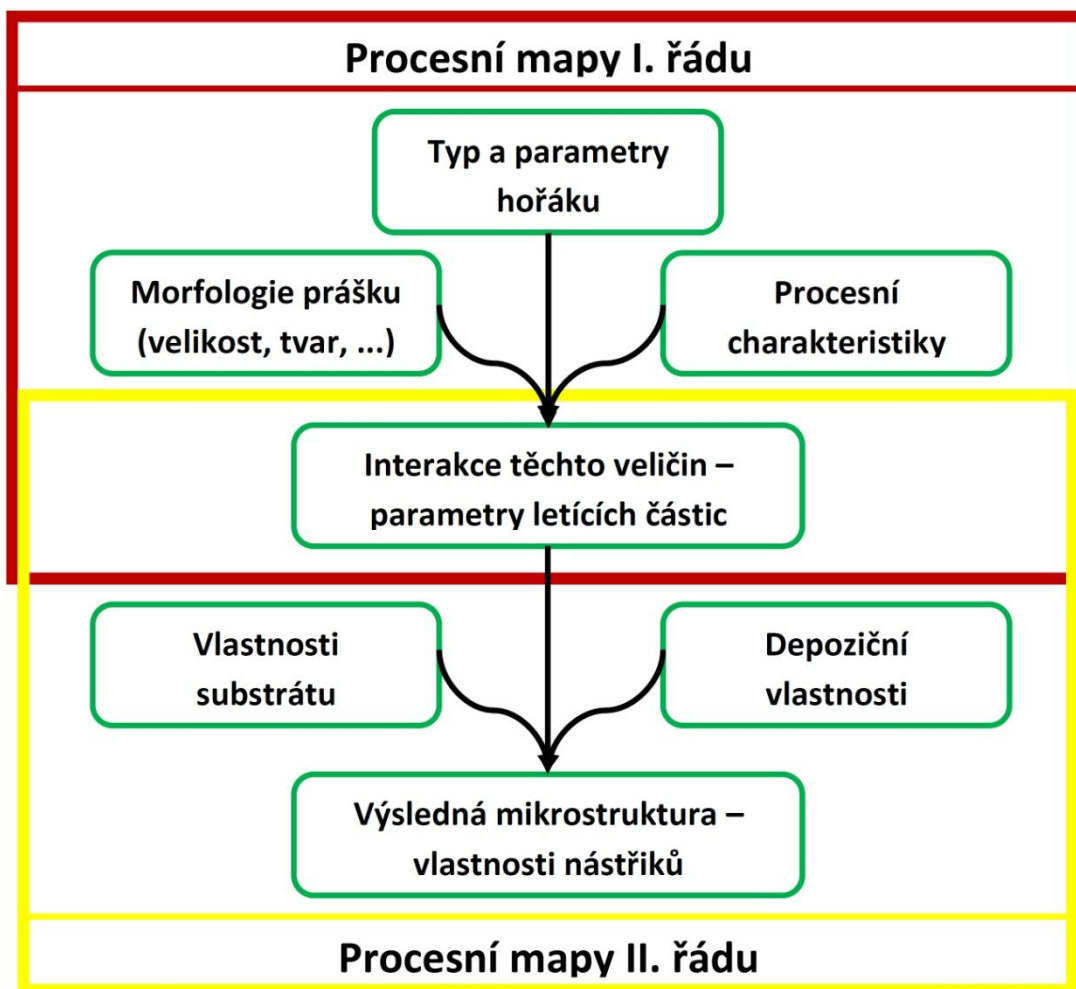
HVOF nástřiky nachází uplatnění např. v automobilovém průmyslu při výrobě pístních kroužků nebo válců, dále pak ve strojírenství (válců, ventilů atd.), v leteckém průmyslu (především části motorů) a v energetickém průmyslu (součásti turbín, vřetena, rošty atd.). Oproti tvrdému chromování při procesu HVOF nedochází k tvorbě karcinogenních iontů  $Cr^{6+}$  [12]. Jednou z méně využívaných možností použití HVOF nástřiků je medicína, kde se zkoumá jejich aplikace především na kloubní implantáty, aby se docílilo lepšího prorůstání kostních buněk do titanových implantátů, proto je jejich povrch pokryt vrstvou biokompatibilního keramického materiálu (hydroxyapatitu  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ) [13].

### 3.3 *Charakteristiky depozice HVOF*

Charakteristiky jakéhokoli depozičního systému, nejen HVOF, jsou propojeny s procesem vytváření žárových nástřiků a s jeho výslednými vlastnostmi pomocí tzv. procesní mapy [14]. Data pro vytvoření procesních map mohou být získána buď experimentálně anebo při dostatečné znalosti depozičního procesu odhadnuty z vhodného výpočetního numerického modelu [12].

Vytváření HVOF nástřiků je velice komplexní proces s mnoha řízenými (kontrolovatelnými), a také neřiditelnými parametry, proto je velmi důležité pochopení vztahů mezi vstupními a výstupními parametry depozice. K tomu slouží právě procesní mapy, které umožní optimalizovat nastavení depozičního procesu podle požadavků, které jsou kladeny na výsledné vlastnosti nástřiků [14].

Procesní mapy žárových nástřiků se dají rozdělit na dva základní typy podle toho, jaké veličiny a parametry vzájemně propojují, jak je vidět na schématu na *Obrázku 10*.



Obrázek 10 – Dělení procesních map [15]

V ideálním případě oba typy procesních map dovolují řídit či odhadovat charakteristiky procesu a výsledných nástřiků do jisté míry i bez nutnosti použití diagnostických přístrojů. Významně tak snižují úsilí, které je třeba vynaložit pro zvýšení kvality a produktivity nástřiků, čímž zlepšují ekonomiku celého provozu. Zároveň umožňují snadnější pochopení depozičního procesu, případně dávají informaci o citlivosti depozice na daný parametr [15].

Někdy je také uváděn i třetí typ procesních map, který dává do souvislosti vztah mezi vlastnostmi nástřiku a jeho odolností vůči prostředí (otěruvzdornost, korozivzdornost atd.) [12].

Procesní mapy I. řádu lze označit jako diagnostiku letících částic [16], ta se provádí pomocí přístrojů, které snímají letící částice v plamenu, a to buď individuálně, nebo integrálně, typicky ve stříkací vzdálenosti. Mezi tyto přístroje patří například: *DPV-2000*, *Accuraspray*, *SprayWatch*, *Torch Diagnostic System (TDS)*, *SprayCam* a další [17] [12]. Procesní mapy I. řádu zahrnují veličiny, které ovlivňují teplotu, rychlost a velikost letících částic. Mezi tyto veličiny patří (viz *Obrázek 10*):

#### Typ a parametry hořáku

Do této skupiny patří především následující charakteristiky přístroje [12]:

- výkon,
- tvar výstupní trysky,
- přísun prášku – trajektorie.

Trajektorie částic podávaného prášku je závislá na několika faktorech, mezi které patří, kromě úhlu pod kterým jsou přiváděny do plamene, také hmotnost a rychlost částic. Rychlost, s jakou částice dopadají na substrát, je pak závislá zejména na rychlosti a hustotě plamene.

Kvůli malému momentu hybnosti se malé a málo hmotné částice vůbec nedostanou do nejteplejší části plamene. Naopak větší a hmotnější částice s větším momentem hybnosti snáze proniknou do středové části plamene, kde je vyšší teplota, takže může dojít k jejich dostatečnému natavení. V případě velkých (velmi hmotných) nebo příliš rychlých částic může ale dojít k tomu, že částice proniknou nejteplejší částí plamene opět do oblasti s nižšími teplotami a v důsledku toho dojde k jejich nedostatečnému natavení. To má také za následek větší přítomnost nenatavených částic prášku ve výsledném nástřiku a zhoršení celkové depoziční účinnosti procesu [9].

#### Morfologie prášku

Prášek pro žárové, resp. HVOF stříkání je v praxi připravován množstvím rozdílných procesů. To má za následek například změny tvaru, čistoty prášku, hustoty částic, obsahu jednotlivých fází nebo sypkosti prášku. Prášky s rozdílnou morfologií či velikostí (granulometrií) mohou vykazovat rozdílné hodnoty teplot a rychlostí letících částic, a tím tak ovlivňovat i výslednou mikrostrukturu nástřiků, a tedy i jejich vlastnosti.

Nejdůležitějším parametrem všech prášků je velikost jednotlivých částic a jejich tvar, který může být od kulovitých plných či dutých částic až po protáhlé částice s ostrými hranami. Obecně lze říci, že čím užší je distribuce velikostí jednotlivých částic, tím je proces depozice lépe definovaný a snáze říditelný [18].

První prášky pro žárové stříkání byly připravovány nejjednodušší metodou, a to drcením s následným prosíváním a separací nečistot. Bohužel tímto způsobem nebylo možné připravit prášky z materiálů s vysokou houževnatostí, to ale vyřešila metoda rozstříkování (tzv. atomizace), kdy roztavený kov je okamžitě chlazen a rozprašován proudem vzduchu či inertního plynu (např. dusík, helium, argon), popř. pomocí vodní sprchy. Tímto způsobem se v současnosti připravuje největší množství prášků

pro žárové stříkání. Dalšími metodami přípravy prášků jsou např. elektrolýza nebo precipitace z tuhého roztoku [3].

### Procesní charakteristiky

Sem můžeme zařadit následující [12]:

- typ paliva,
- průtok paliva,
- průtok kyslíku,
- poměr mezi palivem a kyslíkem.

Poměr mezi palivem a kyslíkem je jeden z nejvýznamnějších parametrů, který určuje rychlost a teplotu letících částic, a který může být poměrně snadno měněn i během chodu HVOF hořáku. Zvýšením průtoku paliva i kyslíku dosáhneme prodloužení plamene což má za následek snížení přítomnosti oxidů v kovových nástřících, neboť letící částice jsou po delší dobu v plamenu a přijdou tak méně do styku s okolním prostředím, které způsobuje vznik oxidů [12].

Procesní mapy II. řádu vychází z procesních map I. řádu a zahrnují veličiny, které ovlivňují výsledné vlastnosti nástřiků. Mezi tyto veličiny patří (viz *Obrázek 10*):

### Vlastnosti substrátu

Mezi parametry substrátu, které ovlivňují výslednou mikrostrukturu, a tedy i vlastnosti nástřiku, řadíme např. drsnost substrátu a jeho teplotu během depozice. Substrát pro HVOF stříkání je nejprve třeba řádně očistit a odmastit a následně otryskat, čímž se značně zvýší drsnost povrchu substrátu a natavené částice prášku se tak po dopadu na substrát snadněji uchytí [3].

Při jakémkoli žárovém stříkání je třeba mít pod kontrolou teplotu substrátu, protože například při velmi krátkých odstupech mezi jednotlivými depozičními cykly nebo pokud je substrát nedostatečně ochlazován, může poměrně snadno dojít k přehřátí, a tedy k tepelnému ovlivnění substrátu, a následně k degradaci některých jeho vlastností. Nebezpečí tepelného ovlivnění substrátu hrozí zejména při krátkých stříkacích vzdálenostech.

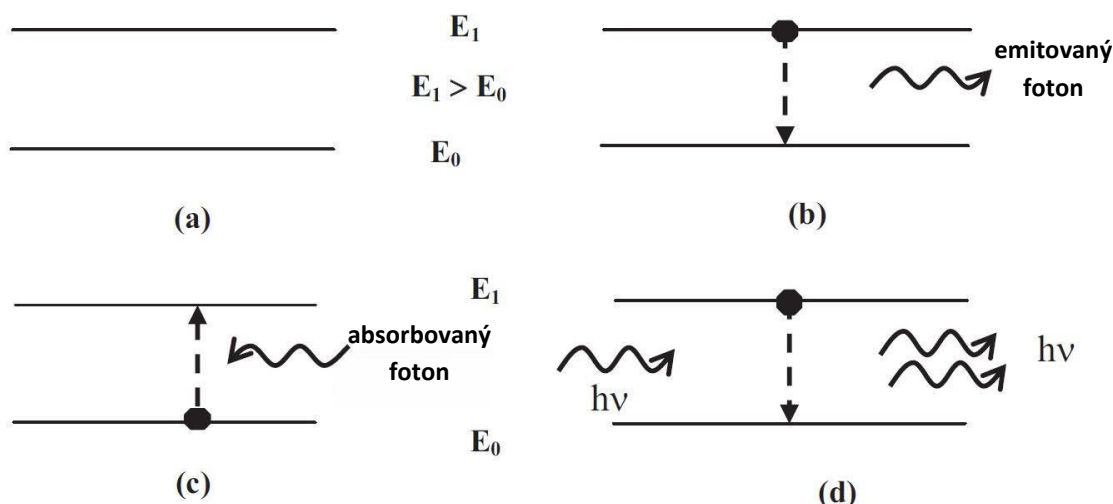
### Depoziční vlastnosti

Mezi hlavní depoziční vlastnosti, které mají výrazný vliv na výslednou mikrostrukturu nástřiku, patří stříkací vzdálenost. Menší stříkací vzdálenost obecně zvyšuje depoziční účinnost, tedy tloušťku výsledného nástřiku, ovšem hrozí zde riziko tepelného ovlivnění substrátu. Naproti tomu zvyšování stříkací vzdálenosti má obecně opačný efekt, tedy snížení depoziční účinnosti, a tedy i zmenšení tloušťky výsledného nástřiku [2]. Důležitá je i vhodně zvolená rychlost a trajektorie, po které se hořák, resp. substrát pohybuje. Nesprávně nastavená trajektorie může způsobit nerovnoměrnosti v tloušťce nástřiku.

## 4 LASER

Slovo laser je zkratka z anglického názvu „*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*“. Laser je zařízení, které vyzařuje úzký svazek světla zesílený pomocí vynucené emise fotonů, jedná se tedy o zdroj koherentního monochromatického elektromagnetického záření. První laser byl zkonstruován v 60. letech 20. století T. H. Maimanem [19] a jednalo se o pevnolátkový rubínový laser (viz kapitola 4.1.1).

Princip laseru je založen na fyzikálním jevu zvaném vynucená (stimulovaná) emise fotonů, tento jev je schematicky znázorněn na následujícím *Obrázku 11*.



Obrázek 11 – Emise a absorpce fotonů: (a) systém se dvěma energetickými hladinami, (b) spontánní emise fotonu, (c) absorpce fotonu, (d) stimulovaná emise fotonů [20]

Při přechodu atomu z vyššího energetického stavu do nižšího energetického stavu dojde k uvolnění energie, která může být ve formě záření (fotonu), frekvence takového fotonu je potom dána následujícím vztahem [19]:

$$\nu = \frac{E_1 - E_0}{h}, \quad (1)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta,  $\nu$  je frekvence a energie  $E_1 > E_0$ . Pokud k takovému přechodu došlo samovolně, tak hovoříme o samovolné (spontánní) emisi fotonu (viz *Obrázek 11–b*). Pokud je atom v nižším energetickém stavu, tak pro přechod do vyššího energetického stavu naopak potřebuje energii absorbovat, např. v podobě fotonu (viz *Obrázek 11–c*). K vynucené (stimulované) emisi dojde v případě, když atom na vyšší energetické hladině interaguje s fotonem, který ho přinutí (stimuluje) k přechodu na nižší energetickou hladinu, výsledkem takovéto vynucené emise jsou dva emitované fotony (viz *Obrázek 11–d*) [20].

S laserem se můžeme setkat v široké škále nejrůznějších aplikací od medicíny (využití např. v dermatologii či chirurgii) přes průmysl (řezání, kalení, přetavování atd.) až po vojenské aplikace (např. naváděcí a zbraňové systémy).

## 4.1 Typy laserů

V praxi se lze setkat s velkým množstvím nejrůznějších typů laserů, ty je možné rozdělovat podle různých kritérií, kterými jsou např. [21]:

### Aktivní prostředí

- pevnolátkové,
- polovodičové,
- kapalinové,
- plynové.

### Způsob buzení (excitace)

- elektrickým výbojem,
- elektronovým svazkem,
- průchodem elektrického proudu,
- opticky,
- chemickou reakcí,
- tepelnými změnami.

### Vlnová délka

- infračervené (780 nm – 1 mm),
- viditelné spektrum (360 nm – 780 nm),
- ultrafialové (10 nm – 360 nm),
- rentgenové (10 pm – 10 nm).

### Režim

- kontinuální – nepřetržité záření,
- pulzní – pulzy s vysokou frekvencí (řádově femtosekundy až mikrosekundy),
- impulzní – pulzy s nízkou frekvencí, ale vysokou energií.

### Využití

- průmysl – řezání, svařování, kalení, vrtání, gravírování, obrábění, ...
- lékařství – chirurgie, onkologie, oftalmologie, dermatologie, ...
- elektronika – výpočetní technika, tiskárny, metrologické přístroje, ...



### 4.1.1 Dělení laserů podle aktivního prostředí

Nejčastěji používaným dělením laserů je podle druhu aktivního prostředí, které slouží jako zdroj emitovaných fotonů. Jak již bylo zmíněno výše, tak lze rozlišit následující skupiny laserů [20], [21]:

#### Pevnolátkové

U takovýchto laserů je aktivním prostředím dielektrikum, tj. pevná, opticky propustná látka. V pevnolátkových laserech se nejčastěji vyskytuje optické buzení a tyto lasery mohou pracovat v různých režimech [22]. Pracují nejčastěji s vlnovými délkami v oboru infračerveného a viditelného spektra.

Mezi konkrétní představitele pevnolátkových laserů řadíme rubínový laser, jehož aktivním prostředím je syntetický krystal rubínu a nejčastěji pracuje v tzv. pulzním režimu [21].

Nejrozšířenějším pevnolátkovým laserem je v současnosti laser neodymový (Nd:YAG). Aktivním prostředím je izotropní krystal  $Y_3Al_5O_{12}$ , tedy yttrito-hlinitý granát (z toho zkratka YAG), který je dopovaný ionty neodymu  $Nd^{3+}$  [20]. Může pracovat jak v pulzním, tak v kontinuálním režimu a pro jeho buzení se používají výbojky nebo laserové diody. Nd:YAG laser se uplatňuje jak v průmyslu při řezání, svařování nebo kalení, tak např. i v oční mikrochirurgii.

#### Polovodičové

Aktivním prostředím polovodičových laserů je polovodičový materiál, ve kterém jsou aktivními částicemi volné nosiče náboje, aktivní prostředí je tedy tvořeno PN přechody a k buzení je využíván elektrický proud [21]. Zdrojem záření je tzv. laserová dioda, proto se lze také setkat s označením diodové lasery.

Laserová dioda má velice malé rozměry, což je jeden z důvodů, proč jsou polovodičové lasery v dnešní době nejrozšířenějším typem laserů. Další výhodou je vysoká činnost, a to až 50 % [22]. Nevýhodou polovodičových laserů je rozbíhavost vyzařovaného paprsku a poměrně značná závislost parametrů záření na teplotě aktivního polovodičového materiálu. S polovodičovými lasery se lze setkat např. v elektronice nebo výpočetní technice.

Laser typu HPDD, který se řadí mezi infračervené diodové lasery byl využit pro tepelné zpracování žárových nástřiků v rámci experimentální části této disertační práce (viz kapitola 7).

#### Kapalinové

V kapalinových laserech jsou aktivními prostředím roztoky komplexních organických barviv nebo speciálně připravené kapaliny, dopované ionty vzácných zemin a pro jejich buzení se nejčastěji používá optické záření. Tyto lasery mohou pracovat v širokém spektru vlnových délek, a proto nachází uplatnění především ve spektroskopii a nově i v medicíně pro boj s rakovinou tvornými nádory [21].

### Plynové

Plynové lasery mají plynné aktivní prostředí, které může být tvořeno atomy, ionty nebo molekulami [22]. Mohou pracovat kontinuálním nebo pulzním režimem, a to v širokém rozsahu vlnových délek a jsou nejčastěji buzeny elektrickým výbojem. Nevýhodou plynových laserů je nepřilíš velký výkon.

Mezi nejběžnější zástupce plynových laserů patří [22]:

- CO<sub>2</sub> laser – infračervené spektrum, hojně využívaný v průmyslu k řezání, vrtání, svařování, ale také využíván v medicíně,
- helium–neonový laser – vyzařuje červeně, využívá se v měřicí technice, holografii a geodézii,
- argonový laser – vyzařuje modře.

V následující *Tabulce 2* jsou shrnuty nejběžnější typy laserů a jejich základní parametry jako vlnová délka, výkon a pracovní režim [20].

<i>Typ laseru</i>	<i>Vlnová délka [nm]</i>	<i>Výkon [W]</i>	<i>Pracovní režim [-]</i>
<i>Rubínový</i>	694,3	několik MW	pulzní
<i>Nd:YAG</i>	1064	1-3000	kontinuální pulzní
<i>Polovodičový</i>	infračervené až viditelné spektrum	0,001-0,1	kontinuální pulzní
<i>Kapalinový</i>	infračervené až ultrafialové spektrum	0,001-1	kontinuální pulzní
<i>CO<sub>2</sub></i>	10600	1-40000	kontinuální pulzní
<i>Helium–neonový</i>	632,8	0,001-1	kontinuální
<i>Argonový</i>	515 nebo 458	0,001-1	kontinuální

Tabulka 2 – Porovnání vybraných parametrů nejběžnějších typů laserů [20]

## 4.2 Využití laseru v materiálovém inženýrství

Kromě široce používaného využití laseru jako nástroje pro řezání nejrůznějších typů materiálů se lze v materiálovém inženýrství setkat s laserem při zpracování (ošetření) povrchů, zejména kovových materiálů, několika způsoby, mezi které patří mimo jiné následující techniky [20]:

- laserové kalení,
- laserové navařování,
- laserové přetavování.

U takto ošetřených materiálů obecně dochází ke zvýšení odolnosti povrchu, a to působením různých vlivů, např. zvýšení tvrdosti a tuhosti materiálu, změnou struktury povrchu nebo vznikem zbytkových tlakových napětí.

Pohyb laseru je v drtivé většině případů automatizován pomocí robota a laser se po povrchu materiálu pohybuje kontinuálně v liniích, proto je potřeba, v závislosti na typu laseru, zvoleném materiálu a metodě zpracování, zajistit, aby se stopy laseru dle potřeby překrývaly, tedy aby byla zajištěna homogenita výsledného tepelně zpracovaného povrchu [23].

Oproti většině ostatních metod tepelného i mechanického zpracování povrchu je jednou z největších výhod laseru možnost lehce ošetřovat i prostorově složité povrchy. Kromě toho je možné laserem ošetřit jen vybraná exponovaná místa na povrchu, čímž se obecně šetří náklady, které by bylo jinak potřeba vynaložit na ošetření celé komponenty.

### 4.2.1 Laserové kalení

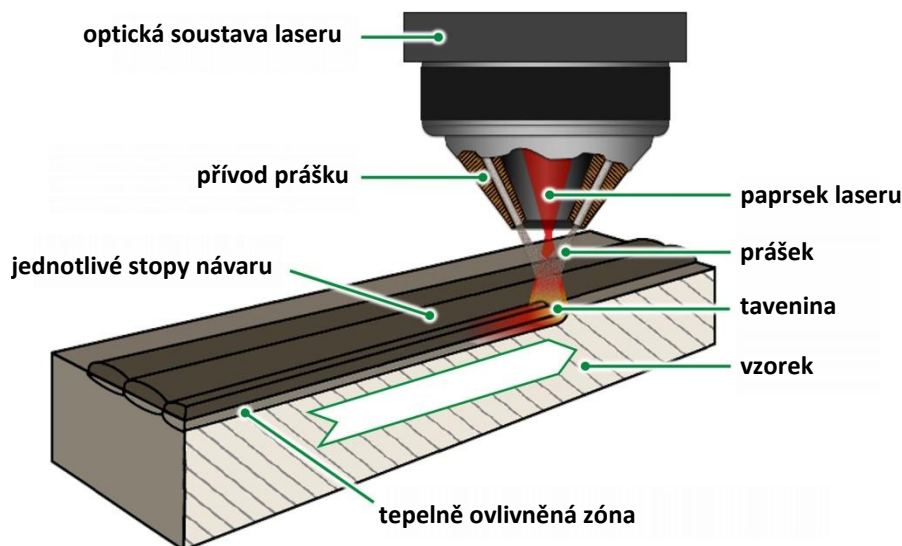
Jedná se o tepelné zpracování materiálů na bázi železa (např. různé typy ocelí, šedá litina a další.), které obsahují nejméně 0,2 % uhlíku [23]. Povrch materiálu je při laserovém kalení intenzivně zahříván fokusovaným laserovým paprskem a dochází tak k rychlému ohřevu a následnému prudkému ochlazení ošetřené oblasti. Důsledkem laserového kalení je změna mikrostruktury a vlastností povrchu až do hloubky několika milimetrů, tyto změny i hloubka prokalení jsou závislé na parametrech laseru, zejména specifické energii (viz kapitola 4.2.3), a na schopnostech materiálu pohlcovat laserové záření, ale i na mikrostruktuře materiálu před laserovým kalením [20]. Důležitou podmínkou při laserovém kalení je fakt, že povrch je zahříván vždy na nižší teploty, než je teplota tání daného materiálu.

Při laserovém kalení ocelí dochází nejprve v ozářeném místě vlivem zvýšené teploty k austenitizaci a po přesunutí laserového paprsku dále, dojde k velice rychlému ochlazení, které má za následek vznik martenzitické struktury. Ochlazování probíhá nejčastěji jen vlivem působení okolního materiálu komponenty, a proto není potřeba dodatečného chladícího média. Martenzit díky své tvrdosti výrazně zvýší tvrdost povrchu a odolnost vůči opotřebením [23]. U choulostivých komponent je možnost provádět laserové kalení v ochranné atmosféře, aby se zamezilo nežádoucí oxidaci.

Laserové kalení se nejčastěji používá na ošetření povrchu licích a lisovacích forem s komplikovanými tvary, dále pak na lopatky turbín, ozubená kola, pístní kroužky a další vysoce zatěžované komponenty [20].

## 4.2.2 Laserové navařování

Laserové navařování, též anglicky jako „*laser cladding*“ je metodou úpravy materiálu, při které se nanáší na povrch vzorku vrstva nového materiálu za účelem vylepšení povrchových vlastností. Schematický popis laserového navařování je na *Obrázku 12*.



Obrázek 12 – Schéma jednostupňového laserového navařování [24]

Při laserovém navařování je prášek vháněn, nejčastěji pomocí nosného plynu, do laserového paprsku a dochází k jeho okamžitému natavení a nanesení na vzorek (substrát), vzniká tak vrstva návaru s tloušťkou od 0,5 mm až po několik milimetrů [23]. Tato metoda se označuje jako jednostupňová, protože k vytvoření návaru dojde během jediného kroku. V místech, kde se materiál návaru pojí se substrátem, vzniká tenká vrstva, kde se oba materiály mísí, obecnou snahou je tloušťku této vrstvy snížit na minimum. Kromě toho dochází v blízkém okolí návaru, vlivem vysokých teplot, ke vzniku tepelně ovlivněné zóny (často označované jako HAZ, což je zkratka z anglického názvu „*Heat Affected Zone*“), v té může dojít k částečné změně mikrostruktury, např. vlivem rekrystalizace. Výsledný laserový návar se vyznačuje hladkým povrchem a malou pórovitostí [24].

Méně častou metodou, někdy též označovanou za dvoustupňovou, laserového navařování je případ, kdy se prášek určený k navařování nejprve na substrát rovnoměrně rozprostře a poté je pomocí laseru přetaven. Výhodou je možnost připravit vrstvy i s výrazně menší tloušťkou než při jednostupňovém laserovém navařování, na druhou stranu je metoda hůře aplikovatelná na prostorově složité povrchy.

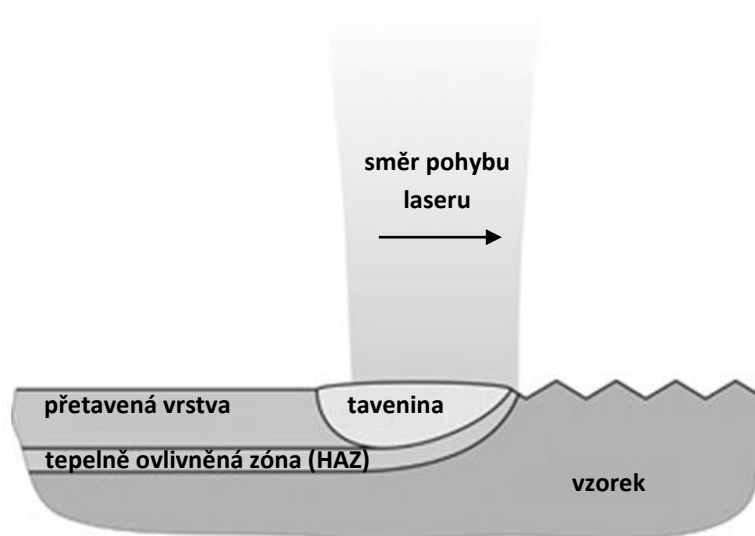
Laserový návar se od všech typů žárového stříkání liší tím, že nedochází k mechanickému spojení nástřiku a substrátu, ale vlivem natavení se vytvoří metalurgický spoj [24]. Jedná se také o velice efektivní metodu z hlediska depoziční účinnosti, která se blíží k 100 % [23]. Další nespornou výhodou je možnost vysokého stupně automatizace celého procesu laserového navařování.

### 4.2.3 Laserové přetavování

Laserové přetavování povrchu, někdy též ve zkratce označováno jako LSR (z anglického názvu „*Laser Surface Remelting*“), je další z metod tepelného zpracování a na rozdíl od laserového kalení zde dochází k lokálnímu natavení materiálu. Další rozdíl oproti laserovému kalení je, že na přetavení povrchu je potřeba větší množství energie, a proto je laserový paprsek více fokusován a vytváří tak užší stopu než při laserovém kalení [23].

Jedná se o technologii, která mění povrchové vlastnosti materiálů za účelem jejich zlepšení. Nejčastěji se tak vylepšuje odolnost vůči opotřebení a povrchová tvrdost materiálu [25]. U žárových nástřiků má laserové přetavování za následek snížení míry pórovitosti a eliminaci oxidů na hranicích jednotlivých splatů, to vede ke zvýšení vnitřní soudržnosti (kohezní pevnosti) nástřiku, což má sekundárně efekt na zlepšení odolnosti vůči korozi a opotřebení [25].

Obecně má laserové přetavení tu výhodu, že je u něj možné různým nastavením laseru, zejména změnou výkonu a velikosti stopy, měnit výslednou specifickou energii laseru, ta se často označuje jen jako SE a je udávána v jednotkách  $J/mm^2$ . Platí, že specifická energie je přímo úměrná výkonu laseru, naopak s rostoucí rychlostí pohybu a velikosti stopy laseru se specifická energie snižuje. Změnou specifické energie je možné měnit hloubku přetavené vrstvy a docílit tak různých vlastností materiálu vzhledem k vzdálenosti od povrchu vzorku. Závislost hloubky přetavené vrstvy na velikosti specifické energie lze v ideálním případě považovat za lineární [25]. Schematicky je laserové přetavování znázorněno na *Obrázku 13*.



Obrázek 13 – Laserové přetavování povrchu [26]

Výhodou laserového přetavování oproti jiným metodám tepelného zpracování je neovlivnění substrátu jako celku. V závislosti na materiálu substrátu a nástřiku se často před samotným procesem přetavení provede předehřátí vzorku, aby se tak zmenšil teplotní šok, který musí vzorek podstoupit. Pokud byla přetavena jen část nástřiku, tak mezi vrstvami původního nepřetaveného a přetaveného nástřiku vznikne i tenká vrstva nástřiku s rekrytalizovanou strukturou (na *Obrázku 13* jako tepelně ovlivněná zóna). V případech, kdy se přetavuje celý nástřik, dochází k natavení substrátu a částečnému promísení s nástřikem, původní mechanické spojení nástřiku se substrátem se tak změní na metalurgické.

## 5 MATERIÁLY PRO ŽÁROVÉ NÁSTŘIKY

V této kapitole jsou představeny materiály, které jsou více či méně vhodné pro žárové nástřiky s nejrůznějším účelem použití, zejména pak pro aplikace, kde je vyžadována vysoká odolnost vůči opotřebením.

### 5.1 Otěruvzdorné materiály

Pomocí žárových nástřiků, zejména pak metodou HVOF lze připravovat otěruvzdorné nástřiky kovů a cermetů, tedy kompozitních materiálů vzniklých spojením kovu a keramiky a v omezené míře také nástřiky keramických materiálů. Základem typických otěruvzdorných nástřiků jsou karbidy chromu  $Cr_3C_2$  a karbidy wolframu  $WC$ , které jsou součástí kovové matrice na bázi  $Ni$ ,  $Cr$ ,  $Co$  nebo jejich kombinace [12].

Kromě cermetu  $WC-Co$  se lze také setkat s otěruvzdornými nástřiky typu  $WC-Ni$  nebo  $Cr_3C_2-NiCr$ , jež lze zjednodušeně označit jako nástřik typu  $CrC$ . Takovéto nástřiky jsou ale za normálních teplot obecně méně otěruvzdorné než typy  $WC-Co$  nebo  $WC-Ni$ , tento jev se ale s rostoucí teplotou mění, neboť již při teplotách kolem  $450\text{ }^\circ\text{C}$  v korozním prostředí vykazují nástřiky typu  $CrC$  lepší otěruvzdornost. S pokračujícím nárůstem teploty se jako alternativa k nástřikům typu  $CrC$  jeví např. cermety na bázi karbidu titanu  $TiC$  nebo boridu  $TiB_2$  [12], které vykazují vysokou tvrdost, nízkou hustotu, a kromě jiného i dobrou žáruvzdornost.

Důležitou roli při otěru všech materiálů hrají třecí fragmenty, zejména jejich množství a jejich tvrdost. Jsou-li třecí fragmenty během procesu opotřebením stále přítomny, tak zvyšují intenzitu opotřebením, a to až několikanásobně, proto je vhodné třecí fragmenty odvádět pryč od třecích ploch za pomoci nějakého média (kapalina, plyn).

Vhodnost metody HVOF pro otěruvzdorné nástřiky dokazují i výsledky abrazivních zkoušek provedených v práci [12], kde se porovnával váhový úbytek materiálu pro tři různé typy nástřiků ( $YSZ$ ,  $Al_2O_3$  a  $Cr_2O_3$ ) připravené jak pomocí metody HVOF, tak pomocí plazmového stříkání, konkrétně metodou APS. Ve všech třech případech vykazovaly HVOF nástřiky několikanásobně menší váhové úbytky materiálu než nástřiky připravené metodou APS. Toto chování bylo doprovázeno i vyššími hodnotami mikrotvrdosti u HVOF nástřiků. Pozorované výsledky lze přisoudit především nízké pórovitosti a vysoké adhezi HVOF nástřiků [12].

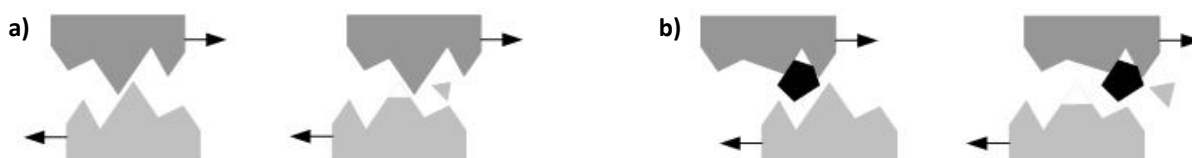
V silně reaktivním prostředí, jaké je např. uvnitř turbín, kde je přítomnost vysokotlaké páry, dochází kromě koroze, resp. oxidace také k erozi způsobené drobnými částicemi (nečistoty, oxidy železa atd.). Působení oxidace a eroze souběžně má za následek mnohem rychlejší degradaci vlastností materiálu, než kdyby jednotlivé degradační procesy působily samostatně, z toho důvodu se zavádí pojem erozivní koroze. V takovémto prostředí velice dobře odolávají např. nástřiky cermetů na bázi karbidů  $Cr_3C_2$  nebo nejrůznější slitiny s vysokým podílem  $Ni$ ,  $Cr$  a  $Co$  [12].

### 5.1.1 Typy opotřebení

Otěruvzdornost určitého materiálu lze charakterizovat jako jeho odolnost vůči opotřebení, u žárových nástřiků se nejčastěji lze setkat s abrazivním, erozivním a případně adhezivním typem opotřebení.

#### 5.1.1.1 Abrazivní opotřebení

Abrazivní opotřebení se projevuje poškozením nebo opotřebením povrchu materiálu jiným tělesem nebo tvrdými abrazivními částicemi, ty mohou vznikat i při samotném procesu abraze, a to odstraňováním materiálů z povrchů jednotlivých těles [27]. U abrazivního opotřebení se rozlišují dva nejčastější typy, a to dvou-tělesová a tří-tělesová abraze, jejich schematické zobrazení je na *Obrázku 14*.



Obrázek 14 – Princip abrazivního opotřebení: a) dvou-tělesového, b) tří-tělesového [28]

#### Dvou-tělesové abrazivní opotřebení

Dvou-tělesová abraze spočívá v tlakovém působení dvou vzájemně se pohybujících těles. Povrch tvrdšího tělesa působí na povrch tělesa měkčího a způsobuje deformaci povrchu a případné odstraňování materiálu z povrchu. Nejnázornějším příkladem dvou-tělesového abrazivního opotřebení je např. broušení nebo pilování [27].

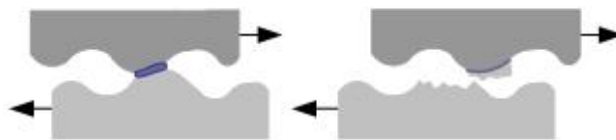
#### Tří-tělesové abrazivní opotřebení

Tří-tělesová abraze spočívá v působení tvrdých abrazivních částic, které jsou mezi povrchy dvou vzájemně se pohybujících těles. Takovýto typ opotřebení nastává např. během leštění, kdy jsou mezi dvěma kontaktními povrchy rozptýleny tvrdé abrazivní částice, které obrušují povrch tělesa [27]. Tvrdost a tvar abrazivních částic mají výrazný vliv na intenzitu abrazivního opotřebení.

Dalším způsobem dělení abrazivního opotřebení je na vysokonapěťové a nízkonapěťové. Pokud při daných parametrech systému (záleží zejména na velikosti zatížení) nedojde k poškození abrazivních částic, pak je tento proces označován za nízkonapěťové abrazivní opotřebení. Naproti tomu, je-li patrné poškození abrazivních částic, tak se jedná o vysokonapěťové abrazivní opotřebení [27].

#### 5.1.1.2 Adhezivní opotřebení

Při adhezivním opotřebení dochází k oddělování a přemísťování částic z povrchu tělesa v místě styčných ploch jednotlivých těles. Dochází-li ke vzájemnému tření dvou těles, které splňují určité parametry, tak může na vzájemných kontaktních plochách docházet k plastickým deformacím a vytváření tzv. mikrospojů (mikrosvarů) mezi oběma tělesy. Pokud jsou tyto mikrospoje silnější než vazby v původním tělese, tak dojde k přenosu materiálu z jednoho tělesa na druhé. Princip adhezivního opotřebení je znázorněn na *Obrázku 15*.

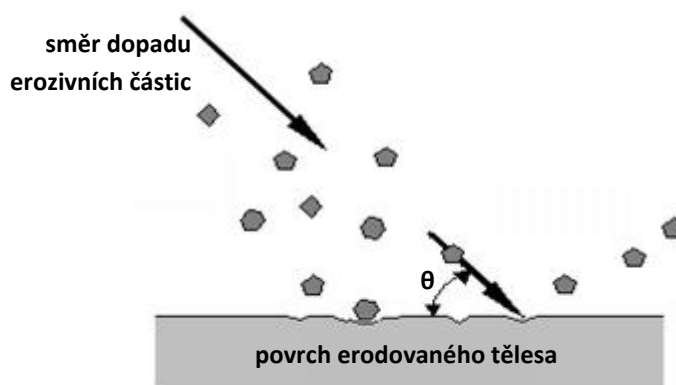


Obrázek 15 – Princip adhezivního opotřebení [28]

Vznik a intenzita adhezivního opotřebení závisí na několika hlavních faktorech, mezi které patří materiál obou těles, kontaktní síla, tvar a drsnost povrchů či případná přítomnost maziva [27].

### 5.1.1.3 Erozivní opotřebení

Eroze či erozivní opotřebení lze definovat jako mechanické poškození a ztrátu materiálu vlivem interakce jednotlivých dopadajících částic s povrchem tělesa [29]. V praxi se lze s erozí nejčastěji setkat v průmyslových provozech, kde dochází k přemísťování nějakého abrazivního materiálu (obsahujícím erozivní částice). Jedná se např. o různá potrubí, čerpadla, ventilátory, turbíny, trysky atd. [30]. Princip erozivního opotřebení je na následujícím *Obrázku 16*.

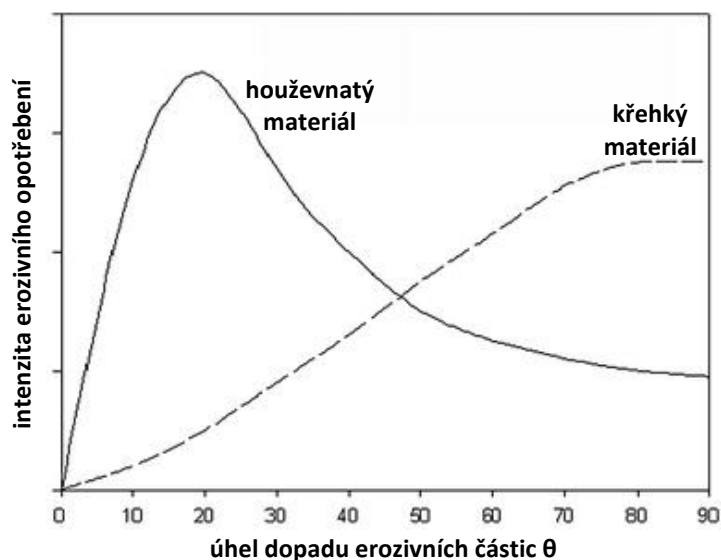


Obrázek 16 – Princip erozivního opotřebení [31]

Interakce mezi jednotlivými erozivními částicemi a povrchem erodovaného tělesa je závislá na celé řadě faktorů, ty nejdůležitější jsou následující:

- materiál tělesa a erozivních částic – tvrdost, míra elastické deformace (viz *Obrázek 17*)
  - houževnatý materiál – mechanismus opotřebení je charakterizován plastickou deformací, dopadající částice mohou materiál vyříznout nebo vytlačit [30],
  - křehký materiál – vlivem dopadajících částic vnikají na povrchu tělesa trhliny, které se postupně zvětšují a spojují a dochází tak k odlamování materiálu,
- tvar erozivních částic – částice ostrých tvarů způsobují vyšší intenzitu erozivního opotřebení,
- úhel dopadu erozivních částic  $\theta$  – viz *Obrázek 17*,
- energie erozivních částic – obecně lze říci, že erozivní opotřebení s energií částic roste, protože částice s dostatečně malou energií způsobují jen pružné deformace materiálu.





Obrázek 17 – Závislost intenzity erozivního opotřebení na úhlu dopadu erozivních částic  $\theta$  a na povaze erodovaného materiálu [31]

### 5.1.2 Hodnocení otěruvzdornosti

Mezi hlavní veličiny sloužící k vyjádření tribologických vlastností daného materiálu, a tedy i k vyjádření míry otěruvzdornosti, resp. odolnosti vůči opotřebení patří:

#### COF – koeficient tření

Koeficient tření  $f$ , často též označovaný jako  $COF$ , což je zkratka z anglického názvu „Coefficient Of Friction“ je definován vztahem [32]:

$$COF = \frac{F_t}{F_n} , \quad (2)$$

kde  $F_n$  je normálová síla a  $F_t$  je třecí (tangenciální) síla, ta má opačný směr, než je směr pohybu.  $COF$  je bezrozměrná veličina vyjadřující odpor těles při vzájemném pohybu, čím je jeho hodnota menší, tím je vzájemný pohyb těles snazší, tedy dochází k menšímu tření. Koeficient tření je silně závislý na materiálu obou těles a na kvalitě (drsnoti) jejich styčných povrchů, dále pak závisí na rychlosti pohybu třecích ploch, přítomnosti maziva nebo na vlastnostech prostředí (teplota atd.).

#### K – koeficient opotřebení

Koeficient opotřebení (v anglické jazyce se označuje jako „specific wear rate“ nebo jen „wear coefficient“) byl zaveden, aby se mohlo kvantifikovat a porovnávat opotřebení mezi jednotlivými materiály. Vztah pro koeficient opotřebení  $K$  lze zapsat následovně [33]:

$$K = \frac{\Delta V}{F_n \cdot S} , \quad (3)$$

kde  $\Delta V$  je objemový úbytek materiálu,  $F_n$  je normálová síla (aplikované zatížení) a  $S$  je celková třecí dráha během tribologického testu. Na rozdíl od koeficientu tření není koeficient opotřebení bezrozměrný, ale jeho hodnoty se udávají s jednotkou  $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ . Objemový úbytek materiálu se vypočítá ze známé hustoty a z hmotnostních měření

vzorku před a po ukončení tribologické zkoušky. Zátěžná síla a třecí dráha se u různých tribologických zkoušek a materiálů může lišit.

Koeficient opotřebení stejně jako koeficient tření je možné stanovit z výsledků celé řady normovaných zkoušek, mezi které patří např. [32]:

- *ASTM G133-05* – „ball-on-flat“ test („fretting“ test) (viz kapitola 7.4.1),
- *ASTM G99-17* – „pin-on-disc“ test (viz kapitola 7.4.2),
- *ASTM G65* – „Dry Sand/Rubber Wheel“ test (DSRW test) (viz kapitola 7.4.3),
- *ASTM G77-17* – „block-on-ring“ test.

### 5.1.3 Materiály s vysokým obsahem $Cr_3C_2$

Materiály s vysokým obsahem karbidů chromu  $Cr_3C_2$  se řadí mezi cermety a jsou hojně využívané pro žárové nástřiky, protože dokáží odolávat teplotám až 870 °C [34]. Karbidy chromu jsou hlavní složkou těchto materiálů (často je jejich hmotnostní podíl až 75 %). Díky své vysoké tvrdosti napomáhají karbidy  $Cr_3C_2$  zlepšovat tribologické vlastnosti, tedy i zvyšovat odolnost vůči opotřebení, a navíc během procesu žárového stříkání dochází k jejich minimálnímu ovlivnění [34].

#### 5.1.3.1 Cermet $Cr_3C_2-25NiCr$

Jedním z materiálů s vysokým obsahem karbidů  $Cr_3C_2$  je cermet  $Cr_3C_2-25NiCr$ , jehož chemické složení je v následující *Tabulce 3*.

<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>C</i>	<i>Fe</i>
zbytek	17,5-22,5	9-10,2	<0,5

Tabulka 3 – Chemické složení  $Cr_3C_2-25NiCr$  v hm. % [34]

Materiál  $Cr_3C_2-25NiCr$ , který je vhodný k žárovým nástřikům, obsahuje 75 % karbidů  $Cr_3C_2$ , které jsou jeho hlavní složkou a 25 %  $Ni-Cr$ , která tvoří základní matici pro uchycení karbidů, mimoto výrazně zlepšuje korozní vlastnosti. Takovýto prášek pro žárové stříkání má teplotu tání přibližně 1400 °C [35]. Cermet  $Cr_3C_2-25NiCr$  se vyznačuje vynikající odolností vůči korozi a opotřebení až do teplot kolem 900 °C [36].

Detailnější popis procesu oxidace lze nalézt v [37], kde byl nástřík  $Cr_3C_2-25NiCr$  vystaven teplotám v rozmezí 350-900 °C po různou dobu. Výsledkem byl poznatek, že se vzrůstající teplotou expozice se zvětšovala tloušťka vrstvy oxidu  $Cr_2O_3$ . Vstupuje-li do procesu koroze i eroze, což můžeme pozorovat např. při provozu turbín, tak dochází k mnohem rychlejší degradaci vlastností materiálu, než kdyby jednotlivé degradační procesy působily samostatně, jedná se tedy o tzv. erozivní korozi. V takovémto prostředí prokázaly nástřiky na bázi karbidů  $Cr_3C_2$  velice dobré vlastnosti [38].

### Mikrostruktura nezměněného nástřiku

Mikrostruktura nezměněného („*as sprayed*“) nástřiku cermetu  $Cr_3C_2-25NiCr$  je charakterizovaná velkým množstvím karbidů  $Cr_3C_2$ , které jsou rozptýleny v základní  $Ni-Cr$  matici. Základní matrice je metastabilní a přesycená uhlíkem a chromem, které se uvolňují z rozpuštěných karbidů chromu během samotného depozičního procesu. V takto přesycené matici dojde k výraznému zpevnění tuhého roztoku, což má za následek zvýšení možnosti štěpného lomu, a to do značné míry ovlivňuje odolnost nástřiku vůči opotřebení [39].

Ve výsledném nástřiku může být v malé míře přítomen i oxid  $Cr_2O_3$ , který vzniká během procesu žárového stříkání, jeho podíl je závislý na zvolené metodě přípravy nástřiků [40]. HVOF nástřiky materiálu  $Cr_3C_2-25NiCr$  vykazují nízkou pórovitost, dobrou přilnavost k substrátu a jsou více homogenní než nástřiky získané plazmovým stříkáním pomocí metody APS [34].

### Mikrostruktura zcela přetaveného nástřiku

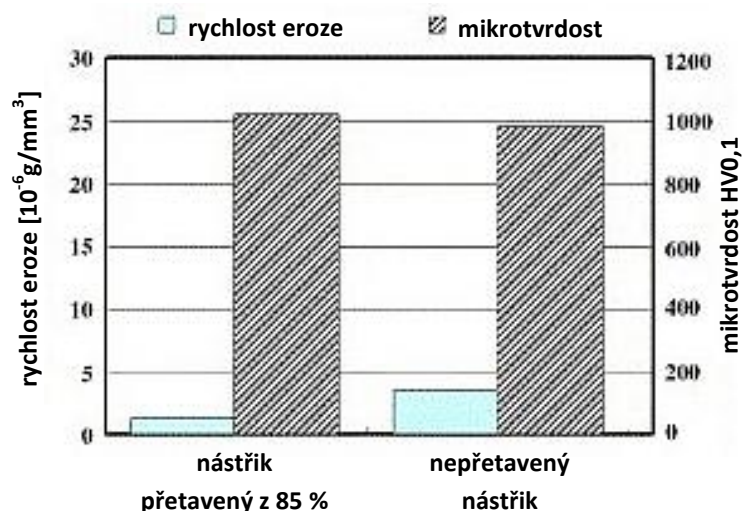
Po laserovém přetavení nástřiku  $Cr_3C_2-25NiCr$  výrazně klesne výsledná pórovitost a ta která je stále přítomná je spojena do velkých pórů [41]. V případě, že došlo vlivem vysoké specifické energie laseru k natavení rozhraní nástřiku se substrátem, tak dochází k difundování železa (v případě ocelového substrátu) do vrstvy nástřiku. Mikrostruktura takového nástřiku je potom charakterizována  $Ni-Cr-Fe$  maticí přesycenou uhlíkem s obsahem karbidů chromu  $Cr_3C_2$  a karbidů typu  $M_7C_3$ , kde  $M$  zastupuje prvky matrice, tedy  $Ni$ ,  $Cr$  a  $Fe$  [41].

Laserové přetavení přibližně poloviny plazmového nástřiku  $Cr_3C_2-25NiCr$  zvýšilo mikrotvrdot nástřiku [35], [41]. Zvýšení mikrotvrdoti lze zdůvodnit velkým obsahem karbidů typu  $M_7C_3$  v nástřiku, jejichž podíl ale se vzrůstající intenzitou laserového přetavení (vyšší specifickou energií laseru) klesá [41]. To potvrzuje i fakt, že při použití větší specifické energie laseru, kdy došlo i k natavení substrátu, se mikrotvrdot snížila přibližně o 25 % oproti původnímu nezměněnému nástřiku [41]. Na mikrotvrdot má do značné míry vliv také velikost zrn v nástřiku, kdy jemnější struktura u méně přetavených vrstev vykazuje obecně vyšší tvrdost.

Při zvyšování rychlosti pohybu laseru byl pozorován v nástřiku zvýšený výskyt vertikálních trhlin, které byly způsobeny odrelaxováním zbytkových napětí během ochlazování po laserovém zpracování [42].

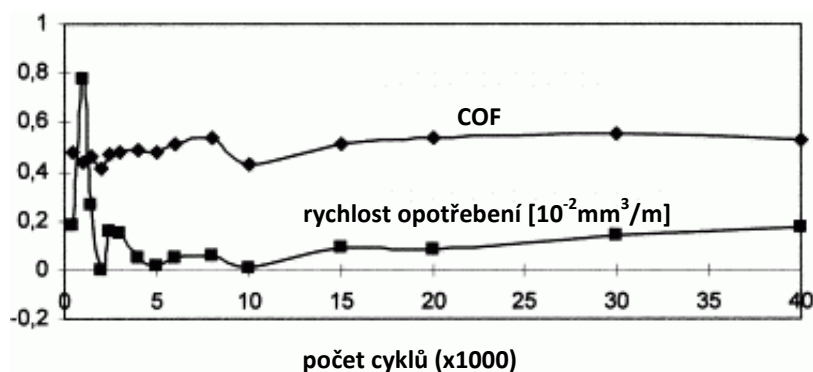
### Vliv přetavení na otěruvzdornost

Laserové přetavení přibližně 85 % tloušťky HVOF nástřiku snížilo rychlost eroze o více než polovinu, jak je patrné z *Obrázku 18*, navíc bylo pozorované mírné zvýšení mikrotvrdoti [42].



Obrázek 18 – Rychlost eroze a mikrotvrdost  $\text{HV}_{0,1}$  v závislosti na úrovni laserového přetavení HVOF náštříku  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\text{NiCr}$  [42]

V práci [35] byl plazmový náštřík  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\text{NiCr}$  laserově přetaven a podroben několika různým testům pro vyhodnocení tribologických vlastností. Na *Obrázku 19* je vidět průběh koeficientu tření  $\text{COF}$  a rychlosti opotřebení v závislosti na počtu cyklů při zkoušce podle ASTM G77.



Obrázek 19 – Průběh koeficientu tření  $\text{COF}$  a rychlosti opotřebení laserově přetaveného plazmového náštříku  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\text{NiCr}$  v závislosti na počtu cyklů při tribologické zkoušce podle ASTM G77 [35]

### 5.1.3.2 Cermet $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\text{CoNiCrAlY}$

Dalším materiálem s vysokým obsahem  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  je cermet  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\text{CoNiCrAlY}$ , jeho chemické složení je v *Tabulce 4*.

Cr	C	Co	Ni	Al	Y
zbytek	10	9,5	7,5	1,75	0,2

Tabulka 4 – Chemické složení  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\text{CoNiCrAlY}$  v hm. % [43]

U tohoto materiálu je obsah karbidů  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  taktéž 75 %, ale tentokrát jsou rozptýleny v matici  $\text{Co-Ni-Cr-Al-Y}$ , ta stejně jako matrice  $\text{Ni-Cr}$  vykazuje velice dobré korozní vlastnosti, navíc malé množství yttria zlepšuje stabilitu při cyklickém zatěžování [43]. Materiál  $\text{CoNiCrAlY}$  je také hojně využíván jako adhezivní mezivrstva („bond coat“) u tepelných bariér (viz kapitola 5.2).

### 5.1.4 Cermet WC–Co

Pro další početnou skupinu otěruvzdorných materiálů jsou charakteristické karbidy wolframu  $WC$ , které jsou rozmístěny v kovové matici na bázi kobaltu, takoveto kompozitní materiály se souhrnně označují jako  $WC-Co$  [12]. Obdobně jako u materiálů s obsahem karbidů chromu  $Cr_3C_2$ , je vysoká pevnost a tvrdost zajištěna zejména přítomností tvrdých karbidů, v tomto případě karbidů  $WC$ . Jedná se tedy o cermet, který je hojně využíván pro žárové nástřiky v nejrůznějších odvětvích průmyslu, kde je vyžadována vysoká odolnost proti opotřebení.

U žárových nástřiků typu  $WC-Co$  může během depozice docházet k oduhličení, protože roztavený kobalt způsobuje rozpuštění zrn  $WC$  a uvolněný uhlík tak může difundovat skrz roztavený kobalt do okolí, kde díky přítomnosti kyslíku dochází k tvorbě oxidů uhlíku. Zejména v okrajových oblastech plamene, kde se letící částice rychleji ochlazují, může být v kobaltové matici přítomno velké množství rozpuštěného uhlíku a wolframu, což má za následek tvorbu karbidů  $W_2C$  a dalších karbidů jako např.  $(Co_6W_6)C$ . Následným tepelným žíháním výsledného nástřiku nad teplotou  $600\text{ °C}$  může být docíleno precipitace karbidu  $(Co_6W_6)C$  na jeho povrchu, což má za následek značný nárůst tvrdosti a pokles zbytkových napětí v nástřiku [12]. Pro přípravu nástřiků typu  $WC-Co$  je velmi často volena metoda HVOF, neboť nízká pórovitost a zbytková tlaková napětí v nástřiku ještě zvyšují celkovou otěruvzdornost povlaku.

Existuje více variant materiálu  $WC-Co$ , které se od sebe liší množstvím karbidů  $WC$ , resp. podílem kobaltové matrice. Nejčastěji cermet  $WC-Co$  obsahuje 12, resp. 17 hmotnostních procent kobaltu [12], [20]:

- $WC-12Co$ ,
- $WC-17Co$ ,

jejich chemické složení jako prášků komerčně používaných pro žárové stříkání je uvedeno v *Tabulce 5*.

	W	C	Co
$WC-12Co$	zbytek	5,2-5,6	11-13
$WC-17Co$	zbytek	4,8-5,6	16-18

Tabulka 5 – Chemické složení  $WC-12Co$  a  $WC-17Co$  v hm. % [44]

Bylo pozorováno, že přidání určitého množství chromu může mít pozitivní efekt na otěruvzdornost, protože chrom v takovém případě působí proti dekompozici karbidů  $WC$  během procesu depozice [45].

Nejběžnějším způsobem opotřebení  $WC-Co$  nástřiků připravených metodou HVOF je abraze [20]. Nejprve je možné pozorovat obroušování základní matrice a postupně tak dochází k uvolňování jednotlivých karbidů až do chvíle, kdy jsou z matrice zcela vytrženy [46]. Obecnou snahou je tedy zvýšit soudržnost mezi karbidy wolframu  $WC$  a kobaltovou maticí, tím se ztíží jejich vytrhávání a dochází k celkovému zlepšení odolnosti vůči otěru [20].

Materiál  $WC-Co$  je často využíván i za zvýšených teplot. Odolnost vůči otěru při různých teplotách je závislá více či méně na mechanických vlastnostech, mikrostruktuře, vzniku oxidických vrstev a třecích fragmentech. Se vzrůstající teplotou se díky tvorbě oxidů  $CoWO_4$  mírně zvyšuje otěruvzdornost  $WC-Co$ , a to až do teploty přibližně  $600\text{ }^\circ\text{C}$  [47], při vyšších teplotách už může docházet vlivem rapidního zhoršení mechanických vlastností k výslednému snížení otěruvzdornosti [48]. Možnost tvorby oxidů je pro zajištění dobré odolnosti vůči otěru u materiálu  $WC-Co$  nezbytnou nutností, protože z výsledků práce [47] plyne, že v prostředí s nedostatkem kyslíku je úbytek materiálu vlivem opotřebení výrazně vyšší než v běžném prostředí s přístupem kyslíku, a to i při teplotě  $600\text{ }^\circ\text{C}$  [47].

Důležitou roli v mikrostruktuře  $WC-Co$  nástřiků hraje velikost karbidů  $WC$ , která se odvíjí od velikosti těchto karbidů v původním prášku před depozicí. V práci [49] bylo prokázáno, že snížení velikosti karbidů  $WC$  ve finálním nástřiku má za následek zvýšení odolnosti vůči otěru díky zlepšení mechanických vlastností, naproti tomu v práci [50] bylo zjištěno, že struktura s drobnějšími karbidy vykazuje vyšší rychlost opotřebení.

#### Mikrostruktura nezměněného nástřiku

Pro mikrostrukturu nezměněného („*as sprayed*“) nástřiku cermetu  $WC-Co$  je typické velké množství karbidů wolframu  $WC$ , které jsou rozmístěny v základní matici, ve které převládá kobalt. Celkový nástřik se tak jeví jako značně nehomogenní, protože velikost karbidů  $WC$  se pohybuje kolem  $1-5\text{ }\mu\text{m}$  a je závislá na velikosti karbidů v původním prášku před depozicí, běžně  $2-6\text{ }\mu\text{m}$  [50]. Pomocí SEM ve spektru zpětně odražených elektronů (BSE) bylo zjištěno, že se základní matrice zobrazuje v různých odstínech šedi. Čím se základní matrice jeví světlejší, tím je v daném místě v matici obsaženo větší množství rozpuštěného karbidu  $WC$  [20].

V praxi se lze setkat i s cermetovými prášky  $WC-Co$ , jejichž velikost karbidů  $WC$  se pohybuje v rozmezí kolem  $70-250\text{ nm}$  [50], u takovýchto prášků je výrazně vyšší riziko dekompozice karbidů  $WC$  během procesu žárového stříkání, jak bylo popsáno výše. Mikrostruktura takového nástřiku se vyznačuje větším množstvím menších karbidů, které jsou rozprostřeny v základní matici, která kromě kobaltu obsahuje i značné množství wolframu a uhlíku. Avšak navzdory odlišné mikrostruktuře, oproti nástřiku s původními karbidy v prášku o velikosti  $2-6\text{ }\mu\text{m}$ , bylo prokázáno, že výsledná mikrotvrdość je prakticky stejná [50].

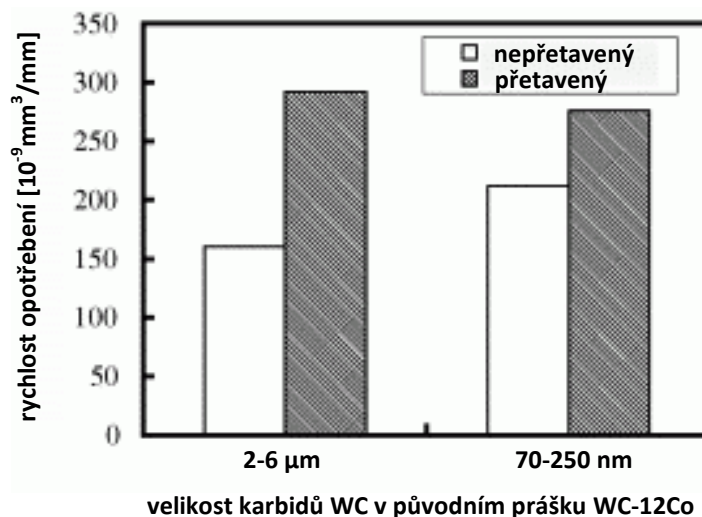
#### Mikrostruktura zcela přetaveného nástřiku

Po laserovém přetavení nástřiku  $WC-Co$  je pórovitost stále přítomná, i když v menší míře než u původního nezměněného nástřiku. Vlivem přetavení došlo ke značnému zmenšení karbidů  $WC$  a u větších karbidů byly pozorovány trhliny [50]. Přetavení laserem tedy zjemnilo mikrostrukturu HVOF nástřiku  $WC-12Co$ , ale mikrotvrdość poklesla přibližně o  $20\%$  oproti nezměněnému nástřiku [50], podobný pokles mikrotvrdości potvrdily i výsledky práce [51].

V práci [52], kde byly nástřiky  $WC-Co$  připraveny plazmovým stříkáním, byl prokázán pozitivní efekt laserového přetavení na zvýšení mikrotvrdości, to lze vysvětlit tím, že u plazmového nástřiku měla redukce pórů vlivem přetavení větší efekt na zvýšení mikrotvrdości než změna mikrostruktury na její snížení.

### Vliv přetavení na otěruvzdornost

Přetavení laserem zvýšilo rychlost opotřebení u nástřiku s většími karbidy WC téměř dvojnásobně, u nástřiku s drobnějšími karbidy došlo také ke zvýšení rychlosti opotřebení, jak je patrné z následujícího *Obrázku 20*, kde je vyhodnocena zkouška odolnosti proti abrazivnímu opotřebení kompozitních materiálů, podrobnější popis této zkoušky je možno nalézt v [53].



Obrázek 20 – Rychlost opotřebení v závislosti na velikosti karbidů WC původního prášku a na laserovém přetavení nástřiku WC-12Co [50]

Na zvýšení rychlosti opotřebení u laserově přetaveného nástřiku WC-12Co má vliv několik faktorů [50]:

- *velikost karbidů* – vlivem přetavení došlo ke zmenšení karbidů WC a jak je patrné z *Obrázku 20*, tak velikost karbidů má vliv na rychlost opotřebení, je to způsobeno tím, že pro vytržení menšího karbidu je zapotřebí, aby došlo k odbroušení okolní matrice do menší hloubky, a proto k tomu dochází rychleji než u větších karbidů,
- *trhliny* – u přetaveného nástřiku byly ve větších karbidech WC pozorovány trhliny, které usnadňují drolení a vytrhávání karbidů ze substrátu, a tím zvyšují rychlost opotřebení.

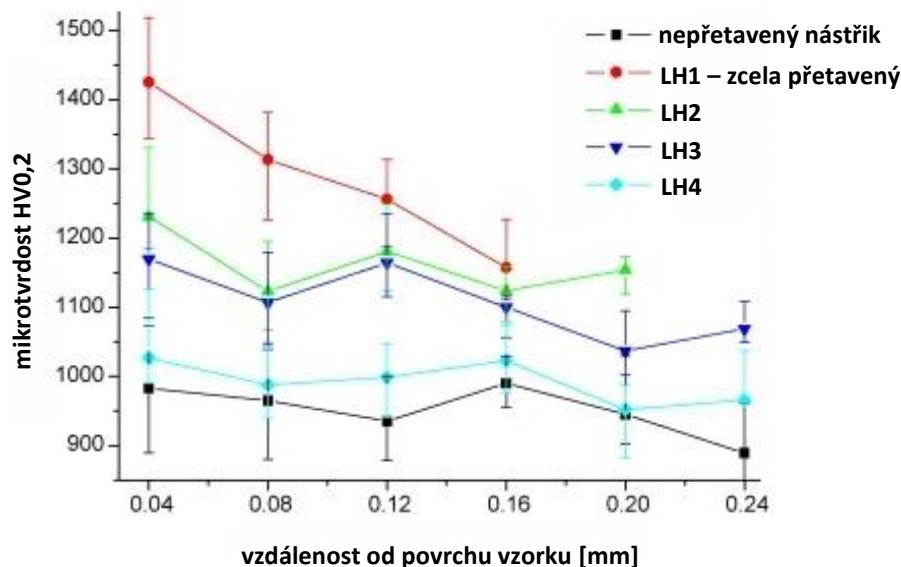
### 5.1.5 Cermet WC–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–Ni

Tento materiál obsahuje karbidy chromu Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> a karbidy wolframu WC, které jsou společně ukotveny v základní niklové matici. Chemické složení prášku WC–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–Ni pro žárové stříkání je v Tabulce 6.

W	Cr	Ni	C
zbytek	21	6	5

Tabulka 6 – Chemické složení WC–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–Ni v hm. % [54]

V práci [54] a [55] byl pozorován vliv laserového přetavení HVOF nástřiku materiálu WC–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–Ni na vybrané mechanické vlastnosti. Bylo prokázáno, že laserové přetavení pozitivně ovlivnilo odolnost vůči korozi i otěru WC–24Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–6Ni [55]. Z Obrázku 21 je patrné, že k největšímu nárůstu mikrotvrlosti došlo v povrchové vrstvě zcela přetaveného nástřiku.



Obrázek 21 – Závislost mikrotvrlosti HV0,2 na míře laserového přetavení (ta postupně klesala od parametru LH1 pro zcela přetavený nástřik až k parametrům LH4) pro nástřik WC–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–Ni [54]

Nárůst mikrotvrlosti vlivem laserového přetavení je především následkem výrazného snížení pórovitosti v celém nástřiku, a také zvýšení obsahu karbidů Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> [55].

Nejběžnějším způsobem opotřebení nástřiků WC–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–Ni připravených metodou HVOF je abraze. Nejprve je možné pozorovat obrušování základní matrice a postupně tak dochází k uvolňování jednotlivých karbidů, a to až do chvíle kdy jsou ze základní matrice zcela vytrženy. Obecnou snahou je tedy zvýšit soudržnost mezi karbidy a niklovou maticí, tím se ztíží jejich vytrhávání a dochází k celkovému zlepšení odolnosti vůči otěru [55].

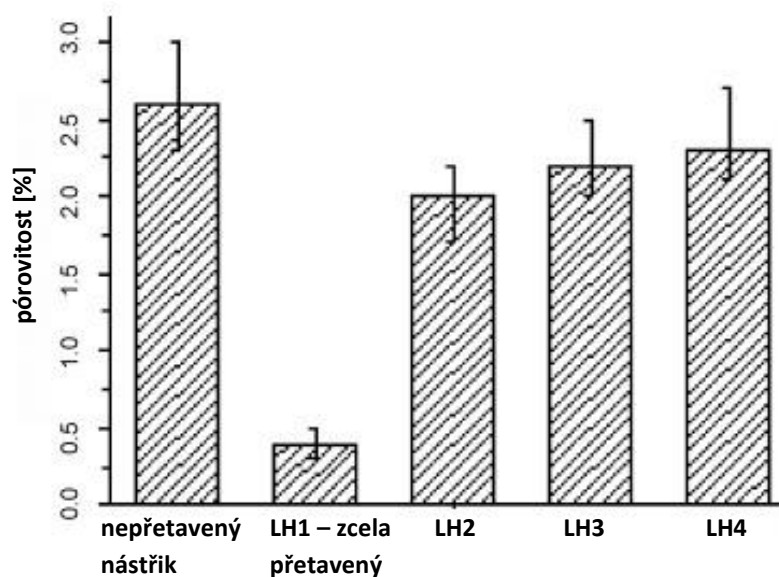


### Mikrostruktura nezměněného nástřiku

Mikrostruktura nezměněného („as sprayed“) HVOF nástřiku  $WC-Cr_3C_2-Ni$  je typická velkým množstvím karbidů wolframu  $WC$ , které jsou navíc doplněny o karbidy chromu  $Cr_3C_2$  a společně jsou rozmístěny v malém množství základní niklové matrice. Velikost jednotlivých karbidů  $WC$  i  $Cr_3C_2$  je závislá na velikosti karbidů v původním prášku před depozicí. Kromě těchto základních tří fází ( $WC$ ,  $Cr_3C_2$  a základní  $Ni$  fáze) bylo pozorováno i malé množství oxidu  $Cr_2O_3$  [54]. Vzhledem k velkému množství karbidů je výsledný nástřik značně nehomogenní [55]. Na rozhraní substrátu a nástřiku byly v několika případech pozorovány podlouhlé pásy pórů, které měly negativní vliv na adhezi nástřiku [54].

### Mikrostruktura částečně přetaveného nástřiku

Uvnitř částečně laserově přetaveného nástřiku  $WC-Cr_3C_2-Ni$  lze pozorovat stejné tři hlavní fáze jako u nezměněného nástřiku, avšak jejich podíl se mírně změnil [54]. Nedošlo zde k natavení rozhraní se substrátem, ale v přetavené vrstvě došlo k poklesu pórovitosti a zhutnění nástřiku, což se projevilo i na zmenšení jeho celkové tloušťky [55]. Vliv míry přetavení na míru pórovitosti je vidět na *Obrázku 22*.



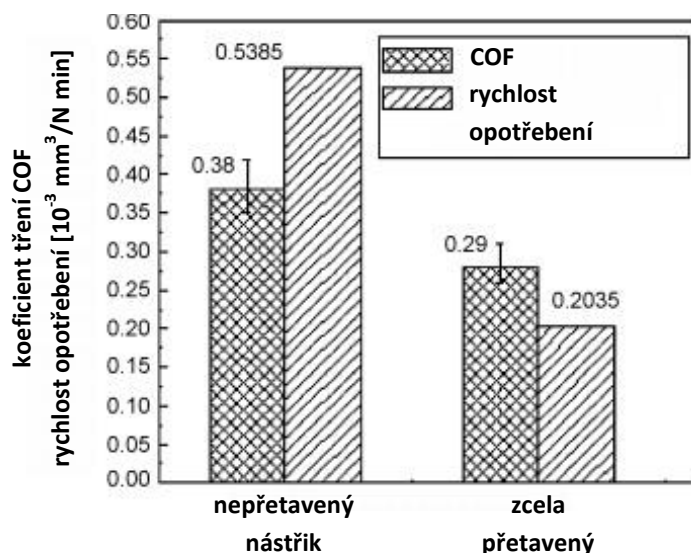
Obrázek 22 – Závislost pórovitosti na míře laserového přetavení (ta postupně klesala od vzorku LH1 pro zcela přetavený nástřik až ke vzorku LH4) pro nástřik  $WC-2Cr_3C_2-Ni$  [54]

### Mikrostruktura zcela přetaveného nástřiku

Přetavení celé tloušťky nástřiku  $WC-Cr_3C_2-Ni$  zapříčinilo výrazný pokles pórovitosti (viz *Obrázek 22*) a s tím spojené zhutnění nástřiku snížilo tloušťku výsledného povlaku téměř o 30 % [54]. Natavení rozhraní nástřiku se substrátem vedlo k metalurgickému spojení a vymizení pásů pórů, čímž se zvýšila adheze nástřiku vůči substrátu [54].

### Vliv přetavení na otěruvzdornost

Zvýšení mikrotvrdomosti přetaveného nástřiku se, mimo jiné, pozitivně projevilo na koeficientu tření  $COF$  a rychlosti opotřebení, jak je vidět na *Obrázku 23*.



Obrázek 23 – Koeficient tření COF a rychlost opotřebení přetaveného a původního nezměněného nástříku WC–24Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–6Ni [55]

Zlepšení otěruvzdornosti má za následek, kromě vyšší mikrotvrdosti, také fakt, že laserové přetavení zhutnilo celý nástřík a jednotlivé karbidy WC a Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> jsou tak pevněji ukotveny v niklové matici a jejich vytrhávání během otěru je tedy výrazně znesnadněno [55]. V práci [54] byla zkoumána morfologie povrchů třecích stop a bylo ukázáno, že uvnitř třecí stopy laserově přetaveného nástříku WC–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–Ni se nachází větší množství kyslíku a chromu než u nástříku bez přetavení. Má se za to, že zvýšené množství oxidů na povrchu třecích stop snižuje jejich drsnost a zlepšuje tak otěruvzdornost daného materiálu [54].

## 5.2 Tepelné bariéry

Tepelné bariéry neboli TBC (jde o zkratku z anglického názvu „*Thermal Barrier Coating*“) jsou metodou povrchové úpravy materiálů, která spočívá v nanášení tenkých nástříků na povrch materiálu, nejčastěji pomocí metod žárového stříkání. TBC oproti klasickým žárovým nástříkům obsahují dvě vrstvy nástříků, které jsou postupně nanášeny na substrát a jejich primárním úkolem je ochránit substrát před vysokými teplotami. Tloušťka jednotlivých nástříků se pohybuje od desítek μm až po několik mm. Označení jednotlivých vrstev TBC je následující [56]:

- adhezní mezivrstva (anglicky „*bond coat*“),
- vrchní funkční materiál (anglicky „*topcoat*“).

Ideální TBC nástříky mají požadovanou mechanickou pevnost, nízkou tepelnou vodivost a jsou odolné vůči teplotním šokům a chemickým vlivům. TBC by měly mít podobný koeficient teplotní roztažnosti jako substrát, aby nedocházelo k praskání jednotlivých vrstev nástříků za vysokých teplot.

Příprava TBC nástříků vyžaduje speciální zařízení a často se tak využívá technologií žárového stříkání, zejména pak plazmového stříkání metodou APS, ale je možné se setkat i jinými postupy přípravy [56].

### 5.2.1 Adhezivní mezivrstva („*bond coat*“)

Adhezivní mezivrstva má tloušťku přibližně 120  $\mu\text{m}$  [57] a nanáší se přímo na substrát. Jak je patrné z názvu, tak tato vrstva nástřiku poskytuje dobré adhezivní vlastnosti pro uchycení vrchní funkční vrstvy materiálu, a to i za vysokého mechanického a tepelného namáhání. Má často složité chemické složení, protože musí splňovat specifické požadavky pro tvorbu oxidů na rozhraní s vrchním funkčním materiálem. Obecně jde o materiály s velice dobrými vysokoteplotními a korozními vlastnostmi.

Za určitých podmínek se mezi adhezivní mezivrstvou a vrchním funkčním materiálem vyskytuje ještě tenká vrstva žáruvzdorného oxidu, ta je na bázi oxidů hliníku, které mohou vzniknout díky přítomnosti hliníku v adhezivní mezivrstvě. V takovýchto případech může být adhezivní mezivrstva na rozhraní lokálně pozměněna [58].

Důležitou veličinou každé adhezivní mezivrstvy je tzv. přechodová teplota DBTT (z anglického „*Ductile-Brittle Transition Temperature*“), tedy teplota kdy se štěpný lom (křehký materiál) mění na tvárný (houževnatý materiál) [58]. Tato teplota totiž pomáhá určit skutečnou teplotu, při které mohou materiály s TBC pracovat. Pro slitinu *CoNiCrAlY* se přechodová teplota pohybuje kolem 650  $^{\circ}\text{C}$ , což je přibližně stejné jako pro *CoCrAlY* [59]. Oba výše zmíněné materiály se používají v kombinaci s keramickým nástřikem *YSZ* jako vrchním funkčním materiálem. Velikost přechodové teploty závisí jak na tloušťce adhezivní mezivrstvy, tak na obsahu hliníku [59].

### 5.2.2 Vrchní funkční materiál („*topcoat*“)

Vrchní funkční materiál je důležitou součástí celé povrchové úpravy dané komponenty. Kromě své hlavní funkce, jíž je tepelná izolace, zajišťuje tato vrstva adhezivní mezivrstvě a základnímu materiálu (substrátu) také odolnost vůči oxidaci [56].

Využití TBC nástřiků je značně ekonomicky náročné, proto se lze s nimi setkat především v leteckém průmyslu, a to např. pro ošetření povrchu spalovacích komor leteckých motorů nebo jako ochrana lopatek turbín [56]. Díky tomu mohou turbíny pracovat za vyšší teploty, což zvyšuje jejich efektivitu. Kromě letectví nachází TBC nástřiky využití i v automobilovém průmyslu, a to hlavně ve výfukových systémech, kde nástřiky redukuje tepelné ztráty.

Nejčastěji používaným vrchním materiálem ve spalovacích komorách leteckých motorů je již zmíněná keramika *YSZ* (yttriem stabilizovaný oxid  $\text{ZrO}_2$ ). Hmotnostní koncentrace yttria, které je ve formě oxidu  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , se pohybuje nejčastěji kolem 6-8 % [60]. Koeficient teplotní roztažnosti *YSZ* je přibližně  $9 \times 10^{-6}/\text{K}$  a tepelná vodivost dosahuje 2  $\text{W/mK}$  [58]. Životnost vrstvy *YSZ* se značně zvyšuje s rostoucím obsahem *Cr*, *Al* a zejména pak *Y* ve spojovacím materiálu [61]. Po nanesení vykazuje keramika *YSZ* i jistou pórovitost, ta je často žádoucí, protože póry slouží jako místa pro odrelaxování napětí. Při vysokých hodnotách napětí se ale póry stávají zdroji trhlin.

Jedním z důležitých faktorů vrchních funkčních materiálů je jejich dostatečně nízká tepelná vodivost. Ta snižuje napětí vyvolané teplotním gradientem mezi materiálovými vrstvami. Takové vlastnosti vykazuje karbid křemíku *SiC* a kompozity na bázi *SiC* [62]. Důležitou roli hraje také výběr způsobu nanášení vrchního funkčního materiálu, aby bylo dosaženo požadované pórovitosti výsledné vrstvy nástřiku.

### 5.3 *Obrusitelné materiály*

Jak je patrné z názvu, tak obrusitelný materiál je takový materiál, který má malou tvrdost a je snadno obrusitelný, v angličtině se takovéto materiály označují jako „*abradables*“.

S obrusitelnými materiály se lze hojně setkat v energetickém průmyslu uvnitř turbín a kompresorů a zejména pak v turbínách leteckých motorů, u kterých jsou kladeny vysoké nároky na účinnost, a především na bezpečnost. Typický obrusitelný materiál je aplikován ve formě žárového nástřiku na stacionární části vnitřku turbíny v místě proti pohybující se lopatce [63].

Jejich hlavní funkcí je omezit netěsnosti mezi stacionárními a pohybujícími se částmi turbín, a tím tak zvýšit její účinnost, proto se lze také setkat s označením obrusitelné ucpávky. Další, neméně důležitou, vlastností obrusitelných materiálů je možnost tvarově se přizpůsobit v případě kontaktu s pohybující se součástí, např. rotující lopatkou, ta při kritickém prodloužení vytvoří snadno zářez do obrusitelného materiálu a nedojde k jejímu poškození. Někdy se této vlastnosti využívá záměrně a lopatky se tak nechají zajet do obrusitelného povlaku, to má za následek menší úniky pracovního média než v případě, kdy je vůle lopatek volena tak, aby v žádném případě nedošlo ke kontaktu rotující lopatky a vnitřku turbíny [64]. V situacích, kdy dojde ke kontaktu lopatky s vnitřkem turbíny bez přítomnosti obrusitelného povlaku hrozí riziko vážného poškození celé turbíny, což je v průmyslové praxi velice nákladná záležitost.

Na rozdíl od běžných žárových nástřiků jsou na obrusitelné materiály kladeny odlišné požadavky jako např. velice dobrá obrobitelnost s minimálním opotřebením zabírající součásti, toho se u obrusitelných materiálů docíluje určitým stupněm pórovitosti a přítomností měkkých fází (např. grafitu) [63]. Kromě toho je žádoucí, aby odbroušené částice ovlivňovaly ostatní komponenty turbíny co nejméně, a to jak mechanicky, tak chemicky.

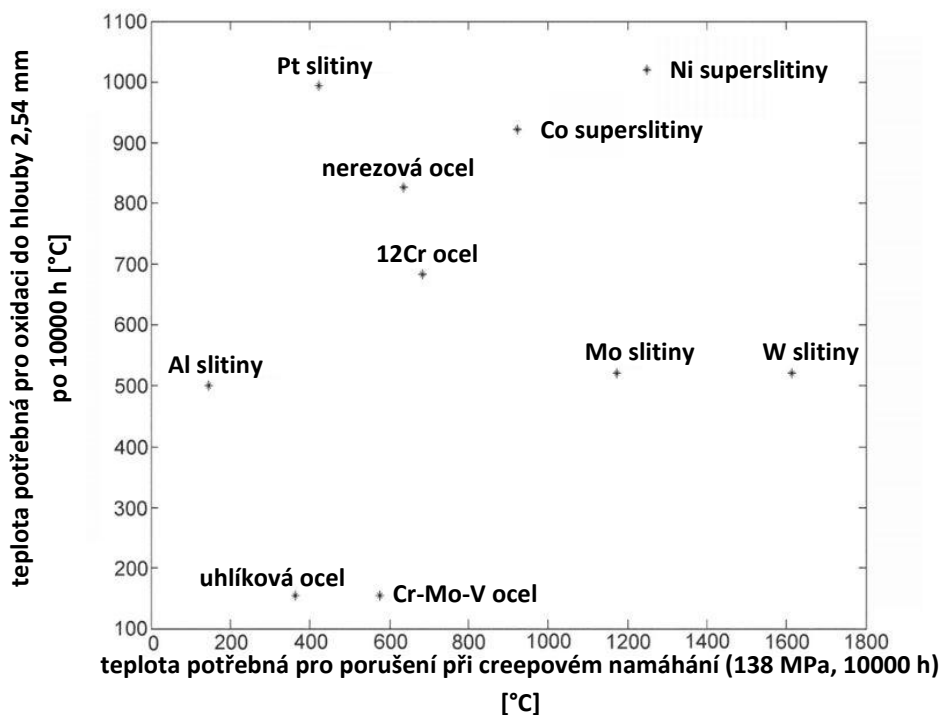
Mezi obrusitelné materiály se řadí některé keramické materiály, *Al-Si* slitiny nebo kompozitní materiály niklu a grafitu. Je možno je připravovat např. spékáním, ale v praxi se lze nejčastěji setkat s nanášením obrusitelných materiálů pomocí metod žárového stříkání, potom hovoříme o obrusitelných povlácích či nástřicích [63]. Vzhledem k požadavku na jistou míru pórovitosti se lze v praxi setkat s využitím žárového stříkání pomocí plamene nebo plazmatu, naopak metoda HVOF není pro přípravu obrusitelných materiálů příliš vhodná.

### 5.4 *Superslitiny*

Definice superslitin není zcela jednoznačná, ale obecně se za superslitiny považují kovové materiály založené převážně na prvcích z VIII. B skupiny periodické tabulky (*Fe*, *Co* a *Ni*), které jsou doplněny o další legující prvky, které superslitinám dodávají požadované vlastnosti. Superslitiny se proto dělí na následující hlavní skupiny [65]:

- superslitiny na bázi železa a niklu,
- superslitiny na bázi kobaltu,
- superslitiny na bázi niklu.

Největší přednost superslitin spočívá v tom, že si zachovávají svoji pevnost a povrchovou stabilitu i při dlouhodobém vystavení vysokým teplotám. Kvůli značným finančním nákladům na jejich vývoj a výrobu je ale jejich použití výhodné jen v případech, kde jsou plně využity jejich vylepšené vlastnosti, tedy kde klasické materiály a slitiny selhávají (viz *Obrázek 24*). Příkladem takových aplikací jsou např. spalovací komory leteckých motorů, turbínové lopatky nebo jaderné reaktory, využití nalézají kromě jiné ale i v chemickém, energetickém nebo automobilovém průmyslu. Velké množství nejrůznějších aplikací a široké spektrum legujících prvků dalo vzniknout mnoha nejrůznějším superslitinám, které je možno zvolit pro konkrétní podmínky využití.



Obrázek 24 – Vliv teploty na oxidační odolnost a odolnost vůči tečení (creepu) pro různé typy materiálů [65]

Na konci 20. let byl objeven účinek titanu a hliníku u austenitických chrom-niklových ocelí, který výrazně zvyšoval jejich pevnost a teplotní odolnost. Podstata tohoto jevu, označovaného jako vytvrzující fáze  $\gamma'$ , byla však vysvětlena až o mnoho let později v roce 1957 pomocí rentgenové difrakce. Až do poloviny 50. let se superslitiny tavily na vzduchu, to byl ale problém, neboť prvky jako *Al*, *Ti* a *Mo* vykazují vysokou reaktivnost s kyslíkem. Průmysl si ale žádal lepší superslitiny, více žáruvzdorné a žárupevné, proto musela být nalezena lepší chemická složení a výrobní postupy. Superslitiny se tedy začaly vyrábět vakuovým tavením a odlévat přesným litím bez přístupu vzduchu, jehož složky by mohly s materiálem chemicky reagovat, a tak zhoršit požadované vlastnosti. V současné době lze vylepšovat vlastnosti superslitin hlavně kontrolou čistoty a dodatečným teplem zpracováním, protože možnosti kombinací a vyváženosti legujících prvků jsou již z velké části vyčerpány [65].

### Žárovzdorné materiály

Žárovzdorné materiály jsou charakteristické vysokou odolností vůči oxidaci za zvýšených teplot. Příkladem mohou být právě slitiny na bázi niklu, kde se žárovzdornosti dosahuje pomocí příměsových prvků, a to zejména pomocí chromu. Jeho obsah se v takovýchto slitinách pohybuje od 15 do 30 % [66]. Přidáním chromu je tak zaručena dobrá odolnost vůči oxidaci za vysokých teplot, a to až do 1150 °C, další příměsové prvky jako *Mo*, *W* a *Co* také podporují žárovzdornost. Naproti tomu obsah uhlíku je u žárovzdorných materiálů často držen na minimu, aby se předešlo nežádoucí precipitaci karbidů [66]. Přísadové prvky, jako je chrom, však nezaručují dobrou odolnost vůči tečení (creepu) za vysokých teplot. Klasické žárovzdorné materiály tak nejsou schopné dlouhodobě odolávat vnějšímu napětí, hranice použitelnosti žárovzdorných materiálů se proto pohybuje kolem 650 °C [66]. Žárovzdornost žárových nástřiků může zvyšovat kromě chemického složení i jejich mikrostruktura, protože na povrchu nástřiků a někdy i mezi jednotlivými sploty mohou vznikat vrstvy oxidů *Ni*, *Cr* či *Co*, které brání prostupování oxidace směrem k substrátu [67].

### Žárupevné materiály

Žárupevné materiály nevykazují oproti žárovzdorným materiálům takovou odolnost vůči oxidaci za vysokých teplot, zato velmi dobře odolávají tečení (creepu) a následné relaxaci při vysokých teplotách, proto je můžeme nalézt např. při výrobě lopatek vysokotlakých částí turbín, kde je rozměrová stálost za vysokých teplot zcela nezbytnou vlastností materiálu. Žárupevné materiály se dále vyznačují dobrou tvárností a odolností proti křehkému porušení, jsou také odolné vůči tepelně-mechanickému únavovému porušení, zejména nízkocyklovému.

Základní mikrostruktura je pro většinu superslitin společná a vyznačuje se krychlovou (kubickou) plošně centrovanou krystalovou mřížkou (FCC), která obsahuje řadu sekundárních fází. Výsledné vlastnosti superslitin se odvíjí od množství, složení, rozmístění a morfologie těchto fází, mezi nejčastěji se vyskytující fáze superslitin s různou mírou tepelného zpracování patří následující [65], [68], [69], [70]:

#### Fáze $\gamma$

Jde o základní fázi většiny superslitin, někdy se označuje jako tzv. austenitická fáze. Vyznačuje se FCC mřížkou a jedná se o základní matici, která je tvořena tuhým roztokem legujících prvků a základního kovu neboli báze (*Fe–Ni*, *Co* nebo *Ni*). Základní fáze  $\gamma$  je sama o sobě vhodná pro použití za vysokých teplot, protože díky těsně uspořádané FCC struktuře má nízkou difuzivitu pro legující prvky a poskytuje dobrou rozpustnost prvkům tvořících sekundární vytvrzující fáze  $\gamma'$  a  $\gamma''$ .

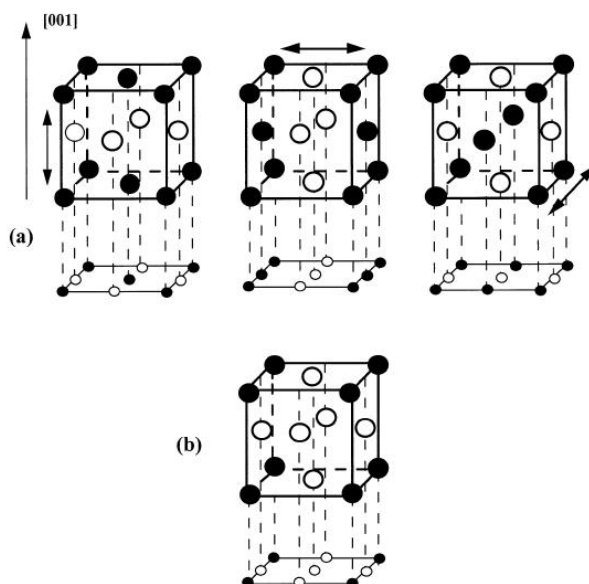
#### Fáze $\gamma'$

Jedná se o důležitou fázi velké části superslitin na bázi *Fe–Ni* a *Ni*, které obsahují *Al* nebo *Ti*, intermetalická fáze  $\gamma'$  se vyskytuje v podobě *Ni<sub>3</sub>Al*, *Ni<sub>3</sub>Ti* a *Ni<sub>3</sub>(Al, Ti)*, tedy např. *Ni<sub>3</sub>(Al<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>)*. Vyznačuje se také FCC mřížkou, ale s uspořádáním L1<sub>2</sub> (viz *Obrázek 25*) a lehce odlišnou mřížkovou konstantou. Tato intermetalická fáze vykazuje s rostoucí teplotou anomální nárůst meze kluzu, a to až do teploty 800 °C.

Čisté intermetalikum  $Ni_3Al$  se vyznačuje strukturou uspořádanou na dlouhou vzdálenost až do teplot blízkých jeho teplotě tání, která činí 1385 °C.

Fáze  $\gamma'$  rovnoměrně precipituje z přesyceného tuhého roztoku při tepelném zpracování slitiny a je tvořena tvrdými koherentními intermetalickými částicemi. Jedná se tedy o tzv. koherentní vytvrzování, tedy že základní matrice a precipitát mají stejnou krystalovou mřížku jen s malými rozdíly v mřížkových parametrech. Takto vzniklé koherentní rozhraní mezi precipitátem a matricí má za následek zpomalení průchodu dislokací. Přítomnost fáze  $\gamma'$  zajišťuje výrazné precipitační zpevnění dané slitiny.

V superslitinách na bázi  $Fe-Ni$  a ve starších typech niklových superslitin je fáze  $\gamma'$  tvořena kulovými částicemi, u modernějších superslitin se lze většinou setkat s kubickými částicemi. Velikost těchto částic je závislá na době a teplotě tepelného zpracování, s rostoucí teplotou dochází ke zhrubnutí částic fáze  $\gamma'$ . Zvyšující se rozdíl mezi mřížkovými konstantami fází  $\gamma$  a  $\gamma'$  mění tvar precipitujících částic od kulových až po kvádrové. Při teplotách nad 700 °C dochází u superslitin s velkým rozdílem mezi mřížkovými konstantami fází  $\gamma$  a  $\gamma'$  ke vzniku nežádoucích fází  $\eta$  a  $\delta$ .



Obrázek 25 – FCC mřížka typu: (a)  $L1_0$ , (b)  $L1_2$  [71]

### Fáze $\gamma''$

Jedná se o další vytvrzující fázi, vyskytující se především v superslitinách na bázi niklu a s příměsí  $Nb$  nebo  $Ta$ . U některých niklových superslitin (např. *Inconel 718*) je hlavní vytvrzující fází. Fáze  $\gamma''$  se vyznačuje tetragonální prostorově centrovanou krystalovou mřížkou (BCT) a má podobu koherentních diskových  $Ni_3Nb$  nebo  $Ni_3Ta$  částic. Tato fáze je nad teplotou 650 °C nestabilní a při přestárnutí slitiny se  $\gamma''$  transformuje na fázi  $\delta$ .

### Fáze $\eta$

Je to nežádoucí intermetalická fáze ve formě  $Ni_3Ti$ , která se může vyskytovat ve všech typech superslitin s příměsí titanu. Vyznačuje se šesterečnou (hexagonální) těsně uspořádanou krystalovou mřížkou (HCP) a může precipitovat jak uvnitř, tak na hranicích zrn.

### Fáze $\delta$

Je to nežádoucí intermetalická fáze ve formě  $Ni_3Nb$ , která se vyskytuje pouze v superslitinách precipitačně vytvrzených pomocí fáze  $\gamma''$ , jde tedy pouze o změnu krystalové mřížky vlivem tepelného namáhání, kdy u fáze  $\gamma''$  je BCT mřížka a fáze  $\delta$  má mřížku kosočtverečnou (ortorombickou).

### TCP fáze

Jde o zkratku z anglického názvu „*Topologically Closed Packed*“ a jedná se obecně o křehké nežádoucí intermetalické fáze, které se mohou vyskytovat v superslitinách po dlouhodobém vystavení vysokým teplotám. TCP fáze mají tvar protáhlých tenkých částic, protože mají těsně uspořádané atomy v jednotlivých vrstvách, které jsou ale od sebe vzdáleny poměrně velkou meziatomovou vzdáleností. Tyto fáze zhoršují mechanické vlastnosti slitin, zejména odolnost vůči tečení (creepu) a opotřebení za zvýšených teplot, zhoršují také tažnost v tahu, houževnatost a korozní odolnost, to je způsobeno jejich anizotropní krystalovou strukturou. Tyto fáze jsou často iniciátory pro vznik a šíření trhlin. Vzniku, resp. nežádoucí precipitaci TCP fází, se dá předejít pomocí rychlého ochlazování materiálu po tepelném zpracování, což je zaručeno např. při HVOF stříkání a u laserového přetavování.

- $\mu$  – tato fáze má klencovou (trigonální) krystalovou mřížkou, vyskytuje se ve slitinách s vysokým obsahem  $Mo$  a  $W$  a je proto bohatá na tyto prvky, tím ale také vyčerpává tyto prvky ze základní fáze  $\gamma$ , fáze  $\mu$  se vyskytují ve tvaru  $Co_2W_6$  a  $(Fe, Co, Ni)_7(Mo, W)_6$ ,
- $\sigma$  – tato velmi křehká a velice škodlivá fáze se vyznačuje tetragonální prostou krystalovou mřížkou, vzniká při dlouhodobém vystavení teplotám v rozmezí od 540 °C do 980 °C, u superslitin na bázi  $Fe-Ni$  a  $Co$  je její výskyt častější než u niklových superslitin a roste s množstvím železa ve slitině, nejčastější podoby fáze  $\sigma$  jsou:  $FeCr$ ,  $FeCrMo$ ,  $CrFeMoNi$ ,  $CrCo$  a  $CrNiMo$ ,
- *Lavesovy fáze* – tyto intermetalické fáze nepravidelného tvaru mají obecný vzorec  $X_2Y$ , kde  $X = Fe, Cr$  či  $Mn$  a  $Y = Mo, Ti, Ta$  nebo  $Nb$ , vyskytují se u superslitin na bázi  $Fe-Ni$  a  $Co$  a mají šesterečnou (hexagonální) krystalovou mřížku.

### Karbidy

Ty můžeme rozdělit na karbidy primární vyskytující se v původní slitině a na karbidy sekundární, na které se primární karbidy mohou vlivem tepelného zpracování rozpadat. Sekundární karbidy mohou být ve slitinách žádoucí i nežádoucí, záleží na jejich množství, tvaru a místě jejich precipitace. Četnost výskytu karbidů je závislá na obsahu uhlíku ve slitině, mezi ty nejběžnější karbidy se řadí následující:

- $MC$  – jde o primární karbidy s kubickou prostou mřížkou a tvoří je převážně prvky  $W, Mo, Ti, Nb$  nebo  $Ta$ , tyto karbidy jsou uspořádány na hranicích zrn nebo rovnoměrně ve fázi  $\gamma$  a způsobují zpomalení růstu zrn při tepelném zpracování,
- $M_6C$  – jedná se o sekundární karbidy s FCC mřížkou, které se hojně vyskytují ve slitinách s příměsí  $Mo$  a  $W$ , hromadí se především na hranicích zrn, kde mohou sloužit jako překážka bránící skluzu, jeho nečastější podoby jsou  $Ni_2W_4C$ ,  $Ni_3Mo_3C$ ,  $Fe_3Mo_3C$ ,  $Fe_3W_3C$ ,  $Fe_4W_2C$ ,  $Ta_3Co_3C$ ,  $Mo_6C$  nebo  $W_6C$ ,



- $M_7C_3$  – jde o sekundární karbidy s hexagonální krystalovou mřížkou, který se vyskytuje zejména v niklových superslitinách s nízkým obsahem  $Cr$  a malým počtem složek, mezi kterými se nevyskytuje  $W$  ani  $Mo$ , často se vyskytuje ve formě  $Cr_7C_6$  a za vysokých teplot přechází na karbid typu  $M_{23}C_6$ , karbidy typu  $M_7C_3$  se také hromadí především na hranicích zrn a stejně jako karbidy typu  $M_6C$  mohou sloužit jako překážky bránící skluzu,
- $M_{23}C_6$  – jako v případě  $M_6C$  jde o sekundární karbidy s FCC mřížkou a společně s karbidy  $M_6C$  jsou jedněmi z hlavních karbidů na které se mohou rozpadat primární karbidy  $MC$ , když se v nich rozpouští  $W$ ,  $Mo$  nebo  $Cr$ , karbidy  $M_{23}C_6$  mohou precipitovat jako lamelární, destičkovité nebo kulovité částice, a to má vliv na výsledné mechanické vlastnosti, karbidy  $M_{23}C_6$  se hojně vyskytuje ve slitinách s vysokým obsahem  $Cr$  a jeho nejběžnější podoba bývá  $Cr_{23}C_6$ , a  $(Cr, Fe, W, Mo)_{23}C_6$ , vzhledem k vysokému hmotnostnímu podílu  $Cr$  ve většině superslitin jsou za zvýšených teplot a přítomnosti uhlíku karbidy  $Cr_{23}C_6$  jejich nedílnou součástí, ty však způsobují vyčerpání  $Cr$  z matrice v okolí těchto karbidů, čímž tak snižují korozní odolnost na hranicích zrn, přítomnost určitého množství karbidů  $Cr_{23}C_6$  zvyšuje mez kluzu, ale karbidy typu  $M_{23}C_6$  jsou obecně poměrně křehké a hranice zrn, podél kterých jsou rozmístěny tak představují ideální cestu pro šíření trhlin napříč materiálem, navíc se za zvýšených teplot mají karbidy  $M_{23}C_6$  tendenci shlukovat a vytvářet tak rozsáhlé karbidy, které se samy o sobě mohou stát iniciátory trhlin.

### Boridy

Mohou být přítomny v superslitinách na bázi  $Fe-Ni$  a  $Ni$  s hmotnostním podílem boru alespoň 0,03 %. Jejich výskyt ve slitině je podobný s karbidy, protože je postupně nahrazují, neboť při obsahu boru nad 0,1 % je možné snížit obsah uhlíku pod 0,05 %. Boridy se vyznačují tetragonální prostou krystalovou mřížkou a jsou ve formě  $M_3B_2$ , kde  $M$  zastupuje nejčastěji  $Mo$ ,  $Ta$ ,  $Nb$ ,  $Ni$  nebo  $Fe$ .

### Nitridy

Nitridy typu  $MN$  mají kubickou prostou mřížku a byly pozorovány v superslitinách s příměsí  $Ti$ ,  $Nb$  nebo  $Zr$ , jejich složení tedy bývá  $TiN$ ,  $NbN$ ,  $ZrN$  nebo  $(Ti, Nb, Zr)N$ .

Mikrostrukturu superslitin ovlivňuje kromě přítomných fází také velikost jednotlivých zrn, která je silně závislá na způsobu přípravy superslitin. V praxi se lze setkat s velikostí zrn od 4  $\mu m$  u niklových superslitin připravených práškovou metalurgií až po zrna velikosti 360  $\mu m$  i více u litých superslitin [65].

U superslitin, především kvůli jejich vysokoteplotnímu použití, se lze setkat se třemi základními mechanismy zpevnění, jejich podíl na celkovém zpevnění konkrétního materiálu je závislý především na chemickém složení dané superslitiny [65], [69]:

### Zpevnění pomocí substitučního tuhého roztoku

Tento mechanismus zpevnění spočívá v tom, že atomy prvku tvořícího základní matici, nejčastěji s FCC mřížkou, jsou nahrazovány atomy legujících prvků, jejichž velikost a vlastnosti jsou podobné atomům základní matrice. Vazby různých atomů

jsou pevnější než vazby atomů téhož prvku, což je způsobeno rozdílnou elektronovou konfigurací [68]. Mezi často používané prvky pro substituční zpevnění patří: *Cr*, *Al*, *Fe*, *Ti*, *W* a *Mo*. Zpevnění tuhého roztoku se zvyšuje s rozdílem ve velikosti základních a substitučních atomů, avšak maximální možný rozdíl jejich velikostí je přibližně 10 %. Takto zpevněné slitiny vykazují vysokou pevnost až do 815 °C, poté se u substitučně zpevněných slitin začíná velice silně projevovat difúze. Zpevnění pomocí substitučního tuhého roztoku je typické pro superslitiny na bázi kobaltu.

### Precipitační zpevnění

Zpevnění, které je založeno na precipitaci především tvrdých koherentních intermetalických fází  $\gamma'$  a  $\gamma''$ , je poměrně hojně využíváno u superslitin na bázi niklu a je docíleno především legujícími prvky jako *Al*, *Ti* a *Nb*. Rozpustnost těchto prvků v základní matici výrazně klesá se snižující se teplotou, proto k rovnoměrné precipitaci z přesyceného tuhého roztoku dochází při tepelném zpracování slitiny. Precipitáty jsou překážkou při šíření dislokací slitinou. Výsledné precipitační zpevnění je tedy závislé především na velikosti a množství vytvrzujících fází  $\gamma'$  a  $\gamma''$ , důležitá je ale také soudržnost mezi základní maticí a jednotlivými precipitáty. Teplota, do které si precipitačně zpevněné slitiny udržují stálost mechanických vlastností, je blízká teplotě, při které dochází k rozpouštění vytvrzujících fází  $\gamma'$  a  $\gamma''$ .

### Disperzní zpevnění

To se u superslitin uskutečňuje zejména pomocí disperze karbidů v základní matici a je typické pro slitiny zpevněné pomocí substitučního tuhého roztoku, kde mají některé karbidotvorné legující prvky (např. *W* a *Mo*) omezenou rozpustnost. Karbidy se primárně tvoří za zvýšených teplot na hranicích zrn a způsobují tak vyčerpání okolní matrice od prvků tvořících karbidy. To má za následek mírný pokles zpevnění od substitučního tuhého roztoku, který je ale převážen pozitivním efektem těchto vyčerpaných zón na odrelaxování napětí. Největší přínos karbidů spočívá tedy v tom, že zabraňují skluzu na hranicích zrn, a tím tak zvyšují odolnost vůči tečení (creepu). Některé karbidy se také mohou vyskytovat uvnitř jednotlivých zrn, čímž vlastně vytvrzují slitinu precipitačně.

Další možností disperzního zpevnění je tzv. ODS zpevnění, což je zkratka z anglického názvu „*Oxide Dispersion Strengthening*“, jde tedy o zpevnění pomocí disperze oxidů. Jde o techniku používanou především u ocelí, ale lze se s ní zřídka setkat i u superslitin. Mechanismus zpevnění je podobný jako v případě precipitačního zpevnění, rozdíl je ale v tom, že zde zpevněující částice neprecipitují ze základní matrice, ale jsou dodány zvenčí. Oxidické částice představují pro dislokace obdobnou překážku jako vytvrzující intermetalické fáze  $\gamma'$  a  $\gamma''$ . Příprava ODS slitin je ale poměrně komplikovaná, protože oxidické částice mají v tavenině tendenci stoupat k povrchu, čímž se výrazně sníží jejich vytvrzovací efekt. Pro ODS zpevněné slitiny se často využívají oxidické částice na bázi yttria. Superslitiny zpevnění pomocí disperze oxidů jsou vhodné pro aplikace s nejvyššími teplotami, protože poskytují zpevnění až do 1300 °C, avšak při středních teplotách neposkytují takové zpevnění jako precipitačně zpevněné superslitiny.

### 5.4.1 Superslitiny na bázi kobaltu

Kobalt je feromagnetický, alotropní, stříbrolesklý kov, který se při pokojové teplotě vyskytuje s šesterečnou (hexagonální) těsně uspořádanou krystalovou mřížkou (HCP) a při teplotě 417 °C se jeho struktura mění na FCC mřížku [65]. Teplota tání kobaltu činí 1493 °C a jeho hustota je 8,9 g/cm<sup>3</sup> [72].

U superslitin na bázi kobaltu dochází k primárnímu zpevnění téměř výlučně pomocí substitučního tuhého roztoku [72]. Dále u těchto superslitin může nejen vlivem tepelného a mechanického zpracování docházet ke změnám krystalové mřížky mezi HCP a FCC strukturou, a to v částečném nebo i celém objemu materiálu. Slitina, která se nalézá v takovémto dvoufázovém stavu, poté vykazuje vyšší zpevnění, protože se stává obtížněji prostupnou pro dislokace. Fáze s HCP mřížkou je tvrdší a méně tvárná než fáze s FCC mřížkou [73]. Vliv na mechanické vlastnosti zejména na tvrdost má také velikost dendritů, se zjemňující se strukturou dendritů se zvyšuje výsledná tvrdost superslitiny. Přítomnost uhlíku může zajistit disperzní zpevnění superslitiny pomocí karbidů [65].

V nedávné době byla vyvinuta skupina superslitin na bázi kobaltu, které jsou obdobně jako niklové superslitiny zpevňovány pomocí precipitace koherentní intermetalické fáze  $\gamma'$ . Tyto kobaltové superslitiny se oproti běžným kobaltovým superslitinám vyznačují výrazně vyšší mezí kluzu, a to až do teploty 900 °C [68]. Nejčastěji jsou takovéto superslitiny založeny na bázi *Co–Al–Mo–Nb*s příměsí *Ta*, *Ni*, *Ti* a *Cr*. Tato skupina kobaltových superslitin je tedy také specifická tím, že neobsahuje žádný hmotnostní podíl wolframu, čímž klesá výsledná hustota superslitiny, ta se pohybuje v rozmezí od 8,1 do 8,6 g/cm<sup>3</sup> [68].

Při teplotách do 800 °C vykazují kobaltové superslitiny nižší žárupevnost než superslitiny niklové, důvodem je fakt, že se u nich nevyskytuje precipitační zpevnění pomocí vytvrzující fáze  $\gamma'$ , ale nad touto teplotou je jejich žárupevnost srovnatelná [72].

Při pokojové teplotě se základní fáze velké části superslitin na bázi kobaltu vyskytuje přirozeně s FCC mřížkou. Je ale možné setkat se s vícefázovými kobaltovými slitinami, u kterých se vlivem cíleného tepelného zpracování a tváření za studena transformuje část FCC mřížky na HCP mřížku, což zajistí dané slitině zpevnění vlivem zvýšení meze kluzu. Obdobně jako u niklových superslitin jsou u kobaltových superslitin také v základní fázi  $\gamma$  rozptýleny příměsové prvky, to jsou především kovy, které jsou kobaltu blízké v periodické tabulce. Vliv vybraných legujících prvků v kobaltových superslitinách je následující [65], [72]:

- *Cr* – stabilizuje HCP mřížku, zpevňuje základní matici, a především zajišťuje korozní odolnost, jeho hmotnostní podíl je u kobaltových superslitin vyšší než u superslitin niklových,
- *Ni*, *Ti*, *Fe*, *Mn*, *Cu*, *Zr*, *C* – stabilizují FCC mřížku,
- *Al* – zvyšuje oxidační odolnost,
- *Mo* – stabilizuje HCP mřížku a zpevňuje základní matici,
- *W* – stabilizuje HCP mřížku a nejvýrazněji zpevňuje základní matici,
- *Ta* – zpevňuje základní matici, zlepšuje korozní odolnost, zejména proti nejrůznějším kyselinám, kromě toho tantal velmi často tvoří karbid tantalu *TaC*, který se vyznačuje vysokou tvrdostí.

Superslitiny na bázi kobaltu se vyznačují vysokou žárupevností a žáruvzdorností, dobré uplatnění nachází především v aplikacích, kde je možné se setkat s korozí za vysokých teplot, obzvláště dobře odolávají působení síry, sodíku a jejich derivátů [72]. Kobaltové superslitiny jsou obecně levnější než superslitiny na bázi niklu, a proto bývají v některých případech, kde to provozní podmínky dovolí, cenově přijatelnější alternativou, hlavním důvodem je možnost využití odlévání na vzduchu, případně v ochranné argonové atmosféře místo drahého vakuového lití. Tyto superslitiny mají také vyšší teplotu tání než niklové superslitiny. Nejčastěji se kobaltové superslitiny zpracovávají přesným litím, protože tváření a obrábění je poměrně komplikované [72].

#### 5.4.1.1 Superslitina Stellite 6

*Stellite 6* je jednou z nejpoužívanějších superslitin ze skupiny materiálů obecně nazývaných jako *Stellites*, to jsou kobaltové superslitiny s různým obsahem *W* a dalších legujících prvků jako např. *Fe*, *Ni*, *Si*, *Mn* a *Mo* [74]. Rozmezí chemického složení superslitiny *Stellite 6* je uvedeno v *Tabulce 7*.

Co	Cr	W	C
zbytek	27-32	4-6	0,9-1,4

Tabulka 7 – Chemické složení *Stellite 6* v hm. % [74]

Superslitina *Stellite 6* je založena na substitučním tuhém roztoku kobaltu a příměsových prvků, její základní matrice *Co–Cr* obsahuje řadu komplexních karbidů. Odolnost vůči korozi je zajištěna vysokým podílem chromu a vysoká odolnost vůči opotřebení je zajištěna díky tvrdým karbidickým fázím rozptýleným v základní matici [75]. Do teploty 500 °C si zachovává superslitina *Stellite 6* vynikající odolnost vůči mechanickému i chemickému poškození, díky tomu je slitina *Stellite 6* značně rozšířena i jako nástřikový materiál [74]. K vysoké adhezi kobaltové matrice přispívají i intermetalické fáze a karbidy wolframu. Teplota tání *Stellite 6* se v závislosti na obsahu příměsových prvků nejčastěji pohybuje mezi 1285 °C a 1410 °C [74].

Stejně jako většinu superslitin na bázi kobaltu, tak ani *Stellite 6* nelze tvářet, proto se zpracovává přesným litím a nebo pomocí návarů a nástřiků včetně HVOF [72]. Využití nachází *Stellite 6* například v pístech, vřetenech parních turbín, hřídelích a nejrůznějších kluzných ložiscích. Kromě žárových nástřiků je superslitina *Stellite 6* vhodná také k obrábění.

Práce [76] posloužila jako hlavní podnět pro experimentální část této disertační práce, a proto je v této kapitole práce detailně rozebrána. V této práci je nástřik *Stellite 6* připravený metodou HVOF tepelně zpracován pomocí laseru s různými parametry. V prvním případě došlo k částečnému přetavení nástřiku, a to přibližně do poloviny jeho tloušťky. V druhém případě došlo k přetavení nástřiku až na jeho rozhraní se substrátem. V této práci jsou vyhodnoceny materiálové charakteristiky, jako např. koeficient tření *COF*, indentační mikrotvrdość  $H_{IT}$ , vtiskový modul pružnosti  $E_{IT}$ , a to jak u přetaveného, tak i u původního nezměněného nástřiku, a získané výsledky jsou porovnávány s laserovým návarem superslitiny *Stellite 6*.

### Mikrostruktura nezměněného nástřiku

Mikrostruktura původního nezměněného („as sprayed“) nástřiku *Stellite 6* má typickou strukturu splatek s drobnými dendrity a s malým obsahem oxidů a sekundárních karbidů  $Cr_7C_3$ ,  $Co_6C$  a  $W_6C$ , pórovitost takového nástřiku je přibližně  $2,3 \pm 0,5$  % [77]. Jemná dendritická struktura je způsobena vysokým gradientem ochlazování letících natavených částic [78]. Deponovaný HVOF nástřik je složen ze dvou tuhých roztoků na bázi kobaltu, a to z fáze s FCC mřížkou, která byla jedinou fází prášku *Stellite 6* použitého pro tvorbu nástřiků [78] a z fáze, která vznikla během procesu depozice s HCP mřížkou, která je u čistého kobaltu stabilní při pokojové teplotě (viz *Tabulka 8*).

### Mikrostruktura částečně přetaveného nástřiku

Částečně přetavený nástřik *Stellite 6* se vyznačuje vymizením hranic jednotlivých splatek a dendritickou strukturou, jejichž velikost závisí na hloubce protavení, u povrchu vzorku jsou dendrity větší, kdežto hlouběji v nástřiku v místech rekystalizace neměly dendrity tolik času růst, a jsou proto menší. Póry v přetavené vrstvě nástřiku jsou soustředěny v místech původních hranic splatek, a proto je rozložení porů značně nerovnoměrné. Přetavenou oblast ohraničuje tepelně ovlivněná zóna (viz *Obrázek 13*), ve které došlo k úplné nebo částečné rekystalizaci struktury nástřiku. Částečná rekystalizace se objevuje v blízkosti tepelně neovlivněné vrstvy nástřiku a dochází zde jen k rekystalizaci vnitřní struktury jednotlivých splatek [76].

### Mikrostruktura zcela přetaveného nástřiku

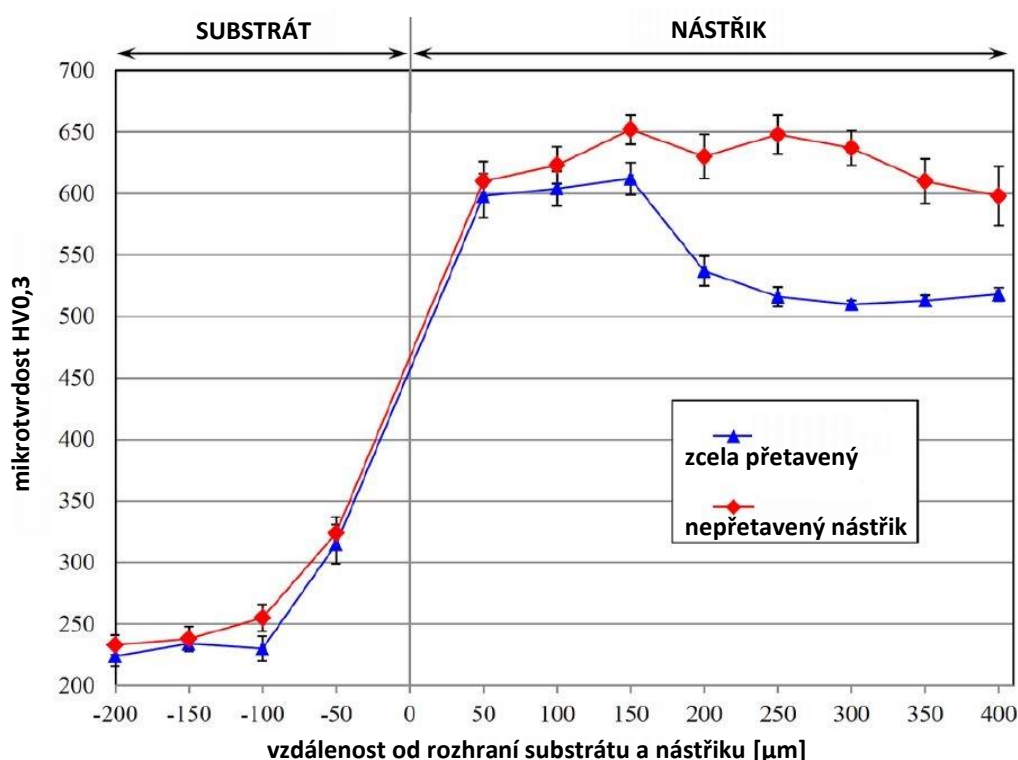
Laserově zcela přetavený nástřik se vyznačuje dendritickou strukturou, jejichž velikost je přibližně srovnatelná napříč celou tloušťkou nástřiku. Vlivem vyšší specifické energie laseru dochází ke shlukování porů v tavenině a k jejich přemisťování směrem k povrchu vzorku, díky tomu dosahuje zcela přetavený nástřik nižší pórovitosti než jen částečně přetavený, a to přibližně 0,3 % [77]. Na druhou stranu vlivem nadměrného tepelného zpracování mohou v nástřiku vznikat i trhliny, zejména v oblasti blízké k substrátu [77]. Ve zcela přetaveném nástřiku se vyskytuje pouze fáze s FCC mřížkou jako v původním prášku před depozicí. Během přetavování celé tloušťky nástřiku hrozí natavení substrátu a jeho promísení s nástřikem. Následkem takového smísení je difundování železa z ocelového substrátu do struktury nástřiku.

Pokud byl substrát před depozicí, kvůli zvýšení drsnosti povrchu otryskán, tak velice pravděpodobně zůstaly některé částice použitého prášku (nejčastěji se používá prášek  $Al_2O_3$ ) ukotveny v povrchu substrátu. Tyto částice se mohou během natavení rozhraní nástřiku a substrátu uvolnit do nástřiku a jejich původně ostré hrany se vlivem natavení zaoblí, takže se často jeví jako kulové.

Laserové přetavení nástřiku *Stellite 6* mělo za následek snížení mikrotvrdosti, jak je vidět na *Obrázku 26*, to bylo prokázáno rovněž i v práci [76], kde došlo ke snížení indentační tvrdosti  $H_{IT}$  nástřiku. Hodnota  $H_{IT}$  přímo koresponduje s podílem přetavené vrstvy nástřiku a postupné snižování tvrdosti u částečně a kompletně přetaveného nástřiku je doprovázeno zvyšováním vtiskového modulu pružnosti  $E_{IT}$  [76]. Shodný trend poklesu mikrotvrdosti vlivem laserového přetavení byl taktéž pozorován

u nástřiku *Stellite 6*, který byl připravený metodou plazmového stříkání [79]. Na změnu tvrdosti vlivem přetavení má patrně vliv více faktorů [76], [77]:

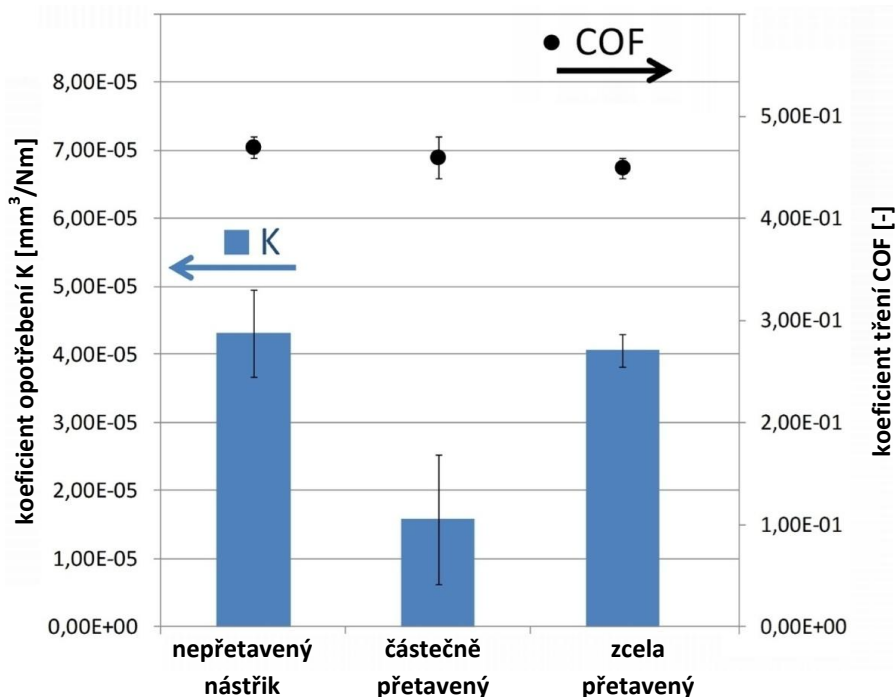
- *velikost dendritů* – jemnější struktura dendritů zvyšuje tvrdost, proto lze nejvyšší tvrdost pozorovat u původního nezměněného nástřiku, a naopak u zcela přetaveného nástřiku s nejhrubšími dendrity je pozorovaná tvrdost nejmenší,
- *fázové složení* – fáze s HCP mřížkou je tvrdší a méně tvárná než fáze s FCC mřížkou [73], proto je pokles tvrdosti největší u zcela přetaveného nástřiku, který obsahuje výhradně jen fázi s FCC mřížkou,
- *zbytková napětí* – HVOF nástřiky se obecně vyznačují velkým zbytkovým tlakovým napětím, které zvyšuje tvrdost a snižuje tvárnost nástřiku, toto napětí ale při přetavení částečně nebo zcela odrelaxuje, případně může vlivem chladnutí přejít i v tahové zbytkové napětí [59].



Obrázek 26 – Průběh mikrotvrdosti HV0,3 v závislosti na přetavení nástřiku Stellite 6 [77]

### Vliv přetavení na otěruvzdornost

S rostoucí tloušťkou přetaveného nástřiku bylo pozorováno postupné snižování koeficientu tření *COF* [76], což je shodný trend jako u tvrdosti (viz *Obrázek 26*), resp. opačný trend jako u modulu pružnosti  $E_{IT}$ , tedy že s klesající indentační tvrdostí nástřiku je pozorováno i klesání koeficientu tření. Na druhou stranu nejmenší koeficient opotřeby *K* byl zjištěn u nástřiku přetaveného do poloviny jeho tloušťky [76], jak je patrné z *Obrázku 27*.



Obrázek 27 – Koeficient opotřebení K a koeficient tření COF v závislosti na úrovni laserového přetavení HVOF nástříku Stellite 6 [76]

Hlavním mechanismem opotřebení přetaveného i původního nezměněného HVOF nástříku *Stellite 6* je abraze, ale i přesto jsou mezi různě přetavenými nástříky odlišnosti ve způsobu opotřebení, které mohou být určeny na základě studia třecích stop vzniklých během zkoušky ASTM G133-05 [76]:

- *původní nezměněný nástřík* – zde byla kromě abraze pozorována také delaminace, která probíhala zejména na hranicích jednotlivých splatek, uvnitř třecí stopy se nachází tenká vrstva zoxidovaných částic, v této vrstvě byla pomocí energiové disperzní rentgenové spektroskopie (EDX) zjištěna výrazná přítomnost kyslíku a prvků nástříku, ale také železa, které tam proniklo z ocelového třecího tělesa,
- *částečně přetavený nástřík* – delaminace zde nebyla vůbec pozorována. Na povrchu třecí stopy dochází k přesunu materiálu ve směru tření, tenká vrstva zoxidovaných pozůstatků má obdobné složení jako v případě nástříku bez přetavení,
- *zcela přetavený nástřík* – mechanismus poškození je podobný tomu u částečně přetaveného nástříku, kde hlavní roli hraje abraze a uvnitř třecí stopy dochází k přesunu materiálu ve směru tření, vyšší koeficient opotřebení (viz *Obrázek 27*) je spojen s přítomností částic prášku ( $Al_2O_3$ ) použitého pro otryskání substrátu, tyto částice se vlivem přetavení uvolnily do nástříku a jsou při tření vytrhávány z povrchu vzorku, čímž způsobují větší úbytek materiálu a zároveň mohou částice  $Al_2O_3$  sloužit jako abrazivo.

V *Tabulce 8* jsou vyhodnoceny podíly jednotlivých fází zjištěných na povrchu nástříku a na povrchu třecích stop (po zkoušce ASTM G133-05). Vyhodnocení proběhlo pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD). Je patrné, že u laserově přetavených nástříků došlo v povrchové vrstvě nástříku vlivem zatížení při tribologickém testu k fázové transformaci z FCC na HCP mřížku. Povrch třecí stopy u částečně i zcela

přetaveného nástřiku vykazuje přítomnost téměř výhradně jen fáze s HCP mřížkou. U čistého kobaltu byla pozorována stejná fázová transformace [80]. Podíl fází u nezměněného nástřiku zůstal po testu opotřebení víceméně beze změny (viz *Tabulka 8*).

	Podíl fáze s daným typem mřížky [%]			
	Povrch vzorku		Povrch třecí stopy	
	FCC	HCP	FCC	HCP
<i>Prášek pro HVOF stříkání</i>	100	0	—	—
<i>Původní nezměněný nástřik</i>	70	30	75	25
<i>Z poloviny přetavený nástřik</i>	45	55	0	100
<i>Zcela přetavený nástřik</i>	100	0	5	95

Tabulka 8 – Podíl fází ( $\pm 5$  %) s FCC/HCP mřížkou na povrchu vzorku a třecí stopy v závislosti na úrovni laserového přetavení nástřiku Stellite 6 [76]

Experimenty zkoumající oxidaci HVOF nástřiku superslitiny *Stellite 6* je možné nalézt v práci [81], kde byl nástřik vystaven roztavené soli  $Na_2SO_4$  a  $V_2O_5$  při teplotě 900 °C [82]. V práci [77] byl prokázán pozitivní efekt laserového přetavení na míru oxidace při teplotě 900 °C ve vzduchu.

#### 5.4.1.2 Superslitina CoCrTaAlCSiY

Superslitina na bázi kobaltu označovaná jako *CoCrTaAlCSiY* je poměrně novým a málo probádaným materiálem určeným pro žárové stříkání. Stejně jako v případě superslitiny *Stellite 6* je založena na substitučním tuhém roztoku kobaltu a příměsových prvků, její základní matrice je tvořena *Co-Cr*. Chemické složení atomizovaného prášku (viz kapitola 3.3) *CoCrTaAlCSiY* určeného pro žárové nástřiky je v *Tabulce 9*.

Co	Cr	Ta	Al	C	Si	Y
zbytek	23-27	6,9-9,5	6,5-8,5	0,6-0,9	0,6-0,9	0,6-0,9

Tabulka 9 – Chemické složení superslitiny CoCrTaAlCSiY v hm. % [83]

Vysoký hmotnostní podíl chromu zajišťuje odolnost superslitiny *CoCrTaAlCSiY* vůči korozi, dále se tato superslitina vyznačuje vysokým podílem *Ta* a *Al*.

Tantal je prvek s teplotou tání 2996 °C, vynikající odolností vůči korozi a opotřebení a nízkým koeficientem teplotní roztažnosti [84]. Slitiny obsahující tantal jsou odolné vůči nejrůznějším kyselinám (např. dusičná, fosforečná, chlorovodíková, sírová atd.). Na druhou stranu je tantal velice reaktivní prvek a při teplotách nad 500 °C velice snadno reaguje s některými plyny (např. kyslík, vodík, dusík nebo oxid uhličitý), a to vede ke ztrátě tažnosti a praskání povrchu slitin obsahujících tantal. Kvůli této reaktivnosti je vhodné provádět žárové nástřiky materiálu s vysokým obsahem tantalu ve vakuu nebo v ochranné atmosféře [84]. Tantal je vysoce karbidotvorný prvek a velmi často tvoří primární karbidy typu *MC*.



Karbid tantalu  $TaC$  se vyznačuje vyšší tvrdostí než karbidy chromu. Bylo pozorováno, že u slitiny *Stellite 6* způsobilo přidání 10 hm. % tantalu přibližně 15 % nárůst tvrdosti [85]. Kromě vynikající tvrdosti vykazuje karbid  $TaC$  i vysokou teplotou tání, 3880 °C, dobrou chemickou stabilitou a korozní odolnost [85]. Karbid  $TaC$  se ve slitinách využívá také jako inhibitor pro růst zrn, s jeho rostoucím podílem se zjemňuje výsledná mikrostruktura [85].

Přidání yttria v množství do 1 hm. % může u kobaltových slitin výrazně zlepšit mechanické vlastnosti vrchní oxidické vrstvy, a tím tak zvýšit odolnost materiálu vůči opotřebení [85].

Superslitina  $CoCrTaAlCSiY$  byla zvolena ke zkoumání v rámci experimentální části této disertační práce, hlavní důvody pro její výběr jsou následující:

- reprezentuje superslitiny na bázi kobaltu,
- nízká míra probádanosti a částečná podobnost s experimentálně dobře prozkoumanou superslitinou *Stellite 6*,
- dobré předpoklady k HVOF nástřikům s vysokou odolností vůči opotřebení,
- vlivu tantalu na odolnost vůči opotřebení u HVOF nástřiků bylo věnováno pouze minimum vědeckých prací.

#### 5.4.2 Superslitiny na bázi niklu

Nikl je feromagnetický stříbrolesklý kov, který se při pokojové teplotě vyskytuje s FCC krystalovou mřížkou. Teplota tání niklu činí 1453 °C a jeho hustota je 8,9 g/cm<sup>3</sup>, obě hodnoty jsou velice blízké kobaltu [72]. Nikl bývá v některých slitinách nahrazován železem za účelem snížení nákladů, to má za následek snížení odolnosti vůči oxidaci a vylučování nežádoucích intermetalických fází.

Superslitiny na bázi niklu se vyznačují obzvláště dobrou žárupevností a žáruvzdorností, jak je patrné z *Obrázku 24*, to je předurčuje k tepelně a mechanicky nejnáročnějším aplikacím, jako jsou např. lopatky vysokotlakých turbín nebo spalovací komory leteckých motorů. Dnešní niklové superslitiny mohou při statickém namáhání odolávat až 80 % teploty tání [65].

Kvůli svým vynikajícím vlastnostem za vysokých teplot, a i kvůli svému složení, je poměrně komplikované superslitiny zpracovávat, obzvláště pak superslitiny na bázi niklu, ty se tak často odlévají přesným litím, zpracovávají pomocí práškové metalurgie, izotermicky kovají atd. [65]. Umělé stárnutí je proces probíhající za teplot vyšších, než je teplota při které bude součástka v praxi pracovat, dochází při něm k precipitaci vytvrzující fáze  $\gamma'$  a některých karbidů. Běžným ochlazováním superslitin se získá polykrystalická struktura, řízeným ochlazováním se může docílit sloupcové struktury nebo ještě lépe monokrystalu, který má oproti polykrystalické struktuře výrazně lepší vlastnosti. U superslitin na bázi niklu se hojně využívá usměrněná neboli řízená krystalizace, ta vede ke vzniku sloupcových krystalů nebo samostatných monokrystalů. Sloupcové krystaly vznikají při směrové krystalizaci, kdy je teplo při ochlazování odváděno jen jedním směrem, to vede ke vzniku usměrněného rozložení fází. Ve směru růstu zrn je materiál mnohem odolnější vůči tečení (creepu) a vykazuje lepší mechanické vlastnosti.

Vynikající žárupevnost velké části niklových superslitin je dána přítomností velkého množství vytvrzujících fázi  $\gamma'$  a  $\gamma''$  (viz začátek kapitoly 5.4). Pro přítomnost fáze  $\gamma'$  která je nejčastěji ve formě  $Ni_3(Al, Ti)$  je vyžadováno, aby byl v niklových superslitinách hmotnostní podíl  $Al$  a  $Ti$  přibližně 4-6 % [65]. Takovéto superslitiny na bázi niklu se řadí mezi precipitačně zpevněné slitiny.

Při pokojové teplotě je základní fáze  $\gamma$  většiny superslitin na bázi niklu s FCC mřížkou, ve které jsou rozptýleny legující prvky, to jsou převážně kovy, které jsou niklu blízké v periodické tabulce. Význam vybraných legujících prvků v kobaltových superslitinách je následující [65], [72]:

- $Cr$  – zpevňuje základní matici, a především zajišťuje korozní odolnost díky tvorbě oxidu  $Cr_2O_3$ , dále zvyšuje žárupevnost díky tvorbě velmi stabilních sekundárních karbidů typu  $M_{23}C_6$ ,
- $Mo$  – zpevňuje základní matici i při zvýšených teplotách, tvoří sekundární karbidy typu  $M_6C$  a dále zajišťuje korozní odolnost v oxidačních i redukčních prostředích,
- $W$  – zpevňuje základní matici i při zvýšených teplotách a tvoří sekundární karbidy typu  $M_6C$ ,
- $Al$  – tvoří vytvrzující fázi  $\gamma'$ , stabilizuje základní matici a zvyšuje korozní odolnost za vysokých teplot díky tvorbě oxidu  $AlO_3$ ,
- $Ti$  – zpevňuje základní matici a tvoří vytvrzující fázi  $\gamma'$ ,
- $Nb$  – zpevňuje základní matici a tvoří vytvrzující fázi  $\gamma''$ ,
- $Ta$  – zpevňuje základní matici, tvoří vytvrzující fázi  $\gamma''$ , dodává korozní odolnost a zvyšuje teplotu rozpustnosti fáze  $\gamma'$  (snížením rozpustnosti  $Al$  a  $Ti$ ),
- $Co$  – stabilizuje základní matici, zvyšuje odolnost vůči oxidaci, zvyšuje teplotu rozpustnosti fáze  $\gamma'$  (snížením rozpustnosti  $Al$  a  $Ti$ ) a zamezuje tvorbě karbidů na hranicích zrn,
- $Re$  – zvyšuje odolnost vůči tečení (creepu) a únavě,
- $B, Hf$  – zvyšují žárupevnost a odolnost vůči tečení (creepu), zpevňují hranice zrn, vytlačují za slitiny uhlík a dochází tak k nahrazování karbidů boridy, které mají obecně lepší vlastnosti.

Existují ale i niklové superslitiny, které nespolehají na vytvrzující fáze  $\gamma'$  ani  $\gamma''$ , u nich pak nejčastěji převládá zpevnění pomocí substitučního tuhého roztoku a částečné zpevnění díky precipitaci karbidů a intermetalických fází. Tento typ niklových superslitin je díky tomu velice vhodný k žárovému stříkání.

#### 5.4.2.1 Superslitina NiCrBSi

Materiál  $NiCrBSi$  se řadí mezi superslitiny na bázi niklu, které jsou primárně vytvrzovány substitučním tuhým roztokem. Superslitina  $NiCrBSi$  má základní matici tvořenou binárním systémem  $Ni-Cr$  s legujícími prvky v podobě  $Si, Fe, B$  a  $C$ . Přítomnost chromu má největší vliv na zlepšení korozní odolnosti slitiny, ale zároveň zvyšuje tvrdost díky tvorbě tvrdých precipitátů. Přidáním boru se sníží celková teplota tání slitiny, kromě toho bor ve slitině vytváří boridy, které jsou velice tvrdé a zlepšují odolnost vůči abrazi [86]. Díky vzniku oxidů  $SiO_2$  má superslitina  $NiCrBSi$  stabilnější chování v prostředí s přítomností chloru [87], v některých případech je možné pozorovat ve slitině i přítomnost silicidů.

Přítomnost malého množství uhlíku zapříčiňuje vznik karbidů s vysokou tvrdostí, čímž se zlepšují tribologické vlastnosti. Chemické složení prášku *NiCrBSi* určeného pro žárové stříkání je uvedeno v *Tabulce 10*.

<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
zbytek	15	4,25	4	3	0,7

Tabulka 10 – Chemické složení niklové superslitiny NiCrBSi v hm. % [88]

Díky dobré kombinaci odolnosti vůči opotřebení a korozi za vysokých teplot nachází slitina *NiCrBSi* široké uplatnění, a to nejen jako materiál pro HVOF nástřiky, ale i pro plazmové nástřiky [89], popř. i jako materiál vhodný k laserovému navařování [86].

#### Mikrostruktura nezměněného nástřiku

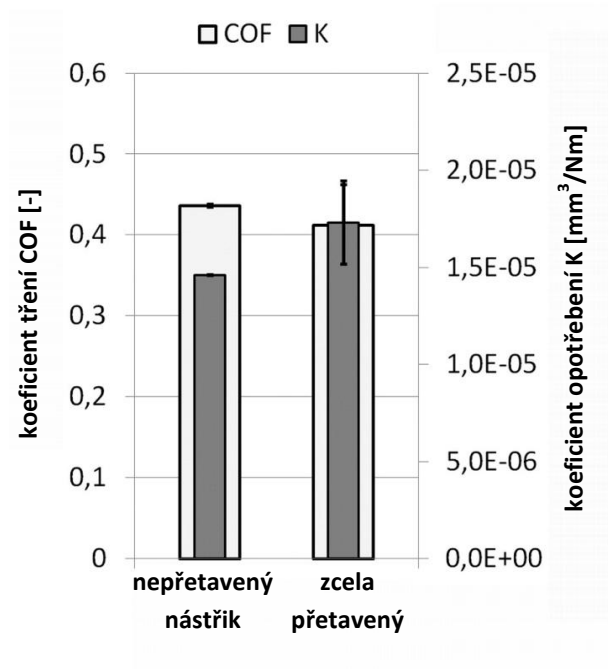
Mikrostruktura původního nezměněného nástřiku *NiCrBSi* připraveného metodou HVOF má strukturu splatů, která je srovnatelná napříč celou hloubkou nástřiku. Precipitáty (boridy, karbidy a silicidy) mají přibližně shodnou velikost a jsou v okolní matici rovnoměrně rozmístěny, naměřená mikrotvrdość je  $HV_{0,3} = 815 \pm 59$  [88].

#### Mikrostruktura zcela přetaveného nástřiku

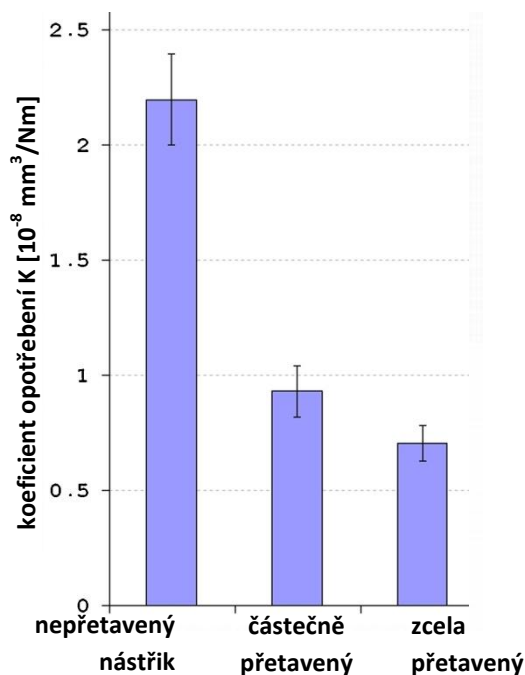
Laserovým přetavením nástřiku *NiCrBSi* dochází ke zlepšení koheze nástřiku díky eliminaci rozhraní jednotlivých splatů a výraznému snížení pórovitosti, zbylé póry v nástřiku jsou kulovitěho tvaru [90]. Drsnost povrchu se vlivem přetavení výrazně snížila a povrch je rovinný, což bývá u jiných metod přetavení (např. pomocí plamene) problém. V případě že laserové přetavení způsobí natavení substrátu a dojde tak ke smísení nástřiku a substrátu v místě jejich rozhraní, tak vzniká tenká vrstva nástřiku, která je typická svou jemnou dendritickou strukturou [89]. Velikost dendritů roste od rozhraní mezi substrátem a nástřikem směrem k povrchu vzorku. Naměřená mikrotvrdość oproti nástřiku bez přetavení mírně poklesla na  $HV_{0,3} = 781 \pm 30$  [88], to má na svědomí změna mikrostruktury a odrelaxování zbytkových tlakových napětí v nástřiku vzniklých během depozice [91].

#### Vliv přetavení na otěruvzdornost

Přetavení nástřiku nemá za následek ovlivnění mechanismu opotřebení, které se uskutečňuje především abrazí [92], naopak to způsobilo nepatrné snížení koeficientu tření a mírné zvýšení koeficientu opotřebení, což se ale dá zahrnout do chyby měření. Hodnoty získané během zkoušky ASTM G133-05 [88] jsou vidět na *Obrázku 28*. Na druhou stranu hodnoty získané během zkoušky ASTM G65 ukázaly, že vlivem přetavení se snížil koeficient opotřebení zhruba na polovinu oproti nezměněnému nástřiku *NiCrBSi* [88]. V práci [89] byly nástřiky *NiCrBSi* připraveny plazmovým stříkáním metodou APS a na *Obrázku 29* je vidět výrazný pokles koeficientu opotřebení vlivem přetavení, který byl kromě jiného ovlivněn snížením pórovitosti.



Obrázek 28 – Koeficient opotřebení K a koeficient tření COF v závislosti na úrovni laserového přetavení HVOF nástřiku NiCrBSi [88]



Obrázek 29 – Koeficient opotřebení K v závislosti na úrovni laserového přetavení APS nástřiku NiCrBSi [89]

V práci [92] se autoři věnují studiu HVOF nástřiků superslitin na bázi niklu a kobaltu, které jsou zastoupeny nástřikem *NiCrBSi* a *Stellite 6* a porovnávají jejich korozní vlastnosti při teplotě 900 °C a v prostředí parních trubek uhelných elektráren. Za vysokých teplot vznikají na povrchu nástřiku *NiCrBSi* dvě vrstvy oxidů o celkové tloušťce kolem 100 μm, vrchní vrstva se skládá z *SiO₂* a pod ní se nachází tenká vrstva *Cr₂O₃* [92]. Při porovnání korozní odolnosti s nástřikem *Stellite 6* se nástřik *NiCrBSi* při teplotě 900 °C jeví jako vhodnější, protože vykazuje lepší výsledky, ovšem v prostředí parních trubek uhelných elektráren vykazuje naopak zhoršení korozních vlastností, a to především vlivem působení oxidů síry a dusíku [92].

### 5.4.2.2 Superslitina Hastelloy C-276

Superslitina *Hastelloy C-276*, někdy též označovaná pouze jako *Hastelloy* či *C-276*, se taktéž řadí mezi superslitiny na bázi niklu a vyznačuje se vynikající žáruvzdorností a žárupevností. Spektrum využití *Hastelloy C-276* je velice široké v celé řadě průmyslových aplikací, a to od chemického průmyslu přes energetiku až po letectví. Ze superslitiny *Hastelloy C-276* lze připravit atomizovaný prášek vhodný pro plazmové a HVOF nástříky. Za vhodně zvolených depozičních parametrů lze pomocí metody HVOF připravit nástřík *Hastelloy C-276*, který je velice kompaktní a vyznačuje se nízkou pórovitostí, ta může dosahovat i méně než 0,3 % [93]. Chemické složení prášku *Hastelloy C-276* hojně využívaného pro HVOF nástříky je uvedeno v následující *Tabulce 11*.

Ni	Cr	Mo	W	Fe	Mn	Si	V	C
zbytek	15,5	16	4,5	3	max 1,2	max 0,5	max 0,5	max 0,12

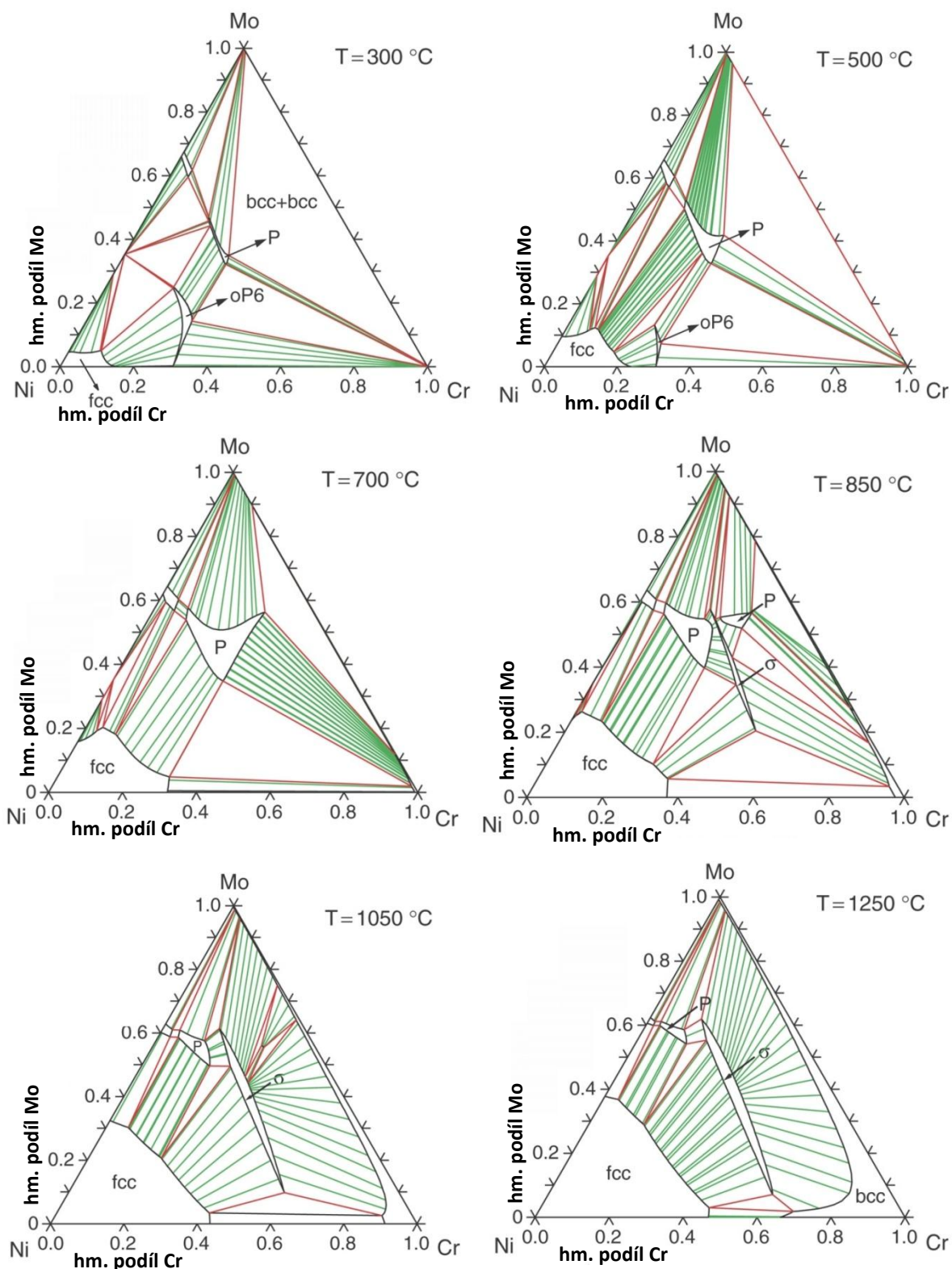
Tabulka 11 – Chemické složení prášku *Hastelloy C-276* využívaného pro HVOF nástříky v hm. % [94]

Superslitina *Hastelloy C-276* má základní matici  $\gamma$ , která má FCC mřížku, tvořenou terciárním systémem *Ni–Cr–Mo* s legujícími prvky v podobě *W* a *Fe*. Dochází zde především k primárnímu zpevnění pomocí substitučního tuhého roztoku [68].

Přítomnost *Cr* v *Hastelloy C-276* je zodpovědná za vysokou odolnost vůči oxidaci, a to i za zvýšených teplot, má tak pozitivní dopad na žáruvzdornost slitiny. *Cr* zvyšuje mimo jiné také žárupevnost, a to díky tvorbě stabilního karbidu  $Cr_{23}C_6$ , který vzniká převážně na defektech krystalové mřížky a na hranicích zrn, tím se zlepšují pevnostní vlastnosti slitiny, zejména mez kluzu [68]. *Mo* a *W* zpevňují základní matici a za určitých podmínek začnou ve slitině tvořit karbidy typu  $M_6C$  [68]. *Mo* také zvyšuje korozní odolnost v oxidačních a redukčních prostředích. Na rozdíl od většiny ostatních superslitin je u *Hastelloy C-276* podíl uhlíku velice nízký, a to maximálně 0,12 hm. %, důvodem je fakt, aby při tepelném zpracování nedocházelo k precipitaci uhlíku na hranicích zrn, což by mělo za následek zhoršení mechanických vlastností a odolnosti vůči korozi [95].

I při tepelném zpracování superslitiny *Hastelloy C-276* dochází k precipitaci různých sekundárních fází. Při teplotách v rozmezí od 300 °C do 700 °C dochází nejčastěji k homogenní precipitaci (místa vzniku precipitace jsou rovnoměrně rozmístěny) fáze označované jako *oP6* ve formě  $Ni_2Cr$  nebo  $Ni_2Mo$  [70]. Při teplotě nad 650 °C může docházet k precipitaci fází  $\mu$ ,  $\sigma$ , *P* a karbidů, výskyt těchto fází je ale značně heterogenní, primárními místy vzniku precipitace jsou nejčastěji hranice zrn a dvojčatové hranice [69]. V práci [96] byla slitina *Hastelloy C-276* žihána při 870 °C po dobu v rozmezí 6 až 36 hodin. Na počátku žihání převládal výskyt karbidů typu  $M_6C$  nad fází  $\mu$ , ale během prodlužující se doby tepelného zpracování se ukázalo, že množství výskytu fáze  $\mu$  se zvyšuje právě na úkor výskytu karbidů typu  $M_6C$ .

Práce [70] se věnuje výskytu a stabilitě fází několika běžně dostupných superslitin na bázi niklu s terciárním systémem *Ni–Cr–Mo* včetně slitiny *Hastelloy C-276*. Zkoumá se zde fázové složení v závislosti na teplotě a hmotnostním poměru slitinových prvků. *Obrázek 30* zobrazuje isothermické fázové diagramy systému *Ni–Cr–Mo*.



Obrázek 30 – Isotermické fázové diagramy terciárního systému Ni–Cr–Mo  
(pro tyto diagramy platí: hm. podíl wolframu lze zahrnout k hm. podílu molybdenu, „fcc“ značí základní fázi  $\gamma$ , oblasti fáze P zde zahrnují i fázi  $\mu$ ) [70]

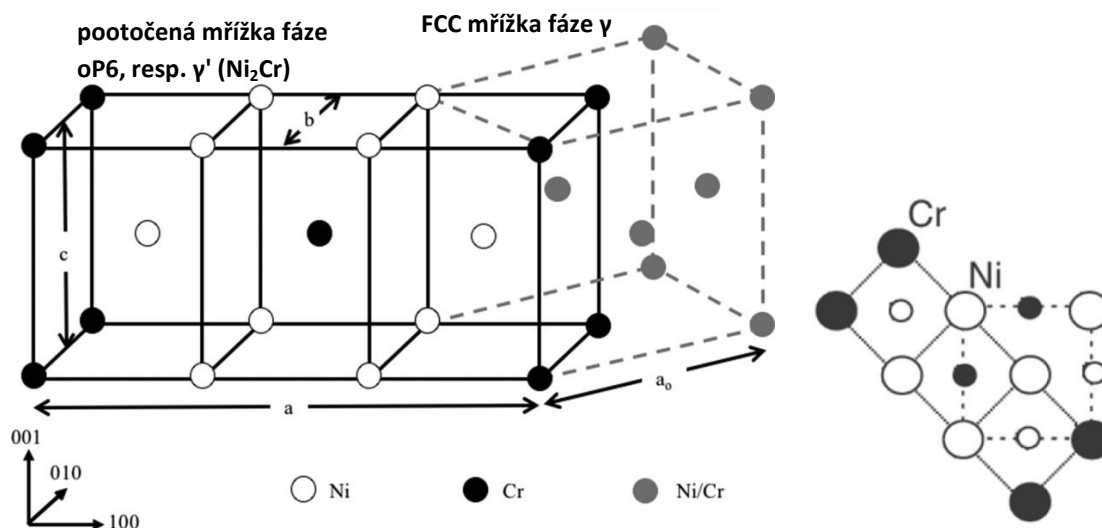
Mezi fáze, které se mohou vyskytovat v superslitině *Hastelloy C-276* s různou mírou tepleného zpracování, patří následující [68], [69], [70], [96], [97], [98]:

### Fáze $\gamma$

Je to fáze, která tvoří základní matici superslitiny *Hastelloy C-276* a má FCC mřížku. Jak je patrné z *Obrázku 30*, tak oblast výskytu základní fáze  $\gamma$  je největší za vysokých teplot a se snižující se teplotou její velikost klesá, takže při pokojové teplotě je slitina často ve vícefázové oblasti.

### Fáze *oP6*

Označení *oP6* není ve své podstatě označení fáze jako takové, ale označení především její krystalové mřížky pomocí tzv. Pearsonova symbolu, kde „*o*“ značí kosočtverečnou (ortorombickou) krystalovou mřížkou, „*P*“ značí prostou (z anglického „*Primitive*“) krystalovou mřížkou a číslo na konci „*6*“ značí počet atomů v základní krystalové buňce. Některé zdroje (např. [98]) označují tuto fázi jako  $\gamma'$ , což je do jisté míry zavádějící, neboť se nejedná o vytvrzující fázi jako  $\gamma'$  popisovanou výše v kapitole 5.4. Takto bývají souhrnně označovány intermetalické fáze  $Ni_2Cr$ ,  $Ni_2Mo$  a  $Ni_2W$ , k jejichž homogenní precipitaci dochází během dlouhodobého vystavení teplotám v rozmezí od 300 °C do 700 °C. Přítomnost této fáze může mít za následek zvýšení meze kluzu a snížení tažnosti. Fáze *oP6* se tedy vyznačuje kosočtverečnou (ortorombickou) prostou krystalovou mřížkou, která je oproti původní FCC mřížce základní fáze  $\gamma$  pootočená o 45 ° podél svíslé osy, což je dobře patrné z *Obrázku 31*, jedná se tedy o koherentní precipitát. U superslitiny *Hastelloy C-276* se tato fáze vyskytuje ale jen zřídka.



Obrázek 31 – Schematické zobrazení vzájemného postavení krystalových mřížek fází  $\gamma$  a *oP6* ( $\gamma'$ )

$$(a = \frac{3a_0}{\sqrt{2}}, b = \frac{a_0}{\sqrt{2}}, c = a_0) [98]$$

### Karbidy

U superslitiny *Hastelloy C-276* se lze setkat s primárními karbidy typu  $MC$  a sekundárními karbidy typu  $M_6C$ , které jsou nejčastěji v podobě  $Fe_3(Mo, W)_3C$ ,  $Ni_2W_4C$  a  $Ni_3Mo_3C$ . Karbidy typu  $M_{23}C_6$  je možné v superslitině *Hastelloy C-276* pozorovat zejména po dlouhodobém tepelném zpracování. Karbidy typu  $M_7C_3$  se ze své podstaty v této superslitině vyskytovat nemohou.

### TCP fáze

U superslitiny *Hastelloy C-276* je možné pozorovat i TCP fáze, tedy křehká nežádoucí intermetalika. Oproti již výše vyjmenovaným standardním TCP fázím (viz začátek kapitoly 5.4 –  $\mu$ ,  $\sigma$  a Lavesovy fáze) se ale v superslitině *Hastelloy C-276* vyskytuje i TCP fáze označovaná jako  $P$ . Jde o intermetalickou fázi se čtverečnou (tetragonální) krystalovou mřížkou, která se obdobně jako fáze  $\mu$  vyskytuje ve slitinách s vysokým podílem  $Mo$  a  $W$ , čímž tak vyčerpává tyto prvky ze základní fáze  $\gamma$ . Výskyt fáze  $P$  není ale tak častý jako výskyt fáze  $\mu$ , protože k jejímu vytváření dochází za vyšších teplot. Nejčastěji se vyskytující TCP fází superslitiny *Hastelloy C-276* je tedy fáze  $\mu$ , případně fáze  $P$ .

### Oxidy

Výskyt oxidů se obecně zvyšuje s délkou a intenzitou tepelného zpracování superslitin na bázi niklu. U žárových nástřiků niklových superslitin se oxidy nejčastěji vytvářejí na povrchu deponovaného nástřiku a vlivem pokračujícího tepelného zpracování dochází také k růstu oxidů poblíž rozhraní mezi substrátem a nástřikem a uvnitř shluků pórů. Mezi často se vyskytující oxidy patří  $NiO$ ,  $Mo_3O$  nebo třeba  $Fe_2MoO_4$ .

V práci [99] byly vzorky *Hastelloy C-276* svařeny pomocí elektronového paprsku (EBW) a byla zde zkoumána mikrostruktura a změny tvrdosti v místě svaru, tedy v přetavené a v tepelně ovlivněné zóně. Přetavená zóna se vyznačovala jemnou lamelární strukturou bez přítomnosti nežádoucí intermetalické TCP fáze  $\mu$ , dále byl pozorován nárůst mikrotvrdosti v přetavené zóně o 35 %.

Volbou parametrů laseru při tepelném zpracování (především rychlosti pohybu laseru a jeho výkonu) je možné docílit různé mikrostruktury nestříkaného *Hastelloy C-276*. Zejména rychlost ochlazování má značný vliv na velikost a tvar jednotlivých zrn [100], což může vést i k výraznému nárůstu mikrotvrdosti a následně i oteruvzdornosti. Tyto změny vlastností nebyly ale doprovázeny žádnou fázovou změnou, v práci [100] nebyla vlivem laserového přetavování pozorována precipitace žádné intermetalické fáze. V práci [101] byla mikrotvrdost nestříkaného *Hastelloy C-276* zvýšena pomocí laserového tepelného zpracování na hodnotu  $HV_{0,3} = 390$ . Bylo zde také prokázáno, že zvýšení mikrotvrdosti bylo doprovázeno i vyšší odolností vůči opotřebení.

Kromě žárového stříkání lze ale *Hastelloy C-276* zpracovávat také i litím nebo tvářením [102], mikrotvrdost slitiny *Hastelloy C-276* je v takových případech přibližně  $HV_{0,3} = 250$  a vhodnou volbou parametrů laserového přetavování lze mikrotvrdost navýšit i na hodnotu  $HV_{0,3} = 447$  [103].



Z experimentálních výsledků výše zmíněných prací je patrné, že vlivem vhodného laserového přetavení by v HVOF nástřiku *Hastelloy C-276* mohlo dojít ke zlepšení mechanických vlastností (mikrotvrdosti a ořezuvzdornosti) díky změnám v mikrostruktuře. Na druhou stranu při tepelném zpracování, a tedy i při laserovém přetavování nástřiku *Hastelloy C-276* může docházet k precipitaci nežádoucích fází, které negativně ovlivňují mechanické vlastnosti.

Některé korozní experimenty s nástřiky *Hastelloy C-276* připravenými metodou HVOF lze nalézt např. v práci [104], kde autoři porovnávali nástřiky různých niklových slitin po expozici ve směsi  $KCl-45\% K_2SO_4$ , což mělo za účel simulovat podmínky při spalování biomasy v elektrárnách. V práci [93] lze naopak nalézt experimenty, kde jako korozní médium byla vybrána mořská sůl [82].

Superslitina *Hastelloy C-276* byla zvolena ke zkoumání v rámci experimentální části této disertační práce, hlavní důvody pro její výběr jsou následující:

- reprezentuje superslitiny na bázi niklu,
- vysoká míra probádanosti superslitiny *Hastelloy C-276* připravené jinak než pomocí HVOF stříkání, ale nízká míra probádanosti samotných HVOF nástřiků materiálu *Hastelloy C-276*,
- dobré předpoklady k HVOF nástřikům s vysokou odolností vůči opotřebení.

## 6 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Hlavním cílem disertační práce je posoudit možnost využití laserového tepelného zpracování vybraných žárových nástřiků ke zlepšení jejich funkčních vlastností, zejména odolnosti vůči opotřebení.

Dílčí cíle této disertační práce byly stanoveny následovně:

- vybrat vhodné nástřikové materiály k laserovému tepelnému zpracování s potenciálem ke zlepšení odolnosti vůči opotřebení,
- na základě rešeršní části práce formulovat výzkumné otázky a hypotézy vztahující se ke zvoleným experimentálním materiálům,
- nalézt optimální parametry laseru za účelem různé míry tepelného zpracování pro oba zvolené materiály,
- zhotovit několik sad experimentálních vzorků s HVOF nástřiky zvolených materiálů a s různou mírou laserového tepelného zpracování,
- určit charakteristiky zvolených experimentálních materiálů s důrazem na jejich tribologické vlastnosti před a po laserovém tepelném zpracování,
  - popis mikrostrukturních a fázových změn v materiálu nástřiku,
  - vyhodnocení změn mechanických vlastností – mikrotvrdość,
  - vyhodnocení změn funkčních vlastností – pórovitost, odolnosti vůči opotřebení (různé metody),
- porovnat získané výsledky s jinými více probádanými materiály z oblasti HVOF nástřiků.

Teoretická část práce si kladla za cíl shromáždit dostupné teoretické i experimentálně ověřené informace především o materiálech využívaných pro HVOF nástřiky se zaměřením na tribologické vlastnosti a vliv laserového tepelného zpracování. Na základě této rešeršní činnosti byly zvoleny experimentální materiály *Hastelloy C-276* a *CoCrTaAlCSiY*, které jsou vhodné pro otěruvzdorné aplikace a existuje u nich potenciál ke zvýšení odolnosti vůči opotřebení vlivem různé úrovně tepelného zpracování pomocí laseru.

Na základě provedené rešeršní práce byly formulovány následující výzkumné otázky a hypotézy týkající se HVOF nástřiků materiálu *Hastelloy C-276*:

- Jak se projeví různá míra tepelného zpracování pomocí laseru na mikrostruktuře a vlastnostech jednotlivých nástřiků?
- Dojde vlivem tepelného zpracování pomocí laseru k precipitaci nežádoucích fází nebo naopak změny v mikrostruktuře zlepší tribologické vlastnosti HVOF nástřiků *Hastelloy C-276*?
- Bude mít tepelného zpracování pomocí laseru u HVOF nástřiků *Hastelloy C-276* obdobný efekt jako u objemového *Hastelloy C-276*?

Obdobně byly formulovány i výzkumné otázky a hypotézy týkající se HVOF nástřiků materiálu *CoCrTaAlCSiY*:

- Jak se projeví různá míra tepelného zpracování pomocí laseru na mikrostrukturu a vlastnostech jednotlivých nástřiků?
- Budou u nástřiků *CoCrTaAlCSiY* pozorovány fázové transformace doprovázené změnou krystalové mřížky podobně jako u nástřiků *Stellite 6* a jak se to případně projeví na odolnosti vůči opotřebení?
- Jakým způsobem ovlivňuje vysoký obsah tantalu tribologické vlastnosti nástřiků *CoCrTaAlCSiY*?

Experimentální část práce si v první řadě klade za cíl optimalizovat proces laserového tepelného zpracování zvolených nástřikových materiálů tak, aby došlo k tepelnému zpracování požadovaných tloušťek nástřiku. Dále si experiment klade za cíl zhodnotit vybrané vlastnosti zvolených nástřikových materiálů *Hastelloy C-276* a *CoCrTaAlCSiY* a posoudit vliv tepelného zpracování pomocí laseru na jejich odolnost vůči opotřebení.

Disertační práce si v neposlední řadě klade za cíl poskytnout výsledky experimentů v přehledné formě pro budoucí potřeby v oblasti žárových HVOF nástřiků a laserového tepelného zpracování a tyto výsledky porovnat s jinými, v této oblasti více probádanými, materiály.

# EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Veškerá experimentální činnost v rámci této disertační práce související s tvorbou, tepelným zpracováním a zkoumáním vlastností žárových nástřiků byla provedena ve spolupráci s:

- Výzkumným centrem Západočeské univerzity v Plzni – Nové technologie (NTC),
- Výzkumným a zkušebním ústavem (VZÚ) Plzeň s.r.o.,
- Ústavem fyziky plazmatu (IPP) AV ČR, v.v.i.,
- Regionálním technologickým institutem (RTI) Západočeské univerzity v Plzni.

V závorkách uvedené zkratky budou používány dále v textu pro zjednodušené rozlišení mezi jednotlivými institucemi.

## 7 POUŽITÉ EXPERIMENTÁLNÍ MATERIÁLY, PŘÍSTROJE A METODY

Po depozici HVOF nástřiků a následném tepleném zpracování pomocí laseru byly oba typy nástřiků (*Hastelloy C-276* a *CoCrTaAlCSiY*) podrobeny stejné sérii experimentálních procedur a měření, jejichž principy společně s použitou laboratorní technikou jsou představeny v následujících podkapitolách.

### 7.1 Použité materiály a přístroje

#### 7.1.1 Použité materiály

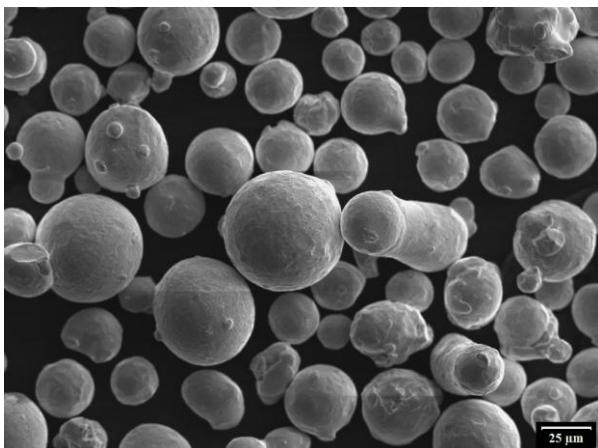
Jako substrát pro depozici HVOF nástřiků byly použity vzorky o rozměrech 200×100×10 mm, které byly nařezány z nelegované konstrukční jemnozrnné oceli typu ČSN 11523, jejíž chemické složení je v *Tabulce 12*. Pro otryskání substrátů před samotnou depozicí byl použit korundový prášek ( $Al_2O_3$ ) o zrnitosti F22 (tedy 0,85-1 mm). Pro samotnou depozici HVOF nástřiků byly použity komerčně dostupné prášky pro žárové stříkání od firmy *H.C. Starck GmbH* z řady *Amperit*:

- prášek *Hastelloy C-276* (FST 341.33) (viz kapitola 5.4.2.2),
- prášek *CoCrTaAlCSiY* (FST 469.001) (viz kapitola 5.4.1.2).

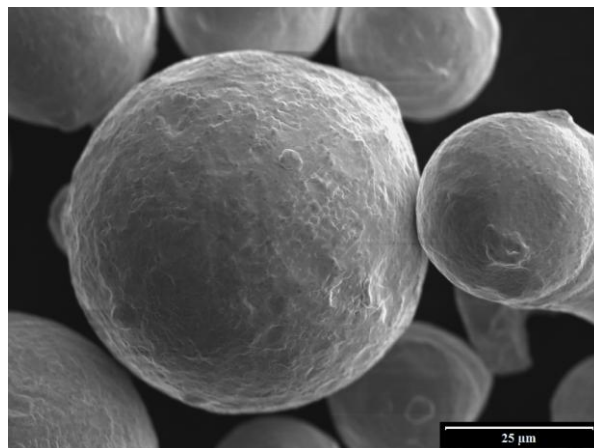
Chemické složení obou těchto prášků je v následující *Tabulce 12* a jejich SEM snímky jsou na *Obrázku 32*.

Substrát ČSN 11523	max 0,2 C	max 1,6 Mn	max 0,55 Si	max 0,04 P	max 0,045 S	zbytek Fe			
Prášek <i>Hastelloy C-276</i> FST 341.33	15,5 Cr	16 Mo	4,5 W	3 Fe	max 1,2 Mn	max 0,5 Si	max 0,5 V	max 0,12 C	zbytek Ni
Prášek <i>CoCrTaAlCSiY</i> FST 469.001	23-27 Cr	6,9-9,5 Ta	6,5-8,5 Al	0,6-0,9 C	0,6-0,9 Si	0,6-0,9 Y	zbytek Co		

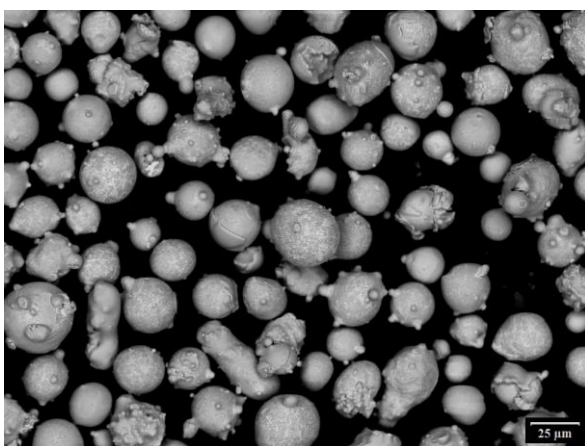
Tabulka 12 – Chemické složení použitého substrátu a prášků pro HVOF nástřiky v hm. % [94] [83]



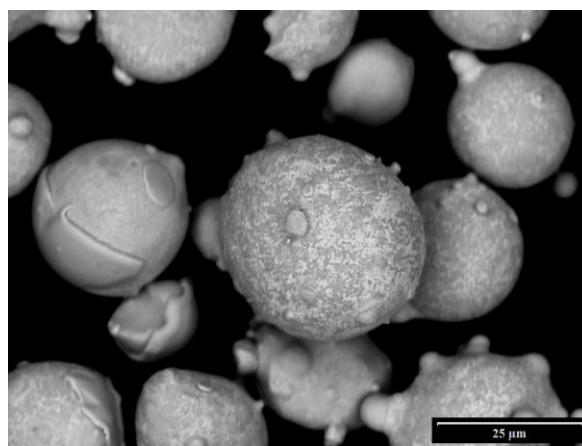
Obrázek 32 – a) Prášek Hastelloy C-276



Obrázek 32 – b) Prášek Hastelloy C-276



Obrázek 32 – c) Prášek CoCrTaAlCSiY



Obrázek 32 – d) Prášek CoCrTaAlCSiY

### 7.1.2 Přístrojové a měřicí vybavení

Pro vytváření a vyhodnocování vlastností veškerých experimentálních vzorků byly použity převážně přístroje a zařízení umístěné ve *Výzkumném centru Západočeské univerzity v Plzni – Nové technologie (NTC)*, ostatní použité přístroje a zařízení jsou doplněny o konkrétní pracoviště:

#### Proces depozice

- zařízení pro vysokotlaké vysokorychlostní žárové stříkání plamenem (HP/HVOF) typu *JP5000* s hořákem typu *TAFA Model 5220* od firmy *Praxair* umístěný ve *VZÚ*, použité parametry depozice jsou uvedeny v *Tabulce 13*.

Nástřík	Ekvivalentní poměr	Tlak ve spalovací komoře [bar]	Přívod paliva [l/min]		Depoziční vzdálenost [mm]	Podávané množství prášku [kg/h]	Nosný plyn		Rychlost posuvu hořáku [mm/s]
			Kyslík	Kerosin			Typ	Průtok [l/min]	
Hastelloy C-276	0,9	6,6	857	0,378	360	2,7	dusík	6	250
CoCrTaAlCSiY	0,8	7,1	893	0,347	380	4,2	dusík	6	250

Tabulka 13 – Parametry HVOF zařízení pro tvorbu nástříků Hastelloy C-276 a CoCrTaAlCSiY

### Tepelné zpracování

- infračervený diodový laser *HighLight 4000L* od firmy *Coherent* o vlnové délce  $808 \pm 10$  nm a výkonu 4 kW umístěný na průmyslovém robotovi.

### Příprava a zkoumání metalografických vzorků

- kotoučová pila *Labotom-3* od firmy *Struers*,
- automatický přístroj na zalisování vzorků *ProntoPress-20* od firmy *Struers*,
- bruska / leštička *LaboPol-5* s přítlačným zařízením *LaboForce-3*, obojí od firmy *Struers*,
- optický mikroskop *Epiphot 200* od firmy *Nikon*,
- 3D digitální optický mikroskop *KH-7700* od firmy *Hirox*.

### Měření mikrotvrdomosti

- univerzální materiálové testovací zařízení (UMT) typu CETR-UMT 3 od firmy *Bruker* s diamantovým indentorem pro měření mikrotvrdomosti podle Vickerse.

### Měření pórovitosti

- volně dostupný program pro zpracování obrazu *ImageJ* ve verzi 1.47v.

### Měření tribologických vlastností

- univerzální materiálové testovací zařízení (UMT) typu CETR-UMT 3 od firmy *Bruker* s příslušenstvím pro zkoušku podle ASTM G133-05,
- profilometr *P-6 Surface Profiler* od firmy *KLA Tencor*,
- vysokoteplotní tribometr CSEM od firmy *CSM Instruments* s příslušenstvím pro zkoušku podle ASTM G99-17,
- laserový konfokální mikroskop *OLS5000* od firmy *Olympus*,
- zařízení pro určování abrazivní odolnosti podle ASTM G65 umístěné ve VZÚ,
- zařízení pro určování erozivní odolnosti umístěné ve VZÚ.

### SEM – řádkovací elektronová mikroskopie

- řádkovací elektronový mikroskop *Quanta 200* od firmy *FEI*,
- řádkovací elektronový mikroskop *EVO® MA 25* od firmy *Carl Zeiss* s EDX detektorem *X-Max<sup>N</sup> SDD* od firmy *Oxford Instruments* umístěný ve VZÚ.

### XRD – rentgenová difrakční analýza

- automatický práškový difraktometr *X'Pert PRO* s měděnou rentgenovou lampou ( $\lambda_{K\alpha} = 0,154187$  nm) a ultrarychlým detektorem *PIXcel*, vše od firmy *PANalytical*,
- práškový difraktometr *D8 Discover* s kobaltovou rentgenovou lampou a s vyhodnocujícím programem *TOPAS V5*, obojí od firmy *Bruker* umístěný na *IPP*.

### Měření zbytkových napětí

- automatický systém pro měření zbytkového napětí odvrtávací metodou *MTS3000-Restan* s vyhodnocovacím softwarem *Eval*, vše od firmy *SINT Technology* a umístěno v *Regionálním technologickém institutu (RTI) Západočeské univerzity v Plzni*,
- vrtací nástroj 1-SINTCTT1 (kónická fréza s karbidem wolframu) a 1-SINTD1 (kónický diamantový vrták) od firmy *SINT Technology*,
- tříosá tenzometrická růžice *1-RY61-1,5/120S* s ústřednou *QuantumX* pro zpracování signálu, vše od firmy *Hottinger Baldwin Messtechnik GmbH*.

## 7.2 Příprava metalografických vzorků

Proces přípravy metalografických vzorků z žárových nástřiků je podobný přípravě běžných metalografických vzorků, je ale třeba dbát na jistá omezení a zvláštní opatření, která jsou způsobena rozdílnou mikrostrukturou, která má podobu splatů. Ze znalosti materiálů substrátu a nástřiku a použité techniky žárového stříkání je potřeba zvolit vhodný postup přípravy metalografických vzorků [105]. Tento postup je doporučováno provést co nejvíce automatizovaně, aby se eliminovaly rozdíly vnesené do procesu lidským faktorem a pokud možno, provést celý proces přípravy metalografických vzorků najednou.

Ze správně připravených metalografických vzorků řezů kolmých k rovině nástřiku lze zjistit a vyhodnotit tloušťku nástřiku, pórovitost, množství a rozložení oxidů a také se používají pro další pozorování např. v řádkovacím elektronovém mikroskopu. Obecný postup přípravy metalografických vzorků je následující [105]:

### Řezání

U křehkých nástřiků je třeba dbát na správné upevnění vzorku pro řezání, aby nedošlo ke vzniku trhlin v nástřiku nebo až k jeho úplné delaminaci, důležitá je také vhodná volba řezného kotouče, která může také způsobit popraskání nástřiku. Obzvláště křehké, porézní nebo velmi tenké nástřiky mohou být vakuově impregnovány epoxidovou pryskyřicí, tento postup zajistí jejich zpevnění před řezáním. Po řezání je doporučeno řez vizuálně zkontrolovat a stanovit, do jaké vzdálenosti od řezu mohlo dojít k ovlivnění vzorku vlivem řezání a tuto ovlivněnou oblast následně při broušení odstranit [105].

### Zalévání a zalisování

Křehké nástřiky se mohou tlakem při tepelném zalisování poškodit, proto je vhodnější volit zalévání za studena. Volba pryskyřice pro zalévání za studena může mít také vliv na výslednou kvalitu nástřiků, pokud zvolíme pryskyřici s velkou objemovou kontrakcí, může dojít k delaminaci nástřiků s nízkou adhezí k substrátu. V některých případech je možné použít fluorescenční barvivo, kterým se obarví jinak průhledné pryskyřice, díky tomu je možné ve světelném mikroskopu lépe odlišit původní póry a trhliny od strukturních elementů a artefaktů vzniklých při broušení vzorků [105].

## Broušení a leštění

Zejména pro posuzování pórovitosti žárových nástřiků z plochy řezu kolmého k rovině nástřiku je velice důležité dbát na správný postup při broušení a leštění vzorků, aby byla zachována skutečná pórovitost nástřiku. Obecně při broušení křehkých materiálů může docházet k vytrhávání částic z broušené plochy, což má za následek zvýšení skutečné pórovitosti. Naproti tomu při broušení měkkých materiálů může docházet poměrně často k zahlazování pórů a trhlin materiálem uvolněným z broušené plochy, to má za následek naopak snížení skutečné pórovitosti.

Během broušení, resp. leštění je důležitá průběžná kontrola kvality broušené plochy např. pomocí optického mikroskopu, pokud jsou na vzorku patrné trhliny, je obecně doporučeno vzorek přebrousit znovu, tím by se měly eliminovat trhliny vniklé během řezání, naproti tomu trhliny, které jsou součástí struktury vzorku, by měly na výbrusu zůstat.

U vzorků tvořených více různými materiály, kam se řadí i žárové nástřiky, vede rozdílná tvrdost materiálů ke vzniku reliéfu (odchyly v rovinnosti vzorku) na jejich rozhraní, což je možné pozorovat v optickém mikroskopu.

### 7.2.1 Použitý postup přípravy metalografických vzorků

Substráty o rozměrech 200×100×10 mm opatřené HVOF nástřikem byly nejprve rozřezány pomocí kotoučové pily *Labotom-3* opatřené řezným kotoučem 60A25. Patříčně očištěné a odmaštěné vzorky byly následně zalisovány pomocí automatického přístroje *ProntoPress-20* do pryskyřice pro zalévání za tepla s označením *IsoFast*.

Proces broušení a leštění vzorků probíhal na přístroji *LaboPol-5* s přítlačným zařízením *LaboForce-3* podle postupu z následující *Tabulky 14*. Mezi jednotlivými kroky se vzorky důkladně očišťovaly od pozůstatků broušení z předešlého kroku a během celého procesu probíhala průběžná kontrola kvality broušené plochy pomocí optického mikroskopu *Nikon Epiphot 200*.

<i>Nastavení</i>	<i>1. krok broušení</i>	<i>2. krok hrubé leštění</i>	<i>3. krok leštění</i>	<i>4. krok jemné leštění</i>
<i>Typ kotouče</i>	MD-Piano 220	MD-Allegro	MD-Dac	MD-Nap
<i>Lubrikant</i>	voda	9 μm roztok	3 μm roztok	1 μm roztok
<i>Doba běhu [min]</i>	5	5	2×3	2×3
<i>Rychlost kotouče [ot./min]</i>	200	150	150	150
<i>Rychlost držáku se vzorky [ot./min]</i>	250	250	250	250
<i>Přítlačná síla na vzorek [N]</i>	40	35	30	20

Tabulka 14 – Použitý postup přípravy metalografických vzorků



### 7.3 Měření mikrotvrlosti

Měření tvrdosti je jedna z nejstarších a nejpoužívanějších metod využívaná, nejen v laboratorních podmínkách, ale především ve strojírenské praxi, ke zjišťování základních vlastností materiálů. V dnešní době se stále častěji vyhodnocuje mikrotvrdot a nanotvrdot, ty se ve své podstatě nijak neliší od měření tvrdosti, jediným rozdílem je velikost zatížení působícího na indentor [106]. Uplatnění tyto metody našly zejména u žárových nástřiků, resp. u jakýchkoli jiných tenkých vrstev, kde tradiční metody měření tvrdosti začaly selhávat. Hlavním důvodem je potřeba provádět měření jen s velmi malým zatížením, aby nedošlo k poškození nástřiku potažmo tenkých vrstev nebo k ovlivnění naměřených hodnot materiálem substrátu.

Obecně lze tvrdost  $H$  definovat následujícím vztahem [106]:

$$H = \frac{F}{A_S}, \quad (4)$$

kde  $F$  je maximální zátěžná síla působící na indentor a  $A_S$  je skutečná kontaktní plocha vtisku udávaná v  $\text{mm}^2$ .

V rámci této disertační práce byla pomocí univerzálního materiálového testovacího zařízení (UMT) typu CETR-UMT 3 s diamantovým indentorem vyhodnocována zkouška mikrotvrlosti podle Vickerse, jejíž hodnoty se označují  $HV_x$  (kde „ $x$ “ značí použité zatížení v kilogramech) a můžeme jí zapsat následujícím vztahem [106]:

$$HV = 0,1891 \frac{F}{d^2}, \quad (5)$$

kde  $F$  je opět maximální zátěžná síla působící na indentor udávaná v Newtonech a  $d$  je průměrná hodnota úhlopříčky vtisku udávaná v milimetrech.

#### 7.3.1 Instrumentovaná vnikací zkouška tvrdosti (DSI)

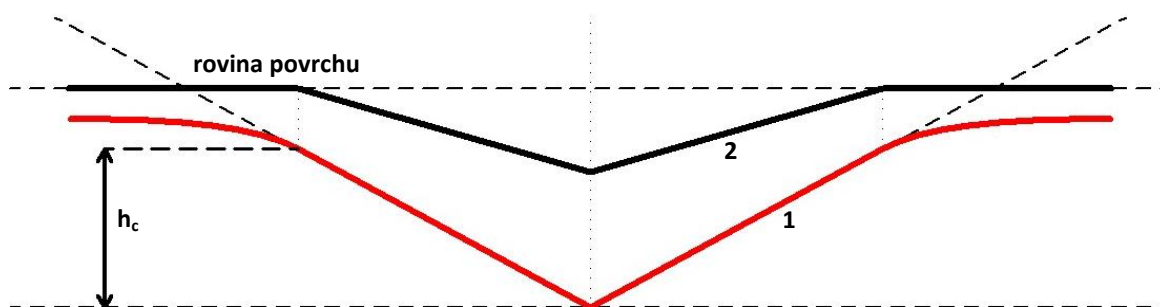
Instrumentovaná vnikací zkouška tvrdosti neboli DSI, což je zkratka z anglického názvu „*Depth Sensing Indentation*“, se řadí mezi pokročilejší indentační metody a jednou z jejích hlavních předností je snadná automatizace.

Pozorování výsledných vtisků ve vzorku může být komplikované, pokud jsou jejich rozměry velice malé, mimo to je odečítání velikostí úhlopříček při větším počtu vtisků poměrně časově náročné. Instrumentovaná vnikací zkouška tvrdosti byla tedy zavedena, aby tyto nedostatky ostatních indentačních metod odstranila. Podstatou této metody je nepřetržitá detekce okamžité hloubky vtisku a zátěžné síly v průběhu zatěžovacího i následného odlehčovacího cyklu. První zmínky o této metodě jsou ze 70. let 20. století, ale zásadního pokroku se dočkala až v 80. letech 20. století díky W. Oliverovi a G. Pharrovi [107].

Obecně lze indentační tvrdost  $H_{IT}$  zapsat následujícím vztahem [107] [108]:

$$H_{IT} = \frac{F}{A_P} = \frac{F}{24,5 h_c^2} , \quad (6)$$

kde  $F$  je maximální zátěžná síla působící na indentor a  $A_P$  je průmět kontaktní plochy vtisku do roviny povrchu ve vzdálenosti  $h_c$  od hrotu indentoru. Vzdálenost  $h_c$  se označuje jako kontaktní hloubka a udává se v milimetrech. Hodnota kontaktní hloubky  $h_c$ , resp. plochy  $A_P$  jsou závislé na tvaru použitého indentoru a jejich význam je dobře patrný z následujícího Obrázku 33.



Obrázek 33 – Význam kontaktní hloubky  $h_c$  při instrumentované vnikací zkoušce tvrdosti:  
1 – profil vtisku při maximální zátěžné síle  $F$ , 2 – profil vtisku po zkoušce tvrdosti [82]

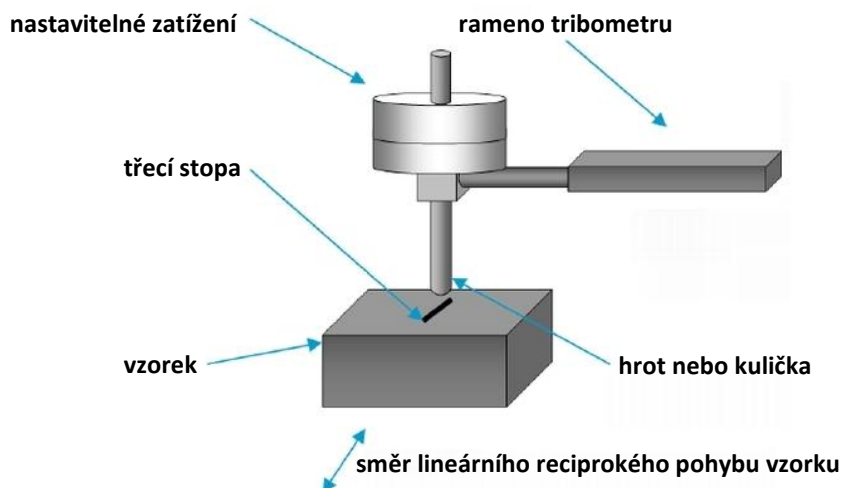
Indentační tvrdost  $H_{IT}$  lze tedy chápat jako kontaktní napětí, a proto je možné uvádět hodnoty  $H_{IT}$  v GPa [107]. Vyhodnocením instrumentované vnikací zkoušky tvrdosti lze také získat vtiskový modul pružnosti  $E_{IT}$ , jehož hodnoty by se v ideálním případě měly shodovat s hodnotami elastického (Youngova) modulu pružnosti  $E$  [108].

## 7.4 Tribologické zkoušky

V rámci experimentální činnosti této disertační práce byla provedena řada tribologických zkoušek, jejichž účelem bylo stanovit odolnost testovaných nástřiků *Hastelloy C-276* a *CoCrTaAlCSiY* vůči opotřebení. V následujících podkapitolách jsou představeny základní principy a metodologické postupy uskutečněných tribologických zkoušek.

### 7.4.1 Zkouška podle ASTM G133-05

Jedna z metod použitých pro zjišťování tribologických vlastností byla realizována pomocí lineárně oscilačního „*ball-on-flat*“ testu prováděného podle normy pro testování materiálů ASTM G133-05 [109]. Celé označení tohoto testu je „*linearly reciprocating ball-on-flat sliding wear test*“, někdy se lze také setkat s označením „*fretting test*“, schéma takového testu je na následujícím Obrázku 34.



Obrázek 34 – Nákres zařízení pro lineárně oscilační „ball-on-flat“ test podle normy ASTM G133-05 [110]

Tribometr pro lineárně oscilační „ball-on-flat“ test vytváří pomocí lineárního kmitavého pohybu kuličky nebo hrotu třecí stopy na vzorku. K tření mezi hrotem tribometru a vzorkem dochází, jak při pohybu vpřed, tak i při pohybu vzad proto označení oscilační (reciproký). Tento test simuluje poškození součástek, které jsou v průmyslových aplikacích vystaveny častým mechanickým vibracím. Nejčastějším mechanismem opotřebení je abraze, pro začátek testu je charakteristická dvou-tělesová abraze, která se vlivem přítomnosti třecích fragmentů postupně mění na tří-tělesovou (viz kapitola 5.1.1).

Bezprostředním výstupem z takového měření je závislost koeficientu tření  $COF$  na čase, resp. na počtu cyklů, někdy se takovýto koeficient tření označuje také jako „fretting“ koeficient. Dále je možné pomocí studia profilu třecích stop stanovit koeficient opotřebení  $K$ . Zkoumání třecích stop pomocí mikroskopu může odhalit také jednotlivé mechanismy opotřebení, které během zkoušky nastaly.

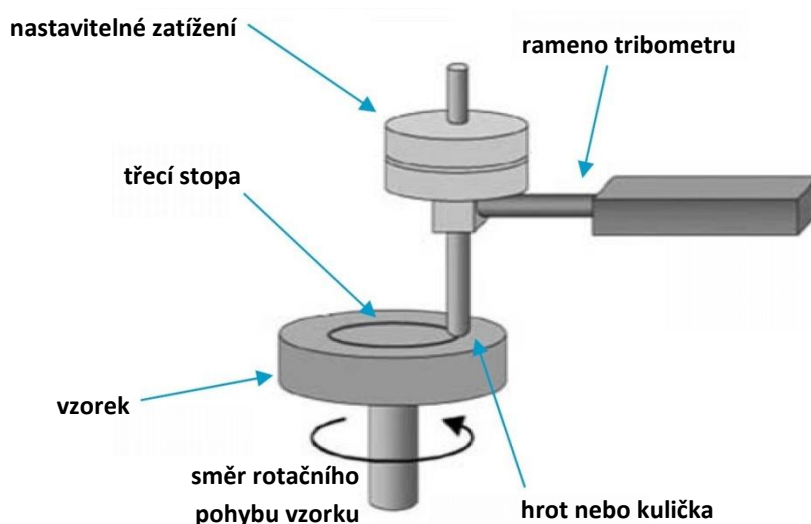
Lineárně oscilační „ball-on-flat“ test pro potřeby této disertační práce byl vyhotoven na univerzálním materiálovém testovacím zařízení (UMT) typu CETR-UMT 3 podle normy ASTM G133-05 s následujícími parametry:

- vzorek – jeden kus se třemi třecími stopami,
- pokojová teplota,
- povrchová úprava vzorku – broušení (drsnost přibližně 0,04 Ra),
- třecí těleso – ocelová (100Cr6) kulička o průměru 6 mm,
- přitlačná síla – 25 N,
- frekvence kmitání – 5 Hz,
- dráha jednoho kmitu (délka třecí stopy) – 10 mm,
- délka testu – 1000 s,
- celková třecí dráha během testu – 100 m.

Na každém vzorku byl tento test proveden třikrát pro účely statistického vyhodnocení. Pomocí profilometru *P-6 Surface Profiler* byla každá třecí stopa proměřena na třech různých místech. Mohl tak být stanoven hloubkový profil jednotlivých třecích stop, z čehož se vypočetl celkový objem odbroušeného materiálu během lineárně oscilačního „ball-on-flat“ testu a mohl se tak stanovit koeficient opotřebení.

## 7.4.2 Zkouška podle ASTM G99-17

Další tribologickou zkouškou, která byla aplikována na získané experimentální vzorky je tzv. „*pin-on-disc*“ test. Zkouška „*pin-on-disc*“ byla realizována podle normy pro testování materiálů ASTM G99-17 [111] a schéma takového testu je zachyceno na následujícím Obrázku 35.



Obrázek 35 – Návrh zařízení pro „*pin-on-disc*“ test podle normy ASTM G99-17 [112]

Zkouška „*pin-on-disc*“ je ve své podstatě podobná výše zmíněnému lineárně oscilačnímu „*ball-on-flat*“ testu, hlavním rozdílem je, že kulička nebo hrot potažmo testovaný vzorek nevykonávají lineárně oscilační pohyb, nýbrž pohyb rotační, nejčastěji dochází k rotaci testovaného tělesa. Výsledkem takového testu je třecí stopa v podobě kružnice. Stejně jako v případě „*ball-on-flat*“ testu je i zde nejčastějším mechanismem opotřebení abraze, která je zprvu dvou-tělesová a postupem času se vlivem přítomnosti třecích fragmentů mění na abrazi tří-tělesovou (viz kapitola 5.1.1).

Výstupem „*pin-on-disc*“ testu je opět závislost koeficientu tření  $COF$  na čase, resp. na počtu cyklů. Měřením váhového úbytku před a po testu nebo případně studiem profilu rovnoměrných třecích stop lze vypočítat koeficient opotřebení  $K$ .

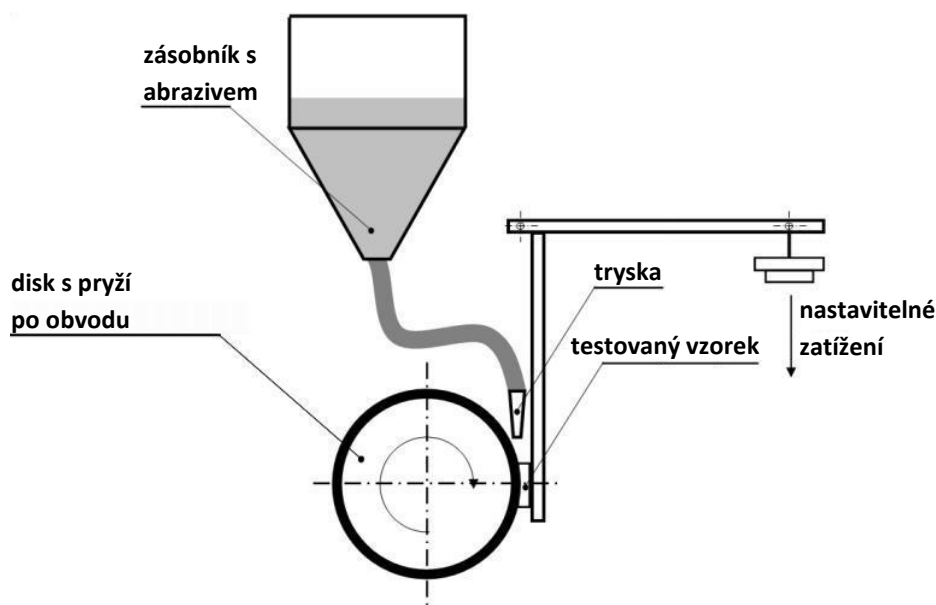
Test „*pin-on-disc*“ pro potřeby této disertační práce byl vyhotoven na vysokoteplotním tribometru CSEM podle normy ASTM G99-17 s následujícími parametry:

- vzorek – jeden kus s jednou třecí stopou,
- pokojová teplota,
- povrchová úprava vzorku – broušení (drsnost přibližně 0,04 Ra),
- třecí těleso – korundová ( $Al_2O_3$ ) kulička o průměru 6 mm,
- přítláčná síla – 10 N,
- poloměr třecí stopy – 3,5 mm,
- rychlost pohybu – 10 cm/s,
- dráha jedné otáčky (délka třecí stopy) – cca 22 mm,
- délka testu – 5000 cyklů,
- celková třecí dráha během testu – cca 110 m.

Vzhledem k omezené velikosti vzorků a velikosti třecích stop, mohl být na každém vzorku proveden pouze jediný „*pin-on-disc*“ test. Pomocí laserového konfokálního mikroskopu *OLS5000* byla každá třecí stopa proměřena na čtyřech různých místech, aby mohl být zjištěn hloubkový profil jednotlivých třecích stop. Následně se dopočítal celkový objem odbroušeného materiálu během „*pin-on-disc*“ testu a stanovil se koeficient opotřebení.

### 7.4.3 Zkouška podle ASTM G65

Další metodou použitou pro studium tribologických vlastností byla zkouška suchý písek/pryžový disk, více známá jako DSRW test, což je zkratka z anglického názvu „*Dry Sand/Rubber Wheel test*“, ta se provádí podle normy ASTM G65 [113]. Nákres zařízení pro takovýto test je na *Obrázku 36*.



Obrázek 36 – Nákres zařízení pro zkoušku suchý písek/pryžový disk (DSRW) podle normy ASTM G65 [114]

Ze zásobníku umístěného na vrchu zařízení se uvolňuje abrazivo, které vystupuje z trysky v těsné blízkosti styčné plochy mezi pevně uchyceným vzorkem a rotujícím diskem s pryžovým materiálem po jeho obvodu. Vzorek je k rotujícímu disku přitlačován konstantní silou zvolenou pomocí nastavitelných vah na pákovém zařízení [115]. Dominantním mechanismem opotřebení při DSRW testu je abraze, která je po celou dobu trvání testu tří tělesového typu (viz kapitola 5.1.1).

V praxi se lze setkat i s variantou této zkoušky označovanou jako DSSW, což je zkratka z anglického názvu „*Dry Sand/Steel Wheel test*“, která se provádí podle normy ASTM B611 [116]. Jedná se tedy o modifikaci s ocelovým rotujícím diskem, jeho použití má za následek vysokonapět'ové abrazivní opotřebení.

Zkouška suchý písek/pryžový disk pro potřeby této disertační práce byla vyhotovena na zařízení pro určování abrazivní odolnosti podle normy ASTM G65, které je umístěné ve *VZÚ*. Parametry zkoušky byly následující:

- vzorek – dva kusy,
- pokojová teplota,
- bez povrchové úpravy vzorku,

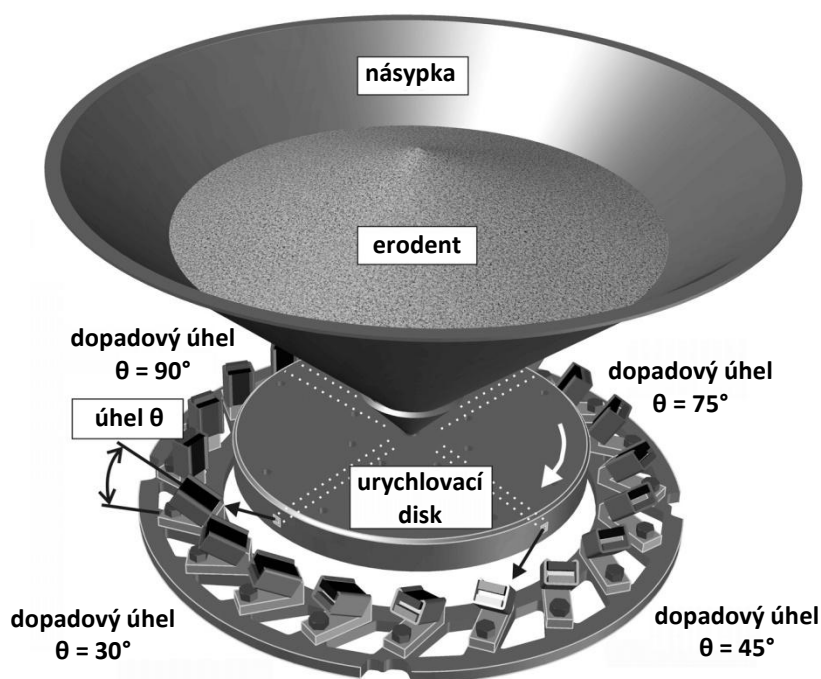
- otáčky disku – 200 ot./min,
- průměr disku – 231,89 mm,
- tloušťka disku – 12 mm,
- abrazivo – korundový prášek  $Al_2O_3$  o zrnitosti  $F70$  (tedy 212-250  $\mu m$ ),
- přítláčná síla – 22 N,
- rychlost podávání abraziva – 500 g/min,
- celková třecí dráha během testu – 718 m.

Výstupem zkoušky je objemový úbytek materiálu zjišťovaný ze známé hustoty a vážení vzorku před a po zkoušce, resp. i v jejím průběhu. Obdobně jako u lineárně oscilačního „ball-on-flat“ testu (zkouška ASTM G133-05) je u této zkoušky možné stanovit koeficient opotřebení daného materiálu.

#### 7.4.4 Erozivní zkouška

Při erozivních zkouškách je vzorek vystaven proudu dopadajících částic, které způsobují erozivní opotřebení (viz kapitola 5.1.3).

Erozivní zkoušky pro potřeby této disertační práce probíhaly ve *VZÚ* na jejich vlastním zařízení pro určování erozivní odolnosti. Existuje více typů erozivních zařízení, ale nejčastěji se lze setkat s tzv. centrifugálním typem, který byl využit i v tomto případě, schéma takového zařízení je na *Obrázku 37*. Z násypky umístěné na vrchu zařízení se samovolně uvolňuje konstantní množství erodentu, nejčastěji se jedná o korundový prášek  $Al_2O_3$ . Erozivní částice putují do rotujícího urychlovacího disku, v němž jsou čtyři kanálky. Díky odstředivé síle jsou erozivní částice v kanálcích urychleny a na výstupu z urychlovacího disku mohou interagovat se vzorky, které je možné upevnit pod různými úhly dopadu  $\theta$  [30].



Obrázek 37 – Nákres centrifugálního erozivního zařízení [29]

Erozivní měření standardně probíhá s celou sadou vzorků tak, aby se mohlo proměřit více úhlů dopadu. Pro jeden úhel dopadu jsou vždy alespoň dva vzorky, aby byla zajištěna věrohodnost zjištěných hodnot [29]. U erozivních zkoušek se vyhodnocuje kumulativní objemový úbytek v  $\text{mm}^3$ , a to na základě známé hustoty testovaného materiálu a vážení vzorků před započítáním a na konci erozivního měření. Případně je možné sledovat i průběžný objemový úbytek pomocí vážení vzorků v průběhu testu v pevně daných intervalech.

Parametry erozivních měření, které byly provedeny v rámci této disertační práce jsou následující:

- vzorek – dva kusy,
- pokojová teplota,
- erodent – korundový prášek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o zrnitosti *F70* (tedy 212-250  $\mu\text{m}$ ),
- délka erozivní zkoušky – 120 s,
- úhel propadu korundu – 180 °,
- clona – 20 mm,
- otáčky urychlovacího disku – 4500 ot./min,
- hustota zkoumaných materiálů:
  - *Hastelloy C-276* – 8,611  $\text{g/cm}^3$ ,
  - *CoCrTaAlCSiY* – 6,982  $\text{g/cm}^3$ .

## 7.5 Rentgenová difrakční analýza

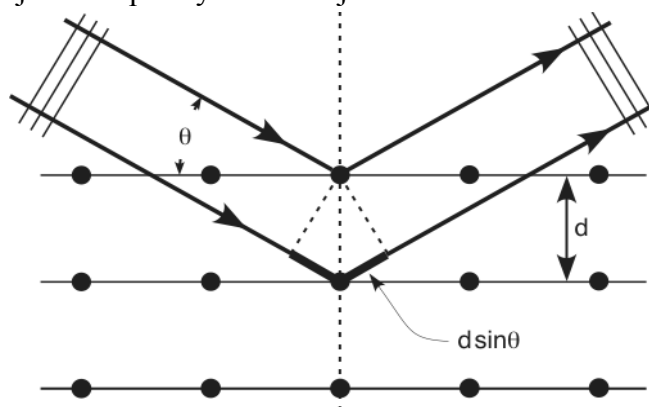
Rentgenová difrakční analýza se často zkracuje jako XRD, což pochází z anglického názvu „*X-Ray Diffraction*“. Tato nedestruktivní metoda se zabývá určováním struktury krystalických látek, tj. určováním vzájemné polohy a uspořádáním atomů. Jde o to určit do které z 230 prostorových grup náleží struktura dané fáze, dále lze stanovit i vzdálenosti a úhly v základní krystalové mřížce. Metoda rentgenové difrakční analýzy spočívá v interakci rentgenového záření se zkoumaným vzorkem, který může být buď v podobě monokrystalu nebo prášku, resp. polykrystalu, v takovémto případě pak hovoříme o tzv. práškové rentgenové difrakci [117].

Prochází-li monochromatický svazek rentgenového záření krystalem, tak dochází k difrakci neboli ohybu dopadajícího neboli primárního záření na elektronovém obalu atomů krystalu, čímž vzniká tzv. sekundární záření [117]. Sekundární záření má charakter vzájemně interagujících vln a dochází tedy k zesílení nebo zeslabení jejich intenzity v určitých směrech. Zesílení intenzity se označuje jako konstruktivní interference, což představuje vlastní definici difrakčního jevu. Krystalický materiál se pro rentgenové záření chová jako difrakční mřížka [117]. Pokud se jedná o amorfni látku, tedy látku bez krystalové struktury, kde jsou jednotlivé atomy rozmístěny náhodně, tak často dochází ke vzájemnému vyrušení jednotlivých sekundárních záření [118].

Podmínka vzniku interferenčního maxima je, že dráhový rozdíl dvou difraktovaných vln musí být roven celočíselnému násobku vlnové délky dopadajícího záření, tedy musí být roven sudému násobku půlvln, což lze zapsat jako [118]:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta, \quad (7)$$

kde pro index  $n$  platí, že se jedná o celé číslo. Vztah (7) je známá Braggova rovnice, ve které vystupuje vlnová délka dopadajícího záření  $\lambda$ , ta je v případě rentgenového záření z intervalu od  $10^{-11}$  m do  $10^{-8}$  m. To je velice důležité, neboť pro difrakci záření na krystalu je potřeba, aby vlnová délka dopadajícího záření byla srovnatelná s meziatomovými vzdálenostmi v krystalu, které jsou většinou v jednotkách angstromů ( $1\text{Å} = 10^{-10}$  m). Význam difrakčního úhlu  $\theta$  a vzdálenosti  $d$  je dobře patrný z následujícího schematického Obrázku 38.

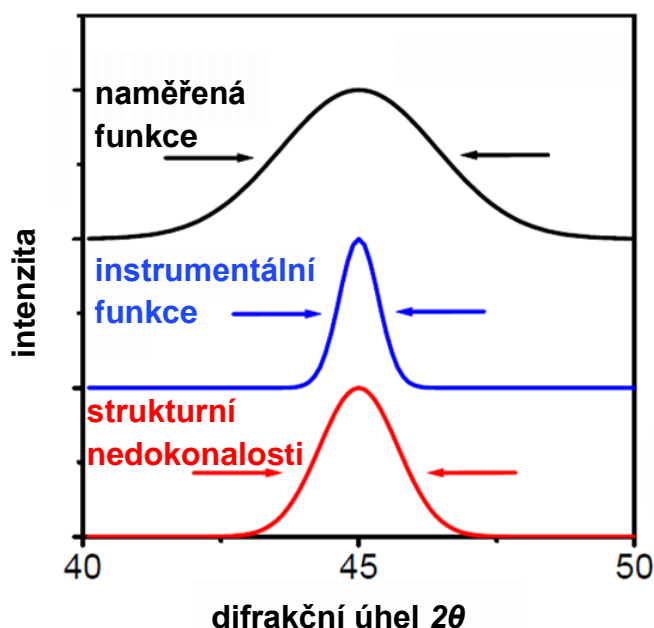


Obrázek 38 – Schéma difrakce dopadajících vln popsaných Braggovou rovnicí (5) [118]

Rentgenová difrakční analýza se nejčastěji využívá pro zjišťování přítomnosti jednotlivých krystalických fází ve vzorku, tedy pro tzv. fázovou analýzu, kdy je možno stanovit jak jejich druh, tak i příslušné hmotnostní zastoupení. Za účelem stanovení fázového složení vzorku je třeba na práškovém difraktometru získat tzv. difraktogram, který má nejčastěji charakter závislosti intenzity difraktovaného neboli sekundárního záření na dvojnásobku úhlu  $\theta$ . Metodou minima druhé derivace se určí polohy difrakčních maxim a tyto informace pak vstupují do procesu vyhledávání v databázi krystalických materiálů, nejčastěji v tzv. PDF, což je zkratka z anglického názvu „*Powder Diffraction File*“.

Vzniklý difraktogram je tvořen souborem difrakčních profilů, které jsou dány konvolucí tzv. instrumentální funkce a strukturních nedokonalostí (viz Obrázek 39), kde instrumentální funkcí se rozumí vliv použitého experimentálního uspořádání na naměřený profil. Pomocí dekonvoluce, např. s využitím Fourierovy transformace, lze z difrakčního profilu zjistit strukturní nedokonalosti [118].





Obrázek 39 – Naměřená a instrumentální funkce [118]

Reálné vzorky se ale téměř vždy vyznačují odchylkami od ideální krystalové struktury, a to v podobě nejrůznějších defektů jako jsou vakance, deformace mřížky, intersticiální atomy, vrstevnaté chyby či dislokace [118]. Stejně jako v ostatních oblastech materiálového inženýrství, tak i u rentgenové difrakční analýzy je žádoucí vědět o zkoušeném materiálu co nejvíce, a to zejména chemické složení a historii jeho přípravy.

Pro potřeby rentgenové difrakční analýzy této disertační práce byly připraveny dvě sady vzorků. Jednalo se o vzorky velikosti 20×20 mm, jejichž svrchní vrstva nástřiku byla mechanicky upravena broušením a leštěním. XRD analýza byla z důvodu opakovatelnosti a co možná nejpřesnější interpretace provedena nezávisle na dvou různých pracovištích, kde byla v obou případech použita ICDD databáze rentgenových difrakčních obrazců:

- pracoviště *IPP* pomocí práškového difraktometru *D8 Discover* s detektorem *LynxEye* a s vyhodnocujícím programem *TOPAS V5*, vše je od firmy *Bruker*, analýzu provedl *RNDr. František Lukáč Ph.D.*,
- pracoviště *NTC* pomocí automatického práškového difraktometru *X'Pert PRO* s měděnou rentgenovou lampou ( $\lambda_{K\alpha} = 0,154187$  nm) a ultra-rychlým detektorem *PIXcel*, vše je od firmy *PANalytical*, analýzu provedl *Ing. Zdeněk Jansa*.

### 7.5.1 Rietveldova analýza

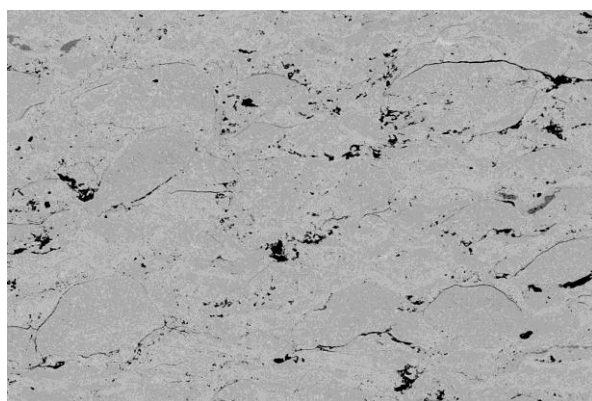
Rietveldova metoda zpřesňování struktur je založena na tzv. „*whole pattern filling*“, neboli na minimalizaci rezidua mezi naměřeným difraktogramem a strukturálním modelem. Tato metoda je nejen vhodným nástrojem pro potvrzení přítomnosti identifikovaných fází, ale také nejspolehlivější metodou, která nepoužívá standardy, pro určení kvantity fází. S touto metodou přišel poprvé *Hugo Rietveld* v 60. letech, ale velkého využití se dočkala až v posledních dvou dekadách díky pokroku ve výpočetní technice [118].

Rietveldovu analýzu lze v kombinaci s jinými metodami použít k upřesnění struktur ve vzorku. Rentgenová difrakční analýza spolu s Rietveldovou analýzou může u testovaného vzorku určit např.[118]:

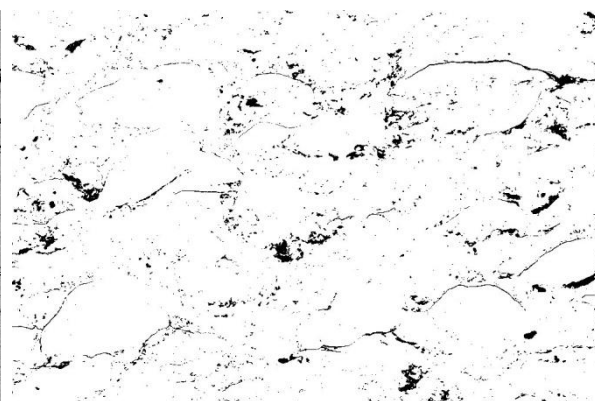
- objemový resp. hmotnostní podíl jednotlivých krystalických fází,
- mřížkové parametry přítomných fází,
- obsazenost pozic v mřížce,
- velikost koherentně difraktující oblasti,
- velikost mikronapětí,
- odhad krystalinity, resp. podíl amorfni fáze v ozářeném objemu,
- představu o tom, je-li ozařovaná oblast texturovaná.

## 7.6 Měření pórovitosti

Pórovitost HVOF nástřiků byla u všech vzorků vyhodnocována z výbrusů příčných průřezů. Bylo využito metody obrazové analýzy v programu *ImageJ* (verze 1.47v), princip této metody je ilustrován na *Obrázku 40–b*.



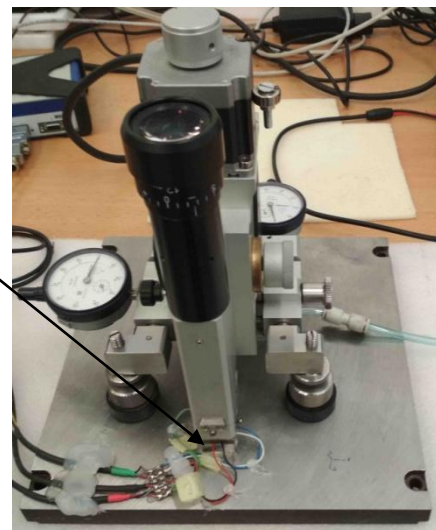
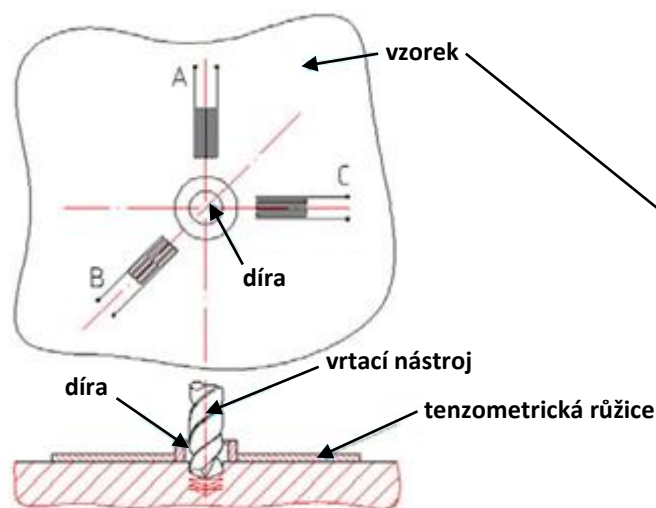
Obrázek 40 – a) Vzorek H0 (nástřik *Hastelloy C-276* bez dalšího tepelného zpracování)



Obrázek 40 – b) Vzorek H0 po naprahování programem *ImageJ* (výsledná pórovitost je 4,05 %)

## 7.7 Měření zbytkových napětí

Poslední experimentální metodou použitou pro studium HVOF žárových nástřiků bylo měření zbytkových napětí pomocí odvrtávací metody. Zkouška probíhala v *Regionálním technologickém institutu Západočeské univerzity v Plzni* pod vedením *Ing. Michala Křížka, Ph.D.* Pro zkoušku byl využit automatický měřicí systém *MTS3000-Restan* od firmy *SINT Technology*, jehož vrtací nástroj je poháněn vzduchovou turbínou, díky čemuž může být dosaženo až 400 000 ot./min pro libovolný vrtací nástroj. Odvrtávací metoda je schematicky zobrazena na následujícím *Obrázku 41*.



Obrázek 41 – Nákres vzorku pro měření zbytkových napětí odvrtávací metodou (vlevo) [119]  
a fotografie použitého experimentálního zařízení MTS3000-Restan (vpravo)

Realizace odvrtávací zkoušky pro zjištění zbytkových napětí v jednotlivých vzorcích byla provedena podle normy pro testování materiálů ASTM E837 [120] a parametry zkoušky byly následující:

- vzorek – dva kusy,
- pokojová teplota,
- bez povrchové úpravy vzorku,
- typ vrtacího nástroj – kónická fréza s karbidem wolframu (označení 1-SINTCTT1)  
– kónický diamantový vrták (označení 1-SINTD1),
- průměr vrtacího nástroje – 0,8 mm,
- hloubka vrtání – 1 mm,
- vrtací krok – 0,05 mm (tedy 20 kroků během jedno měření),
- prodleva mezi jednotlivými vrtacími kroky – 30 s,
- typ tenzometrické růžice – tříosá (označení 1-RY61-1,5/120S).

Výstupem zkoušky pro měření zbytkových napětí odvrtávací metodou je závislost deformace tříosé tenzometrické růžice na hloubce vrtání. V závislosti na zkoumaném materiálu je možné za pomoci standardů pro konkrétní typ materiálu naměřené hodnoty deformace přepočítat na hodnoty napětí. Je možné tak určit směr a velikost napětí v odvrtávané vrstvě zkoumaného materiálu.

## 8 OPTIMALIZACE PARAMETRŮ LASEROVÉHO ZPRACOVÁNÍ

Pro tepelné zpracování obou typů HVOF nástřiků byl využit HPDD laser, což je zkratka z anglického názvu „*High Power Direct Diode*“, s označením *HighLight 4000L* od firmy *Coherent*. Jedná se o diodový laser, respektive polovodičový laser (viz kapitola 4.1.1) o výkonu 4 kW a s vlnovou délkou  $808 \pm 10$  nm, laser tedy pracuje v infračerveném spektru. Před každým použitím laseru byl na vzorek aplikován přehřev na teplotou 350 °C, aby se předešlo praskání nástřiku vlivem vysokých teplotních gradientů.

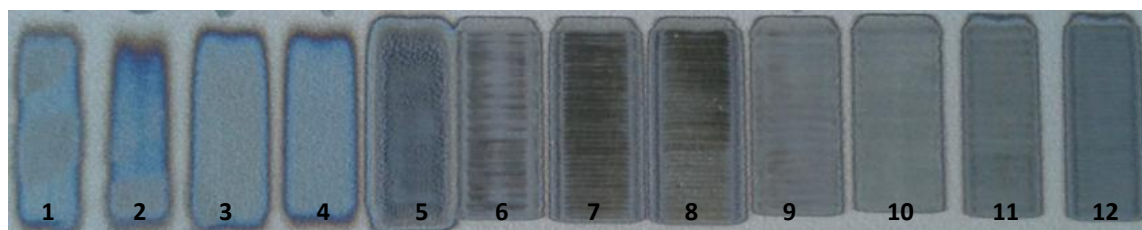
Cílem této optimalizace bylo pro každý experimentální materiál vybrat dvě vhodná nastavení parametrů laseru tak, aby došlo k tepelnému zpracování různých tloušťek nástřiku, pro prvním nastavení laseru přibližně jedné poloviny nástřiku a pro druhé nastavení laseru přibližně celé tloušťky nástřiku. Parametry laseru byly voleny na základě zkušeností operátora laseru tak, aby docházelo k tepelnému ovlivnění rozdílných tloušťek nástřiku.

### 8.1 Nástřik Hastelloy C-276

Přehled použitých laserových parametrů je uveden v následující *Tabulce 15*. Povrch nástřiku *Hastelloy C-276* po interakci s laserem různých parametrů je na *Obrázku 42*.

Označení vzorku	Parametry laseru č.	Rychlost posuvu [mm/s]	Velikost stopy [mm]	Výkon		Specifická energie [J/mm <sup>2</sup> ]
				[W]	[W/mm <sup>2</sup> ]	
H0	čistý nástřik bez dodatečného tepelného zpracování					
H1	1	6,0	12 × 6	750	10,42	10,42
H2	2	8,0	12 × 6	750	10,42	7,81
H3	3	8,0	12 × 6	1070	14,86	11,15
H4	4	10,0	12 × 6	1070	14,86	8,92
H5	5	10,0	12 × 6	2000	27,78	16,67
H6	6	10,0	12 × 1	1070	89,17	8,92
H7	7	6,7	12 × 1	1070	89,17	13,31
H8	8	5,0	12 × 1	1070	89,17	17,83
H9	9	13,3	12 × 1	1070	89,17	6,70
H10	10	16,7	12 × 1	1070	89,17	5,34
H11	11	10,0	12 × 1	750	62,50	6,25
H12	12	6,7	12 × 1	750	62,50	9,33

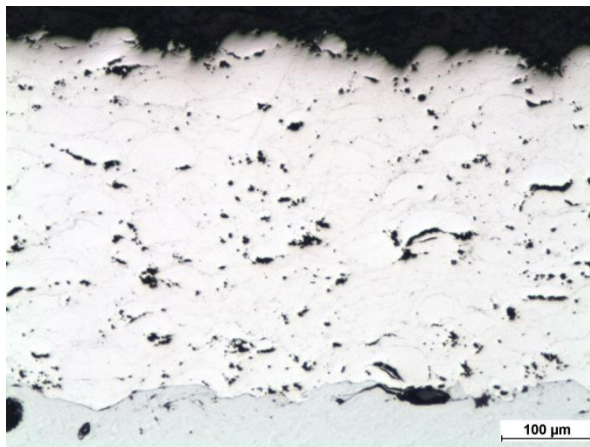
Tabulka 15 – Parametry laseru pro přetavování HVOF nástřiků Hastelloy C-276, s vyznačenými parametry, které byly zvoleny pro detailnější analýzu v rámci disertační práce



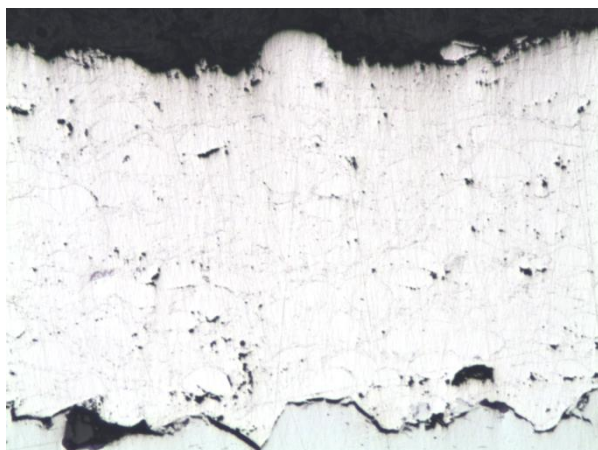
Obrázek 42 – Ukázka ovlivnění povrchu HVOF nástřiku Hastelloy C-276 pomocí různých parametrů laseru (šířka jednotlivých stop laseru je přibližně 12 mm)



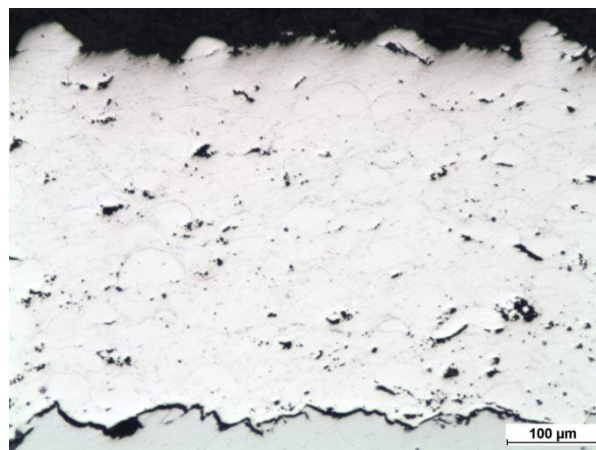
Po vytvoření dvanácti vzorků s různou mírou tepelného ovlivnění laserem byl pomocí optického mikroskopu pozorován vliv tepelného zpracování na mikrostrukturu HVOF nástřiku, tyto snímky jsou na následujících *Obrázcích 43–a až 43–m*.



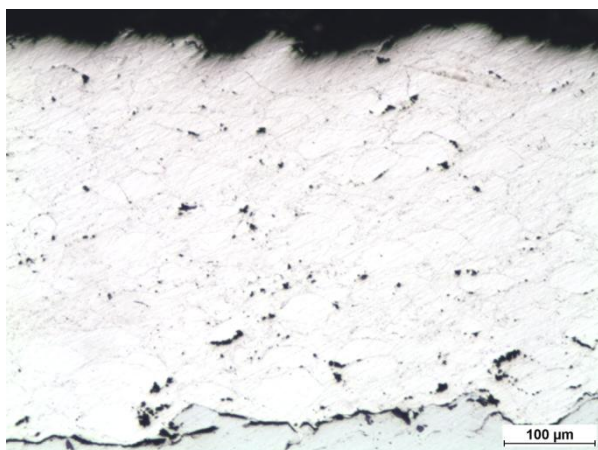
Obrázek 43 – a) Vzorek H0



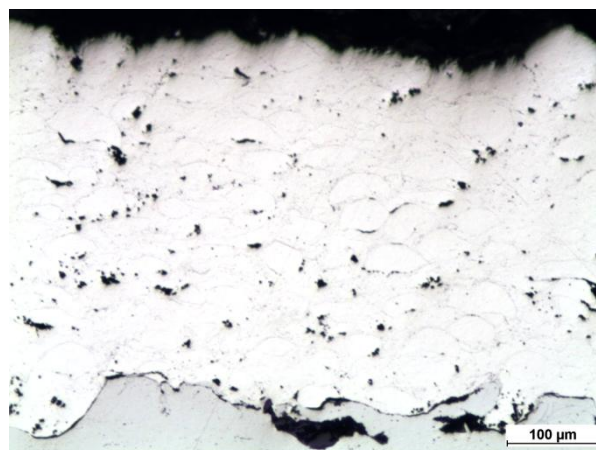
Obrázek 43 – b) Vzorek H1



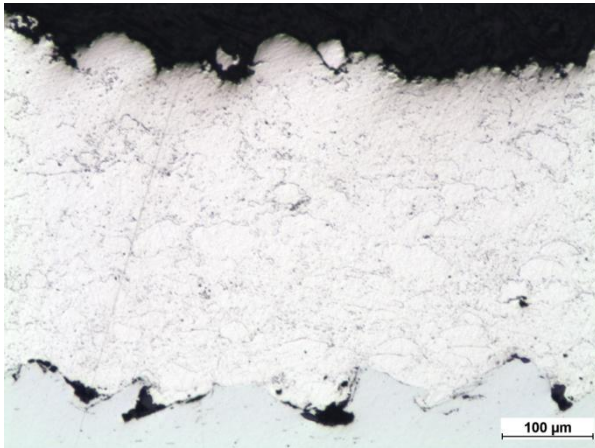
Obrázek 43 – c) Vzorek H2



Obrázek 43 – d) Vzorek H3



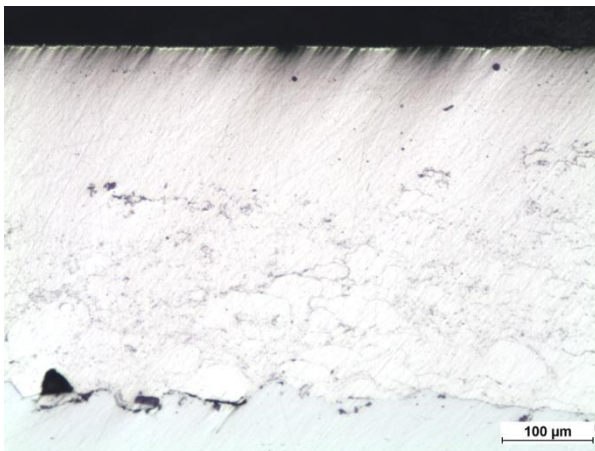
Obrázek 43 – e) Vzorek H4



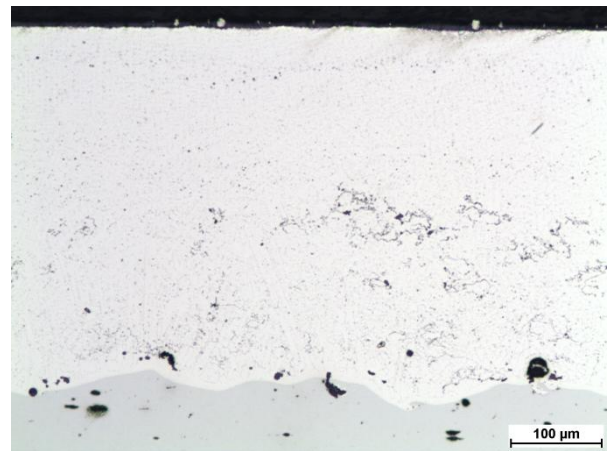
Obrázek 43 – f) Vzorek H5



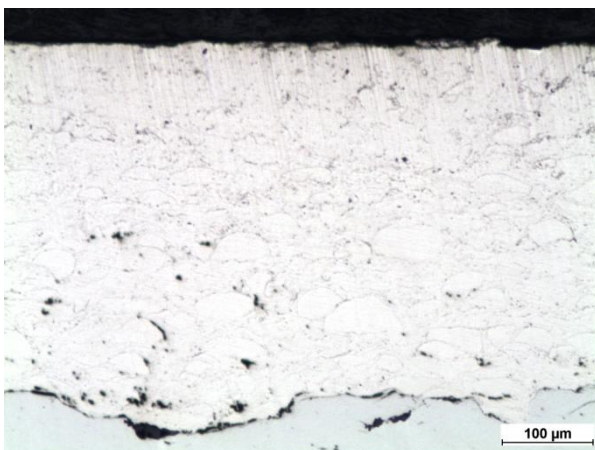
Obrázek 43 – g) Vzorek H6



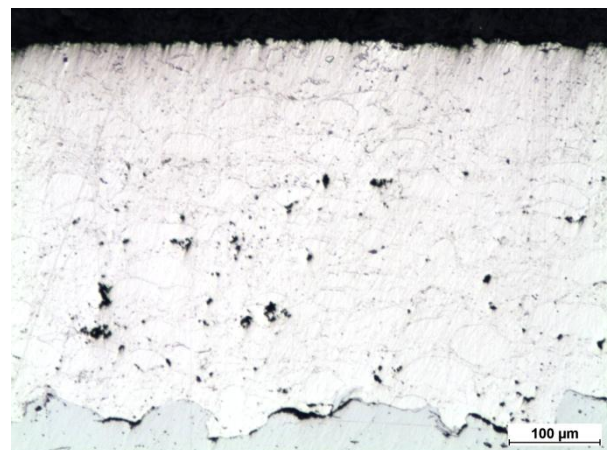
Obrázek 43 – h) Vzorek H7



Obrázek 43 – i) Vzorek H8



Obrázek 43 – j) Vzorek H9

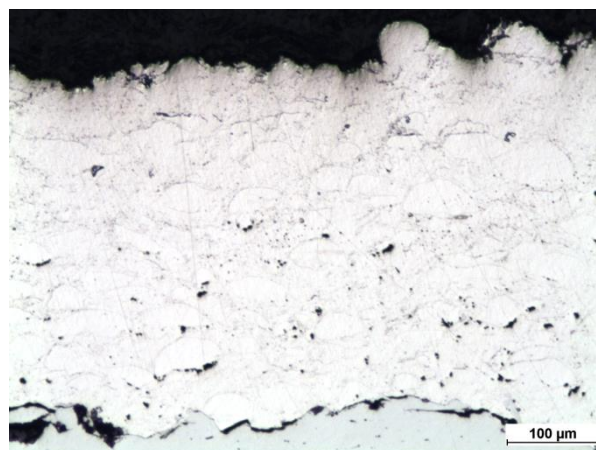


Obrázek 43 – k) Vzorek H10





Obrázek 43 – l) Vzorek H11



Obrázek 43 – m) Vzorek H12

S ohledem na cíle disertační práce, tedy vyhodnocení vybraných materiálů jako vhodných kandidátů pro otěruvzdorné aplikace, zejména pak s ohledem na odolnost vůči opotřebení, byly zvoleny následující parametry laseru pro další experimentální zkoumání:

- *parametry č. 6 (H6)* – tepelné ovlivnění do hloubky jedné třetiny až poloviny tloušťky,
- *parametry č. 8 (H8)* – tepelné ovlivnění do hloubky dvou třetin až celé tloušťky.

## 8.2 Nástřik $CoCrTaAlCSiY$

Postup při výběru parametrů pro laserové zpracování  $CoCrTaAlCSiY$  byl analogický jako u *Hastelloy C-276*, takže je zde uveden pouze přehled parametrů laseru v *Tabulce 16*.

Označení vzorku	Parametry laseru č.	Rychlost posuvu [mm/s]	Velikost stopy [mm]	Výkon		Specifická energie [J/mm <sup>2</sup> ]
				[W]	[W/mm <sup>2</sup> ]	
T0	čistý nástřik bez dodatečného tepelného zpracování					
T1	1	16,7	12 × 1	1070	89,17	5,35
T2	2	13,3	12 × 1	1070	89,17	6,70
T3	3	10,0	12 × 1	1070	89,17	8,92
T4	4	6,7	12 × 1	1070	89,17	13,31
T5	5	5,0	12 × 1	1070	89,17	17,83
T6	6	3,3	12 × 1	1070	89,17	26,75
T7	7	16,7	12 × 1	2130	177,50	10,65
T8	8	13,3	12 × 1	2130	177,50	13,31

Tabulka 16 – Parametry laseru pro přetavování HVOF nástřiků  $CoCrTaAlCSiY$ , s vyznačenými parametry, které byly zvoleny pro detailnější analýzu v rámci disertační práce

Na základě zkoumání snímků z optického mikroskopu (viz Přílohy – *Obrázek 67*) byly pro další experimentální zkoumání zvoleny následující parametry laseru:

- *parametry č. 1 (T1)* – tepelné ovlivnění do hloubky jedné třetiny až poloviny tloušťky nástřiku,
- *parametry č. 5 (T5)* – tepelné ovlivnění do hloubky celé tloušťky nástřiku.

## 9 VYHODNOCENÍ PROVEDENÝCH EXPERIMENTŮ

V následující kapitole jsou shrnuty veškeré výsledky pozorování a experimentů, které byly provedeny v rámci této disertační práce na zvolených materiálech *Hastelloy C-276* a *CoCrTaAlCSiY*. Během experimentálních prací bylo hodnoceno celkem šest základních skupin vzorků jejichž označení a význam je patrný z následující *Tabulky 17*.

Nástřikový materiál	Zjednodušené označení vzorků	Tepelné zpracování	
		Parametry laseru č.	Hloubka tepelného ovlivnění nástřiku [%]
<i>Hastelloy C-276</i>	<i>H0</i>	0	0
	<i>H6</i>	6	30 - 50
	<i>H8</i>	8	70 - 100
<i>CoCrTaAlCSiY</i>	<i>T0</i>	0	0
	<i>T1</i>	1	30 - 50
	<i>T5</i>	5	≈ 100

Tabulka 17 – Zjednodušené označení jednotlivých skupin vzorků

### 9.1 Metalografie a měření mikrotvrdosti

Pro oba materiály byl zvolen stejný postup přípravy metalografických vzorků (viz kapitola 7.2.1) a během pozorování v optickém mikroskopu *Nikon Epiphot 200* byla vytvořena série snímků zachycujících typickou mikrostrukturu tepelně zpracovaných i původních nezměněných HVOF nástřiků. Zvyšující se míra tepelného zpracování pomocí laseru způsobila postupnou homogenizaci celého objemu nástřiku.

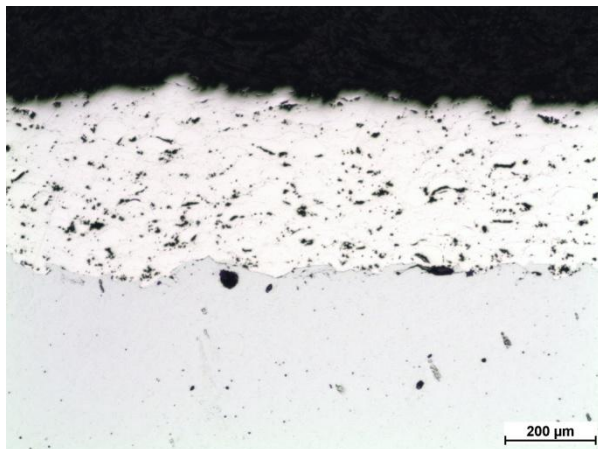
#### Mikrostruktura nástřiku *Hastelloy C-276*

Mikrostruktura původního nezměněného („*as sprayed*“) nástřiku *Hastelloy C-276* (*Obrázek 44–a-b*) se vyznačuje hustou sítí jednotlivých splatek s pórovitostí přibližně  $3,1 \pm 0,7 \%$ , která se vyskytuje především na hranicích jednotlivých splatek a je v celém nástřiku rozmístěna rovnoměrně. Vlivem přípravy substrátu před samotnou depozicí jsou na rozhraní mezi substrátem a nástřikem v některých případech patrné ostrohranné částice materiálu, který byl použit pro otryskání ( $Al_2O_3$ ). V žádném z tepelně nezpracovaných vzorků nebyly pozorovány trhliny v nástřiku ani delaminace nástřiku od substrátu. Povrch nástřiku i rozhraní mezi substrátem a nástřikem jsou značně nerovnoměrné, vyznačují se tedy vysokou drsností.

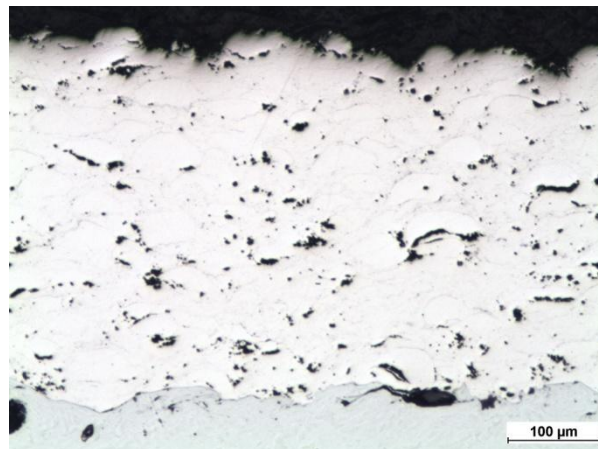
V částečně tepelně zpracovaném nástřiku (*Obrázek 44–c-d*) je dobře patrné vymizení hranic splatek v jeho svrchní vrstvě. Dále došlo ke snížení množství pórovitosti v celém objemu nástřiku na hodnotu přibližně  $1,0 \pm 0,2 \%$ . Zbytková pórovitost je navíc v nástřiku rozmístěna nerovnoměrně, kdy se zvyšující se vzdáleností od povrchu nástřiku vzrůstá míra pórovitosti a její nejvyšší koncentraci lze pozorovat podél rozhraní mezi substrátem a nástřikem. V některých místech na rozhraní mezi nástřikem a substrátem byly pozorovány podélné adhezní trhliny (*Obrázek 44–e*). Není možné vyloučit, že ke vzniku trhlín došlo až během přípravy metalografických



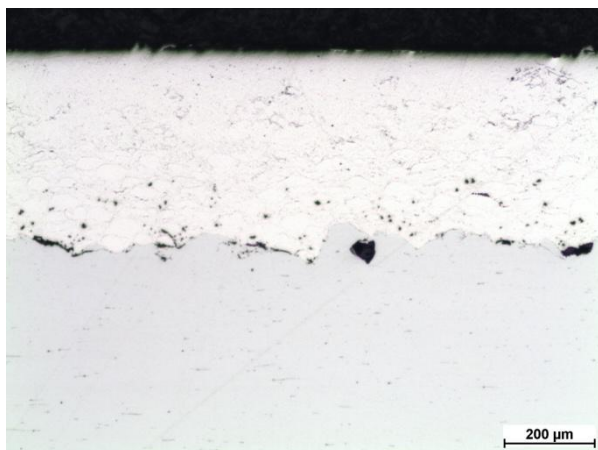
výbrusů, například nadměrně silným upnutím vzorků při jejich řezání. Vlivem přetavení vrchní vrstvy nástřiku došlo k vyrovnání jeho povrchu, nicméně rozhraní mezi substrátem a nástřikem zůstává beze změn.



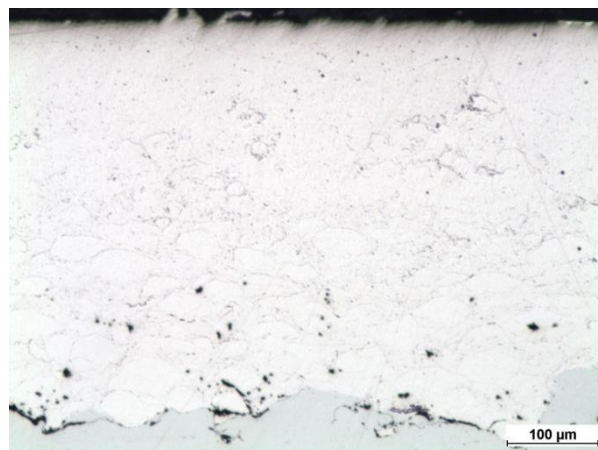
Obrázek 44 – a) Vzorek H0 (nezměněný)



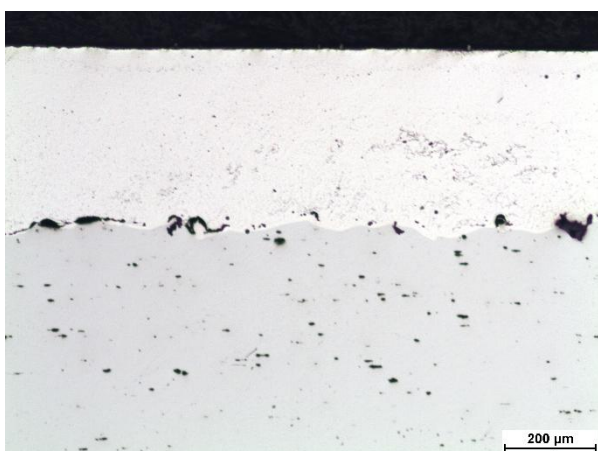
Obrázek 44 – b) Vzorek H0 (nezměněný)



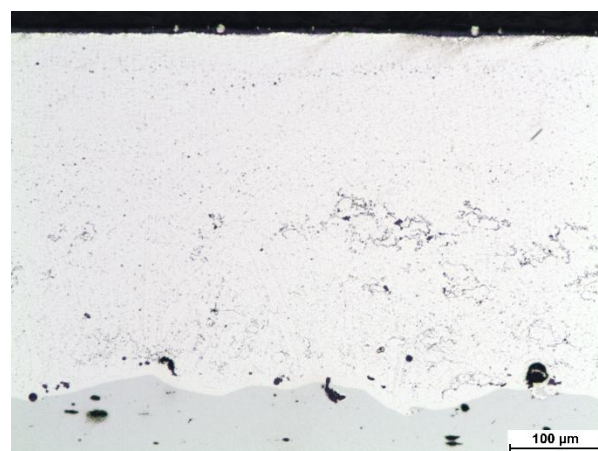
Obrázek 44 – c) Vzorek H6  
(částečně tepelně zpracovaný)



Obrázek 44 – d) Vzorek H6  
(částečně tepelně zpracovaný)



Obrázek 44 – e) Vzorek H8  
(zcela tepelně zpracovaný)



Obrázek 44 – f) Vzorek H8  
(zcela tepelně zpracovaný)

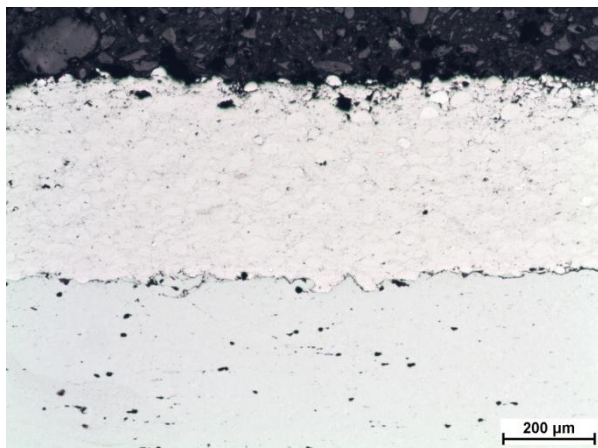
Nástřík, který byl zcela tepelně zpracován (*Obrázek 44–e-f*), se jeví jako velice kompaktní. Naměřená pórovitost je ale srovnatelná s částečně tepelně zpracovaným nástřikem, nicméně jsou častěji patrné shluky pórů. Hranice mezi jednotlivými splaty jsou patrné jen zřídka. To, že došlo k tepelnému ovlivnění celé tloušťky nástřiku, mělo za následek přesun zbytkové pórovitosti soustředěné podél rozhraní mezi substrátem a nástřikem směrem k povrchu nástřiku. I v tomto případě tepelného zpracování byly zřídka pozorovány krátké podélné adhezni trhliny na hranici se substrátem, kromě nich se objevily ale i velké příčné trhliny prostupující celou tloušťkou nástřiku (viz Přílohy – *Obrázek 68*). Tyto příčné trhliny jsou zcela jistě následkem tepelného zpracování pomocí laseru, jsou totiž umístěny podél rozhraní mezi jednotlivými stopami laseru, tam docházelo k nejvyšším teplotním rozdílům mezi laserem nataveným nástřikem a okolním materiálem. V místech, kde došlo k tepelnému ovlivnění v celé hloubce nástřiku, vzniklo nové metalurgické spojení, které se částečně projevilo i vyhlazením rozhraní mezi substrátem a nástřikem.

#### Mikrostruktura nástřiku $CoCrTaAlCSiY$

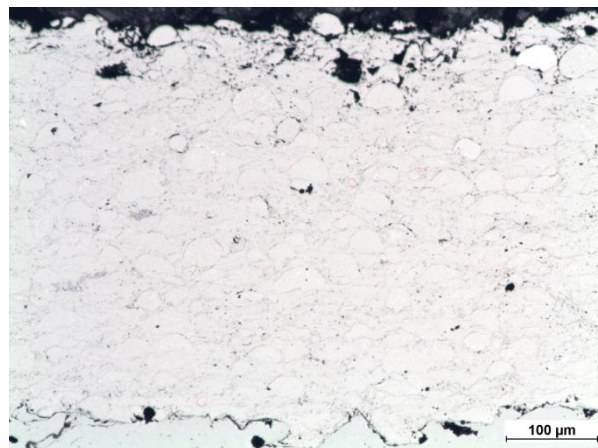
Na snímcích původního nezměněného („*as sprayed*“) HVOF nástřiku  $CoCrTaAlCSiY$  (*Obrázek 45–a* a *45–b*) je ještě lépe patrná mikrostruktura jednotlivých splatů než na snímcích *Hastelloy C-276*. V porovnání s nástřikem *Hastelloy C-276* je zde viditelně vyšší pórovitost, a to přibližně  $5,0 \pm 0,6$  %. Opět bylo na některých snímcích možné pozorovat ostrohranné částice materiálu použitého pro otryskání ( $Al_2O_3$ ), které se vyskytují na rozhraní mezi substrátem a nástřikem. Ani v tomto nástřiku nebyly pozorovány trhliny nebo delaminace. Svrchní vrstva nástřiku se vyznačuje zvýšeným množstvím dutin a poruch v nehomogenitě nástřiku.

Změny, ke kterým došlo vlivem částečného tepelného zpracování nástřiku (*Obrázek 45–c* a *45–d*), jsou obdobné změnám v materiálu *Hastelloy C-276*, tedy snížení pórovitosti či vyšší kompaktnost svrchní vrstvy nástřiku. Dále je možné v horní vrstvě nástřiku pozorovat rekrystalizovanou mikrostrukturu uvnitř jednotlivých splatů.

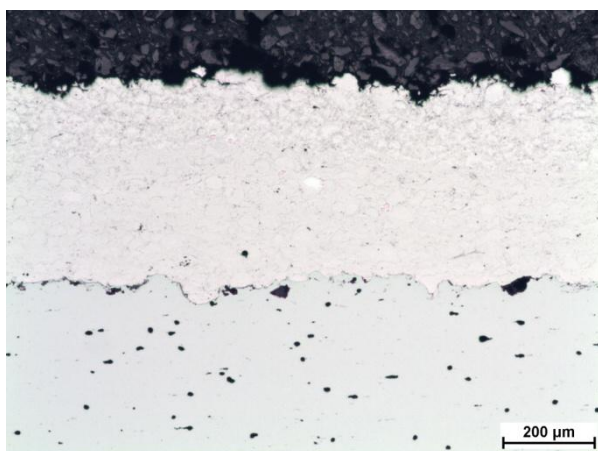
Zcela tepelně zpracovaný nástřík (*Obrázek 45–e* a *45–f*) má vyhlazený povrch vlivem přetavení jeho vrchní vrstvy. Migrace pórů z původního umístění na rozhraní mezi substrátem a nástřikem směrem k povrchu dokazuje, že i nástřík  $CoCrTaAlCSiY$  byl tepelně zpracován v celé jeho tloušťce. Rekrystalizovanou mikrostrukturu je možné pozorovat v celém nástřiku, to je doprovázeno další redukcí pórovitosti, a to přibližně na hodnotu  $1,8 \pm 0,2$  %. Vlivem vysoké specifické energie během tepelného zpracování došlo u vzorku *T5* k ovlivnění rozhraní mezi substrátem a nástřikem. Vzniklo tak nové metalurgické spojení, které se projevilo i výrazným vyhlazením tohoto rozhraní.



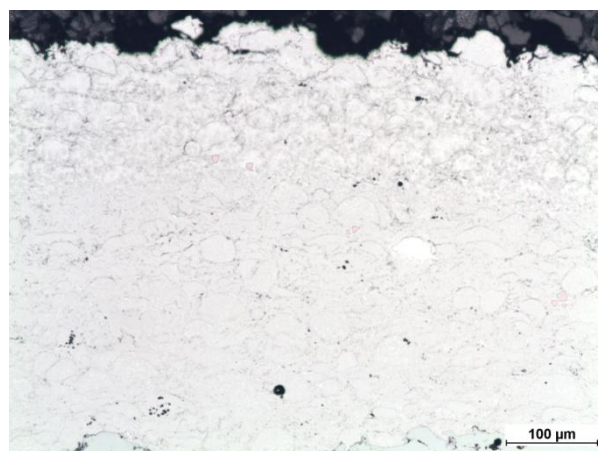
Obrázek 45 – a) Vzorek T0 (nezměněný)



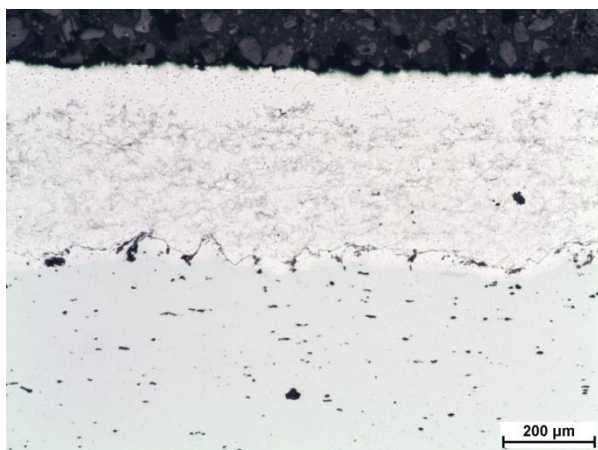
Obrázek 45 – b) Vzorek T0 (nezměněný)



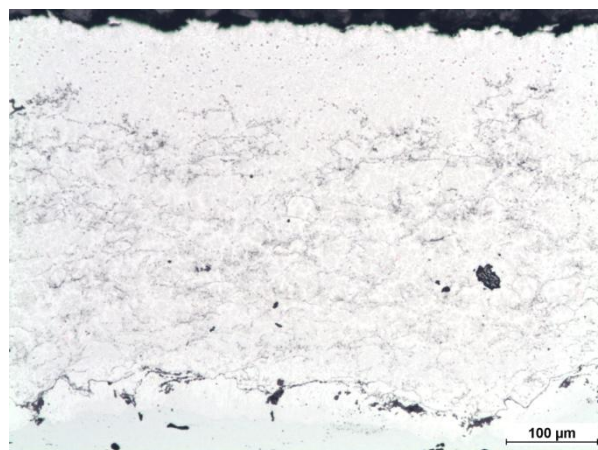
Obrázek 45 – c) Vzorek T1  
(částečně tepelně zpracovaný)



Obrázek 45 – d) Vzorek T1  
(částečně tepelně zpracovaný)



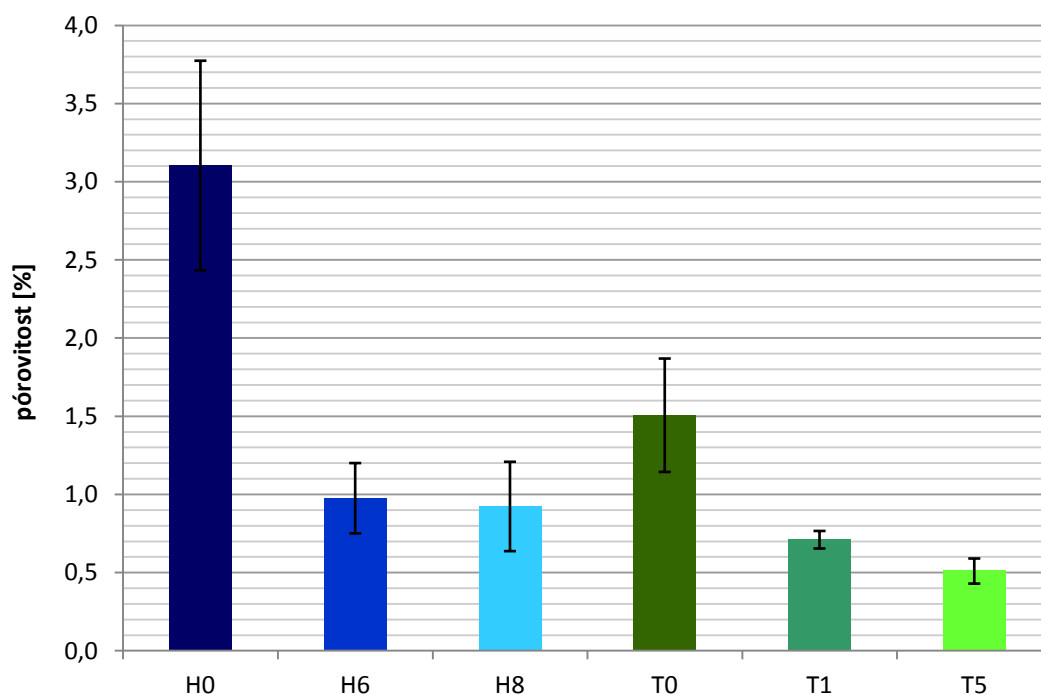
Obrázek 45 – e) Vzorek T5  
(zcela tepelně zpracovaný)



Obrázek 45 – f) Vzorek T5  
(zcela tepelně zpracovaný)



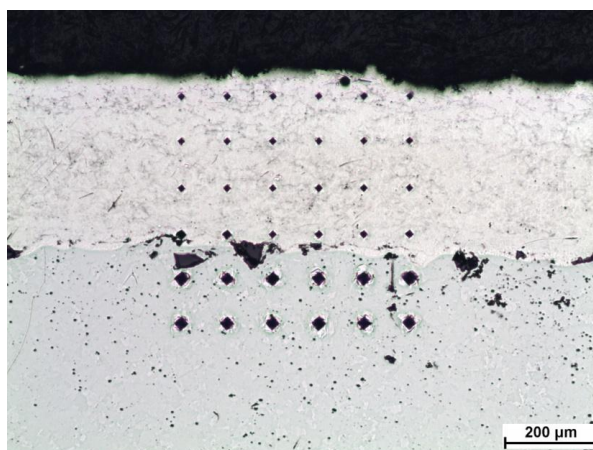
Na vybraných snímcích všech typů vzorků byla provedena obrazová analýza pro určení míry pórovitosti přítomné v nástřících. Naměřené hodnoty jsou vyneseny v grafu na *Obrázku 46* a příslušné číselné hodnoty jsou v příloze v *Tabulce 26*.



Obrázek 46 – Hodnoty naměřené pórovitosti (H – Hastelloy C-276 a T – CoCrTaAlCSiY)

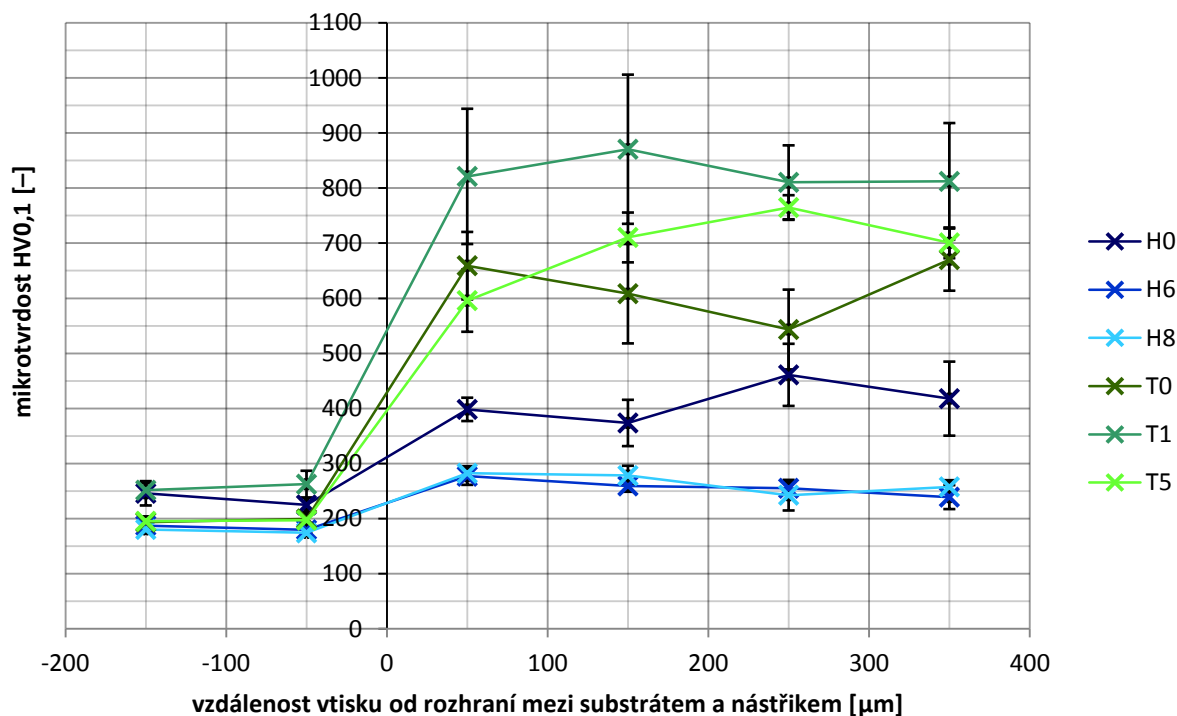
Z naměřených hodnot pórovitostí lze vyhodnotit, že HVOF nástřik materiálu *CoCrTaAlCSiY* má celkově nižší pórovitost než nástřik materiálu *Hastelloy C-276*, a to ve všech případech tepelného zpracování. Také je možné potvrdit obecný fakt, že se vzrůstající mírou tepelného zpracování žárových nástřiků se snižuje množství porů přítomných v nástřiku.

U všech typů vzorků byla naměřena a vyhodnocena mikrotvrdość podle Vickerse *HV0,1* podle normy ASTM E92-82. Bylo využito univerzální materiálové testovací zařízení typu CETR-UMT 3 (*Bruker*) s diamantovým indentorem ve tvaru čtyřbokého jehlanu. Pro účely statistického vyhodnocení mikrotvrdości v různých vzdálenostech od povrchu nástřiku byla na každém měřeném vzorku vytvořena matice 6×6 vtisků, příklad takové matice je zachycen na následujícím *Obrázku 47*.



Obrázek 47 – Vzorek T5 s maticí vtisků pro měření mikrotvrdości HV0,1

Výsledky měření mikrotvrdosti jsou vyneseny do grafu na *Obrázku 48* a příslušné číselné hodnoty jsou v příloze v *Tabulce 27*.



Obrázek 48 – Hodnoty mikrotvrdosti HV<sub>0,1</sub> pro různé vzdálenosti od rozhraní mezi substrátem a nástřikem (H – Hastelloy C-276 a T – CoCrTaAlCSiY)

Na základě výsledků měření mikrotvrdosti je patrné, že HVOF nástřik materiálu *CoCrTaAlCSiY* vykazuje celkově vyšší mikrotvrdost *HV<sub>0,1</sub>* než nástřik materiálu *Hastelloy C-276*, a to pro všechny tři úrovně tepelného zpracování.

#### Mikrotvrdost nástřiku *Hastelloy C-276*

Nejvyšší mikrotvrdost vykazuje vzorek *H0*, který byl bez tepelného zpracování, a to  $HV_{0,1} = 413 \pm 37$ , což je více než o 50 % vyšší hodnota, než je mikrotvrdost objemového materiálu *Hastelloy C-276* (viz kapitola 5.4.2.2). Značný rozptyl naměřených hodnot mikrotvrdosti vzorku *H0* lze zdůvodnit přítomností pórovitosti. Obě varianty tepelného zpracování (parametry laseru č. 6 a č. 8) vykazují téměř shodné hodnoty mikrotvrdosti, jejich průměrná hodnota napříč celou tloušťkou nástřiku je  $HV_{0,1} = 262 \pm 16$ , dodatečné tepelné zpracování mělo tedy za následek pokles mikrotvrdosti přibližně na hodnotu pro objemový materiál *Hastelloy C-276*. Tento pokles je patrně následkem velikosti dendritů, kdy jemná dendritická mikrostruktura u vzorku *H0* má pozitivní efekt na zvýšení mikrotvrdosti. Naproti tomu vlivem tepelného zpracování došlo k růstu těchto dendritů, což se negativně projevilo na hodnotách mikrotvrdosti vzorků *H6* a *H8*.

### Mikrotvrdość nástřiku $CoCrTaAlCSiY$

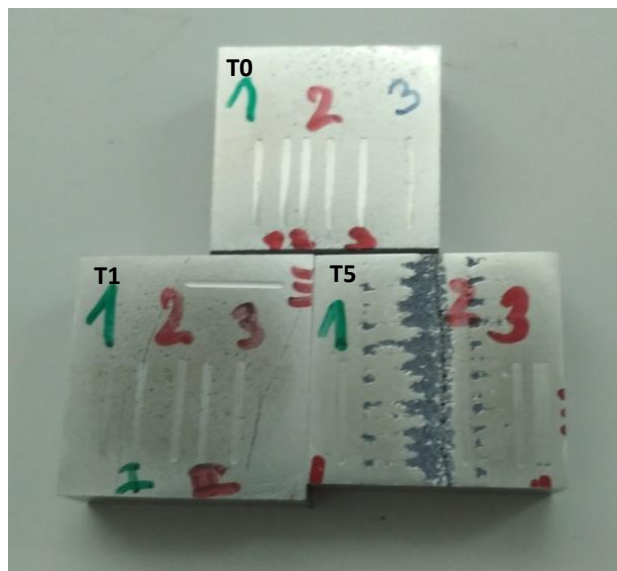
Zajímavější výsledky mikrotvrdości vykazuje HVOF nástřik  $CoCrTaAlCSiY$ , zejména vzorek  $T1$ , u něhož bylo naměřeno  $HV0,1 = 829 \pm 28$ , což je třetinový nárůst mikrotvrdości oproti vzorku  $T0$  bez tepelného zpracování s  $HV0,1 = 620 \pm 58$ . Vyšší intenzita laserového tepelného zpracování měla za následek u vzorku  $T5$  celkové snížení mikrotvrdości oproti vzorku  $T1$ , zejména pak v blízkosti rozhraní mezi substrátem a nástřikem, kde došlo k výraznému poklesu. To je patrně zapříčiněno jak zvýšenou migrací pórů z rozhraní mezi substrátem a nástřikem, tak i difundováním železa z ocelového substrátu do spodní vrstvy nástřiku, což bylo prokázáno i pomocí EDX analýzy.

## 9.2 Tribologické vlastnosti

Vzorky pro všechny varianty tepelného zpracování byly podrobeny stejné sérii tribologických zkoušek (více v kapitole 7.4), jejich výsledkem jsou naměřené a vypočtené hodnoty koeficientu tření  $COF$  a koeficientu opotřebení  $K$ .

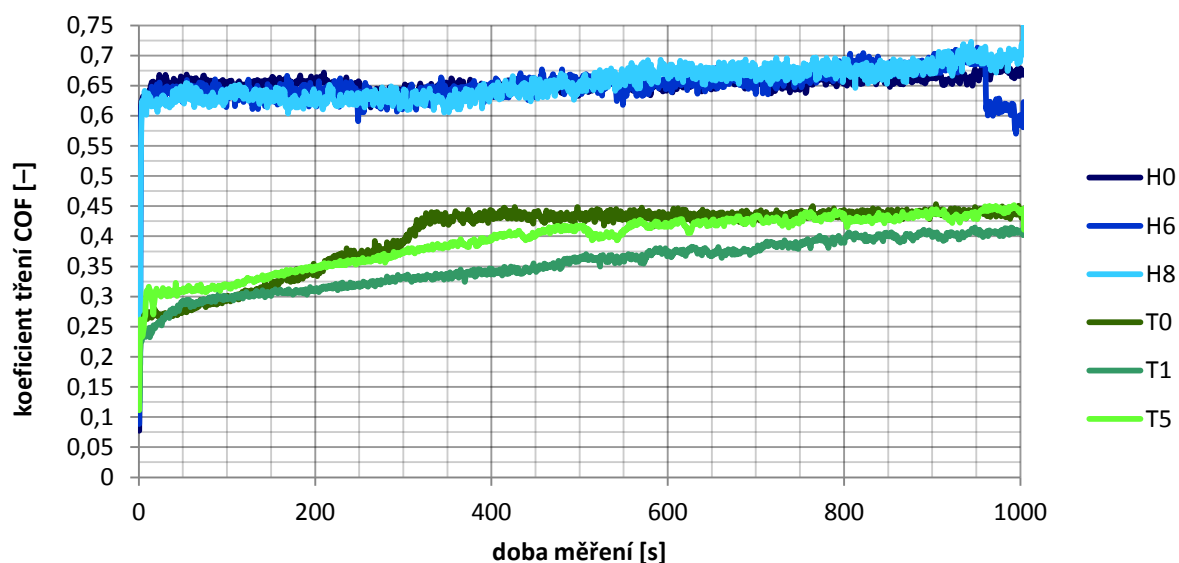
### 9.2.1 Zkouška podle ASTM G133-05

Během této zkoušky bylo na každém vzorku vytvořeno několik třecích stop, aby pro účely statistického vyhodnocení mohly být tribologické vlastnosti vyhodnocovány na různých místech nástřiku, takto připravené vzorky jsou zachyceny na *Obrázku 49*. Jak je z obrázku patrné, tak před samotnou zkouškou ASTM G133-05 byla svrchní vrstva nástřiku odbroušena, aby tribologická zkouška probíhala na rovinném povrchu.



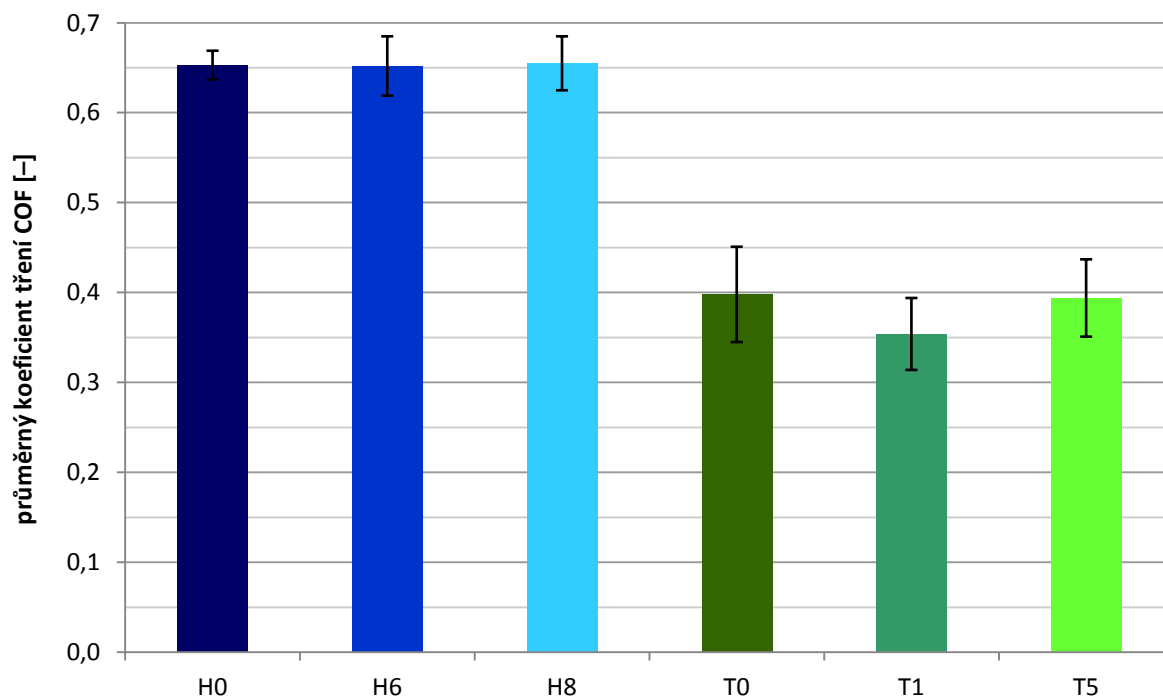
Obrázek 49 – Vzorky  $T0$ ,  $T1$  a  $T5$  nástřiku  $CoCrTaAlCSiY$  po zkoušce ASTM G133-05 (velikost vzorů je přibližně 25 mm)

Záznam zkoušky podle normy ASTM G133-05, resp. naměřené hodnoty koeficientu tření *COF* pro oba typy nástřiků a všechny úrovně tepelného zpracování jsou vyneseny do následujícího grafu na *Obrázku 50*.



Obrázek 50 – Průměrné hodnoty koeficientu tření COF zaznamenané během zkoušky ASTM G133-05 (H – Hastelloy C-276 a T – CoCrTaAlCSiY)

Z předchozích zaznamenaných hodnot byly vypočteny průměrné hodnoty koeficientu tření *COF* a vyneseny do grafu na *Obrázku 51*, příslušné číselné hodnoty jsou v příloze v *Tabulce 28*.

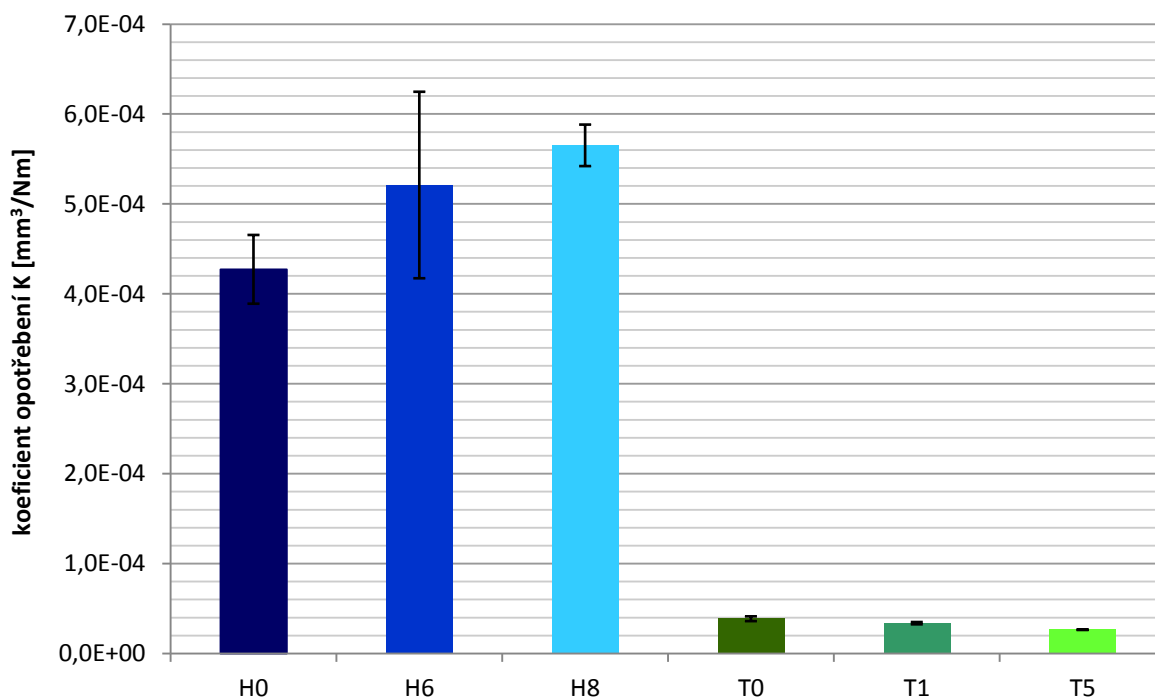


Obrázek 51 – Vypočtené průměrné hodnoty koeficientu tření COF ze zkoušky ASTM G133-05 (H – Hastelloy C-276 a T – CoCrTaAlCSiY)

Vzniklé třecí stopy byly změřeny pomocí profilometru na třech různých místech, díky tomu se mohla stanovit průměrná příčná plocha řezu třecí stopy a na základě znalosti délky třecí stopy mohl být stanoven objem odbroušeného materiálu. Zatížení bylo po celou dobu trvání zkoušky konstantní, a tak mohl být vypočítán koeficient opotřebení  $K$ , jeho hodnoty jsou vyneseny do grafu na *Obrázku 52* a příslušné číselné hodnoty jsou v příloze v *Tabulce 28*. Následující *Tabulka 18* zachycuje průměrné hodnoty hloubky drážek, které byly taktéž zaznamenávány během měření pomocí profilometru, které následovalo po tribologické zkoušce ASTM G133-05.

Vzorek	Maximální hloubka drážky [ $\mu\text{m}$ ]				
	Drážka č.			Průměr	Výběrová směrodatná odchylka – $\sigma$
	1	2	3		
H0	110,8	106,6	100,1	105,8	5,4
H6	122,6	133,9	103,6	120,0	15,3
H8	113,2	108,6	109,9	110,6	2,4
T0	18,1	19,4	19,1	18,9	0,7
T1	18,2	19,1	19,2	18,8	0,5
T5	16,0	15,9	15,8	15,9	0,1

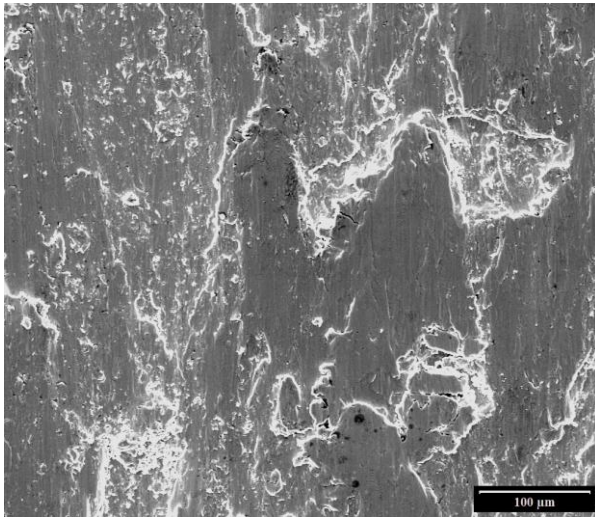
Tabulka 18 – Průměrné hodnoty maximální hloubky drážek po zkoušce ASTM G133-05  
(H – Hastelloy C-276 a T – CoCrTaAlCSiY)



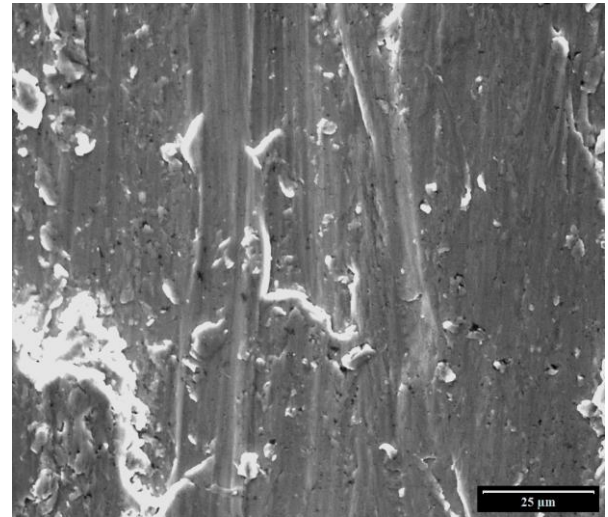
Obrázek 52 – Vypočtené průměrné hodnoty koeficientu opotřebení  $K$  ze zkoušky ASTM G133-05  
(H – Hastelloy C-276 a T – CoCrTaAlCSiY)

Následně po zkoušce ASTM G133-05 byl povrch všech třecích stop pozorován v řádkovacím elektronovém mikroskopu, aby mohla být prozkoumána mikrostruktura a identifikován tak hlavní mechanismus opotřebení (viz následující *Obrázky 53* a *54*).

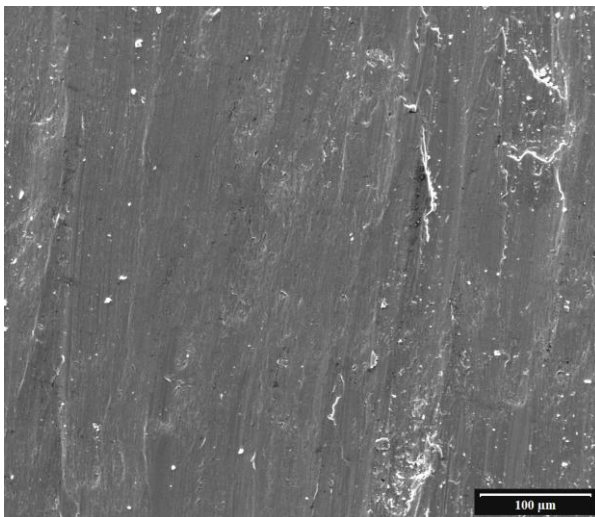




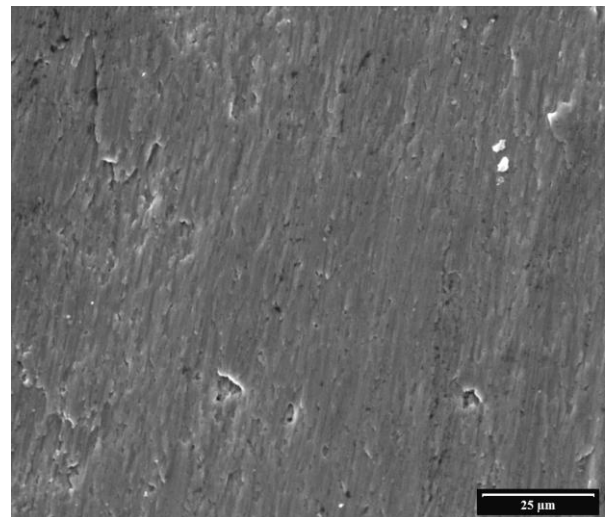
Obrázek 53 – a) Vzorek H0 (nezměněný)



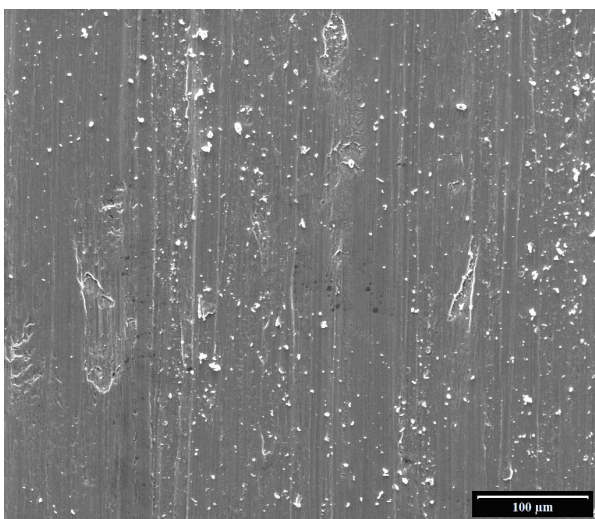
Obrázek 53 – b) Vzorek H0 (nezměněný)



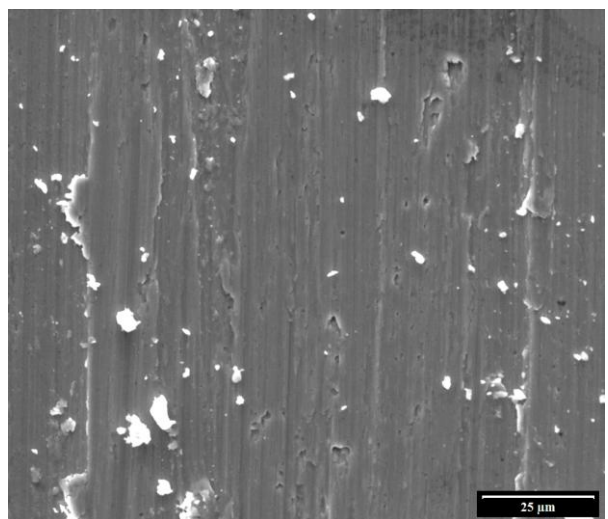
Obrázek 53 – c) Vzorek H6  
(částečně tepelně zpracovaný)



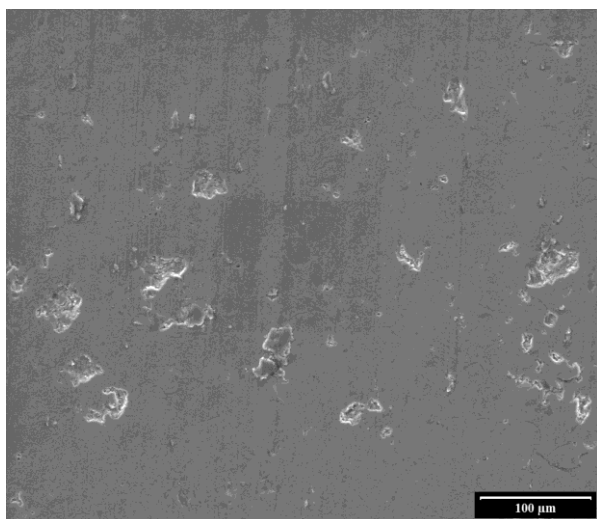
Obrázek 53 – d) Vzorek H6  
(částečně tepelně zpracovaný)



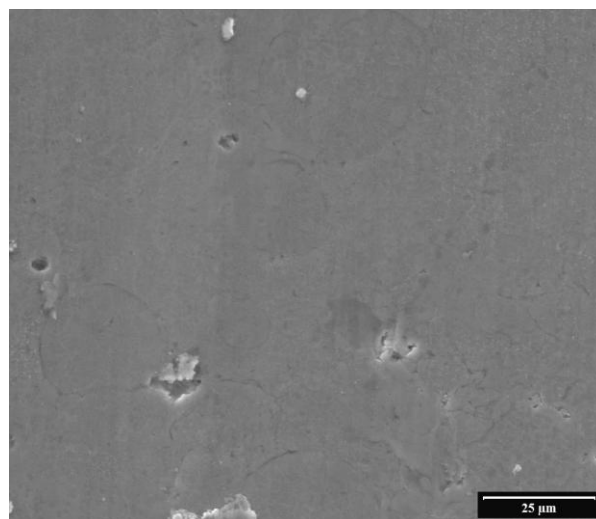
Obrázek 53 – e) Vzorek H8  
(zcela tepelně zpracovaný)



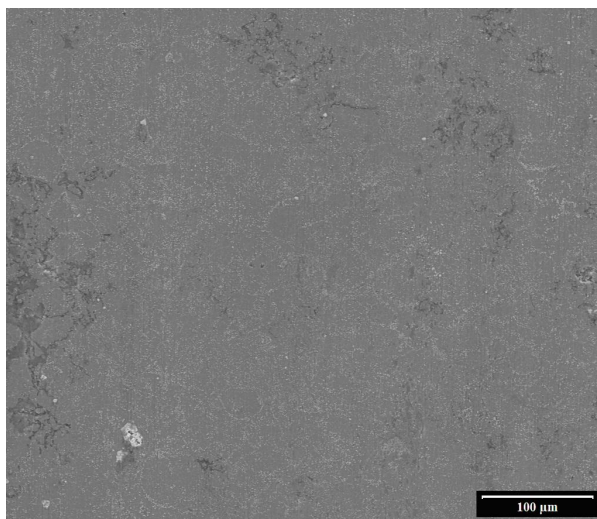
Obrázek 53 – f) Vzorek H8  
(zcela tepelně zpracovaný)



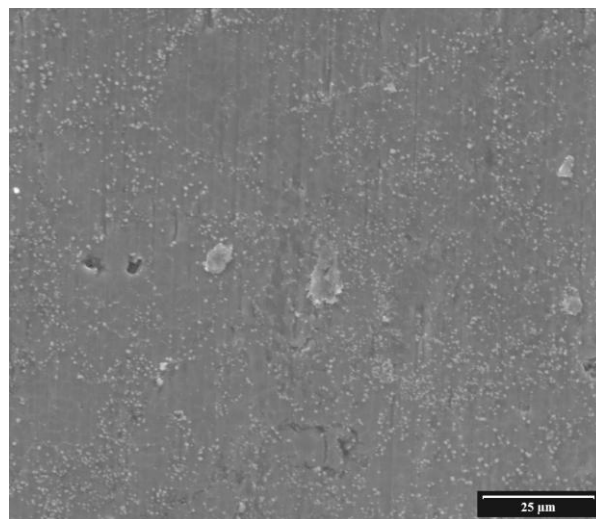
Obrázek 54 – a) Vzorek T0 (nezměněný)



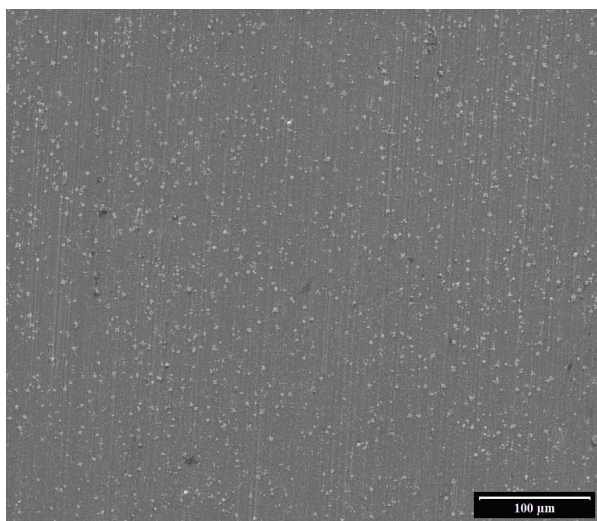
Obrázek 54 – b) Vzorek T0 (nezměněný)



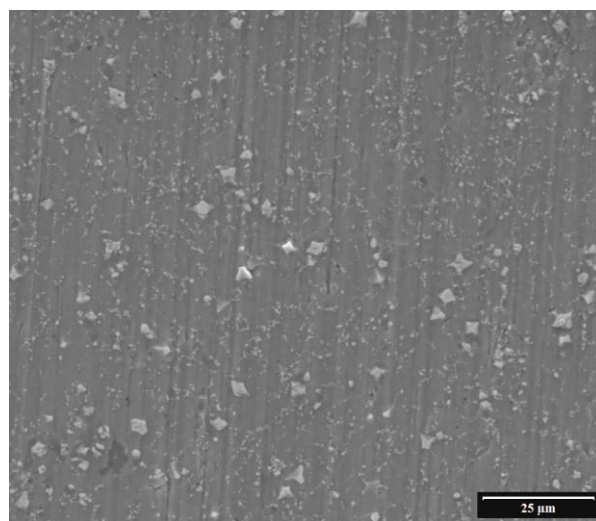
Obrázek 54 – c) Vzorek T1  
(částečně tepelně zpracovaný)



Obrázek 54 – d) Vzorek T1  
(částečně tepelně zpracovaný)



Obrázek 54 – e) Vzorek T5  
(zcela tepelně zpracovaný)



Obrázek 54 – f) Vzorek T5  
(zcela tepelně zpracovaný)



### Tribologické vlastnosti nástřiku *Hastelloy C-276*

Z výsledků zkoušky ASTM G133-05 je patrné, že hodnota koeficientu tření  $COF$  se u nástřiku *Hastelloy C-276* v průběhu zkoušky téměř neměnila, a to u všech tří zkoumaných vzorků ( $H0$ ,  $H6$  a  $H8$ ), navíc průměrné hodnoty koeficientu tření jednotlivých vzorků jsou takřka totožné, a to  $COF = 0,653 \pm 0,002$ . Ukázalo se tedy, že intenzita laserového tepelného zpracování nemá výrazný vliv na koeficient tření.

Naproti tomu výsledky měření koeficientu opotřebení  $K$  ukazují trend vzrůstajícího opotřebení vlivem zvyšující se intenzity tepelného zpracování, a to z původní hodnoty  $K = (42,7 \pm 3,8) \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  pro vzorek  $H0$  až na  $K = (56,5 \pm 2,3) \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  pro vzorek  $H8$ . Zvýšený koeficient opotřebení může být u tepelně zpracovaných nástřiků následkem redukce mikrotvrdosti, která učinila HVOF nástřik více náchylný k plastickým deformacím.

Na základě zkoumání SEM snímků na *Obrázku 53–a* až *53–f* byla jako hlavní mechanismus opotřebení identifikována abraze, která se nejčastěji projevovala rýhováním na povrchu vzorků, to bylo u vzorku  $H0$  (*Obrázek 53–a* a *53–b*) doplněno i o mechanismus vytrhávání jednotlivých splatů z nástřiku. K vytrhávání splatů docházelo patrně vlivem zvýšené pórovitosti a intersplatové dekoheze, které jsou přítomné v nezměněném HVOF nástřiku bez dodatečného tepelného zpracování.

### Tribologické vlastnosti nástřiku *CoCrTaAlCSiY*

Nástřik *CoCrTaAlCSiY* měl průběh koeficientu tření během zkoušky ASTM G133-05 výrazně odlišný od nástřiku *Hastelloy C-276*. U vzorku  $T0$  se hodnota koeficientu tření v průběhu zkoušky postupně vyvíjela, a to tak, že nejprve z počáteční hodnoty  $COF = 0,254 \pm 0,002$  docházelo k lineárnímu růstu po dobu přibližně 325 s a poté se koeficient tření ustálil na průměrné hodnotě  $COF = 0,435 \pm 0,006$ . Takovýto průběh by naznačoval, že během těchto 325 s patrně docházelo k nějakým změnám v mikrostruktuře, které měly za následek zvýšení tření hrotu tribometru po vzorku. Oba tepelně zpracované vzorky  $T1$  a  $T5$  vykazovaly téměř lineární růst koeficientu tření (viz *Obrázek 50*) po celou dobu trvání tribologické zkoušky ASTM G133-05, avšak s rozdílnými počátečními a koncovými hodnotami. Nejnižší průměrný koeficientu tření, resp. nejmenší odpor vůči tření, vykazuje vzorek  $T1$ , jehož hodnota je  $COF = 0,354 \pm 0,040$ . Lze tedy tvrdit, že laserově přetavení povrchové vrstvy nástřiku *CoCrTaAlCSiY*, ke kterému došlo u vzorku  $T5$  způsobilo celkové zvýšení koeficientu tření. To že se během zkoušky ASTM G133-05 pohyboval hrot tribometru v této přetavené vrstvě nástřiku potvrzuje maximální naměřená hloubka drážky, která činila  $15,9 \pm 0,1 \text{ } \mu\text{m}$  (viz *Tabulka 18*).

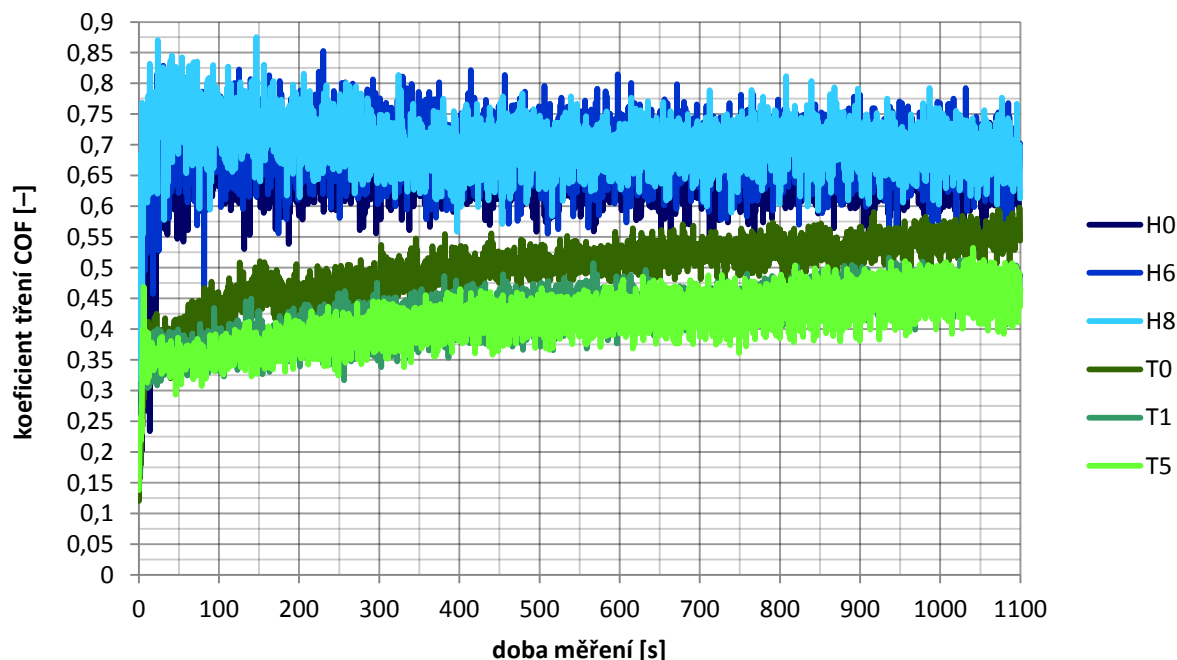
Vypočtené hodnoty koeficientu opotřebení  $K$  pro nástřik *CoCrTaAlCSiY* ukazují přesně opačný trend než u *Hastelloy C-276*, tedy že se zvyšující se intenzitou tepelného zpracování naopak klesá celková míra opotřebení. Nejnižší koeficient tření tak vykazuje vzorek  $T5$ , a to  $K = (2,65 \pm 0,03) \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ , což je více než dvacetkrát nižší hodnota než pro vzorek  $H8$ .

Hlavním mechanismem opotřebení je i u nástřiku  $CoCrTaAlCSiY$  abraze (viz *Obrázek 54-a až 54-f*). U vzorku *T0* jsou kromě rýhování patrné i stopy vytrhávání jednotlivých splatů, k tomu ale převážně docházelo ještě ve fázi přípravy (broušení) vzorku pro zkoušku ASTM G133-05, neboť vytržené splaty jsou patrné na vzorku *T0* i vně třecích stop (viz Přílohy – *Obrázek 69-d*). Přítomnost vytržených splatů ještě před započítáním tribologické zkoušky potvrzuje i fakt, že povrch třecí stopy je hladký a místa s vytrženými splaty mají zahlazené okraje. U tepelně zpracovaných vzorků je možné na povrchu třecích stop pozorovat drobné bílé částice (tyto částice byly dále v kapitole 9.3.2 pomocí EDX analýzy identifikovány jako karbidy  $TaC$ ), tyto částice jsou u vzorku *T5* několikanásobně větší než u vzorku *T1* a jejich přítomnost, potažmo velikost, je možné dát do souvislosti s velikostí koeficientu opotřebení  $K$ .

## 9.2.2 Zkouška podle ASTM G99-17

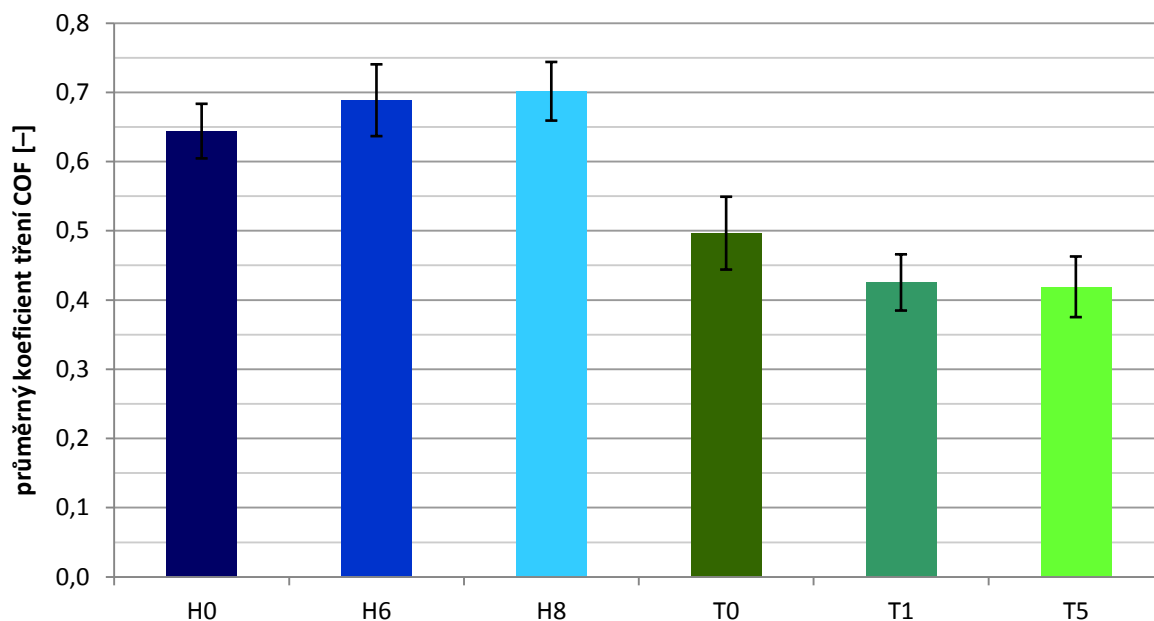
Při zkoušce ASTM G99-17 byla na každém vzorku vytvořena pouze jediná třecí stopa, protože geometrie přístroje a připravených vzorků neumožňovala provést více měření. U vzorků pro účely „*pin-on-disc*“ testu byla obroušena svrchní vrstva nástřiku, aby zkouška probíhala na rovinném povrchu a podmínky zkoušky byly v souladu se zkouškou ASTM G133-05 (lineárně oscilační „*ball-on-flat*“ test).

Primárním výstupem této zkoušky jsou naměřené hodnoty koeficientu tření  $COF$  pro oba typy nástřiků a všechny úrovně tepelného zpracování, tyto hodnoty jsou vyneseny do následujícího grafu na *Obrázku 55*.



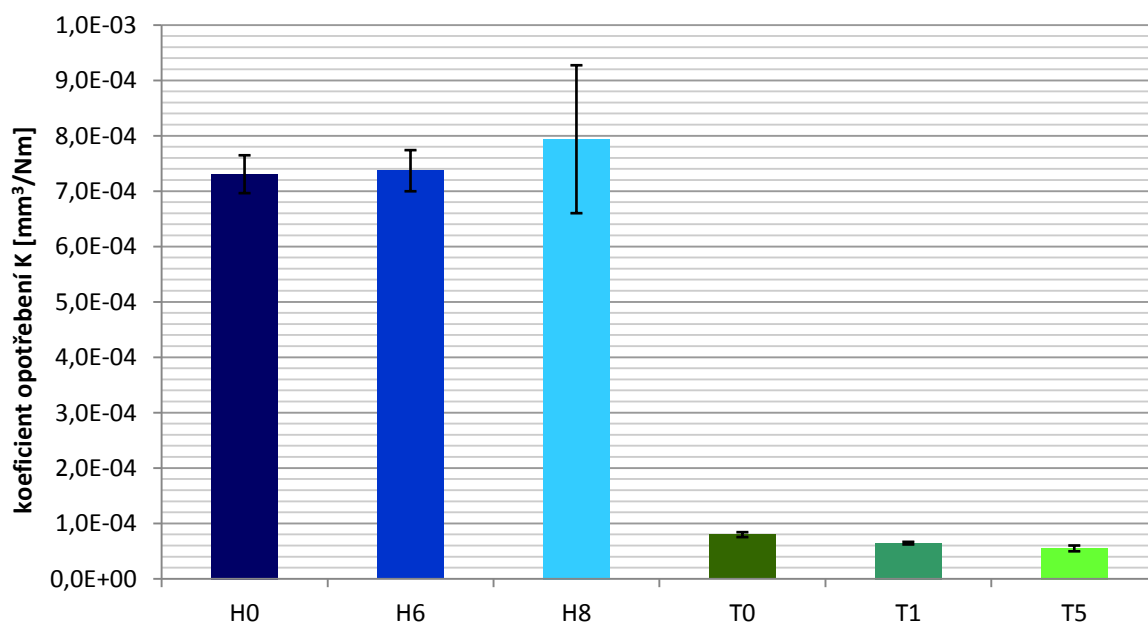
Obrázek 55 – Průměrné hodnoty koeficientu tření COF zaznamenané během zkoušky ASTM G99-17 (H – Hastelloy C-276 a T –  $CoCrTaAlCSiY$ )

Z předchozích hodnot byly vypočteny průměrné hodnoty koeficientu tření  $COF$  a vyneseny do grafu na *Obrázku 56*, příslušné číselné hodnoty jsou v příloze v *Tabulce 29*.



Obrázek 56 – Vypočítané průměrné hodnoty koeficientu tření COF ze zkoušky ASTM G99-17 (H – Hastelloy C-276 a T – CoCrTaAlCSiY)

Získané třecí stopy byly pomocí laserového konfokálního mikroskopu změřeny na čtyřech různých místech a byla tak stanovena průměrná příčná plocha řezu třecí stopy. Díky znalosti geometrie tribometru a nastavení *pin-on-disc* testu mohl být stanoven celkový objem odbroušeného materiálu. Během celé zkoušky působila na kuličku tribometru konstantní přítláčná síla, a proto mohl být vypočítán koeficient opotřebení  $K$ , jeho hodnoty jsou vyneseno do grafu na *Obrázku 57* a příslušné číselné hodnoty jsou v příloze v *Tabulce 29*.



Obrázek 57 – Vypočtené průměrné hodnoty koeficientu opotřebení K ze zkoušky ASTM G99-17 (H – Hastelloy C-276 a T – CoCrTaAlCSiY)

### Tribologické vlastnosti nástřiku *Hastelloy C-276*

Ze zkouška podle ASTM G99-17 byly získány výsledky, které jsou v poměrně dobré shodě s výsledky zkoušky ASTM G133-05. Koeficientu tření *COF* u všech tří zkoumaných vzorků (*H0*, *H6* a *H8*) kolísal kolem hodnoty  $0,678 \pm 0,045$ , což je hodnota shodná (v rámci chyby měření) s koeficientem tření naměřeným při zkoušce ASTM G133-05. Prokázalo se, že intenzita laserového tepelného zpracování nemá výrazný vliv na změny koeficientu tření u nástřiku *Hastelloy C-276*.

Výsledky měření koeficientu opotřebení *K* ukazují mírný vzrůstající trend, tedy že vlivem zvyšující se intenzity tepelného zpracování se mírně zvyšoval i objem odbroušeného materiálu, který byl obecně asi o 50 % vyšší než v případě zkoušky ASTM G133-05.

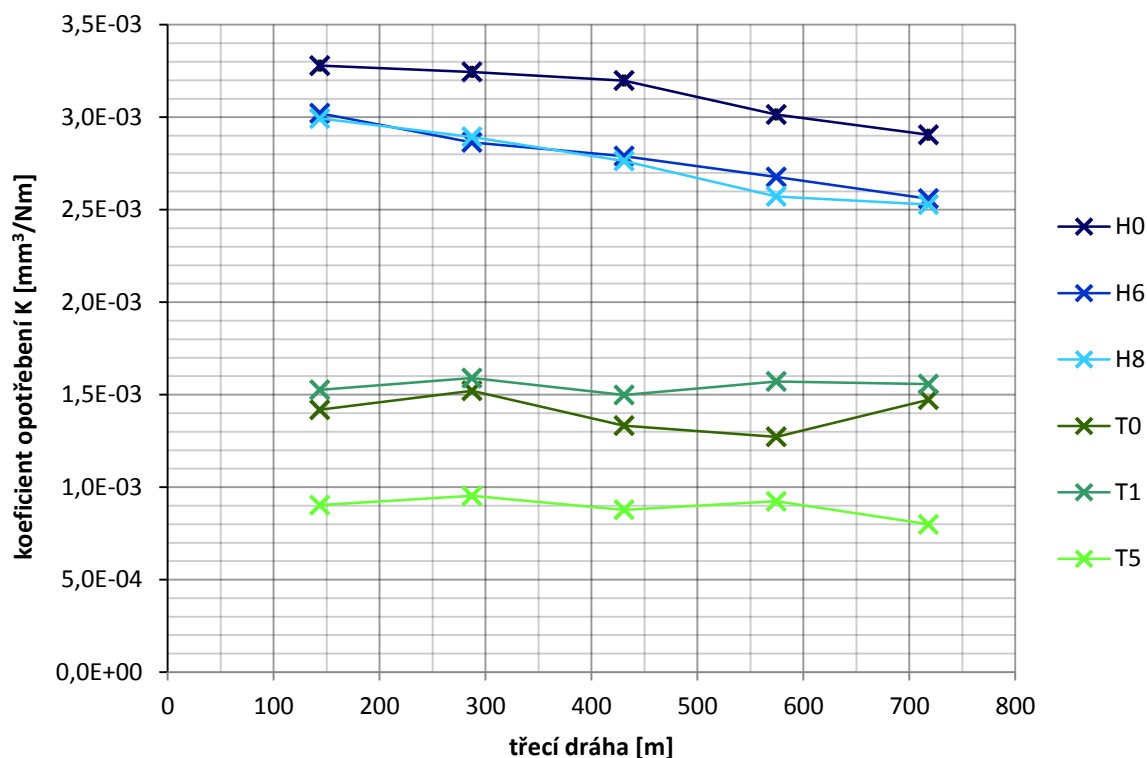
### Tribologické vlastnosti nástřiku *CoCrTaAlCSiY*

U nástřiku *CoCrTaAlCSiY* se během zkoušky ASTM G99-17 okamžitý koeficientu tření *COF* postupně zvyšoval (viz *Obrázek 55*), a to u všech tří pozorovaných vzorků (*T0*, *T1* a *T5*). Vlivem laserového tepelného zpracování došlo k mírnému poklesu hodnot *COF*, a to přibližně o 15 %.

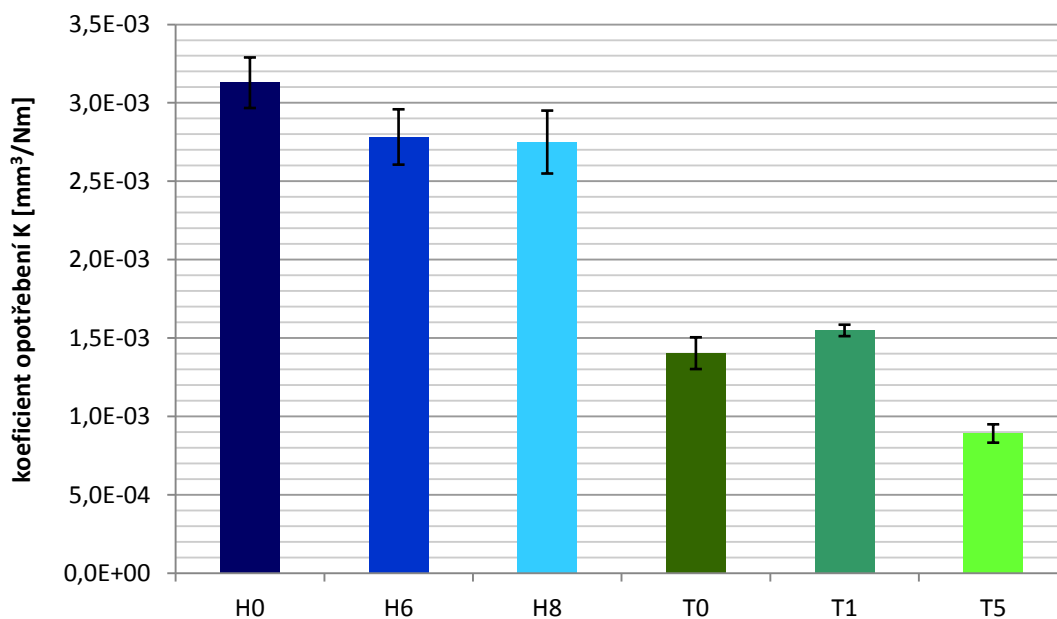
Stejně jako v případě zkoušky ASTM G133-05 ukazují hodnoty koeficientu opotřebení *K* pro nástřik *CoCrTaAlCSiY* zcela opačný trend než u nástřiku *Hastelloy C-276*, tedy že se zvyšující se intenzitou laserového tepelného zpracování klesá celková míra opotřebení. I v případě zkoušky ASTM G99-17 byly hodnoty koeficientu opotřebení pro nástřik *CoCrTaAlCSiY* o více než jeden řád nižší než pro nástřik *Hastelloy C-276*.

### 9.2.3 Zkouška podle ASTM G65

Jako další metoda pro studium tribologických vlastností obou materiálů byla zvolena zkouška ASTM G65. Průběh koeficientu opotřebení  $K$  během této zkoušky je zobrazen v grafu na *Obrázku 58* a výsledné vypočtené průměrné hodnoty koeficientu opotřebení jsou zaznamenané v grafu na *Obrázku 59*, příslušné číselné hodnoty jsou v příloze v *Tabulce 30*.



Obrázek 58 – Průběh koeficientu opotřebení  $K$  během zkoušky ASTM G65  
(H – Hastelloy C-276 a T – CoCrTaAlCSiY)



Obrázek 59 – Vypočtené hodnoty koeficientu opotřebení  $K$  ze zkoušky ASTM G65  
(H – Hastelloy C-276 a T – CoCrTaAlCSiY)

### Tribologické vlastnosti nástřiku *Hastelloy C-276*

U obou tepelně zpracovaných vzorků *H6* a *H8* je patrný mírný pokles výsledného průměrného koeficientu opotřebení, a to přibližně o 11 % na hodnotu  $K = (2,77 \pm 0,19) \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ . Tyto výsledky jsou v korelaci s měřením pórovitosti (viz *Obrázek 46*), takže vyšší pórovitost a přítomnost intersplatové dekoheze u vzorku *H0* nejspíše přispěla k vyšší míře opotřebení. Z průběhu zkoušky ASTM G65 (viz *Obrázek 58*) je také zjevný klesající trend koeficientu opotřebení během celého trvání zkoušky, a to pro všechny tři vzorky. Lze tedy tvrdit, že HVOF nástřik *Hastelloy C-276* postupně zvyšuje svoji odolnost vůči opotřebení při tří-tělesové abrazi, která je pro tuto tribologickou zkoušku typická. Právě odlišná varianta abrazního opotřebení je patrně vysvětlením, proč se rozcházejí výsledky měření koeficientu opotřebení u zkoušky ASTM G65 a ASTM G133-05.

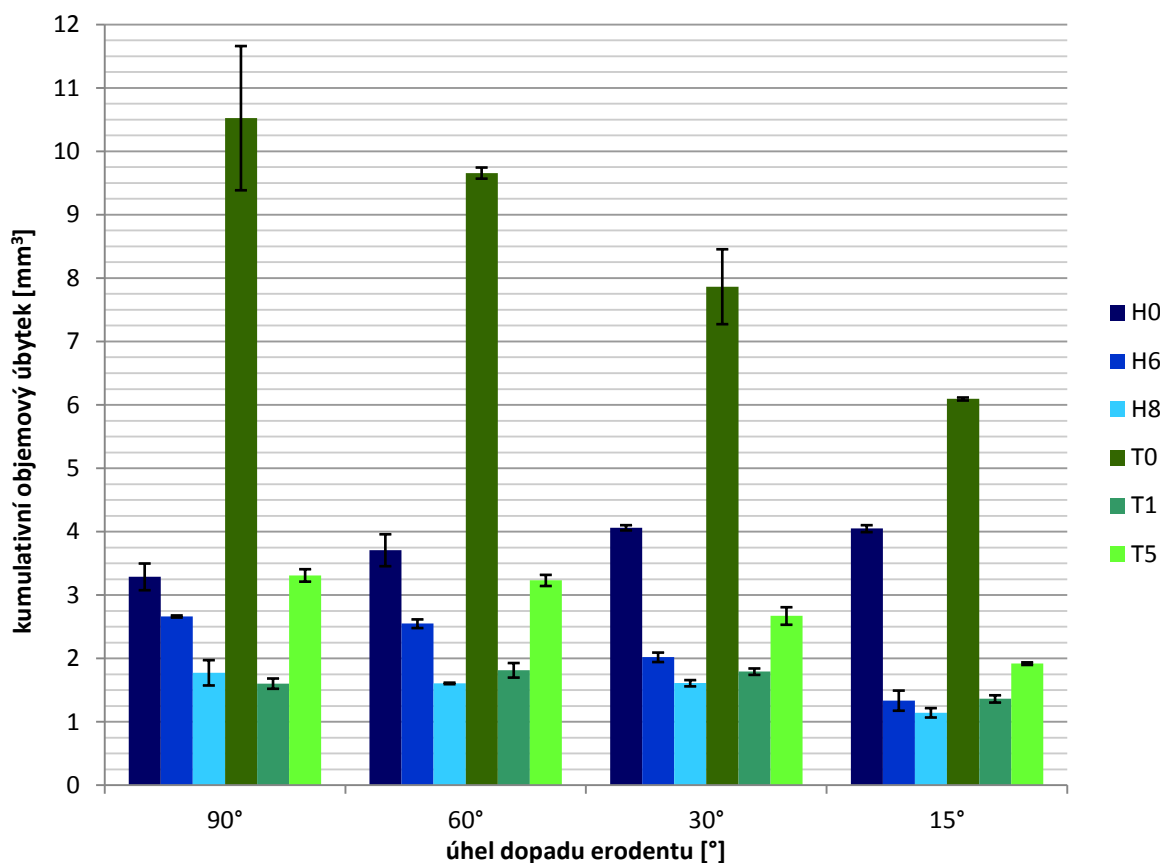
### Tribologické vlastnosti nástřiku *CoCrTaAlCSiY*

Zde se neprokázal žádný zjevný trend v hodnotách koeficientu opotřebení v průběhu zkoušky ASTM G65, takže ani svrchní vrstva zcela přetaveného nástřiku *CoCrTaAlCSiY* u vzorku *T5* neměla vliv na hodnoty koeficientu opotřebení. Navzdory všem předpokladům vykazuje vzorek *T1* mírný nárůst koeficientu opotřebení, což není v souladu s žádným jiným měřením. Nejnižší míru opotřebení vykazuje vzorek *T5*, a to  $K = (0,89 \pm 0,06) \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ , to znamená že je tedy ze všech testovaných vzorků nejvíce odolný vůči této formě opotřebení, to je patrně díky velice kompaktnímu nástřiku s minimem vad (póry, mezi-splatové hranice atd.).



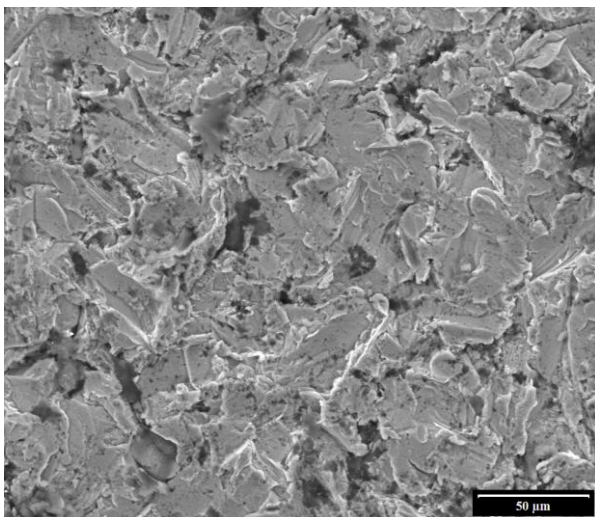
### 9.2.4 Erozivní zkouška

Jako poslední metoda pro studium tribologických vlastností HVOF nástřiků *Hastelloy C-276* a *CoCrTaAlCSiY* byla zvolena erozivní zkouška (viz kapitola 9.2.4), při které byly vzorky vůči erozivnímu médiu vystaveny pod čtyřmi různými úhly dopadu (15°, 30°, 60°, 90° – kolmý dopad erodentu). Průměrné vypočtené hodnoty kumulativního objemového úbytku jsou zobrazené v grafu na *Obrázku 60*, příslušné číselné hodnoty jsou v příloze v *Tabulce 31*.

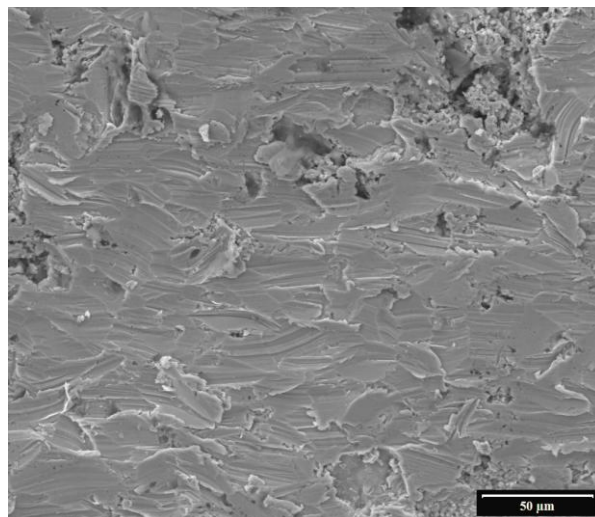


Obrázek 60 – Závislost kumulativního objemového úbytku na úhlu dopadu erodentu během erozivní zkoušky (H – Hastelloy C-276 a T – CoCrTaAlCSiY)

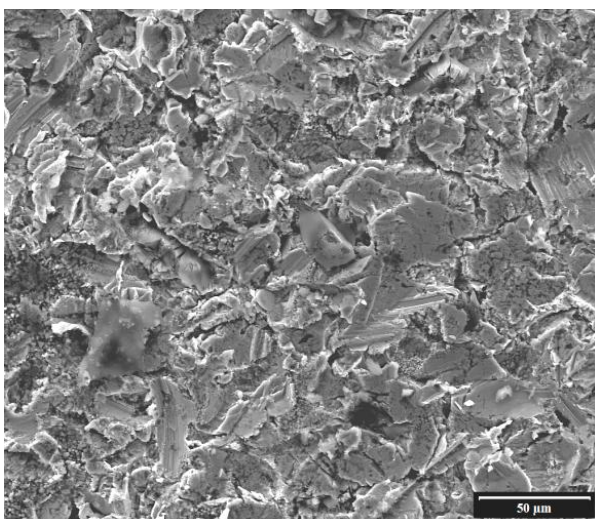
Po erozivní zkoušce byly pro oba nástřikové materiály, jako dostatečně reprezentativní ukázky, vybrány vzorky s mezními úhly dopadu erodentu (15° a 90°) pro pozorování jejich povrchu pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu, tyto snímky jsou zachyceny na *Obrázcích 61* a *62*.



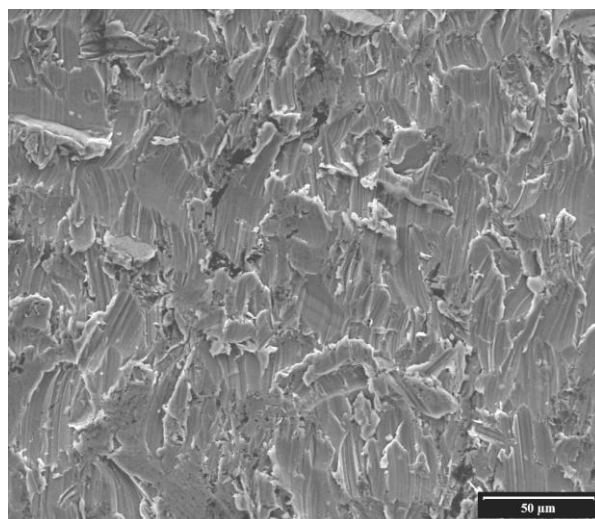
Obrázek 61 – a) Vzorek H0  
(úhel dopadu erodentu 90°)



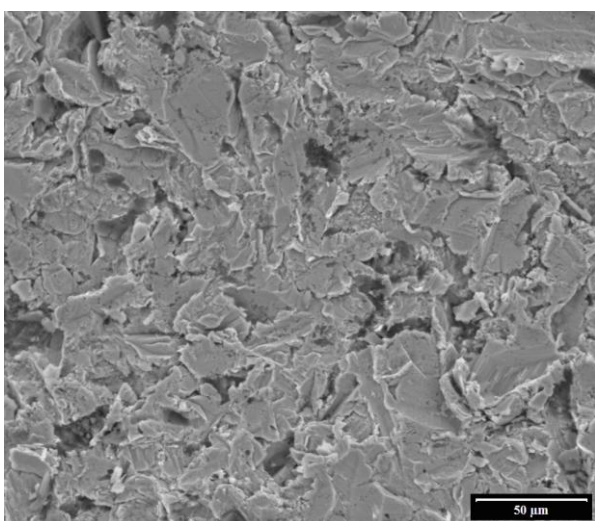
Obrázek 61 – b) Vzorek H0  
(úhel dopadu erodentu 15°)



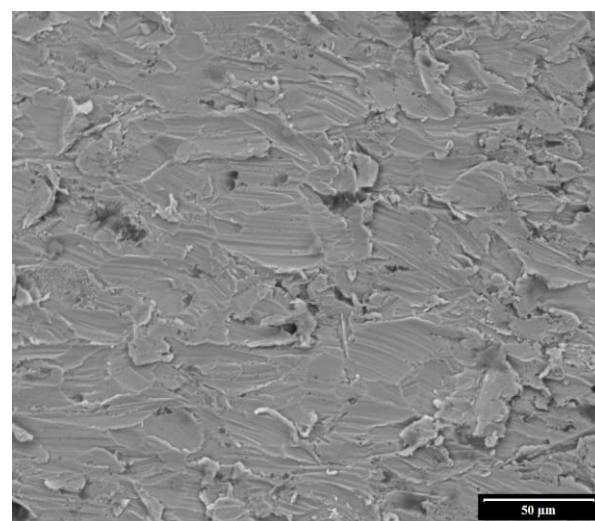
Obrázek 61 – c) Vzorek H6  
(úhel dopadu erodentu 90°)



Obrázek 61 – d) Vzorek H6  
(úhel dopadu erodentu 15°)

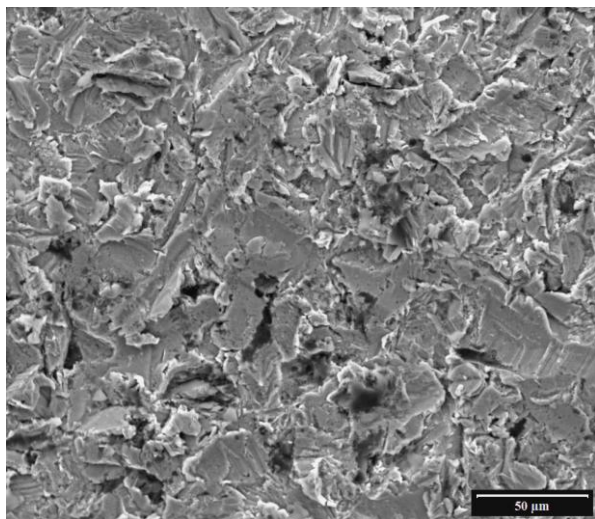


Obrázek 61 – e) Vzorek H8  
(úhel dopadu erodentu 90°)

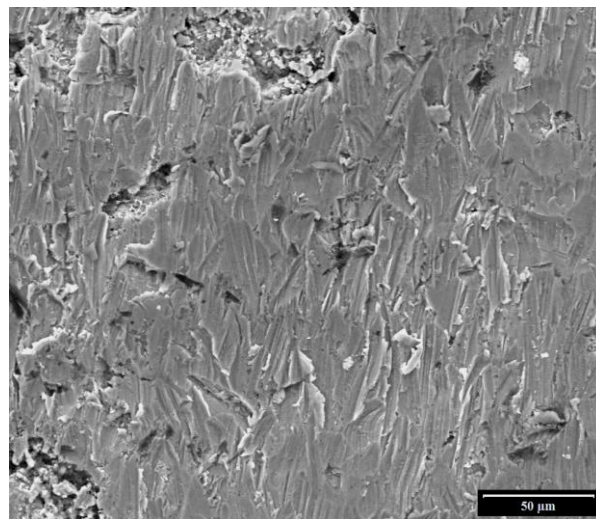


Obrázek 61 – f) Vzorek H8  
(úhel dopadu erodentu 15°)

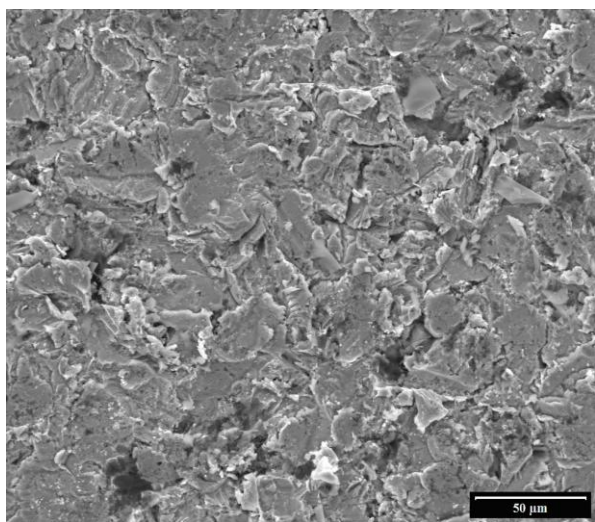




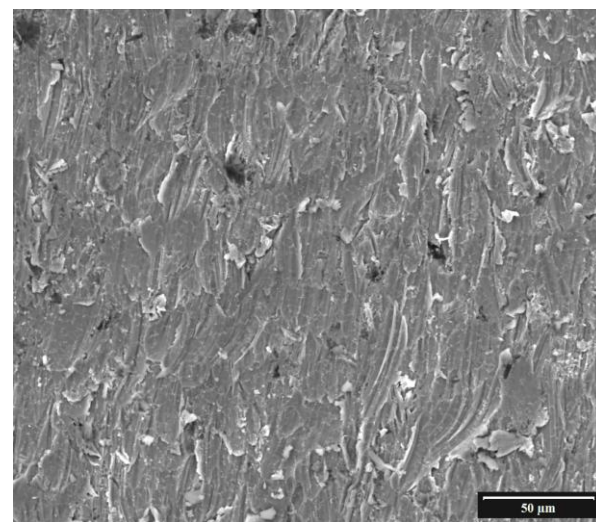
Obrázek 62 – a) Vzorek T0  
(úhel dopadu erodentu 90°)



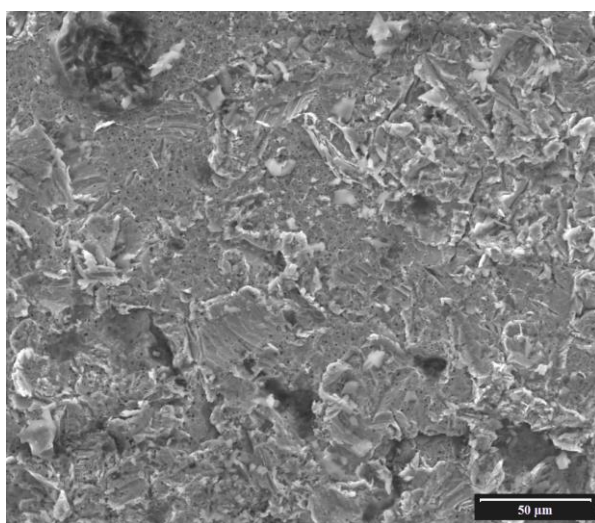
Obrázek 62 – b) Vzorek T0  
(úhel dopadu erodentu 15°)



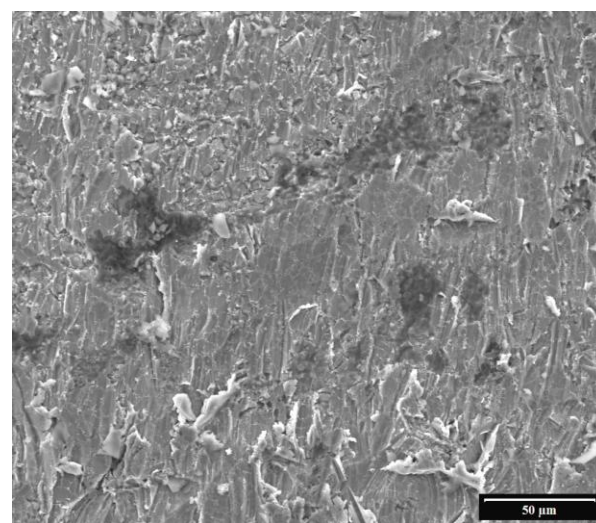
Obrázek 62 – c) Vzorek T1  
(úhel dopadu erodentu 90°)



Obrázek 62 – d) Vzorek T1  
(úhel dopadu erodentu 15°)



Obrázek 62 – e) Vzorek T5  
(úhel dopadu erodentu 90°)



Obrázek 62 – f) Vzorek T5  
(úhel dopadu erodentu 15°)

### Erozivní odolnost nástřiku *Hastelloy C-276*

Tepelné zpracování pomocí laseru mělo za následek jednoznačné zvýšení erozivní odolnosti nástřiku *Hastelloy C-276*, tedy snížení kumulativního objemového úbytku po erozivní zkoušce. To je dáno především zvýšením celkové kohezní pevnosti nástřiku a sníženým množstvím pórů v tepelně zpracovaných vzorcích. Nejnižší hodnota kumulativního objemového úbytku byla naměřena u vzorku *H8*, a to  $1,77 \pm 0,20 \text{ mm}^3$ . Oproti vzorku *H0* došlo k poklesu přibližně o 46 % pro případ kolmého dopadu erodentu ( $90^\circ$ ) a přibližně o 72 % (pokles téměř na čtvrtinovou hodnotu) pro případ úhlu dopadu erodentu  $15^\circ$ . Z výsledků erozivní zkoušky (Obrázek 60), je také možné vypožorovat, že s klesajícím úhlem dopadu erodentu mírně klesaly hodnoty kumulativního objemového úbytku u obou tepelně zpracovaných vzorků, naproti tomu u vzorku *H0* je tento trend opačný, tedy docházelo k mírnému nárůstu hodnot, to by ukazovalo na zvýšenou houževnatost vzorku *H0*.

Na SEM snímcích na *Obrázcích 61-a, 61-c a 61-e* je vidět povrch vzorků po erozivní zkoušce při kolmém dopadu erodentu, v některých místech je možné pozorovat částice použitého erodentu (korundový prášek  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), které zůstaly zaseknuté v materiálu nástřiku (např. *Obrázek 61-c*). Takovýto povrch je velice členitý s velkým množstvím ostrohranných útvarů, protože částice erodentu způsobovaly vysekávání materiálu z povrchu vzorku, a také plastické deformace povrchu.

Povrch vzorků s úhlem dopadu erodentu  $15^\circ$  (*Obrázky 61-b, 61-d a 61-f*) naproti tomu vykazuje zřetelně menší drsnost, částice erodentu zde obušovaly vzorek ve směru dopadu erodentu. U vzorků *H6* a *H8* se prokázala vysoká míra plastické deformace, protože na jejich povrchu nejsou patrné stopy vytrhávání materiálu. U vzorku *H0* došlo vlivem působení erodentu k odhalení podpovrchové pórovitosti (*Obrázek 61-b*) i zde je ale patrná vysoká míra plastické deformace při  $15^\circ$  úhlu dopadu erodentu.

### Erozivní odolnost nástřiku *CoCrTaAlCSiY*

Vzorek bez tepelného zpracování *T0* se ukázal jako nejméně odolávající erozivnímu opotřebení, zejména pak při kolmém dopadu erodentu, kde hodnota kumulativního objemového úbytku činí  $10,53 \pm 1,14 \text{ mm}^3$ . Nejnižší hodnoty kumulativního objemového úbytku byly naměřeny u vzorku *T1*. Při kolmém dopadu erodentu došlo k nejvýraznějšímu zlepšení odolnosti vůči erozivnímu opotřebení, kdy kumulativní objemový úbytek poklesl mezi vzorky *T0* a *T1* o téměř 85 %, při  $15^\circ$  úhlu dopadu erodentu to činí přibližně 78 %. I zde je tento pozitivní jev následkem zvýšení celkové kohezní pevnosti nástřiku a sníženým množstvím pórovitosti. Navíc pro vzorek *T1* byly naměřeny i nejvyšší hodnoty mikrotvrlosti, která patrně způsobily, že větší množství částic erodentu s povrchem vzorku vůbec neinteragovalo a došlo jen k jejich odrazu. Stejně tak jako u nástřiku *Hastelloy C-276* je možné i u nástřiku *CoCrTaAlCSiY* s klesajícím úhlem dopadu erodentu pozorovat mírné snižování hodnot kumulativního objemového úbytku více méně u obou tepelně zpracovaných vzorků, a to včetně vzorku bez tepelného zpracování.

Na SEM snímcích na *Obrázcích 62-a, 62-c a 62-e* je vidět povrch vzorků po erozivní zkoušce při kolmém dopadu erodentu. U všech vzorků je vidět vyšší množství částic



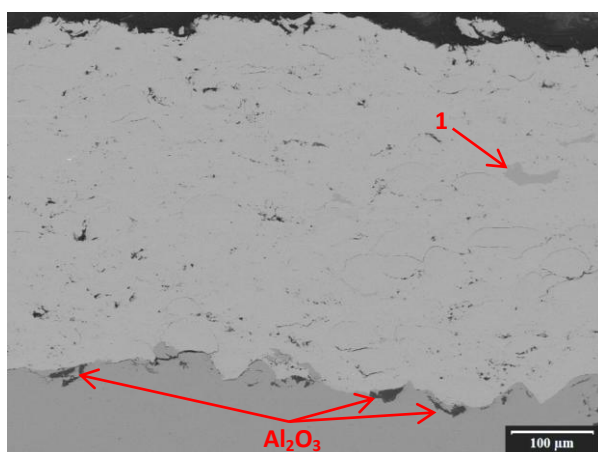
erodentu, které zůstaly zaseknuté v materiálu nástřiku než u nástřiku *Hastelloy C-276*, a to i přesto, že nástřik *CoCrTaAlCSiY* má obecně vyšší mikrotvrdot. Povrch vzorků s nástřikem *CoCrTaAlCSiY* a úhlem dopadu erodentu  $15^\circ$  (Obrázky 62–b, 62–d a 62–f) je svojí mikrostrukturou velice podobný nástřiku *Hastelloy C-276*.

### 9.3 Řádkovací elektronová mikroskopie a EDX analýza

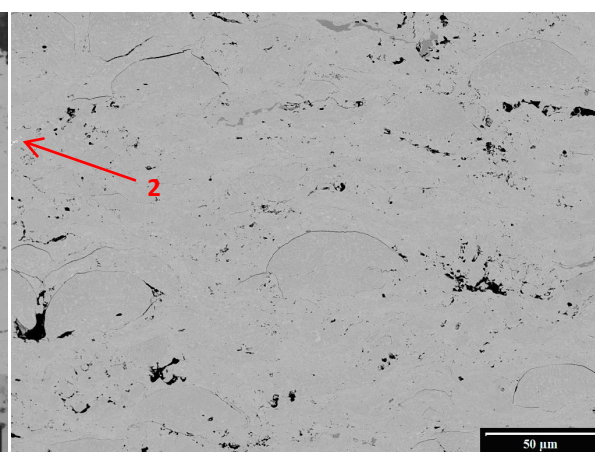
Vzorky pro řádkovací elektronovou mikroskopii byly připraveny ve formě příčných průřezů a to pro všechny varianty tepelného zpracování obou materiálů (*Hastelloy C-276* a *CoCrTaAlCSiY*). Většina SEM snímků byla pořízena ve VZÚ pomocí mikroskopu *EVO® MA 25* od firmy *Carl Zeiss*. Řádkovací elektronový mikroskop byl vybaven také EDX detektorem *X-Max<sup>N</sup> SDD* od firmy *Oxford Instruments*. Díky tomu byla operátorem mikroskopu na vybraných SEM snímcích provedena bodová, liniová i plošná energiově disperzní rentgenová spektroskopie (EDX analýza).

#### 9.3.1 Mikrostruktura nástřiku *Hastelloy C-276*

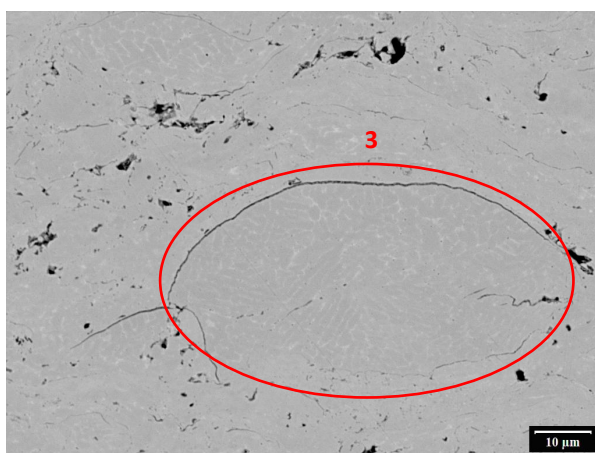
Vybrané reprezentativní příklady SEM snímků při různých zvětšeních pro materiál *Hastelloy C-276* jsou uvedeny na Obrázcích 63–a až 63–l.



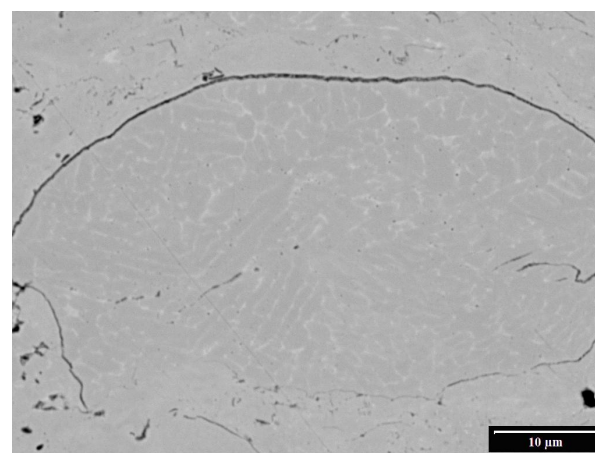
Obrázek 63 – a) Vzorek H0 (nezměněný)



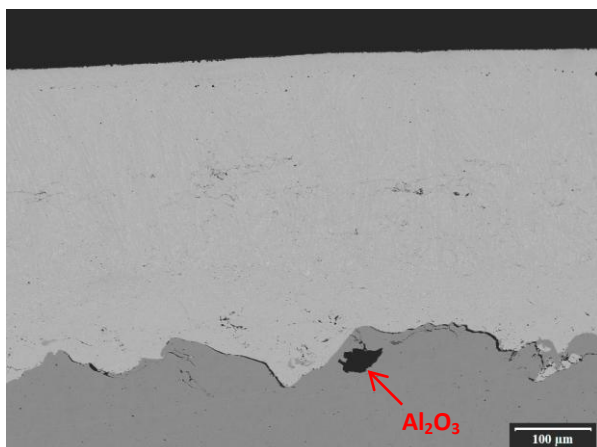
Obrázek 63 – b) Vzorek H0 (nezměněný)



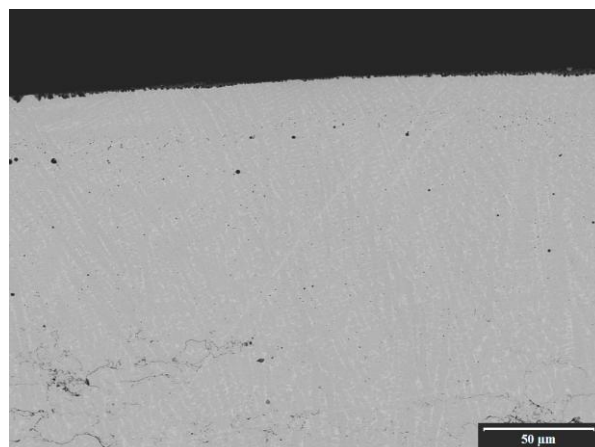
Obrázek 63 – c) Vzorek H0 (nezměněný)



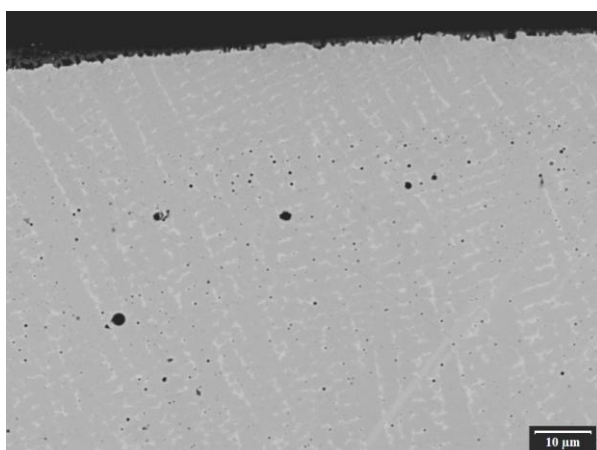
Obrázek 63 – d) Vzorek H0 (nezměněný)



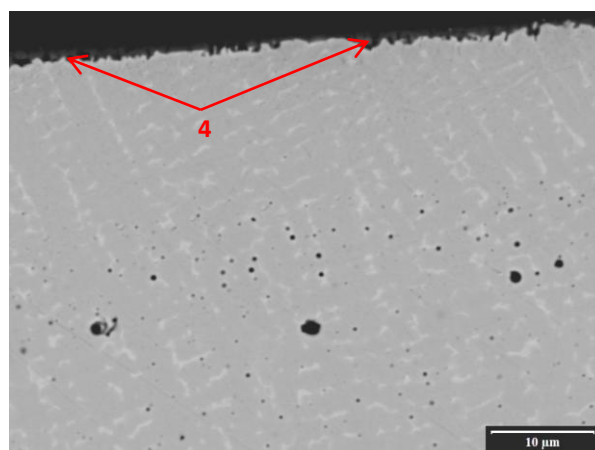
Obrázek 63 – e) Vzorek H6  
(částečně tepelně zpracovaný)



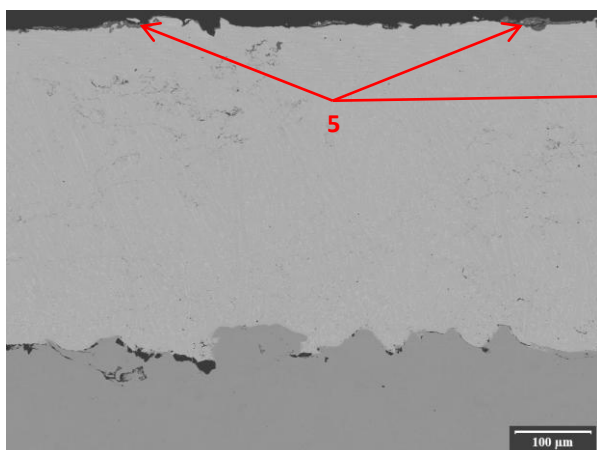
Obrázek 63 – f) Vzorek H6  
(částečně tepelně zpracovaný)



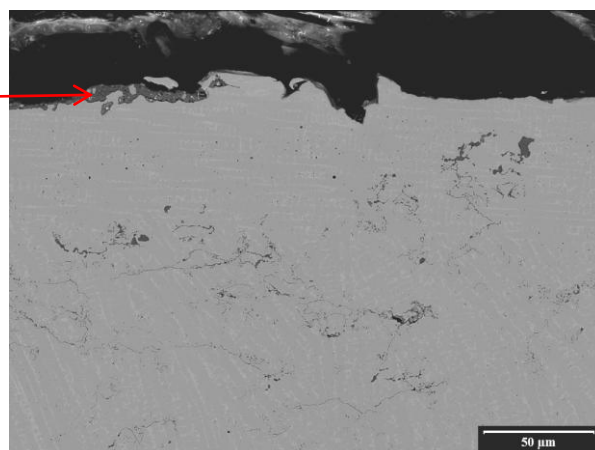
Obrázek 63 – g) Vzorek H6  
(částečně tepelně zpracovaný)



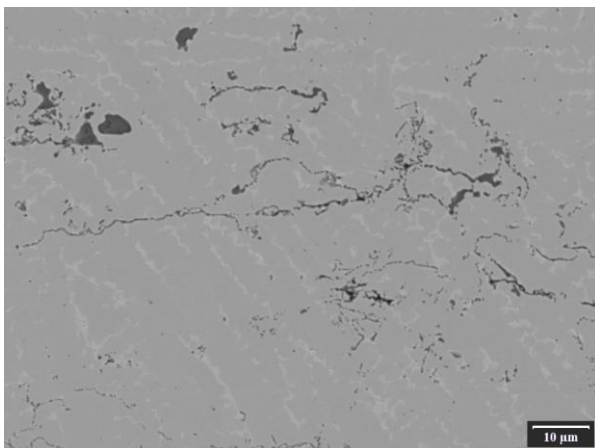
Obrázek 63 – h) Vzorek H6  
(částečně tepelně zpracovaný)



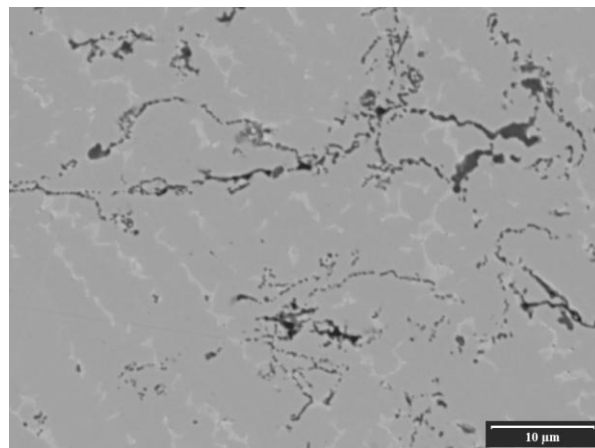
Obrázek 63 – i) Vzorek H8  
(zcela tepelně zpracovaný)



Obrázek 63 – j) Vzorek H8  
(zcela tepelně zpracovaný)



Obrázek 63 – k) Vzorek H8  
(zcela tepelně zpracovaný)



Obrázek 63 – l) Vzorek H8  
(zcela tepelně zpracovaný)

### Mikrostruktura nezměněného nástřiku

Mikrostruktura nástřiku bez dodatečného tepelného zpracování se, jak již bylo několikrát zmíněno, vyznačuje hustou sítí jednotlivých splatek s rovnoměrně rozmístěnými póry v celém nástřiku. Uvnitř jednotlivých splatek se nachází jemná dendritická struktura (č. 3 na *Obrázku 63–c* a její detail na *Obrázku 63–d*). Na SEM snímcích vzorku *H0* byly pozorovány tmavší oblasti (č. 1 na *Obrázku 63–a*) a pomocí EDX analýzy bylo prokázáno, že z těchto oblastí je téměř zcela vyčerpán *Mo* a částečně i o *W* především na úkor zvýšení podílu *Ni* (viz Přílohy – *Obrázek 70*). Naproti tomu téměř bílé oblasti na snímcích vzorku *H0* (č. 2 na *Obrázku 63–b*) byly identifikovány jako karbidy wolframu (viz Přílohy – *Obrázek 71*). EDX analýza dále potvrdila přítomnost zbytkových částic korundového prášku ( $Al_2O_3$ ), který byl použit pro otryskání substrátu před samotnou HVOF depozicí. U vzorku *H0* se tyto částice  $Al_2O_3$  (*Obrázek 63–a*) vyskytují na rozmezí mezi substrátem a nástřikem (viz Přílohy – *Obrázek 72*).

### Mikrostruktura částečně tepelně zpracovaného nástřiku

Vlivem tepelného zpracování došlo ke zhrubnutí vnitřní dendritické struktury splatek (*Obrázek 63–h*). Dendritická mikrostruktura se vyznačuje pravidelně se střídajícími oblastmi s vyšším obsahem *Mo*, resp. nižším obsahem *Ni* (viz Přílohy – *Obrázek 73*). Tmavší oblasti, které se vyskytovaly ve vzorku *H0* (č. 1 na *Obrázku 63–a*) nebyly u vzorku *H6* pozorovány. Zbylé póry v nástřiku mají tendenci se shlukovat a postupovat směrem k povrchu vzorku. EDX analýza vzorku *H6* odhalila na povrchu nástřiku tenkou vrstvu oxidu chromu (č. 4 na *Obrázku 63–h*), patrně se jedná o  $Cr_2O_3$  (viz Přílohy – *Obrázek 74*).

### Mikrostruktura zcela tepelně zpracovaného nástřiku

Tepelné zpracování vzorku *H8* (*Obrázek 63–i-l*) učinilo nástřik velice kompaktním s nízkou mírou pórovitosti. Došlo také k natavení rozhraní mezi nástřikem a substrátem, což lze doložit zvýšenou přítomností *Fe* v materiálu nástřiku v okolí rozhraní (viz Přílohy – *Obrázek 75*). Stejně jako u vzorku *H6* je i zde na povrchu nástřiku tenká vrstva oxidu  $Cr_2O_3$  (č. 5 na *Obrázku 63–i-j*), EDX analýza prokázala



v povrchové vrstvě nástřiku také vysokou koncentrací *Mn*, proto je možné se domnívat, že povrchová vrstva je tvořena oxidy chromu a manganu (viz Přílohy – *Obrázek 76-78*). V nástřiku jsou dobře patrné shluky pórů (*Obrázek 63-k*), které byly v některých případech zaplněny oxidy. Dendritická mikrostruktura je v celém objemu nástřiku vzorku *H8* opět zřetelně hrubší (*Obrázek 63-l*) než u předchozích vzorků *H0* a *H6* a jsou zde ještě více patrnější pravidelně se střídající oblasti s vyšším obsahem *Mo*, resp. nižším obsahem *Ni* (viz Přílohy – *Obrázek 75*).

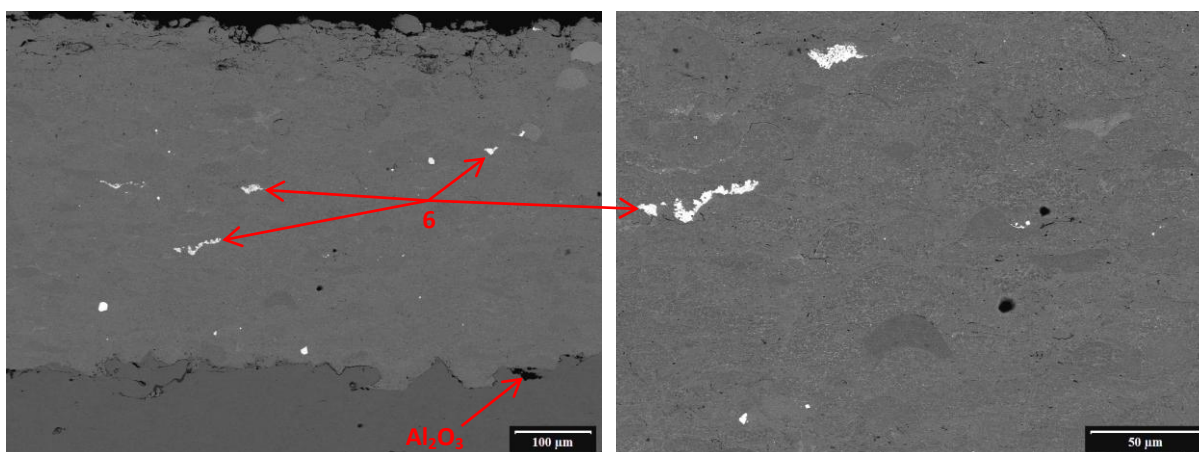
Pomocí plošné EDX analýzy bylo na vybraných místech zkoumaných vzorků *H0*, *H6* a *H8* zjištěno chemické složení, to bylo zjištěno i ze vzorku prášku použitého pro HVOF depozici. Průměrné hodnoty chemického složení z EDX analýzy jsou společně s nominálním chemickým složením prášku *Hastelloy C-276* (hodnoty udávané výrobcem) uvedeny v *Tabulce 19*. Z hodnot je patrné, že chemické složení se od původního prášku příliš neliší a nemění se ani vlivem různého tepelného zpracování pomocí laseru. Za povšimnutí stojí především hmotnostní podíl uhlíku, ten je u všech tří typů nástřiků (*H0*, *H6* a *H8*) a i v prášku samotném řádově vyšší, než jsou hodnoty udávané výrobcem prášku.

<i>Hastelloy C-276</i>		<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>W</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Si</i>	<i>V</i>	<i>C</i>
prášek	nominální	zbytek (58,7)	15,5	16	4,5	3	max 1,2	max 0,5	max 0,5	max 0,12
	EDX	60,5 ± 0,6	14,7 ± 0,4	12,7 ± 0,2	4,0 ± 0,1	3,1 ± 0,1	1,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,6 ± 0,1	2,9 ± 0,7
<i>H0</i>		56,9 ± 1,4	14,5 ± 0,6	14,4 ± 0,8	4,6 ± 0,4	2,7 ± 0,6	1,2 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,5 ± 0,1	4,1 ± 0,5
<i>H6</i>		56,3 ± 0,2	14,6 ± 0,4	15,1 ± 0,1	4,9 ± 0,4	3,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1	0	0,6 ± 0,1	4,7 ± 0,7
<i>H8</i>		55,3 ± 0,2	15,3 ± 0,2	13,8 ± 0,4	4,8 ± 0,1	3,0 ± 0,1	1,5 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,6 ± 0,1	3,1 ± 0,1

Tabulka 19 – Chemické složení použitého prášku *Hastelloy C-276* a HVOF nástřiků s různou mírou tepelného zpracování zjištěné pomocí EDX analýzy v hm. %

### 9.3.2 Mikrostruktura nástřiku *CoCrTaAlCSiY*

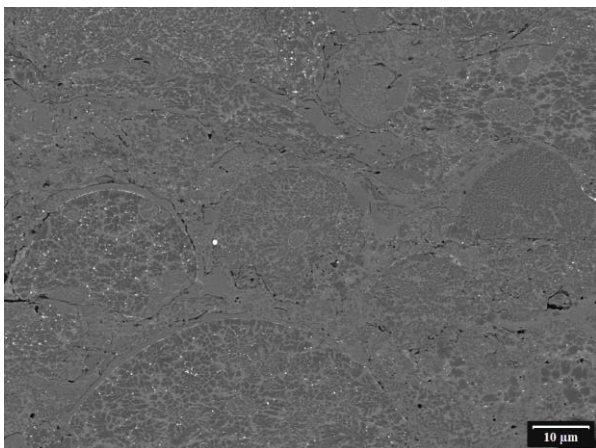
Vybrané reprezentativní příklady SEM snímků při různých zvětšeních pro materiál *CoCrTaAlCSiY* jsou uvedeny na *Obrázcích 64-a až 64-l*.



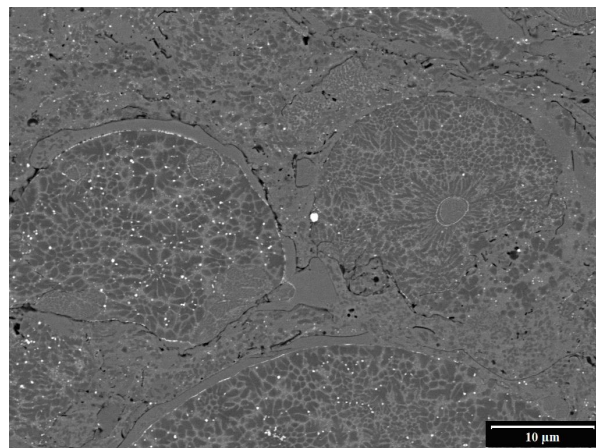
Obrázek 64 – a) Vzorek T0 (nezměněný)

Obrázek 64 – b) Vzorek T0 (nezměněný)

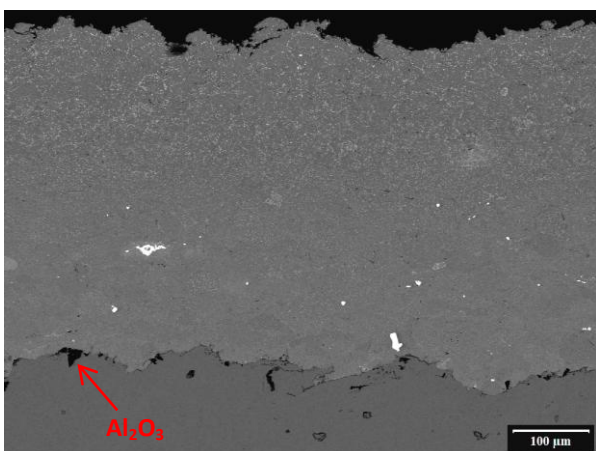




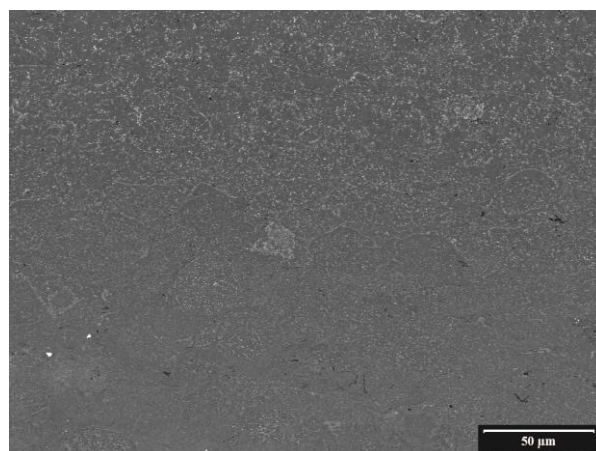
Obrázek 64 – c) Vzorek T0 (nezměněný)



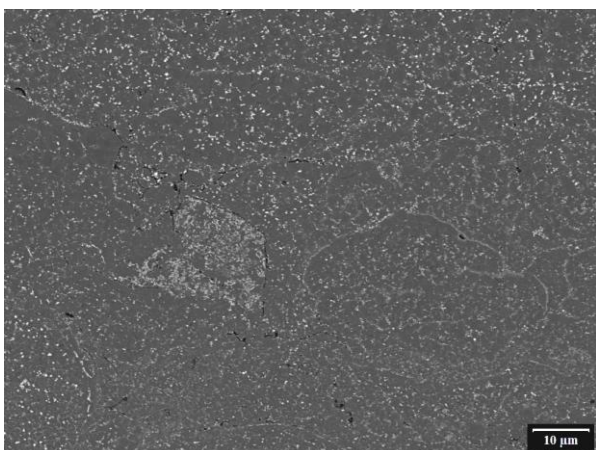
Obrázek 64 – d) Vzorek T0 (nezměněný)



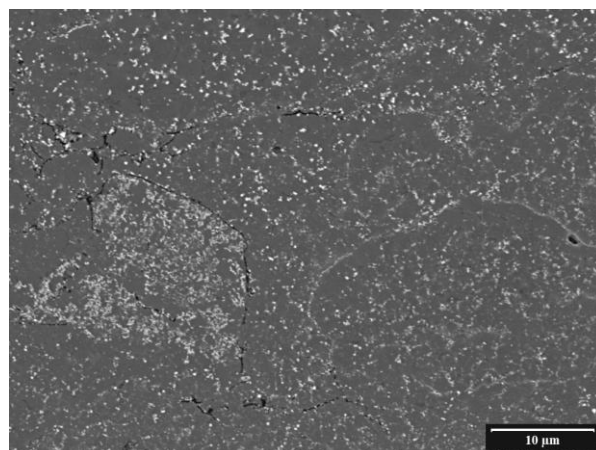
Obrázek 64 – e) Vzorek T1  
(částečně tepelně zpracovaný)



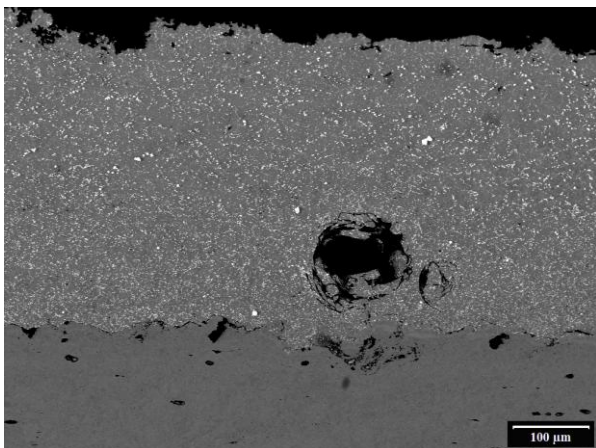
Obrázek 64 – f) Vzorek T1  
(částečně tepelně zpracovaný)



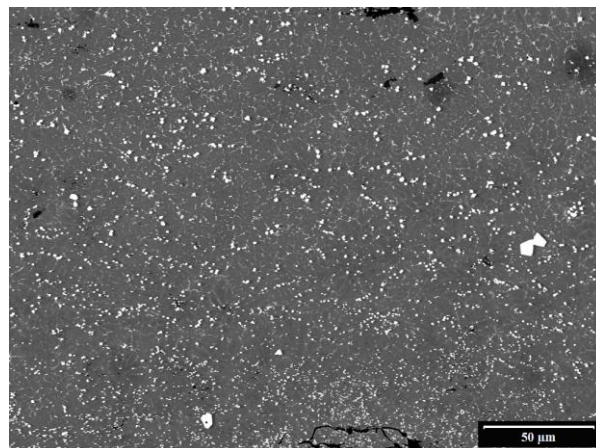
Obrázek 64 – g) Vzorek T1  
(částečně tepelně zpracovaný)



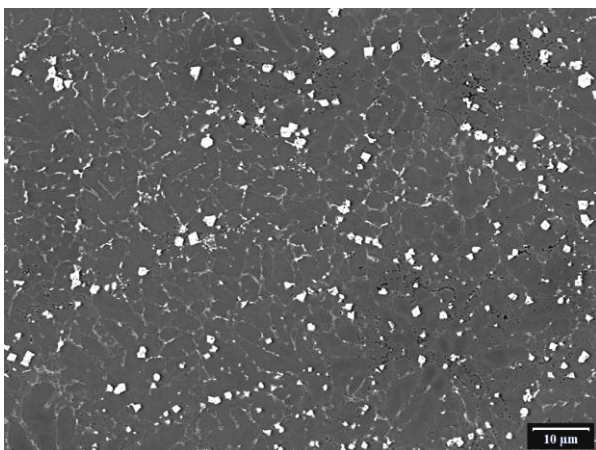
Obrázek 64 – h) Vzorek T1  
(částečně tepelně zpracovaný)



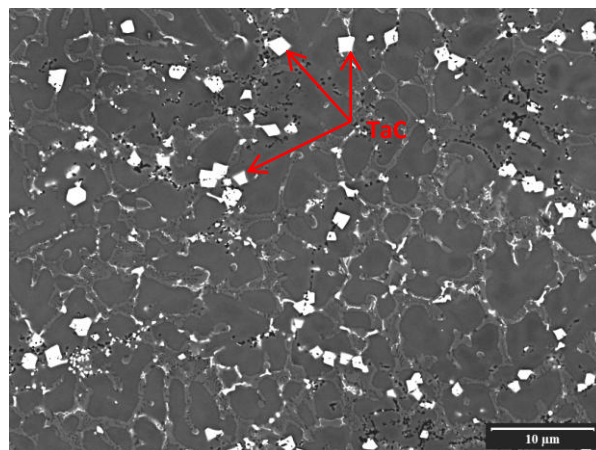
Obrázek 64 – i) Vzorek T5  
(zcela tepelně zpracovaný)



Obrázek 64 – j) Vzorek T5  
(zcela tepelně zpracovaný)



Obrázek 64 – k) Vzorek T5  
(zcela tepelně zpracovaný)



Obrázek 64 – l) Vzorek T5  
(zcela tepelně zpracovaný)

### Mikrostruktura nezměněného nástřiku

Pro mikrostrukturu nezměněného („as sprayed“) nástřiku vzorku *T0* (Obrázek 64–a–d) je opět typická hustá síť splatů. Pórovitost v nástřiku je velice nízká, oproti materiálu *Hastelloy C-276*, a vyskytuje se především podél hranic jednotlivých splatů. Na snímcích ze SEM jsou dobře patrné světlé oblasti (č. 6 na Obrázku 64–a–b), které byly pomocí EDX analýzy identifikovány jako karbidy tantalu *TaC* (viz Přílohy – Obrázek 79). Takovéto karbidy *TaC* jsou v nástřiku rozmístěny nerovnoměrně a jejich velikost je v řádu desítek  $\mu\text{m}$ . Dále byly i zde pozorovány částice korundového prášku ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), které zůstaly zachyceny na povrchu substrátu po jeho otryskání před HVOF depozicí (Obrázek 64–a).

### Mikrostruktura částečně tepelně zpracovaného nástřiku

Vlivem tepelného zpracování došlo u vzorku *T1* (Obrázek 64–e–h) ke ztuhnutí nástřiku, ten je tak více kompaktní a homogenní. Došlo k eliminaci hranic splatů a snížení pórovitosti v celém objemu nástřiku. Tepelné zpracování pomocí laseru mělo dále za následek rovnoměrnou precipitaci velice jemných karbidů *TaC* v tepelně ovlivněné oblasti. Velikost takovýchto karbidů se zmenšuje směrem od povrchu



nástříku k rozhraní se substrátem a jejich velikost se pohybuje řádově v desetinách  $\mu\text{m}$  až přibližně do 1  $\mu\text{m}$  pro  $TaC$  v povrchové vrstvě nástříku (viz Přílohy – Obrázek 80).

#### Mikrostruktura zcela tepelně zpracovaného nástříku

U zcela tepelně ovlivněného nástříku vzorku  $T5$  (Obrázek 64–i–l) lze pozorovat postupující úbytek pórů, a především pokračující precipitaci karbidů  $TaC$ , a to v celém objemu nástříku. Karbidy  $TaC$  jsou znatelně větší v porovnání s karbidy ze stejné úrovně nástříku vzorku  $T1$ , jejich velikost v povrchové vrstvě nástříku je přibližně v jednotkách  $\mu\text{m}$ . Při detailním prozkoumání mikrostruktury vzorku  $T5$  (Obrázek 64–l) je dobře patrná „ostrůvková“ struktura, jednotlivé „ostrůvky“ jsou tvořeny základní maticí bohatou na  $Co$  a  $Al$ , prostor mezi „ostrůvkami“ je vyplněn základní maticí bohatou na  $Cr$ ,  $Ta$  a  $Si$  a naopak ochuzenou o  $Al$  a právě v tomto meziprostoru dochází k precipitaci karbidů  $TaC$  (viz Přílohy – Obrázek 81). U tohoto zcela tepelně zpracovaného nástříku došlo k natavení rozhraní mezi nástříkem a substrátem, což bylo prokázáno mimo jiné i zvýšenou koncentrací  $Fe$  v nástříku v blízkosti rozhraní.

I v případě materiálu  $CoCrTaAlCSiY$  bylo na vybraných místech zkoumaných vzorků  $T0$ ,  $T1$ ,  $T5$  a prášku použitého pro HVOF depozici zjištěno chemické složení pomocí plošné a bodové EDX analýzy. Hodnoty chemického složení zjištěné EDX analýzou jsou společně s chemickým složením prášku  $CoCrTaAlCSiY$  udávaným výrobcem uvedeny v Tabulce 20. EDX analýza prášku použitého pro tvorbu nástříků ukázala přibližně desetinásobný obsah uhlíku oproti hodnotám udávaným výrobcem prášku.

$CoCrTaAlCSiY$		$Co$	$Cr$	$Ta$	$Al$	$C$	$Si$	$Y$
prášek	nominální	zbytek (52-62)	23-27	6,9-9,5	6,5-8,5	0,6-0,9	0,6-0,9	0,6-0,9
	EDX	$53,9 \pm 2,9$	$24,0 \pm 1,8$	$6,6 \pm 1,3$	$7,6 \pm 1,9$	$5,7 \pm 1,3$	$1,4 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,5$
$T0$		$47,7 \pm 4,5$	$26,6 \pm 4,2$	$8,4 \pm 7,4$	$4,3 \pm 1,1$	$9,4 \pm 7,6$	$0,4 \pm 0,5$	$0,8 \pm 0,4$
$T1$		58,4	19,5	2,0	8,8	10,4	0,9	0
$T5$		$56,5 \pm 1,7$	$23,3 \pm 1,0$	$6,0 \pm 2,6$	$6,0 \pm 0,6$	$6,7 \pm 3,1$	$1,1 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,4$

Tabulka 20 – Chemické složení použitého prášku  $CoCrTaAlCSiY$  a HVOF nástříků s různou mírou tepelného zpracování zjištěné pomocí EDX analýzy v hm. %

(u vzorku  $T1$  nebylo možné z důvodu malého množství měření vypočítat směrodatnou odchylku)

## 9.4 Rentgenová difrakční analýza

Pro všechny varianty tepelného zpracování obou materiálů byly připraveny dvě série vzorků pro rentgenovou difrakční analýzu (jedna pro  $IPP$  a druhá pro  $NTC$ ). Vyhodnocení obou provedených XRD analýz je uvedeno v následujících podkapitolách.

### 9.4.1 Fázové složení nástříku Hastelloy C-276

Fázové složení prášku *Hastelloy C-276* pro žárové nástříky (chemické složení je v Tabulce 12) a jeho HVOF nástříků s různou mírou tepelného zpracování pomocí laseru, které bylo vyhodnoceno na  $IPP$  je v Tabulce 21. Výsledky druhé XRD analýzy provedené na  $NTC$  jsou uvedeny v následující Tabulce 22 v hmotnostních procentech, přepočtené na objemová procenta je uveden v příloze v Tabulce 32.

Vzorek	Fázové složení [hm. %]		
	$\gamma$	$Fe_2MoO_4$	$Fe_3(Mo, W)_3C$ $Ni_3Mo_3C$
Prášek Hastelloy C-276	100,00	0	0
H0	100,00	0	0
H6	91,14	1,02	7,85
H8	95,30	0	4,64

Tabulka 21 – Hmotnostní podíl jednotlivých fází v materiálu Hastelloy C-276 před a po depozici HVOF nástřiků s různou mírou tepelného zpracování pomocí laseru (vyhodnoceno na IPP)

Vzorek	Fázové složení [hm. %]						
	$\gamma$ (FCC)		$FeNi$ (tetragonální)	$Ni_3Mo_3C$ (FCC)	$MoC$ (hexagonální)	$Fe_2MoO_4$ (FCC)	$Fe_2O_3$ (trigonální)
	Fe	$Ni_{4,00}$					
H0	24,81	72,42	2,77	0	0	0	0
H6	12,55	83,50	0	2,86	1,09	0	0
H8	5,40	78,73	0	14,00	0,94	0,76	0,18

Tabulka 22 – Hmotnostní podíl jednotlivých fází včetně jejich krystalové mřížky v HVOF nástřicích materiálu Hastelloy C-276 s různou mírou tepelného zpracování pomocí laseru (vyhodnoceno na NTC)

#### Fázové složení nezměněného nástřiku

Na základě zkoumání fázového složení vzorku H0 (Obrázek 63–a-d) je patrné, že po HVOF depozici obsahuje nástřik téměř výlučně základní fázi  $\gamma$  (viz kapitola 5.4.2), kterou obsahoval i práškový Hastelloy C-276 před depozicí. V malém množství zde byla pozorována i fáze  $FeNi$ , která byla patrně následkem použití dusíku jako nosného plynu při HVOF depozici nástřiků [121]. Vlivem tepelného zpracování u vzorků H6 a H8 došlo k rozpadu této minoritní fáze.

#### Fázové složení částečně tepelně zpracovaného nástřiku

Tepelné zpracování pomocí laseru způsobilo v nástřiku vzorku H6 (Obrázek 63–e-h) přeměnu části základní fáze  $\gamma$  na sekundární karbidy typu  $M_6C$ , ty se vyskytovaly v podobě  $Fe_3Mo_3C$ ,  $Fe_3W_3C$  a  $Ni_3Mo_3C$ . Bylo zde pozorováno i stopové množství karbidu  $MoC$ , který ale není primární karbidem, neboť se vyznačuje hexagonální, a nikoliv kubickou prostou mřížkou. Kromě karbidů bylo u vzorku H6 pozorováno i stopové množství oxidu  $Fe_2MoO_4$ . Nežádoucí TCP fáze (viz kapitola 5.4.2), které obecně zhoršují mechanické vlastnosti materiálu, zde nebyly pozorovány.

#### Fázové složení zcela tepelně zpracovaného nástřiku

U zcela tepelně zpracovaného nástřiku vzorku H8 (Obrázek 63–i-l) došlo, stejně jako u vzorku H6, k přeměně části fáze  $\gamma$  na sekundární karbidy typu  $M_6C$ , což potvrzují obě provedené XRD analýzy. Karbidy byly nejčastěji ve formě  $Fe_3Mo_3C$ ,  $Fe_3W_3C$  a  $Ni_3Mo_3C$ . Naproti tomu v množství těchto karbidů se obě XRD analýzy rozcházejí. I u vzorku H8 byla zjištěna přítomnost stopového množství hexagonálního karbidu

$MoC$  a oxidu  $Fe_2MoO_4$ . Pouze u vzorku  $H8$  bylo pozorováno také zanedbatelné množství oxidu  $Fe_2O_3$ , který je ale patrně jen následkem mírné oxidace vzorku během přípravy (broušení a leštění) k XRD analýze. Ani u tohoto vzorku nebyla pozorována přítomnost nežádoucích TCP fází.

#### 9.4.2 Fázové složení nástřiku CoCrTaAlCSiY

Fázové složení prášku  $CoCrTaAlCSiY$  pro žárové nástřiky (chemické složení je v *Tabulce 12*) a jeho HVOF nástřiků s různou mírou tepelného zpracování pomocí laseru, které bylo vyhodnoceno na *IPP* je v *Tabulce 23*. Výsledky druhé XRD analýzy provedené na *NTC* jsou uvedeny v následující *Tabulce 24* a *Tabulce 25* v hmotnostních procentech, přepočten na objemová procenta je uveden v příloze v *Tabulce 33*.

Vzhledem ke značně rozdílným výsledkům obou provedených XRD analýz je hodnocení výsledného fázového složení nástřiků  $CoCrTaAlCSiY$  poměrně komplikované.

Vzorek	Fázové složení [hm. %]					
	$(Al_{0,7}Cr_{0,3})Co$	Cr	Co		TaO	TaC
			FCC mřížka	HCP mřížka		
Prášek $CoCrTaAlCSiY$	89,57	0	6,04	0	4,39	0
T0	0	53,08	0	42,54	4,38	0
T1	0	45,10	0	45,40	3,30	6,20
T5	0	30,00	0	58,65	11,35	0

Tabulka 23 – Hmotnostní podíl jednotlivých fází v materiálu  $CoCrTaAlCSiY$  před a po depozici HVOF nástřiků s různou mírou tepelného zpracování pomocí laseru (vyhodnoceno na *IPP*)

Vzorek	Fázové složení [hm. %]							
	$Co_{2,00}$ (HCP)	TaC / TaO (FCC)	$CoSi_2$ (FCC)	Cr (BCC)	$Al_{80}Cr_{20}$ (icosahedral)	$Cr_{0,9}Si_{0,1}$ (BCC)	$Cr_{0,1}Ta_{0,9}C$ (FCC)	$Y_3Al_5O_{12}$ (kubická)
T0	53,58	25,64	5,33	15,45	0	0	0	0
T1	34,10	39,20	0	0	2,80	23,90	0	0
T5	19,45	27,60	0	0	0	22,02	23,42	7,52

Tabulka 24 – Hmotnostní podíl jednotlivých fází včetně jejich krystalové mřížky v HVOF nástřicích materiálu  $CoCrTaAlCSiY$  s různou mírou tepelného zpracování pomocí laseru (vyhodnoceno na *NTC*)

Vzorek	Podíl fází s daným typem krystalové mřížky [hm. %]			
	FCC	HCP	BCC	ostatní
T0	30,97	53,58	15,45	0
T1	39,20	34,10	23,90	2,80
T5	51,02	19,45	22,02	7,51

Tabulka 25 – Podíl fází s daným typem krystalové mřížky v HVOF nástřicích materiálu  $CoCrTaAlCSiY$  s různou mírou laserového tepelného zpracování (vyhodnoceno na *NTC*)

### Fázové složení nezměněného nástřiku

Na základě výsledků XRD analýz lze vypočítat, že dominantní fází vzorku *T0* (Obrázek 64–a–d), jenž je bez dalšího tepelného zpracování, je fáze  $Co_{2,00}$  s HCP mřížkou. Dalšími přítomnými fázemi jsou karbid a oxid tantalu ( $TaC$  a  $TaO$ ), rozlišení těchto dvou fází s FCC mřížkou ale není možné vzhledem k velice blízkým pozicím jednotlivých difrakčních linií [121]. Rozdíl v mřížkových parametrech a v meziovinových vzdálenostech je také velice malý, řádově až v  $10^{-13}$  m [121]. Vzhledem k použití dusíku jako nosného plynu při HVOF depozici nástřiků se ale u vzorku *T0* dá předpokládat, že se jedná téměř výlučně o karbid tantalu  $TaC$  [121].

### Fázové složení částečně tepelně zpracovaného nástřiku

Tepelné zpracování pomocí laseru způsobilo u vzorku *T1* (Obrázek 64–e–h) zvýšení podílu fáze  $TaC$  resp.  $TaO$ . Dále zde byla pozorována fáze  $Cr_{0,9}Si_{0,1}$  s krychlovou (kubickou) prostorově centrovanou krystalovou mřížkou (BCC).

### Fázové složení zcela tepelně zpracovaného nástřiku

U vzorku *T5* (Obrázek 64–i–l) se zcela tepelně zpracovaným nástřikem došlo také ke zvýšení podílu fáze  $TaC$  resp.  $TaO$ , v tomto případě se lze ale domnívat, že kvůli tepelnému zpracování bez ochranné atmosféry, byla jistá část této fáze ve formě oxidu  $TaO$ . I v tomto případě byla pozorována fáze  $Cr_{0,9}Si_{0,1}$  s BCC mřížkou. Kromě toho se pouze u tohoto typu tepelného zpracování vyskytoval karbid  $Cr_{0,1}Ta_{0,9}C$  s FCC mřížkou a oxid  $Y_3Al_5O_{12}$  s kubickou prostou mřížkou.

## 9.5 Zbytková napětí

Poslední experimentální metodou pro zkoumání vlastností zvolených HVOF nástřiků bylo měření zbytkových napětí pomocí odvrtačací metody. Kvůli nedostatku materiálu *Hastelloy C-276* pro přípravu vzorků dostatečné velikosti pro odvrtačací metodu byla tato experimentální zkouška provedena pouze na materiálu *CoCrTaAlCSiY*, přičemž od každé zkoumané varianty (*T0*, *T1* a *T5*) byly připraveny dva vzorky.

Během samotné zkoušky a jejího vyhodnocování se vyskytlo hned několik skutečností, které do značné míry znemožnily interpretaci výsledků získaných z měření zbytkových napětí odvrtačací metodou.

### Rozdílná tvrdost HVOF nástřiku a substrátu

U vrtacích nástrojů využitých během odvrtačací zkoušky jsou uváděny následující rozsahy použití dle tvrdosti vrtaného materiálu:

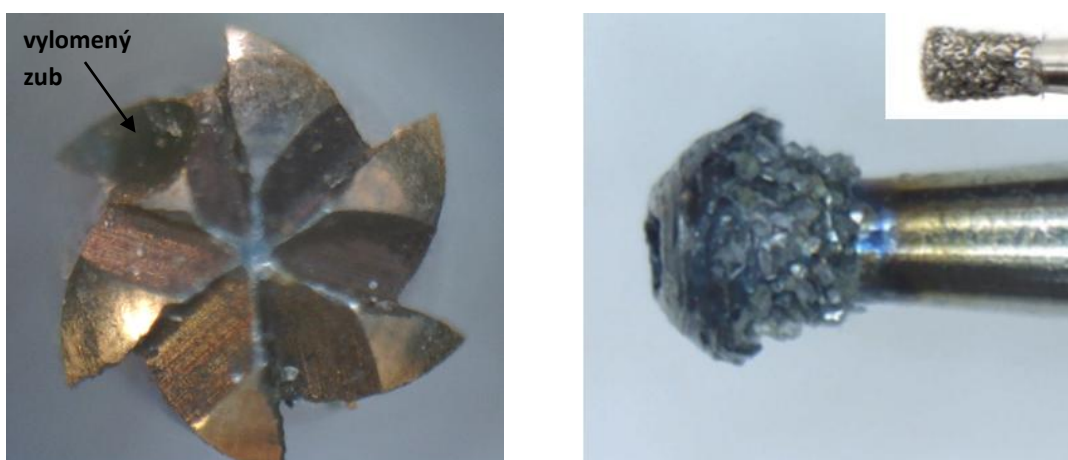
- fréza s karbidem wolframu (1-SINTCTT1) – 100-500 *HV*,
- diamantový vrták (1-SINTD1) – 400-800 *HV*.

Naměřená tvrdost ocelového substrátu a HVOF nástřiku *CoCrTaAlCSiY* se pohybuje v následujícím rozsahu:

- ocelový substrát – 190-270 *HV0,1*,
- nástřik *CoCrTaAlCSiY* – 540-830 *HV0,1*.

Z uvedených hodnot je patrné, že nebylo možné zvolit vrtací nástroj, který by byl vhodný pro celou hloubku vrtání (1 mm), tedy pro vrtání jak do tvrdé vrstvy nástříku, tak do podstatně měkčího ocelového substrátu. Byly vyzkoušeny oba typy vrtacích nástrojů pro celou vrtací hloubku, ale vždy došlo k jejich značnému poškození až kompletnímu zničení, a to i přes to že pro každou vrtanou díru byl použit zcela nový vrtací nástroj.

Pro frézu s obsahem karbidů WC byl nástřík  $CoCrTaAlCSiY$  příliš tvrdý a docházelo k rychlému obrušování řezných hran a v některých případech i vylomení jednotlivých řezných zubů (viz *Obrázek 65*), naproti tomu do čistého substrátu pronikala WC fréza bez větších obtíží. Diamantový vrták naopak velice dobře vrtal do svrchní vrstvy  $CoCrTaAlCSiY$  nástříku, ale při přechodu do substrátu docházelo vlivem značné houževnatosti oceli k zanášení vrtáku a jeho nadměrnému zahřívání a deformování (viz *Obrázek 65*).

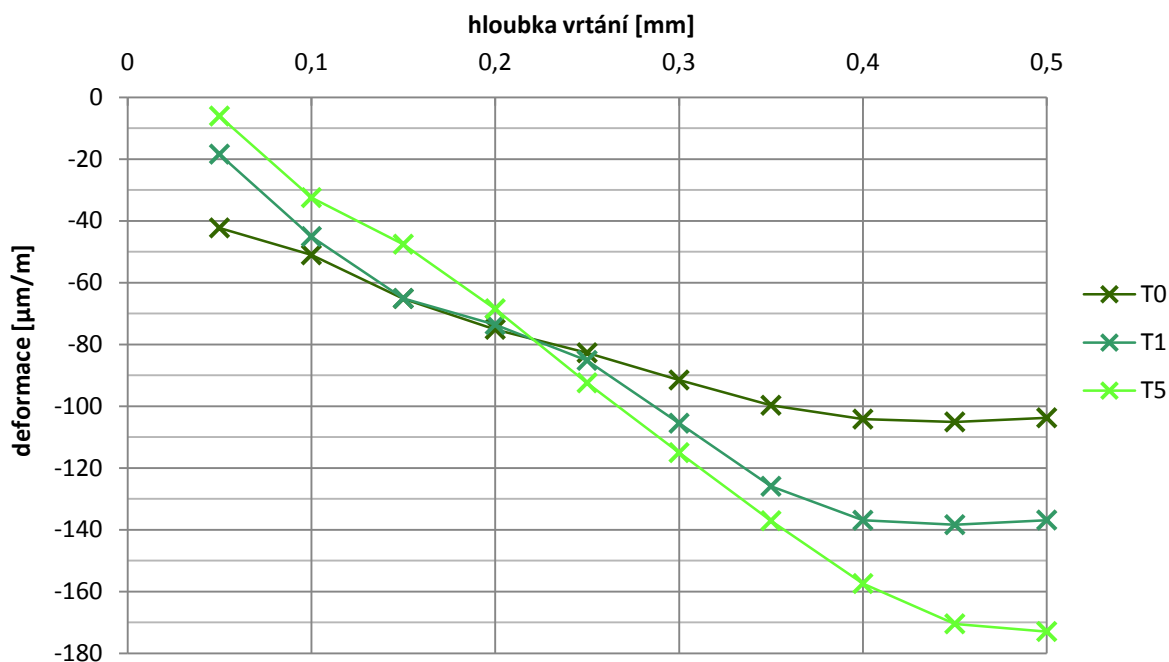


Obrázek 65 – Poškození vrtacích nástrojů během odvrtávací zkoušky: vlevo – fréza s karbidem wolframu, vpravo – původně kónický diamantový vrták

#### Nízká míra probádanosti materiálu $CoCrTaAlCSiY$

Pro HVOF nástřík materiálu  $CoCrTaAlCSiY$  nebylo možné využít žádnou z dostupných norem, aby se naměřené hodnoty deformace mohly věrohodně přepočítat na hodnoty napětí.

Po zohlednění výše uvedených okolností bylo rozhodnuto, že jako vrtací nástroj při měření zbytkových napětí pomocí odvrtávací metody bude využit diamantový vrták. Výměna vrtacího nástroje během odvrtávací zkoušky byla teoreticky možná a byla v rámci experimentu i několikrát provedena, ale technicky je značně komplikovaná a docházelo kvůli ní k přerušení automatického strojového posuvu vrtacího nástroje. Vzhledem k chování diamantového vrtáku v materiálu substrátu má proto smysl vyhodnocovat naměřené hodnoty deformace jen z vrstvy HVOF nástříku, tedy přibližně do hloubky 0,5 mm, což je patrné i z grafu na *Obrázku 66*, příslušné naměřené hodnoty jsou v příloze v *Tabulce 34*.



Obrázek 66 – Závislost průměrné deformace tenzometrické růžice na hloubce vrtání

Získaná data nelze tedy použít kvantitativně pro popis napětí ve zkoumaných HVOF nástřících, je ale možné stanovit směr a trend změny napětí ve zkoumané vrstvě nástřiku. Deformace se po celou dobu měření pohybují v záporných hodnotách, což znamená, že se v nástřiku nachází zbytkové tlakové napětí. Průběhy deformací pro jednotlivé testované vzorky a osy tenzometrické růžice jsou uvedeny v příloze na *Obrázku 82-84*.

Žárové nástřiky se obecně vyznačují jistou mírou zbytkového tlakového napětí v nástřiku, které je u HVOF nástřiků díky procesu depozice ještě o něco vyšší v porovnání s jinými metodami. Měření zbytkových napětí odvrtávací metodou prokázalo přítomnost tlakového napětí nejen u původního nezměněného nástřiku  $CoCrTaAlCSiY$  (vzorek *T0*), ale i u obou nástřiků s dodatečným tepelným zpracováním pomocí laseru (vzorek *T1* a *T5*), a to v podobné míře. Tyto hodnoty je ale potřeba brát s dostatečnou rezervou vzhledem k obtížím během realizace odvrtávací zkoušky. Často zmiňovaný efekt odrelaxování zbytkových tlakových napětí žárových nástřiků vlivem dodatečného tepelného zpracování tak patrně nebude mít v případě nástřiků materiálu  $CoCrTaAlCSiY$  příliš výrazný vliv na změny mikrotvrlosti a odolnosti vůči opotřebení.



## 10 DISKUZE

Pro oba zkoumané materiály (*Hastelloy C-276* a *CoCrTaAlCSiY*) se podařilo během fáze optimalizace parametrů laserového zpracování nalézt nastavení (parametry č. 5 a 8), díky kterým byly žárové nástřiky obou materiálů tepelně ovlivněny v celé jejich tloušťce. To bylo prokázáno jak pomocí optické (viz *Obrázky 44-45*) a řádkovací elektronové mikroskopie (viz *Obrázky 63-64*), tak i pomocí provedené liniové EDX analýzy. Ta odhalila zvýšenou difúzi železa z ocelového substrátu do struktury nástřiku v okolí jejich rozhraní (viz Přílohy – *Obrázek 75*).

Porovnáme-li zkoumané materiály vzájemně mezi sebou, tak vyjde najevo, že na základě provedených experimentů vykazuje superslitina na bázi kobaltu se složením *CoCrTaAlCSiY* jednoznačně lepší odolnost vůči opotřebením než niklová superslitina *Hastelloy C-276*, a to pro všechny zkoumané úrovně tepelného zpracování pomocí laseru a pro většinu provedených zkoušek.

Výsledky tribologické zkoušky „ball-on-flat“ (ASTM G133-05, viz *Obrázek 52*) a zkoušky „pin-on-disc“ (ASTM G99-17, viz *Obrázek 56*) vykazují podobný trend, a to pro oba zkoumané materiály. Pro materiál *Hastelloy C-276* podobně korelují i výsledky zkoušky „Dry Sand/Rubber Wheel test“ (ASTM G65, viz *Obrázek 59*) s vyhodnocením erozivní zkoušky (viz *Obrázek 60*).

Abraze byla pomocí SEM (viz *Obrázky 53-54*) identifikována jako hlavní mechanismus opotřebením u zkoušky „ball-on-flat“. Abraze se nejčastěji projevovala rýhováním na povrchu vzorků, které bylo u vzorků s původním nezměněným nástřikem (*H0* a *T0*) částečně doplněno i o mechanismus vytrhávání jednotlivých splatů, k tomu docházelo vlivem zvýšené pórovitosti a intersplatové dekoheze, které jsou typické pro původní nezměněné HVOF nástřiky.

Obecně lze říci, že se zvyšující se intenzitou tepelného zpracování stoupá podíl minoritních fází oproti fázím hlavním, které se vyskytovaly v původních nezměněných nástřicích před dodatečným tepelným zpracováním, to bylo pozorováno pro oba zkoumané materiály (viz *Tabulky 21-24*).

Pomocí odvrtávací metody pro měření zbytkových napětí byla u materiálu *CoCrTaAlCSiY* naměřena závislost průměrné deformace na hloubce vrtání. U všech tří zkoumaných vzorků se deformace po celou dobu měření pohybují v záporných hodnotách a vykazují shodný trend (viz *Obrázek 66*), což znamená, že se v nástřicích nachází zbytkové tlakové napětí. Dodatečné tepelné zpracování pomocí laseru tedy výrazně neovlivnilo zbytková tlaková napětí v nástřiku. Změna zbytkového napětí v nástřiku *CoCrTaAlCSiY* vlivem tepelného zpracování tak nemá výrazný vliv na hodnoty mikrotvrdosti ani na odolnost vůči opotřebením.

## 10.1 Nástřík Hastelloy C-276

Na základě provedených experimentů nelze jednoznačně určit, zda tepelné zpracování pomocí laseru mělo pozitivní či negativní vliv na odolnost HVOF nástříků materiálu *Hastelloy C-276* vůči opotřebení. Různá intenzita tepelného zpracování (vzorek *H6* nebo *H8*) se na změnách pozorovaných veličin a celkově tedy i na výsledné otěruvzdornosti projevila jen minimálně.

Tepelné zpracování pomocí laseru způsobilo u materiálu *Hastelloy C-276* kromě jiných dvě zásadní změny mikrostruktury. První změnou byl výrazný růst dendritů (viz *Obrázek 63*), který měl za následek snížení mikrotvrdomosti a měl vliv i na zhoršení odolnosti vůči opotřebení u původně dvou-tělesové abraze zkoušek „*ball-on-flat*“ (viz *Obrázek 52*) a „*pin-on-disc*“ (viz *Obrázek 56*). Druhou důležitou změnou mikrostruktury byl značný pokles pórovitosti (viz *Obrázek 46*) a s tím související zvýšení kohezní pevnosti nástříku. Hodnoty mikrotvrdomosti (viz *Obrázek 48*) ale ukazují, že vliv rostoucích dendritů na snížení mikrotvrdomosti výrazně převýšil vliv snižující se pórovitosti na zvýšení mikrotvrdomosti. V případě tepelně zpracovaných vzorků se tak nástřík i díky nižší mikrotvrdomosti stal více houževnatým, což se projevilo zlepšením odolnosti vůči opotřebení u tří-tělesové abraze zkoušky „*Dry Sand/Rubber Wheel test*“ (viz *Obrázek 59*) a u erozivní zkoušky (viz *Obrázek 60*).

V dříve publikované práci [101] byl u objemového materiálu *Hastelloy C-276* prokázán velice výrazný efekt laserového tepelného zpracování na zvýšení mikrotvrdomosti a odolnosti vůči opotřebení, konkrétně na snížení objemu odbroušeného materiálu během zkoušky „*pin-on-disc*“. Takovéto zlepšení vlastností se ale v této práci u žárových HVOF nástříků materiálu *Hastelloy C-276* nepodařilo experimentálně prokázat, naopak v případě žárových HVOF nástříků došlo k mírnému zhoršení odolnosti vůči opotřebení, a to v podobě zvýšeného objemu odbroušeného materiálu během některých tribologických zkoušek.

XRD analýza (viz *Tabulky 21-22*) odhalila u obou tepelně zpracovaných vzorků vznik sekundárních karbidů typu  $M_6C$ , které byly nejčastěji ve formě  $Ni_3Mo_3C$ . Vzhledem k povaze karbidů  $M_6C$  vyskytovat se především na hranicích zrn, mohou v některých případech sloužit jako překážka zabraňující skluzu, to se mohlo projevit jako druhotný efekt při zlepšení odolnosti vůči opotřebení u erozivní zkoušky a zkoušky „*Dry Sand/Rubber Wheel test*“.

V práci [100] byl zkoumán vliv tepelného zpracování pomocí laseru na objemovém materiálu *Hastelloy C-276* a výsledky XRD analýzy ukázaly, že nedošlo k téměř žádným fázovým transformacím spojeným se změnou krystalové mřížky. Shodné výsledky byly získány i z obou XRD analýz (viz *Tabulky 21-22*) provedených v rámci této práce, a to že všechny zkoumané vzorky (*H0*, *H6* i *H8*) se vyznačují FCC mřížkou z 96,5-100 %, a to včetně původního prášku *Hastelloy C-276* použitého během HVOF depozice.

## 10.2 Nástřík $CoCrTaAlCSiY$

Provedené experimenty prokázaly jednoznačné zvýšení odolnosti vůči opotřebení u HVOF nástřiků materiálu  $CoCrTaAlCSiY$ , a to pro obě varianty tepelného zpracování pomocí laseru. Oproti materiálu *Hastelloy C-276* jsou zde navíc prokazatelně výraznější rozdíly ve změnách zkoumaných veličin vlivem různé míry tepelného zpracování (rozdíl mezi vzorky *T1* a *T5*).

I v případě materiálu  $CoCrTaAlCSiY$  lze identifikovat dvě zásadní změny v mikrostruktuře, které nastaly vlivem laserového tepelného zpracování. Opět je zde znatelný pokles pórovitosti (viz *Obrázek 46*) a s ním související zvýšení kohezni pevnosti a celkové kompaktnosti nástřiku. Druhou a patrně nejdůležitější mikrostrukturní změnou, odehrávající se v tomto materiálu, je precipitace a růst tvrdých karbidů  $TaC$ . Značný podíl tantalu v materiálu  $CoCrTaAlCSiY$  umožňuje rovnoměrnou precipitaci karbidů  $TaC$  v celé tepelně ovlivněné vrstvě nástřiku (viz *Obrázek 64*). Obě tyto změny mikrostruktury přispěly k celkovému zlepšení odolnosti vůči opotřebení nástřiků s tepelným zpracováním. Vliv  $TaC$  na zlepšení odolnosti vůči opotřebení, s výjimkou erozivní zkoušky (viz *Obrázek 60*), je zřetelnější v případě vzorku *T5*, tedy u nástřiku s vyšší mírou celkového tepelného zpracování. Během erozivní zkoušky se jako nástřík s nejlepší ořezuvzdorností osvědčil naopak vzorek *T1*, to bylo patrně způsobeno menším počtem částic erodentu způsobujících plastickou deformaci, což bylo následkem vyšší mikrotvrdosti nástřiku vzorku *T1* (viz *Obrázek 48*).

Fáze  $TaC$  a  $TaO$ , vyskytující se v materiálu  $CoCrTaAlCSiY$ , se ukázaly jako nerozlišitelné pomocí XRD analýzy, a to vzhledem k jejich velice blízkým pozicím jednotlivých difrakčních linií. Provedená EDX analýza ale ukázala, že ve vzorcích s nástříkem  $CoCrTaAlCSiY$  se nachází velké množství  $TaC$  a je tedy možné se domnívat, že podíl fáze  $TaC$  výrazně převyšuje podíl fáze  $TaO$ . Značný podíl karbidů  $TaC$  v nástřiku  $CoCrAlYTaCSi$  byl naměřen i v práci [122], kde byly HVOF nástříky  $CoCrAlYTaCSi$  tepelně zpracovávány žíháním v peci.

Při porovnání s materiálem *Hastelloy C-276* docházelo v HVOF nástřicích  $CoCrTaAlCSiY$  vlivem tepelného zpracování pomocí laseru k rozsáhlejším fázovým transformacím (viz *Tabulky 23-24*), které byly do značné míry spojené i se změnou krystalové mřížky, to bylo naměřeno i v práci [122]. Avšak konkrétní vliv transformace mezi jednotlivými krystalovými mřížkami na výslednou odolnost vůči opotřebení je velice komplikované jednoznačně určit, jako tomu bylo např. v práci [76] věnující se HVOF nástřiku materiálu *Stellite 6* (viz kapitola 5.4.1.1). Materiál  $CoCrTaAlCSiY$  se vzhledem ke svému chemickému složení vyznačuje velkým množstvím jednotlivých fází a všechny vzorky (*T0*, *T1* i *T5*) obsahují fáze s různými krystalovými mřížkami, převážně se jedná o kombinace FCC, HCP a BCC mřížek (viz *Tabulka 25*).

## 11 ZÁVĚR

Disertační práce si dávala za úkol splnit cíle stanovené v kapitole 6 a to především pomocí celé řady metod a zkoušek, zkoumajících změny mikrostruktury a vybraných vlastností, které byly použity v experimentální části. V teoretické části disertační práce je zpracována rešerše shrnující informace z oblasti metodiky žárového stříkání se zvláštním zaměřením na metodu HVOF, další kapitoly rešerše se pak věnují laseru a jeho využití v materiálovém inženýrství.

Značná část rešerše je věnována konkrétním materiálům pro otěruvzdorné aplikace HVOF nástřiků se zaměřením na změny jejich vlastností, obzvláště na odolnost vůči opotřebení, vlivem laserového tepelného zpracování. Z celé řady takovýchto materiálů s potenciálem k tepelnému zpracování byl pro účely experimentu zvolen materiál *Hastelloy C-276* jako zástupce niklových superslitin a materiál *CoCrTaAlCSiY* jako zástupce superslitin na bázi kobaltu. Materiál *Hastelloy C-276* byl mimo jiné vybrán také kvůli svému širokému komerčnímu využití, kdežto materiál *CoCrTaAlCSiY* byl zvolen naopak kvůli jeho nízké úrovni probádanosti, ale dobrým teoretickým předpokladům k HVOF nástřikům s vysokou odolností vůči opotřebení.

Experimentální část disertační práce se věnuje zkoumání žárových HVOF nástřiků materiálů *Hastelloy C-276* a *CoCrTaAlCSiY*, které byly ve třech různých stavech (původní nezměněný nástřik, částečně a zcela tepelně zpracovaný nástřik pomocí laseru). V úvodu experimentální části je uveden seznam konkrétních použitých materiálů a laboratorních přístrojů, který je následovaný výčtem použitých experimentálních metod a zkoušek s jejich stručným popisem. Navazuje kapitola věnující se optimalizaci parametrů laseru pro tepelné zpracování HVOF nástřiků. Samotné vyhodnocení všech provedených experimentálních metod a zkoušek je pak strukturováno do jednotlivých kapitol popisujících vliv různé úrovně tepelného zpracování pomocí laseru na vybrané pozorované charakteristiky. Úkolem jednotlivých provedených experimentů bylo odpovědět na otázky a hypotézy vyplývající z teoretických kapitol, které se věnovaly rešerši zvolených testovaných materiálů (viz kapitola 6).

U HVOF nástřiků materiálu *Hastelloy C-276* se tepelné zpracování pomocí laseru projevilo pouze minimálními změnami pozorovaných veličin s výjimkou výsledků erozivní zkoušky, které prokázaly výrazné zvýšení erozní odolnosti vlivem rostoucí intenzity laserového tepelného zpracování.

U HVOF nástřiků materiálu *CoCrTaAlCSiY* bylo prokázáno jednoznačné zlepšení odolnosti vůči opotřebení vlivem tepelného zpracování pomocí laseru, a to především díky precipitaci velice tvrdých karbidů *TaC*, jejichž velikost roste společně se zvyšující se intenzitou laserového tepelného zpracování.

Jedním z hlavních cílů disertační práce bylo uvést v přehledné formě obsáhlou studii změn mikrostruktury a tribologických vlastností zvolených HVOF nástřiků materiálů *Hastelloy C-276* a *CoCrTaAlCSiY*. Disertační práce tak přispěje k dalšímu rozvoji v oblasti tepelného zpracování HVOF nástřiků s vysokou odolností vůči opotřebení.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] GLANC, A.: Tvorba procesních map pro depozici WSP nástřiku. [*Diplomová práce*]. Praha, ČVUT-FJFI-KMAT, 2014, 104 s.
- [2] DORFMAN, M.R.: Thermal Spray Coatings. *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, 2005, vol. 20, p. 405-422.
- [3] DAVIS, J.R.: *Handbook of Thermal Spray Technology*. USA: ASM International, 2004, 338 p. ISBN 0-87170-795-0.
- [4] ANANTHAPADMANABHAN, P.V. – VENKATRAMANI, N.: Thermal Plasma Processing. *Pergamon Materials Series*, 1999, vol. 2, no. 6, p. 121-150.
- [5] MUŠÁLEK, R.: Jakost v Oblasti Žárového Stříkání. [*Výzkumná zpráva E-KMAT-739/08*]. Praha, ČVUT-FJFI-KMAT, 2008, 20 s.
- [6] Deloro Stellite Holding GmbH & Co. KG: *Thermal Spraying*. [cit. 13.10.2016]. Dostupný na Kennametal Stellite: <http://www.stellite.de/Home/tabid/36/Default.aspx>.
- [7] Servis Armatur: *Electric Arc Spray – Electric Arc*. [cit. 15.11.2016]. Dostupný na SA Web: <http://coating-ball.com/index.php?page=electric-arc-spray>.
- [8] KURODA, S. – KAWAKITA, J. – WATANABE, M. – KATANODA, K.: Warm Spraying—a Novel Coating Process Based on High-Velocity Impact of Solid Particles. *Sci. Technol. Adv. Mater*, 2008, vol. 9, no. 033002, 17 p.
- [9] Gemeinschaft Thermisches Spritzen e.V.: *What is thermal Spraying?*. [cit. 6.12.2016]. Dostupný na GTS e.V.: [http://www.gts-ev.de/html\\_e/](http://www.gts-ev.de/html_e/).
- [10] JANALÍK, J.: *Vybrané kapitoly z mechaniky tekutin*. Ostrava: VŠB – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA, 2008, ISBN 978-80-248-1910-5.
- [11] KAWAKITA, J. – KURODA, S. – FUKUSHIMA, T. – KATANODA, H. – MATSUO, K. – FUKANUMA, H.: Dense titanium coatings by modified HVOF spraying. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 201, no. 3-4, p. 1250-1255, ISSN 0257-8972.
- [12] OKSA, M. – TURUNEN, E. – SUHONEN, T. – VARIS, T. – HANNULA, S.P.: Optimization and Characterization of High Velocity Oxy-fuel Sprayed Coatings: Techniques, Materials, and Applications. *Coatings*, 2011, vol. 1, no. 1, p. 17-52, ISSN 2079-6412.
- [13] ROSU, R.A. – BRAN, I. – POPESCU, M. – OPRIS, C.: In vitro characterization of hydroxyapatite layers deposited by APS and HVOF thermal spraying methods. *Ceramics*, 2012, vol. 56, no. 1, p. 25-34, ISSN 0862-5468.
- [14] VALAREZO, A. – CHOI, W. B. – CHI, W. – GOULDSTONE, A. – SAMPATH, S.: Process Control and Characterization of NiCr Coatings by HVOF-DJ2700 System: A Process Map Approach. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2010, vol. 19, no. 5, p. 852-865.
- [15] VAIDYA, A. – SRINIVASAN, V. – STREIBL, T. – FRIIS, M. – CHI, W.: Process Maps for Plasma Spraying of Yttria-Stabilized Zirconia: An Integrated Approach to Design, Optimization and Reliability. *Materials Science and Engineering A*, 2008, vol. 497, p. 239-253.
- [16] COLMENARES-ANGULO, J. – SHINODA, K. – WENTZ, T.: On the Response of Different Particle State Sensors to Deliberate Process Variations. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2011, vol. 20, no. 5, p. 1035-1048.
- [17] SAMPATH, S. – SRINIVASAN, V. – VALAREZO, A. – VAIDYA, A.: Sensing, Control, and In Situ Measurement of Coating Properties: An Integrated Approach Toward Establishing Process-Property Correlations. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2009, vol. 18, no. 2, p. 243-255.
- [18] DWIVEDI, G. – SAMPATH, S. – WENTZ, T. – NAKAMURA, T.: Assessing Process and Coating Reliability Through Monitoring of Process and Design Relevant Coating Properties. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2010, vol. 19, no. 4, p. 695-712.

- [19] EICHLER, H. J. – EICHLER, J.: *Laser*. Germany – Berlin: Springer, 1995, 226 p, ISBN 978-3-540-58535-0.
- [20] RAKHES, M.M.: *Laser Surface Modification of HVOF Coatings for Improvement of Corrosion and Wear Performance: [Dissertation thesis]*. UK: The University of Manchester – Faculty of Engineering and Physical Science, 2013, 293 p.
- [21] Odborně-vzdělávací a zpravodajský portál z oblasti strojírenství a navazujících oborů: *Nekonvenční metody obrábění – 4. díl* [cit. 8.12.2018]. Dostupný na MM Průmyslové spektrum: <https://www.mmspektrum.com/clanek/nekonvencni-metody-obrabeni-4- dil.html>.
- [22] KUSALA, J.: *Typy laserů* [cit. 8.12.2018]. Dostupný na: <https://www.cez.cz/edee/content/microsites/laser/k23.htm>.
- [23] BUCHFINK, G.: *The Laser as a Tool*. Germany – Würzburg: Vogel Buchverlag, 2007, 280 p, ISBN 978-3-8343-3072-7.
- [24] Flame Spray Technologies: *What is laser cladding?*. [cit. 26.1.2018]. Dostupný na: <https://www.fst.nl/about/laser-cladding/>.
- [25] HOUDKOVÁ, Š. – VOSTŘÁK, M. – SMAZALOVÁ, E. – HRUŠKA, M.: Laser Surface Remelting of HVOF Sprayed Co-Cr-W Coatings. *METAL 2015*, Brno, 2015.
- [26] TEMMLER, A. – WILLENBORG, E. – WISSENBACH, K.: Design Surfaces by Laser Remelting, *Physics Procedia*, 2011, vol. 12 A, p. 419-430.
- [27] BAYER, R.G.: *Mechanical Wear Prediction and Prevention*. USA: Marcel Dekker Inc., 1994, 657 p. ISBN 9780824790271.
- [28] SubsTech – Substances & Technologies: *Mechanisms of Wear*. [cit. 2.2.2019]. Dostupný na: [http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=mechanisms\\_of\\_wear](http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=mechanisms_of_wear).
- [29] ANTONOV, M. – PIRSO, J. – VALLIKIVI, A. – GOLJANDIN, D. – HUSAINNOVA, I.: The effect of Fine Eroded Retained on the Surface during Erosion of Metals, Ceramics, Plastic, Rubber and Hardmetal. *Wear*, 2016, vol. 354-355, p. 53-68.
- [30] ČESÁNEK, Z. – HOUDKOVÁ Š.: Porovnání erozivní odolnosti konkurenčních povrchových úprav. [Výzkumná zpráva č. VYZ-VZ-33/16/005]. Plzeň, VZÚ Plzeň s.r.o., 2016, 26 s.
- [31] SHITOLE, P.P. – GAWANDE, S.H. – DESALE, G.R. – NANDRE, B.D.: Effect of Impacting Particle Kinetic Energy on Slurry Erosion Wear. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 2015, vol. 1, no. 29, 9 p.
- [32] Nové technologické výzkumné centrum Západočeské univerzity v Plzni: *Koeficient tření*. [cit. 3.2.2019]. Dostupný na: <https://tftp.zcu.cz/cz/laboratore/tribologie/charakteristiky/koeficient-treni>.
- [33] FEDEICI, M. – MENAPACE, C. – MOSCATELLI, A. – GIALANELLA, A. – STRAFELLINI, G.: Effect of Roughness on the Wear Behavior of HVOF Coatings Dry Sliding against a Friction Material. *Wear*, 2016, vol. 368-369, p. 326-334.
- [34] Oerlikon Metco.: *Material Product Data Sheet*. [cit. 25.10.2017]. Dostupný na: [https://www.google.de/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=4&ved=0ahUKw ij4PWBlcPXAhXNaFAKHxunDhcQFghCMAM&url=https%3A%2F%2Fwww.oerlikon.com%2FecomaXL%2Ffiles%2Fmetco%2Foerlikon\\_DSMTS-0031.4\\_Woka7200\\_CrC-25NiCr.pdf%26download%3D1&usg=AOvVaw1aLcytRb3n7ZfYB\\_HuoMVe](https://www.google.de/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=4&ved=0ahUKw ij4PWBlcPXAhXNaFAKHxunDhcQFghCMAM&url=https%3A%2F%2Fwww.oerlikon.com%2FecomaXL%2Ffiles%2Fmetco%2Foerlikon_DSMTS-0031.4_Woka7200_CrC-25NiCr.pdf%26download%3D1&usg=AOvVaw1aLcytRb3n7ZfYB_HuoMVe).
- [35] MATEOS, J. – CUETOS, J.M. – VIJANDE, R. – FERNANDEZ, E.: Tribological Properties of Plasma Sprayed and Laser Remelted 75/25 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/NiCr Coatings. *Tribology International*, 2001, vol. 34, no. 5, p. 245-251.
- [36] BAEZ, I.L. – SALAS, C.A.P. – SALDANA, J.M. – MARTINEZ, L.T.: Effects of the Modification of Processing Parameters on Mechanical Properties of HVOF Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-25NiCr Coating. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2015, vol. 24, no. 6, p. 938-946, ISSN 1544-1016.

- [37] BERGER, L.M. – ZIERIS, R. – SAARO, S.: Oxidation of HVOF-sprayed Hardmetal Coatings. In: *Thermal Spray 2005: Thermal Spray Connects: Explore its Surfacing Potential!*, Dresden: ASM, 2005, p. 969-976.
- [38] MATTHEWS, S. – JAMES, B. – HYLAND, M.: High Temperature Erosion-oxidation of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr Thermal Spray Coatings under Simulated Turbine Conditions. *Corrosion Science*, 2013, vol. 70, no. 12, p. 203-211, ISSN 0010-938X.
- [39] JANKA, L. – NORPOTH, J. – EICHER, S. – RIPOLL, M.R. – VUORISTO, P.: Improving the Toughness of Thermally Sprayed Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-25NiCr Hardmetal Coatings by Laser Post-treatment. *Materials and Design*, 2016, vol. 98, no. 135, 27 p.
- [40] MURTHY, J.K.N. – VENKATARAMAN, Y.: Abrasive Wear Behaviour of WC-CoCr and Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-20(NiCr) Deposited by HVOF and Detonation Spray Processes. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 200, no. 8, p. 2642-2652, ISSN 0257-8972.
- [41] LEE, C.H. – YOON, E.: Microstructure and Properties of Laser Remelted Chromium Carbide Layer. *Surface and Coating Technology*, 1998, vol. 99, p. 203-212.
- [42] MORIMOTO, J. – SASAKI, Y. – FUKUHARA, S. – ABE, N. – TUKAMOTO, M.: Surface Modification of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr Cermet Coatings by Direct Diode Laser. *Vacuum*, 2006, vol. 80, no. 11-12 p. 1400-1405.
- [43] PICAS, J.A. – PUNSET, M. – MENARGUES, E. – MARTIN, E. – BAILE, M.T.: Microstructural and Tribological Studies of As-sprayed and Heat-treated HVOF Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-CoNiCrAlY Coatings with a CoNiCrAlY Bond Coat. *Surface and Coatings Technology*, 2015, vol. 268, p. 317-324.
- [44] Buffalo Tungsten Inc.: *Tungsten Carbide based Thermal Spray Powders*. [cit. 1.2.2018]. Dostupný na: [http://www.buffalotungsten.com/html/thermal\\_spray.html](http://www.buffalotungsten.com/html/thermal_spray.html).
- [45] WOOD, R.J.K.: Tribology of Thermal Sprayed WC-Co Coatings. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2010, vol. 28, no. 1, p. 82-94.
- [46] GUILLEMANY, J.: Role of Three-Body Abrasion Wear in the Sliding Wear Behaviour of WC-Co Coatings Obtained by Thermal Spraying. *Surface and Coating Technology*, 2001, vol. 140, no. 2, p. 141-146.
- [47] GENG, Z. – LI, S. – DUAN, D.L. – LIU, Y.: Wear Behaviour of WC-Co HVOF Coatings at Different Temperatures in Air and Argon. *Wear*, 2015, vol. 330-331, p. 348-353.
- [48] BALAMURUGAN, G.M. – DURAISELVAM, M.: Influence of Temperature on the Wear Behaviour of WC-Co Plasma Sprayed aisi 304 Austenitic Stainless Steel. *Computer Modelling and New Technologies*, 2003, vol. 14, no. 3, p. 30-40.
- [49] YANG, Q. – SENDA, T. – HIROSE, A.: Sliding Wear Behavior of WC-12% Co Coatings at Elevated Temperatures. *Surface and Coating Technology*, 2006, vol. 200, no. 14-15, p. 4208-4212.
- [50] CHEN, H. – XU, C. – ZHOU, Q. – HUTCHINGS, I.M. – SHIPWAY, P.H. – LIU, J.: Sliding Micro-Scale Abrasive Wear Behaviour of HVOF Sprayed and Laser-Remelted Conventional and Nanostructured WC-Co Coatings. *Wear*, 2005, vol. 258, p. 333-338.
- [51] YIN, Z. J. – TAN, X. H. – WANG, Q. X. – XU, S. H. – HAO, R. L.: Improved Microstructure and Properties of Thermal-Sprayed Cermet Coatings Modified by Laser Remelting Post-Treatment, *International Thermal Spray Conference*, Germany: Hamburg, 2011.
- [52] MATEOS, J. – CUETOS, J.M. – FERNÁNDEZ, E. – VIJANDE, R.: Tribological Behaviour of Plasma-Sprayed WC Coatings with and without Laser Remelting. *Wear*, 2000, vol. 239, p. 274-281.
- [53] RUTHERFORD, K.L. – HUTCHINGS, I.M.: A Micro-Abrasive Wear Test, with Particular Application to Coated Systems. *Surface and Coating Technology*, 1996, vol. 79, p. 231-239.



- [54] ZHANG, S.H. – CHO, T.Y. – YOON, J.H. – LI, M.X. – SHUM, P.W. – KWON, S.C.: Investigation on Microstructure, Surface Properties and Anti-Wear Performance of HVOF Sprayed WC–CrC–Ni Coatings Modified by Laser Heat Treatment. *Materials Science and Engineering B*, 2009, vol. 162, p. 127-134.
- [55] ZHANG, S.H. – YOON, J.H. – LI, M.X. – CHO, T.Y. – JOO, Y.K. – CHO, J.Y.: Influence of CO<sub>2</sub> Laser Heat Treatment on Surface Properties, Electrochemical and Tribological Performance of HVOF Sprayed WC–24%Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–6%Ni Coating. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, vol. 119, p. 458-464.
- [56] PAWLOWSKI, L.: *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*. 2<sup>nd</sup> ed. England: John Wiley & Sons Ltd, 2008, 626 p., ISBN 978-0-471-49049-4.
- [57] MOSKAL, G. – MENDALA, B.: Characterization of Air Plasma Sprayed TBC Coating during Isothermal Oxidation at 1100° C, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2007, vol. 21, no. 2, 4 p.
- [58] BENNETT, T.D.: A Nondestructive Technique for Determining Thermal Properties of Thermal Barrier Coatings, *Journal of Applied Physics*, 2005, vol. 97, no. 1, 12 p.
- [59] RAY, A.K.: Characterization of Bond Coat in a Thermal Barrier Coated Superalloy Used in Combustor Liners of Aero Engines, *Materials Characterization*, 2006, p. 199-209.
- [60] HASS, D.D.: Directed Vapor Deposition of Thermal Barrier Coatings: [Disertační práce]. USA: University of Virginia, 2000, 274 p.
- [61] RAY, A.K. – ROY, N.: Mechanical Property and Characterization of a NiCoCrAlY Type Metallic Bond Coat Used in Turbine Blade, *Materials Science and Engineering*, 2009, vol. A 505, p. 96-104.
- [62] BREWER, D.: HSR/EPM Combustor Materials Development Program, *Materials Science and Engineering*, 1999, vol. A 261, p. 284-291.
- [63] HAJMRLE, K. – FIALA, P. – CHILKOWICH, A. P. – SHIEMBOB, L.: New Abradable Seals for Industrial Gas Turbines, *Thermal Spray 2003*, ASM International, USA – Ohio, 2003.
- [64] BERTHOUL, B. – BATAILLY, A. – STAINIER, L. – LEGRAND, M. – CARTRAUD, P.: Phenomenological Modeling of Abradable Wear in Turbomachines, *Mechanical Systems and Signal Processing*, 2018, vol. 98, p. 770-785.
- [65] GEDDES, B. – LEON, H. – HUANG, X.: *Superalloys: Alloying and Performance*. USA: ASM International, 2010, 176 p. ISBN 978-1-61503-040-8.
- [66] VESELÝ, S.: *Spalovací Komory Spalovacích Turbin*. Brno: Galant, 2007, 1149 s, ISBN 80-239-6657-X.
- [67] CHATTOPADHYAY, R.: *Advanced Thermally Assisted Surface Engineering Processes*. Hingham, MA, USA: Kluwer Academic Publishers, 2004, ISBN 978-1-4020-7764-7.
- [68] SINGH, S.: Superalloys Report. [Technical report]. Rajasthan, AMITY University, 2016, 45 p, Dostupný na: [https://www.researchgate.net/publication/291336421\\_Superalloys\\_Report](https://www.researchgate.net/publication/291336421_Superalloys_Report).
- [69] DUPONT, J.N. – LIPPOLD, J.C. – KISER, S.D.: *Welding Metallurgy and Weldability of Nickel-base Alloys*, USA: WILEY, 2009, 207 p. ISBN 978-0-470-08714-5.
- [70] TURCHI, P.E.A. – KAUFMAN, L. – LIU, Z.K.: Modeling of Ni–Cr–Mo Based Alloys: Part I – Phase Stability. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2006, vol. 30, no. 1, p. 70-87.
- [71] BOUAR, L. – KHACHATURYAN, A. G.: Mechanism and Modeling of Saw-Tooth Structure Formation in the L<sub>12</sub>–L<sub>10</sub> Two-Phase System, *Acta Materialia*, 2000, vol. 48, p. 1705-1717.
- [72] PTÁČEK, L.: *Nauka o materiálu II*. ČR: CERM, 2002, 349 s. ISBN 8072042483.

- [73] CHIBA, A. – KUMAGAI, K. – NOMURA, N. – MIYAKAWA, N.: Pin-on-disk Wear Behavior in a Like-on-like Configuration in a Biological Environment of High Carbon Cast and Low Carbon Forged Co–29Cr–6Mo Alloys. *Acta Materialia*, 2007, vol. 55, no. 4, p. 1309-1318.
- [74] Deloro Stellite.: *Cheney Manor Industrial Estate*. [cit. 4.9.2017]. Dostupný na: <http://exocor.com/downloads/product-datasheets/Stellite-6-Datasheet.pdf>.
- [75] HOUDKOVÁ, Š. – KAŠPAROVÁ, M. – SCHUBERT, J.: The Spraying Parameters Optimization of the HVOF Stellite 6 Coating. *METAL 2012 Conference proceedings*. Ostrava, TANGER, ltd., 2012, ISBN 978-80-87294-29-1.
- [76] HOUDKOVÁ, Š. – PALA, Z. – SMAZALOVÁ, E. – VOSTŘÁK, M. – ČESÁNEK, Z.: Microstructure and Sliding Wear Properties of HVOF Sprayed, Laser Remelted and Laser Clad Stellite 6 Coatings. *Surface & Coatings Technology*, 2016, vol. 318, p. 129-141.
- [77] RAZAVI, R.S.: Laser Surface Treatment of Stellite 6 Coating Deposited by HVOF on 316L Alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2016, vol. 25, no. 7, p. 2583-2595.
- [78] SASSATELLI, P. – BOLELLI, G. – GUALTIERI, M.L. – HEINONEN, E. – HONKANEN, M. – LUSVARGHI, L. – MANFREDINI, T. – RIGON, R. – VIPPOLA, M.: Properties of HVOF-Sprayed Stellite-6 Coatings. *Surface & Coatings Technology*, 2018, vol. 338, p. 45-62.
- [79] SIDHU, B. S. – PURI, D. – PRAKASH, S.: Mechanical and Metallurgical Properties of Plasma Sprayed and Laser Remelted Ni–20Cr and Stellite-6 Coatings. *Journal of Materials Processing Technology*, 2005, vol. 159, p. 347-355.
- [80] SORT, J. – NOGUES, J. – SURINACH, S. – BARO, M.D.: Microstructural Aspects of the Hcp-fcc Allotropic Phase Transformation Induced in Cobalt by Ball Milling. *Philosophical Magazine*, 2003, vol. 83, no. 4, p. 439-455.
- [81] SIDHU, T.S. – PRAKASH, S. – AGRAWAL, R.D.: A Comparative Study of Hot Corrosion Resistance of HVOF Sprayed NiCrBSi and Stellite-6 Coated Ni-based Superalloy at 900 °C. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, vol. 445-446, p. 210-208. ISSN 0921-5093.
- [82] ČERNÝ, J.: Degradace vybraných HVOF nástřiků vlivem působení vysoké teploty a v prostředí horké tlakové páry. [Diplomová práce]. Praha, ČVUT-FJFI-KMAT, 2015, 86 s.
- [83] H.C. Starck.: *Product Information Amperit 469 CoCrTaAlCSiY*. [cit. 18.10.2017]. Dostupný na: [https://www.hcstarck.com/amperit\\_469](https://www.hcstarck.com/amperit_469).
- [84] STEENKISTE, T.V. – GORKIEWICZ, D.V.: Analysis of Tantalum Coatings Produced by the Kinetic Spray Process. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2003, vol. 13, no. 2, p. 265-273.
- [85] FARNIA, A. – GHAINI, F.M. – RAO, J.C. – OCELÍK, V. – HOSSON, J.Th.M.: Effect of Ta on the Microstructure and hardness of Stellite 6 Coating Deposited by Low Power Pulse Laser Treatments. *Surface and Coatings Technology*, 2012, vol. 213, p. 278-284.
- [86] IŽDINSKÁ, Z. – AHMED, N. – IŽDINSKÝ, K.: The Structure and Mechanical properties of NiCrBSi Coatings Prepared by Laser Beam Cladding. *Materials Engineering*: 2010, vol. 17, no. 1, p. 11-16.
- [87] MIGUEL, J.M. – GUILMANY, J.M. – VIZCAINO, S.: Tribological Study of NiCrBSi Coating Obtained by Different Processes. *Tribology International*: 2003, vol. 36, no. 3, p. 181-187, ISSN 0301-679X.
- [88] HOUDKOVÁ, Š. – SMAZALOVÁ, E. – VOSTŘÁK, M. – SCHUBERT, J.: Properties of NiCrBSi coating, as Sprayed and Remelted by Different Technologies. *Surface & Coatings Technology*. 2014, vol. 253, p. 14-26.
- [89] SERRES, N. – HLAWKA, F. – COSTIL, S. – LANGLADE, C. – MACHI, F.: An Investigation of the Mechanical Properties and Wear Resistance of NiCrBSi Coatings Carried out by in situ Laser Remelting. *Wear*, 2011, vol. 270, p. 640-649.

- [90] SERRES, N. – HLAWKA, F. – COSTIL, S. – LANGLADE, C. – MACHI, F.: Microstructures of Metallic NiCrBSi Coatings Manufactured via Hybrid Plasma Spray and In Situ Laser Remelting Process. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2006, vol. 201, no. 4, p. 1602-1612, ISSN 1544-1016.
- [91] GONZÁLEZ, R. – CADENAS, M. – FERNÁNDEZ, R. – CORTIZO, J.R. – RODRIGUEZ, E.: Wear Behaviour of Flame Sprayed NiCrBSi Coating Remelted by Flame or by Laser. *Wear*, 2007, vol. 262, no. 3-4, p. 301-307.
- [92] SIDHU, T.S.C. – PRAKASH, S. – AGRAWAL, R.D.: Hot Corrosion Studies of HVOF NiCrBSi and Stellite-6 Coatings on a Ni-based Superalloy in an Actual Industrial Environment of a Coal Fired Boiler. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 201, no. 4, p. 1602-1612, ISSN 0257-8972.
- [93] KURODA, S. – FUKUSHIMA, T. – SASAKI, M. – KODAMA, T.: Microstructure and Corrosion Resistance of HVOF Sprayed 316L Stainless Steel and Hastelloy C Coatings. *Materials Transactions*, 2002, vol. 43, no. 12, p. 3177-3183.
- [94] Flame Spray Technologies.: *Powders*. [cit. 4.4.2017]. Dostupný na: [https://www.hoganas.com/globalassets/download-media/hoganas-brochures-and-datash-eets/plasma-and-hvof\\_1940hog.pdf](https://www.hoganas.com/globalassets/download-media/hoganas-brochures-and-datash-eets/plasma-and-hvof_1940hog.pdf).
- [95] HOUDKOVÁ, Š. – VOŠTRÁK, M. – ČESÁNEK, Z. – GLANC, A. – SMAZALOVÁ, E.: Microstructure and Properties of Heat-affected HVOF Sprayed Hastelloy C-276 Coating, *METAL 2017*, Brno, 2017.
- [96] PU, E. – ZHENG, W. – SONG, Z. – ZHANG, K. – LIU, S. – SHEN, W. – DONG, H.: The Effect of Aging on the Serrated Yielding and Intermediate Temperature Embrittlement of Nickel-base C-276 Alloy. *Material Science and Engineering: A*, 2018, vol. 714, p. 59-67.
- [97] MANIKANDAN, M. – ARIVAZHAGAN, N. – RAO, M.N. – REDDY, G.M.: Improvement of Microstructure and Mechanical Behavior of Gas Tungsten Arc Weldments of Alloy C-276 by Current Pulsing. *Acta Metallurgica Sinica*, 2015, vol. 28, no. 2, p. 208-215, ISSN: 2194-1289.
- [98] MILLER, C. – FIELD, R. – KAUFMAN, M.: Phase Stability of  $\gamma'$ -Ni<sub>2</sub>Cr and  $\alpha$ -Cr in the Ni-Cr Binary. *Acta Materialia*, 2018, vol. 157, p. 1-10.
- [99] AHMAD, M. – AKHTER, J.I. – AKHTAR, M. – IQBAL, M. – AHMED, E. – CHOUDHRY, M.A.: Microstructure and Hardness Studies of the Electron Beam Welded Zone of Hastelloy C-276. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, vol. 390, no. 1-2, p. 546-551.
- [100] HASHIM, M. – BABU, K.E.S.R. – DURAISELVAM, M. – NATU, H.: Improvement of Wear Resistance of Hastelloy C-276 through Laser Surface Melting. *Materials & Design*, 2013, vol. 46, p. 88-93.
- [101] HASHIM, M. – BABU, K.E.S.R. – DURAISELVAM, M. – NATU, H. – MUTHUPANDI, V. – SIVAPRASAD, K. – RAJITH, K.R.: Tribological Studies on Laser Surface Melted Hastelloy C-276. *Surface Engineering*, 2013, vol. 29, no. 7, p. 531-535, ISSN: 0267-0844.
- [102] LI, Z. – HAN, J. – LU, J. – CHEN, J.: Cavitation erosion behavior of Hastelloy C-276 nickel-based alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 619, p. 754-759, ISSN 0925-8388.
- [103] HASHIM, M. – DURAISELVAM, M.: Enhancing Tribological and Corrosion Resistance of Hastelloy C-276 through Laser Surface Treatment. *Materials Science Forum*, 2015, vol. 830-831, p. 659-662.
- [104] PAUL, S. – HARVEY, M.D.F.: Corrosion Testing of Ni Alloy HVOF Coatings in High Temperature Environments for Biomass Applications. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2013, vol. 22, no. 1-2, p. 316-327, ISSN 1059-9630.
- [105] Struers Application Notes: *Knowledge*. [cit. 9.12.2018]. Dostupný na Struers Ensuring Certainty: <https://www.struers.com/Knowledge>.

- [106] ČSN EN ISO 6507-1. *Kovové materiály - Zkouška tvrdosti podle Vickerse - Část 1: Zkušební metoda*. ČR: ÚNMZ, 2018.
- [107] OLIVER, W.C. – PHARR, G.M.: An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments. *Journal of Mater.*, 1992, vol. 7, p. 1564-1583.
- [108] ČSN EN ISO 14577-1. *Kovové materiály - Instrumentovaná vnikací zkouška stanovení tvrdosti a materiálových parametrů - Část 1: Zkušební metoda*. ČR: ÚNMZ, 2016.
- [109] ASTM G133-05(2010). *Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear*. USA: ASTM International, 2010.
- [110] LEROUX, P. – LI, D.: Wear Evaluation of Hard Metal Using Tribometer. *Research Gate*, 2015, 9 p.
- [111] ASTM G99-17. *Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus*. USA: ASTM International, 2017.
- [112] LI, D.: Static Coefficient of Friction Measurement Using Tribometer. *Research Gate*, 2014, 6 p.
- [113] ASTM G65-16e1. *Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus*. USA: ASTM International, 2016.
- [114] PEJAKOVIC, P. – JISA, R. – FRANEK, F.: Abrasion Resistance of Selected Commercially Available Polymer Materials. *Research Gate*, 2015, 8 p.
- [115] KAŠPAROVÁ, M. – ZAHÁLKA, F. – HOUDKOVÁ, Š.: Hodnocení abrazivní a adhezivní odolnosti materiálů. *METAL 2009*, Hradec nad Moravicí, 2009.
- [116] ASTM B611-13(2018). *Standard Test Method for Determining the High Stress Abrasion Resistance of Hard Materials*. USA: ASTM International, 2018.
- [117] KRATOCHVÍL, B. – HUŠÁK, M. – BRYNDA, J. – SEDLÁČEK, J.: Co nabízí současná RTG strukturní analýza?. *Chemické listy*, 2008, vol. 102, s. 889-901.
- [118] YOUNG, R.A.: *The Rietveld Method*. USA: International Union of Crystallography, 1995, 308 p. ISBN 978-0-19-855912-2.
- [119] ŠARGA, P. – MENDA, F.: Comparison of Ring-Core Method and Hole-drilling Method Used for Determining Residual Stresses. *American Journal of Mechanical Engineering*, 2013, vol. 1, no. 7, p. 335-338.
- [120] ASTM E837-13a. *Standard Test Method for Determining Residual Stresses by the Hole-Drilling Strain-Gage Method*. USA: ASTM International, 2013.
- [121] JANSKA, Z.: Difrakční analýza vzorků žárových nástřiků Hasteloy C276 – HC, H6C, H8C a CoCrTaAlCSiY – TC, T1C, T5C. [Technická zpráva]. Plzeň, ZČU-NTC, 2020, 7 s.
- [122] HOU, G. – AN, Y. – ZHAO, X. – ZHOU, H. – CHEN, J.: Effect of Alumina Dispersion on Oxidation Behavior as well as Friction and Wear Behavior of HVOF-sprayed CoCrAlYTaCSi Coating at Elevated Temperature up to 1000 C. *Acta Materialia*, 2015, vol. 95, p. 164-175.

## PUBLIKAČNÍ ČINNOST DOKTORANDA

- [1] HOUDKOVÁ, Š. – VOSTŘÁK, M. – ČESÁNEK, Z. – GLANC, A. – SMAZALOVÁ, E.: Microstructure and Properties of Heat-affected HVOF Sprayed Hastelloy C-276 Coating, *METAL 2017*, Brno, 2017.
- [2] HOUDKOVÁ, Š. – VOSTŘÁK, M. – LUKÁČ, F. – GLANC, A.: The Influence of Heat Treatment on the Properties of HVOF Sprayed Super-alloy Coatings, *8th Rencontres Internationales sur la Projection Thermique*, France – Limoges, 6-8.12.2017.
- [3] GLANC, A. – HOUDKOVÁ, Š. – VOSTŘÁK, M. – BYSTRIANSKY, M.: Microstructure and Tribological Behavior of HVOF Sprayed and Laser Remelted Hastelloy C-276 Coating, *METAL 2018*, Brno, 2018.
- [4] GLANC, A. – HOUDKOVÁ, Š. – VOSTŘÁK, M.: Microstructure and Tribological Behavior of HVOF Sprayed and Laser Treated CoCrTaAlCSiY Coatings. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, vol. 461, no. 1, 6 p.
- [5] GLANC, A. – HOUDKOVÁ, Š. JANSÁ, Z. – VOSTŘÁK, M.: Microstructure, Tribological Behavior and XRD Analysis of HVOF Sprayed and Laser Remelted CoCrTaAlCSiY Coating, *METAL 2020*, Brno, 2020.

## PŘÍLOHY

### *Seznam obrázků*

Obrázek 1 – Schéma tvorby žárového nástřiku .....	13
Obrázek 2 – Metody žárového stříkání dle typu ohřívání nanášených částic .....	15
Obrázek 3 – Schéma hořáku pro stříkání plamenem .....	17
Obrázek 4 – Schéma hořáku využívajícího princip elektrického oblouku .....	17
Obrázek 5 – Schéma hořáku pro plazmové stříkání typu GSP .....	19
Obrázek 6 – Dělení plazmového stříkání podle různých kritérií .....	19
Obrázek 7 – Schéma hořáku pro detonační stříkání .....	20
Obrázek 8 – Schéma Lavalovy trysky .....	21
Obrázek 9 – Schéma hořáku pro vysokorychlostní stříkání (HVOF) .....	22
Obrázek 10 – Dělení procesních map .....	24
Obrázek 11 – Emise a absorpce fotonů .....	27
Obrázek 12 – Schéma jednostupňového laserového navařování .....	32
Obrázek 13 – Laserové přetavování povrchu .....	33
Obrázek 14 – Princip abrazivního opotřebení .....	35
Obrázek 15 – Princip adhezivního opotřebení .....	36
Obrázek 16 – Princip erozivního opotřebení .....	36
Obrázek 17 – Závislost intenzity erozivního opotřebení na úhlu dopadu erozivních částic $\theta$ a na povaze erodovaného materiálu .....	37
Obrázek 18 – Rychlost eroze a mikrotvrdost HV0,1 v závislosti na úrovni laserového přetavení HVOF nástřiku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\text{NiCr}$ .....	40
Obrázek 19 – Průběh koeficientu tření COF a rychlosti opotřebení laserově přetaveného plazmového nástřiku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\text{NiCr}$ v závislosti na počtu cyklů při tribologické zkoušce podle ASTM G77 .....	40
Obrázek 20 – Rychlost opotřebení v závislosti na velikosti karbidů WC původního prášku a na laserovém přetavení nástřiku WC-12Co .....	43
Obrázek 21 – Závislost mikrotvrdosti HV0,2 na míře laserového přetavení (ta postupně klesala od parametrů LH1 pro zcela přetavený nástřik až k parametrům LH4) pro nástřik WC- $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$ .....	44
Obrázek 22 – Závislost pórovitosti na míře laserového přetavení (ta postupně klesala od vzorku LH1 pro zcela přetavený nástřik až ke vzorku LH4) pro nástřik WC- $2\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$ ..	45
Obrázek 23 – Koeficient tření COF a rychlost opotřebení přetaveného a původního nezměněného nástřiku WC- $24\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}6\text{Ni}$ .....	46

Obrázek 24 – Vliv teploty na oxidační odolnost a odolnost vůči tečení (creepu) pro různé typy materiálů.....	49
Obrázek 25 – FCC mřížka.....	51
Obrázek 26 – Průběh mikrotvrlosti HV <sub>0,3</sub> v závislosti na přetavení nástřiku Stellite 6.....	58
Obrázek 27 – Koeficient opotřebení K a koeficient tření COF v závislosti na úrovni laserového přetavení HVOF nástřiku Stellite 6.....	59
Obrázek 28 – Koeficient opotřebení K a koeficient tření COF v závislosti na úrovni laserového přetavení HVOF nástřiku NiCrBSi.....	64
Obrázek 29 – Koeficient opotřebení K v závislosti na úrovni laserového přetavení APS nástřiku NiCrBSi.....	64
Obrázek 30 – Isotermické fázové diagramy terciárního systému Ni–Cr–Mo.....	66
Obrázek 31 – Schematické zobrazení vzájemného postavení krystalových mřížek fází $\gamma$ a oP6 ( $\gamma'$ ).....	67
Obrázek 32 – Prášek Hastelloy C-276 a CoCrTaAlCSiY.....	73
Obrázek 33 – Význam kontaktní hloubky $h_c$ při instrumentované vnikací zkoušce tvrdosti... 78	78
Obrázek 34 – Náskres zařízení pro lineárně oscilační „ball-on-flat“ test podle normy ASTM G133-05.....	79
Obrázek 35 – Náskres zařízení pro „pin-on-disc“ test podle normy ASTM G99-17.....	80
Obrázek 36 – Náskres zařízení pro zkoušku suchý písek/pryžový disk (DSRW) podle normy ASTM G65.....	81
Obrázek 37 – Náskres centrifugálního erozivního zařízení.....	82
Obrázek 38 – Schéma difrakce dopadajících vln popsaných Braggovou rovnicí.....	84
Obrázek 39 – Naměřená a instrumentální funkce.....	85
Obrázek 40 – Vzorek H0 (měření pórovitosti).....	86
Obrázek 41 – Náskres vzorku pro měření zbytkových napětí odvrtávací metodou a fotografie použitého experimentálního zařízení MTS3000-Restan.....	87
Obrázek 42 – Ukázka ovlivnění povrchu HVOF nástřiku Hastelloy C-276 pomocí různých parametrů laseru (šířka jednotlivých stop laseru je přibližně 12 mm).....	88
Obrázek 43 – Vzorky H0-H12 (optická mikroskopie).....	89-91
Obrázek 44 – Vzorky H0, H6 a H8 (optická mikroskopie).....	93
Obrázek 45 – Vzorky T0, T1 a T5 (optická mikroskopie).....	95
Obrázek 46 – Hodnoty naměřené pórovitosti.....	96
Obrázek 47 – Vzorek T5 s maticí vtisků pro měření mikrotvrlosti HV <sub>0,1</sub> .....	96
Obrázek 48 – Hodnoty mikrotvrlosti HV <sub>0,1</sub> pro různé vzdálenosti od rozhraní mezi substrátem a nástřikem.....	97

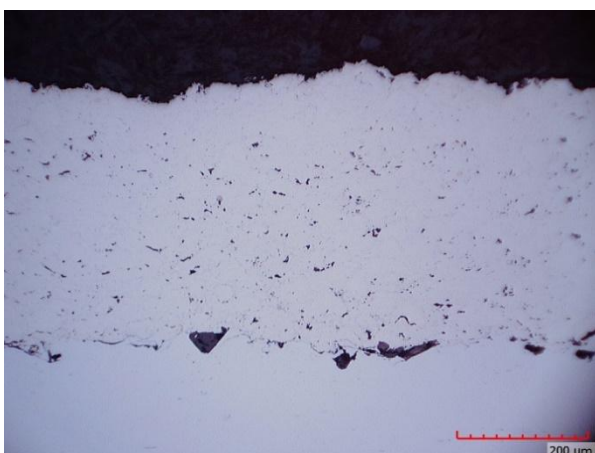


Obrázek 49 – Vzorky T0, T1 a T5 nástřiku CoCrTaAlCSiY po zkoušce ASTM G133-05 (velikost vzorů je přibližně 25 mm) .....	98
Obrázek 50 – Průměrné hodnoty koeficientu tření COF zaznamenané během zkoušky ASTM G133-05 .....	99
Obrázek 51 – Vypočtené průměrné hodnoty koeficientu tření COF ze zkoušky ASTM G133-05 .....	99
Obrázek 52 – Vypočtené průměrné hodnoty koeficientu opotřebení K ze zkoušky ASTM G133-05 .....	100
Obrázek 53 – Vzorky H0, H6 a H8 (SEM třecích stop).....	101
Obrázek 54 – Vzorky T0, T1 a T5 (SEM třecích stop).....	102
Obrázek 55 – Průměrné hodnoty koeficientu tření COF zaznamenané během zkoušky ASTM G99-17.....	104
Obrázek 56 – Vypočítané průměrné hodnoty koeficientu tření COF ze zkoušky ASTM G99-17 .....	105
Obrázek 57 – Vypočtené průměrné hodnoty koeficientu opotřebení K ze zkoušky ASTM G99-17.....	105
Obrázek 58 – Průběh koeficientu opotřebení K během zkoušky ASTM G65 .....	107
Obrázek 59 – Vypočtené hodnoty koeficientu opotřebení K ze zkoušky ASTM G65 .....	107
Obrázek 60 – Závislost kumulativního objemového úbytku na úhlu dopadu erodentu během erozivní zkoušky.....	109
Obrázek 61 – Vzorky H0, H6 a H8 (SEM po erozní zkoušce) .....	110
Obrázek 62 – Vzorky T0, T1 a T5 (SEM po erozní zkoušce).....	111
Obrázek 63 – Vzorky H0, H6 a H8 (SEM příčných průřezů) .....	113-115
Obrázek 64 – Vzorky T0, T1 a T5 (SEM příčných průřezů) .....	116-118
Obrázek 65 – Poškození vrtacích nástrojů během odvrtávací zkoušky.....	123
Obrázek 66 – Závislost průměrné deformace tenzometrické růžice na hloubce vrtání.....	124
Obrázek 67 – Vzorky T0-T8 (optická mikroskopie).....	141-142
Obrázek 68 – Vzorek H8 (zcela tepelně zpracovaný) .....	142-143
Obrázek 69 – Vzorky H0, H6, H8, T0, T1 a T5 (SEM třecích stop) .....	143-144
Obrázek 70 – Liniová EDX analýza vzorku H0 (nezměněný).....	144
Obrázek 71 – Plošná EDX analýza vzorku H0 (nezměněný).....	145
Obrázek 72 – Liniová EDX analýza vzorku H0 (nezměněný).....	146
Obrázek 73 – Plošná EDX analýza vzorku H6 (částečně tepelně zpracovaný) .....	147
Obrázek 74 – Liniová EDX analýza vzorku H6 (částečně tepelně zpracovaný).....	148
Obrázek 75 – Liniová EDX analýza vzorku H8 (zcela tepelně zpracovaný).....	149
Obrázek 76 – Plošná EDX analýza vzorku H8 (zcela tepelně zpracovaný).....	150

Obrázek 77 – Liniová EDX analýza vzorku H8 (zcela tepelně zpracovaný).....	151
Obrázek 78 – Bodová EDX analýza vzorku H8 (zcela tepelně zpracovaný).....	152
Obrázek 79 – Bodová EDX analýza vzorku T0 (nezměněný) .....	152
Obrázek 80 – SEM snímky vzorku T1 (částečně tepelně zpracovaný).....	153
Obrázek 81 – Plošná EDX analýza vzorku T5 (zcela tepelně zpracovaný).....	154
Obrázek 82 – Závislost deformace tenzometrické růžice na hloubce vrtání při odvrtávací zkoušce vzorku T0 (nezměněný).....	155
Obrázek 83 – Závislost deformace tenzometrické růžice na hloubce vrtání při odvrtávací zkoušce vzorku T1 (částečně tepelně zpracovaný).....	155
Obrázek 84 – Závislost deformace tenzometrické růžice na hloubce vrtání při odvrtávací zkoušce vzorku T5 (zcela tepelně zpracovaný).....	156



Obrázek 67 – a) Vzorek T0



Obrázek 67 – b) Vzorek T1



Obrázek 67 – c) Vzorek T2



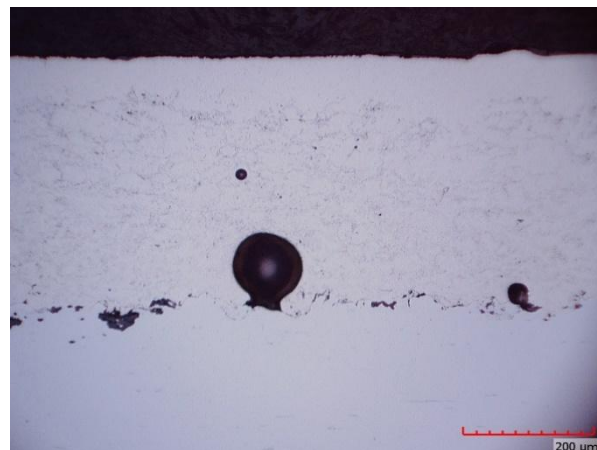
Obrázek 67 – d) Vzorek T3



Obrázek 67 – e) Vzorek T4



Obrázek 67 – f) Vzorek T5



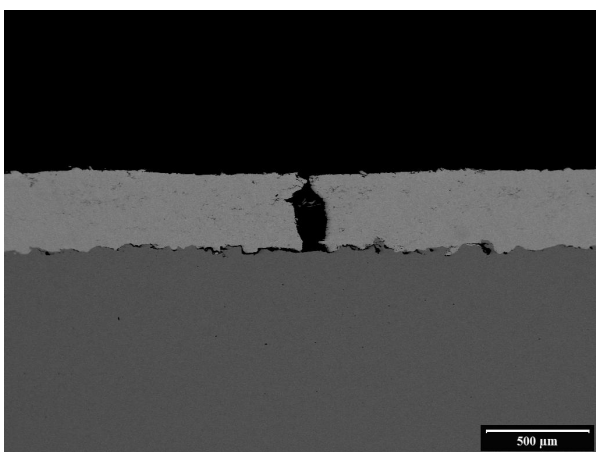
Obrázek 67 – g) Vzorek T6



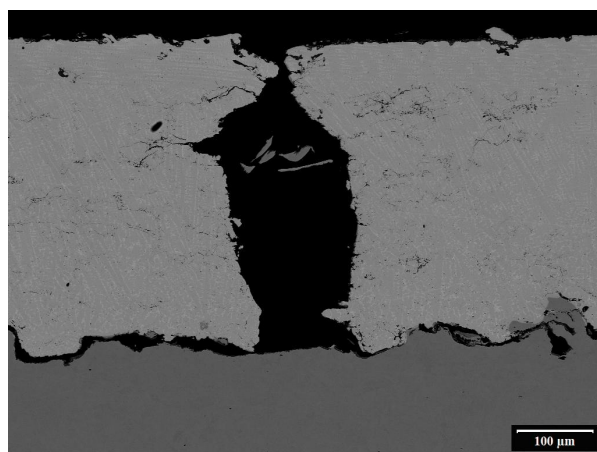
Obrázek 67 – h) Vzorek T7



Obrázek 67 – i) Vzorek T8

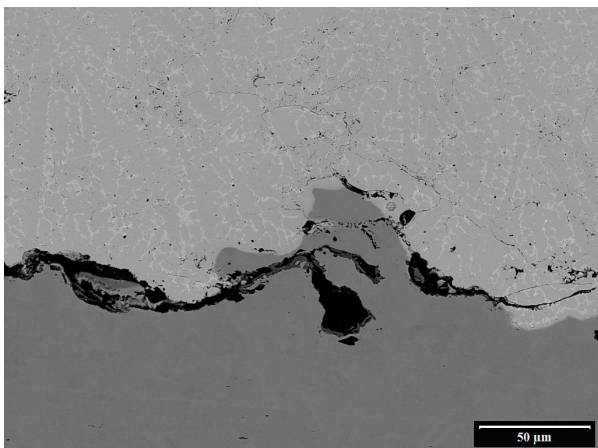


Obrázek 68 – a) Vzorek H8  
(zcela tepelně zpracovaný)

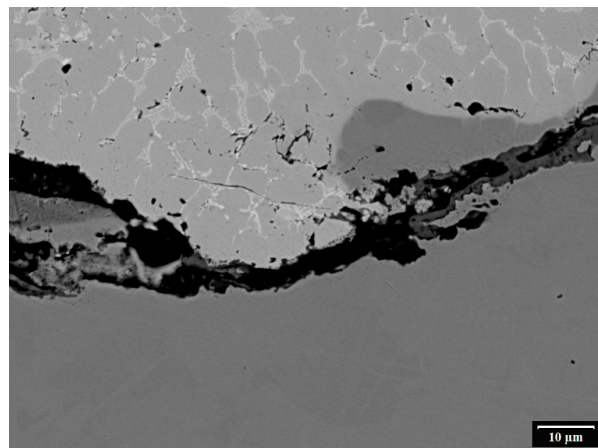


Obrázek 68 – b) Vzorek H8  
(zcela tepelně zpracovaný)

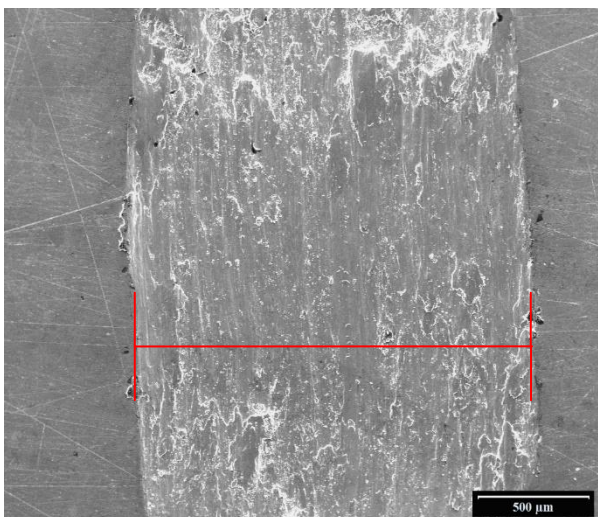




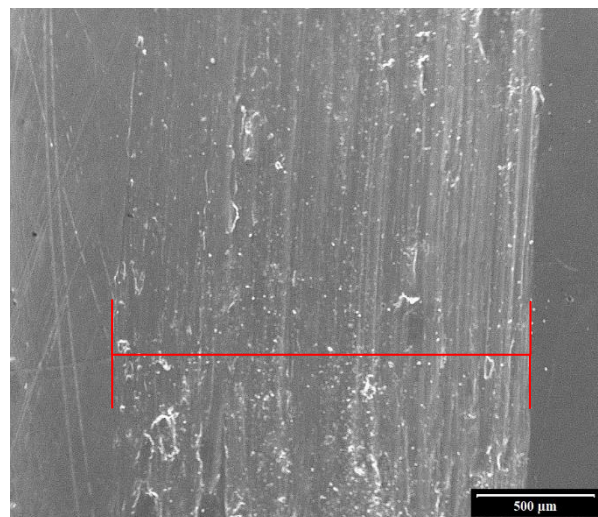
Obrázek 68 – c) Vzorek H8  
(zcela tepelně zpracovaný)



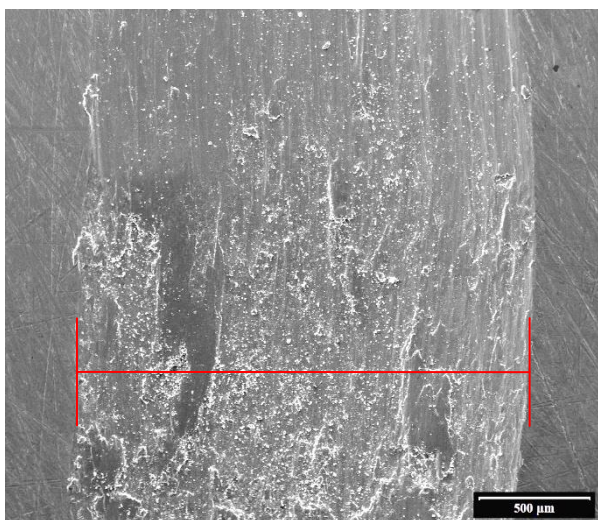
Obrázek 68 – d) Vzorek H8  
(zcela tepelně zpracovaný)



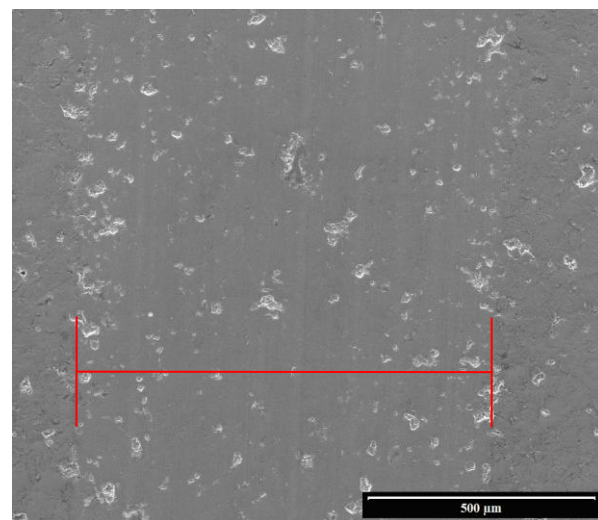
Obrázek 69 – a) Vzorek H0 (nezměněný)



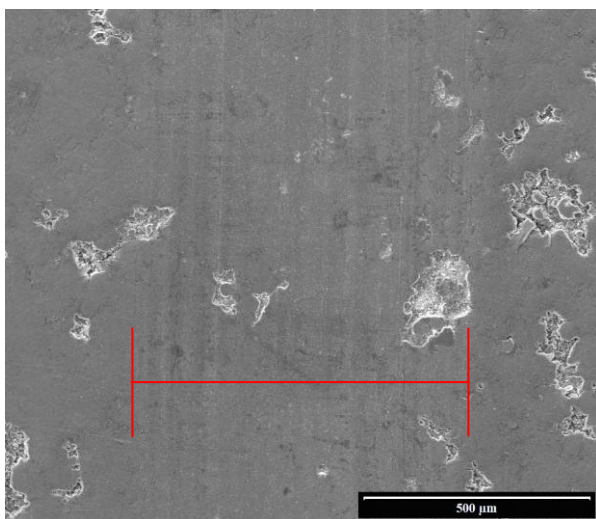
Obrázek 69 – b) Vzorek H6  
(částečně tepelně zpracovaný)



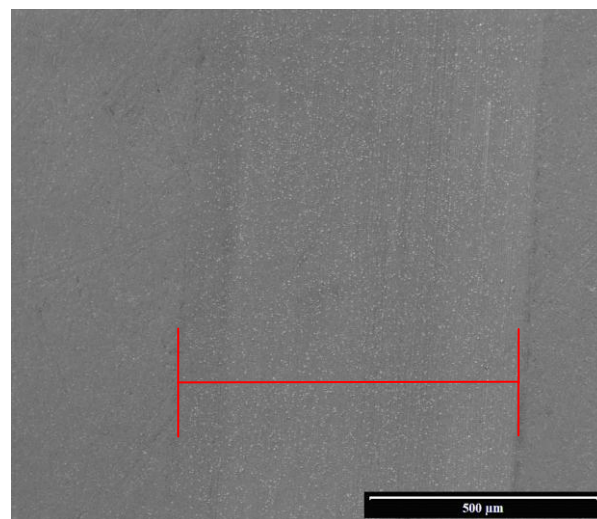
Obrázek 69 – c) Vzorek H8  
(zcela tepelně zpracovaný)



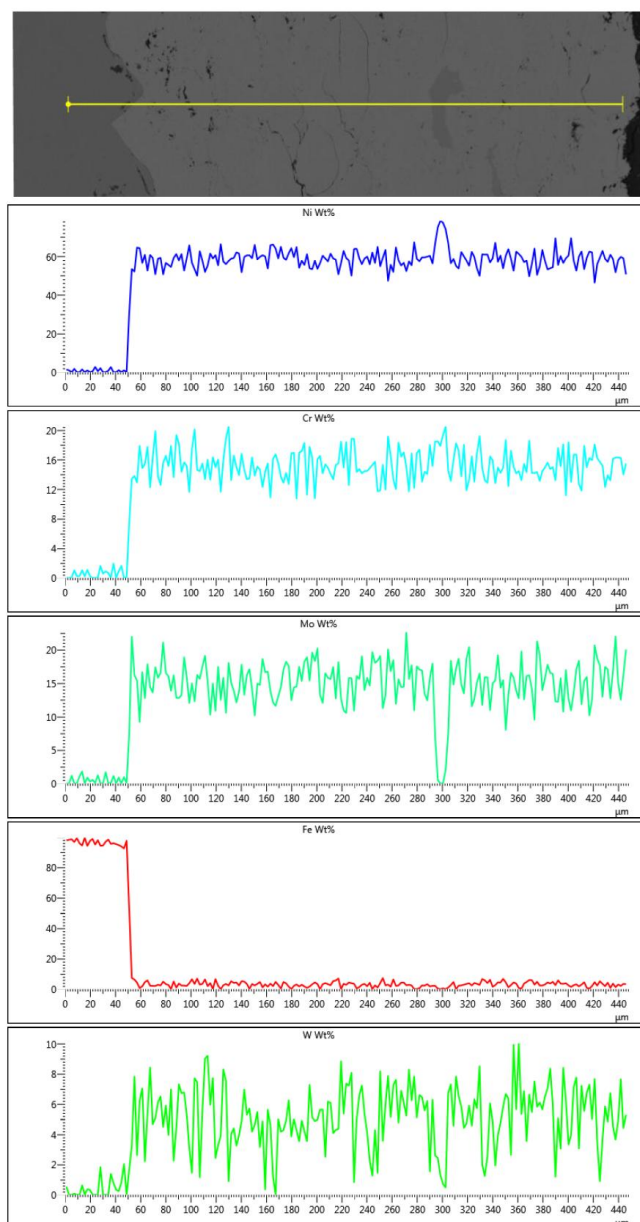
Obrázek 69 – d) Vzorek T0 (nezměněný)



Obrázek 69 – e) Vzorek T1  
(částečně tepelně zpracovaný)

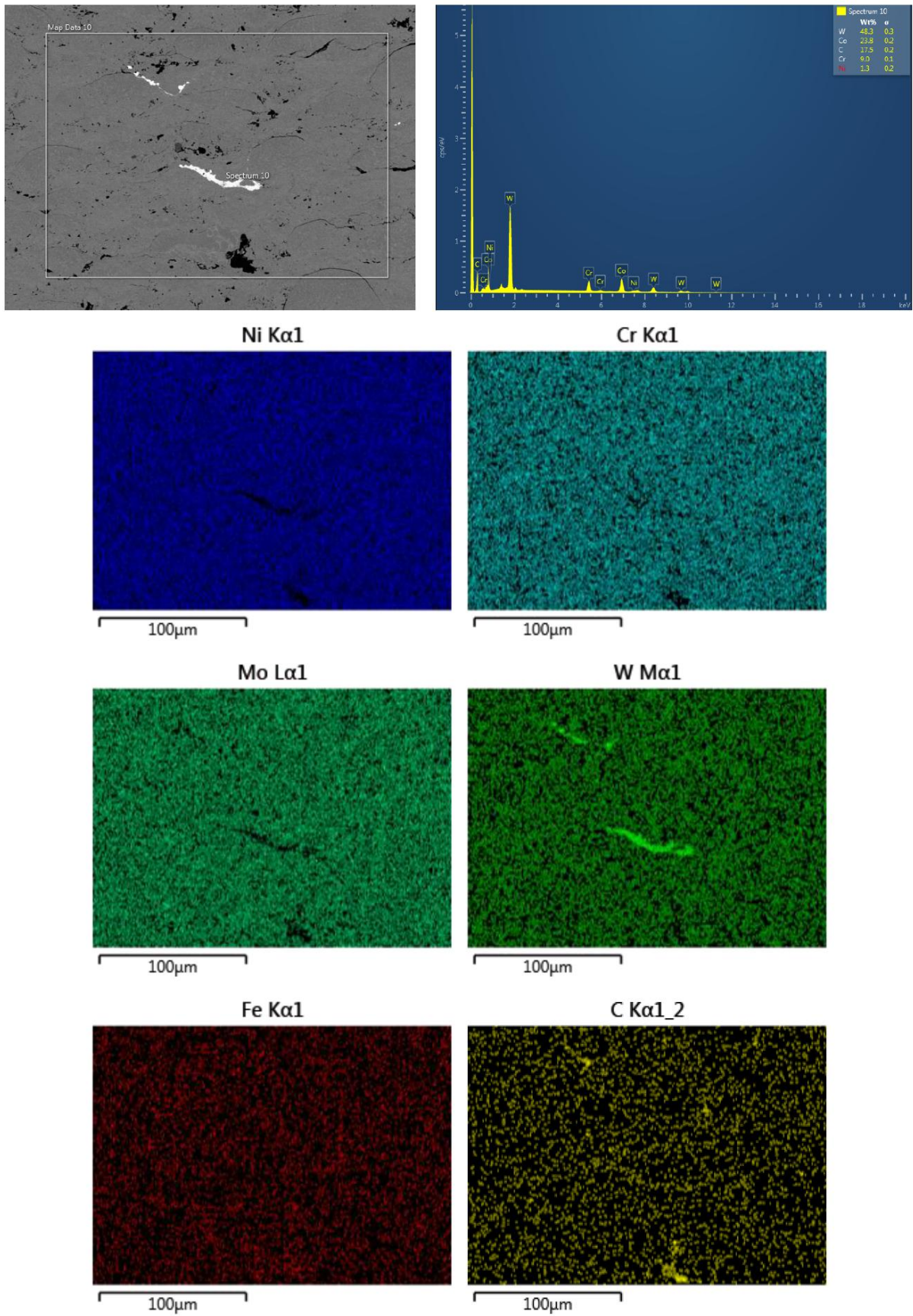


Obrázek 69 – f) Vzorek T5  
(zcela tepelně zpracovaný)



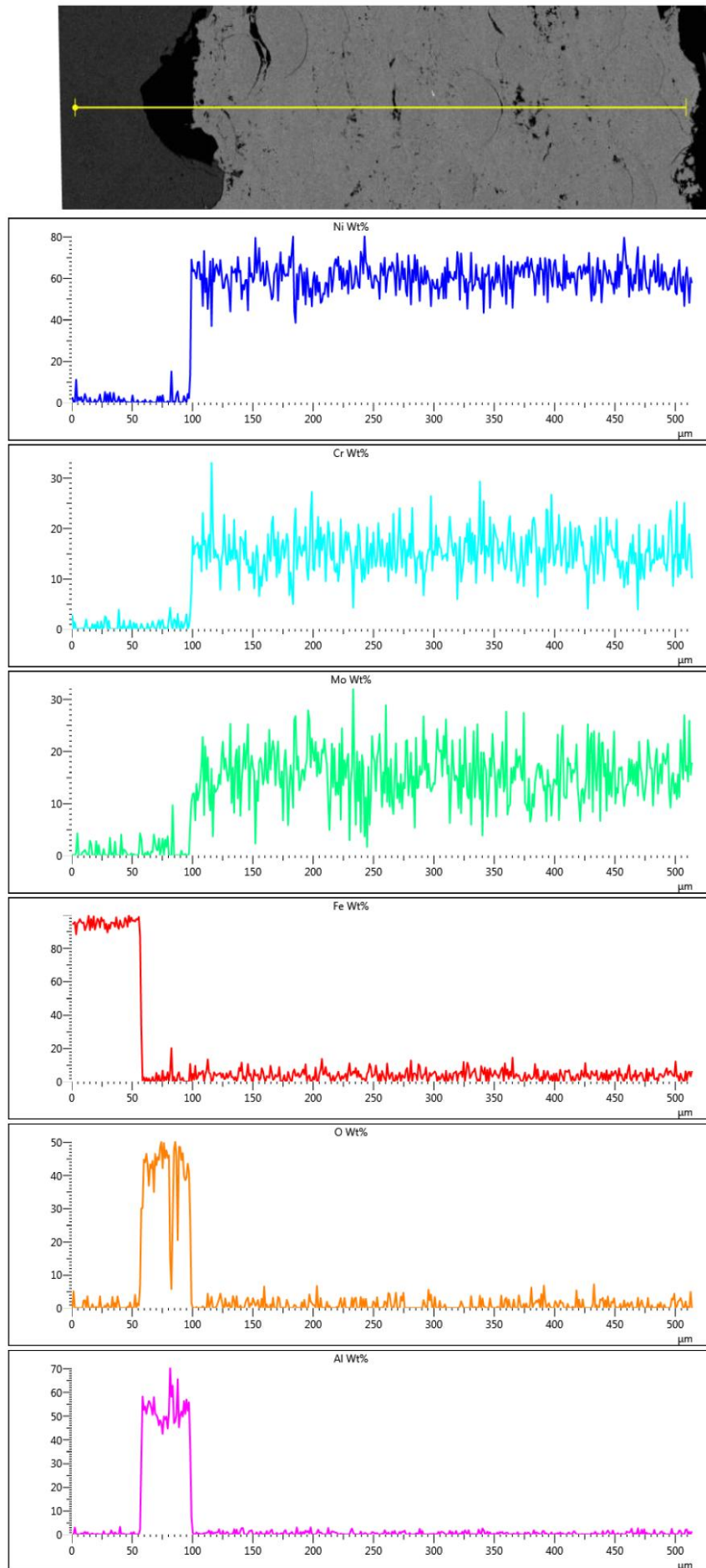
Obrázek 70 – Liniová EDX analýza vzorku H0 (nezměněný)



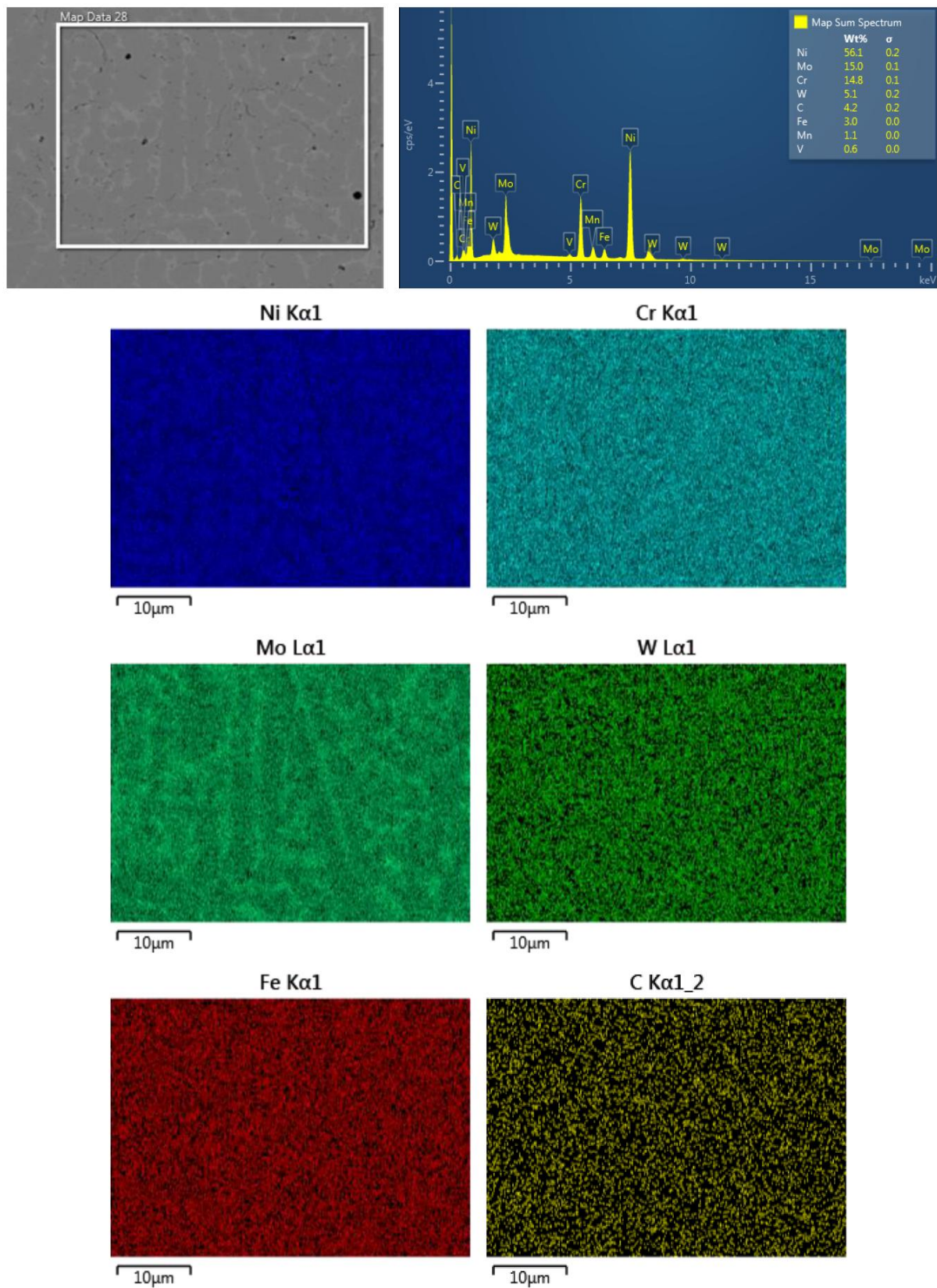


Obrázek 71 – Plošná EDX analýza vzorku H0 (nezměněný)

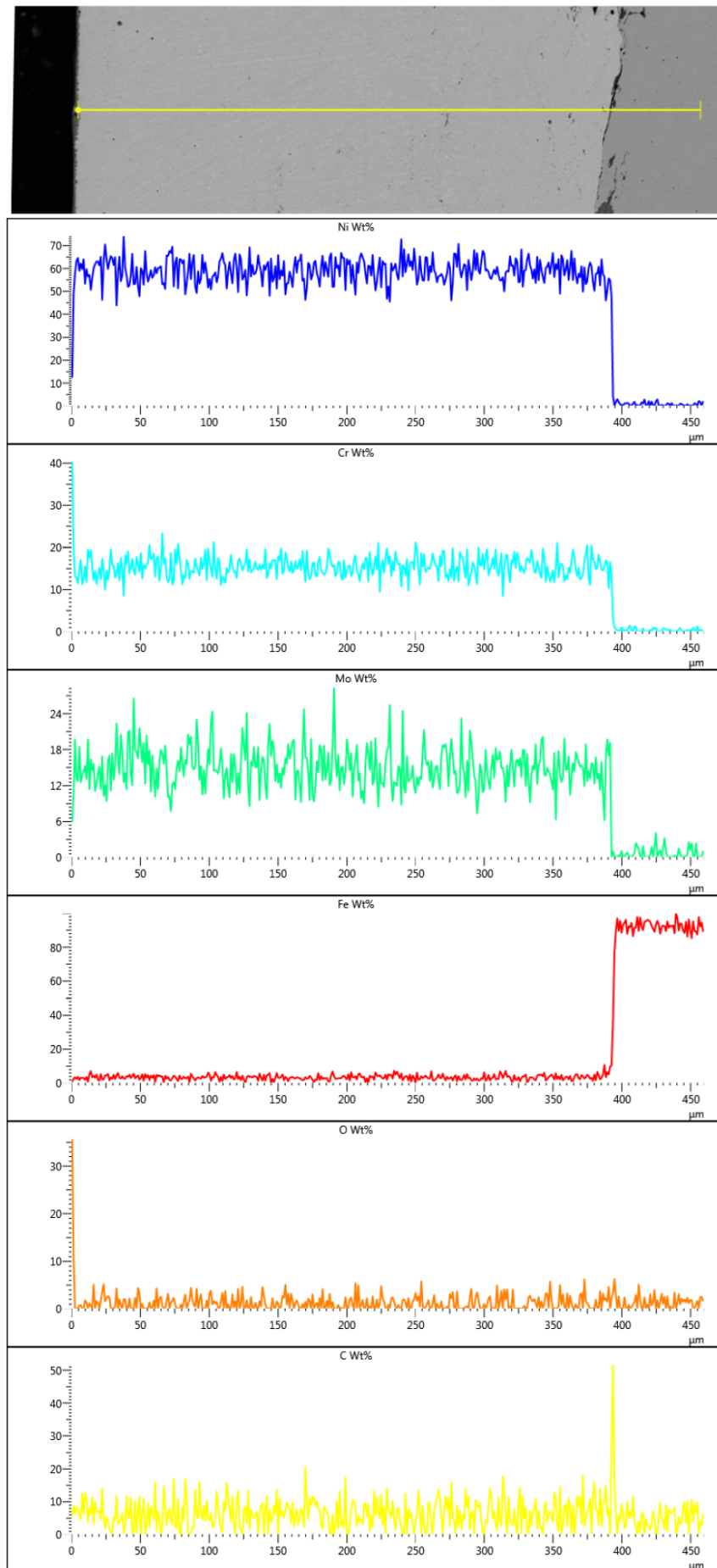




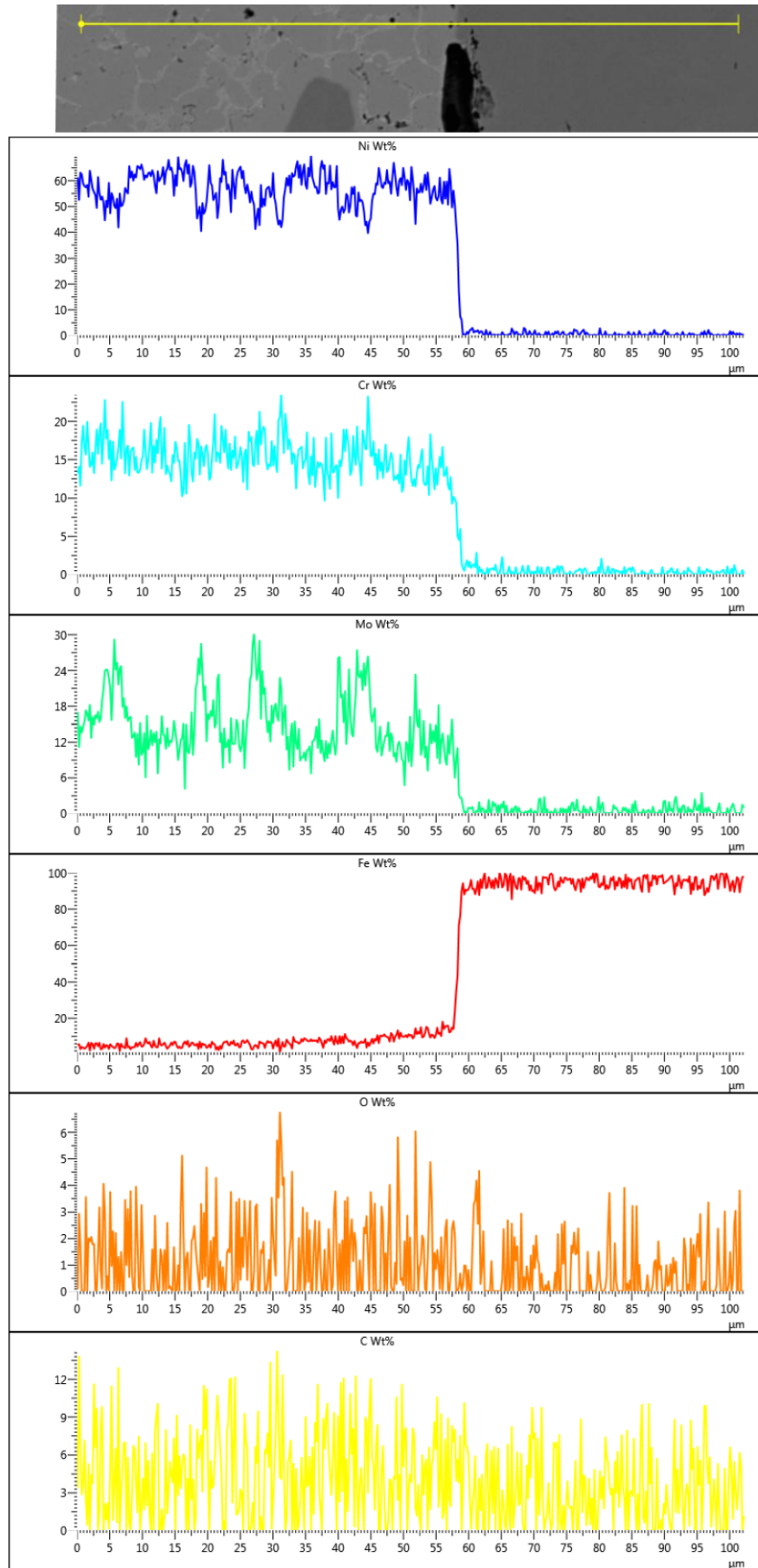
Obrázek 72 – Liniová EDX analýza vzorku H0 (nezměněný)



Obrázek 73 – Plošná EDX analýza vzorku H6 (částečně tepelně zpracovaný)

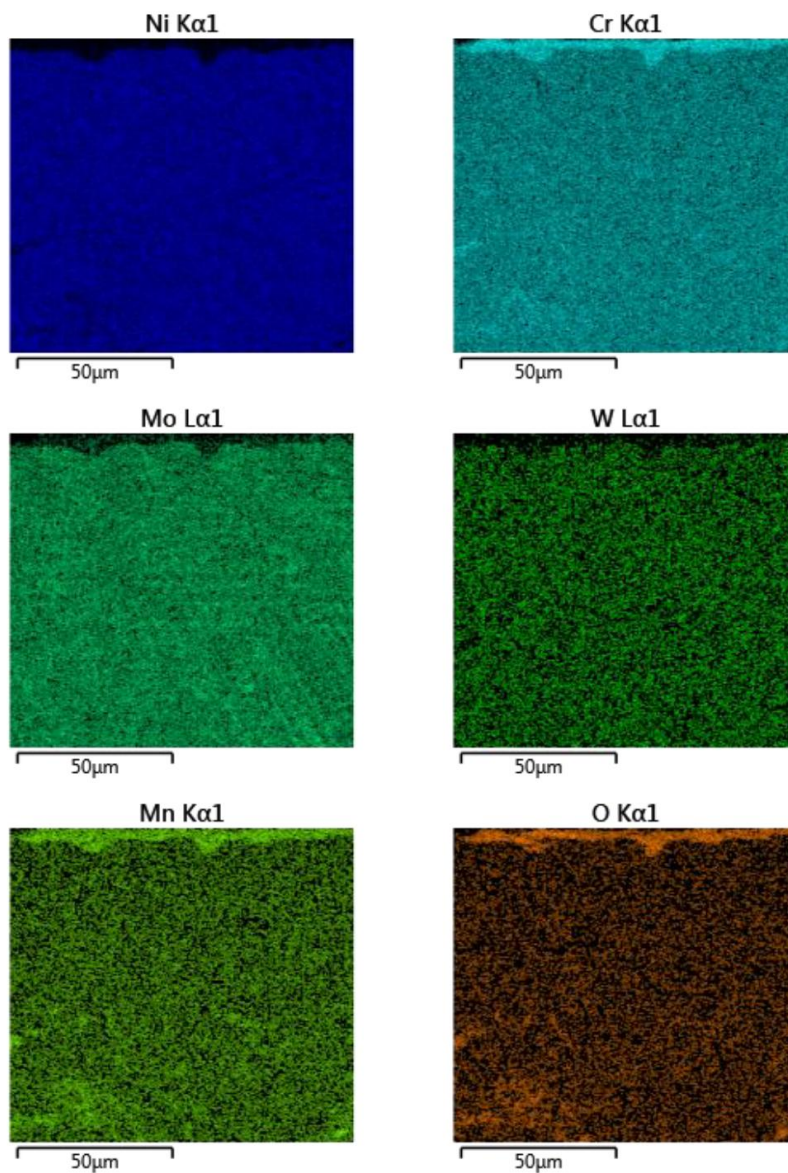
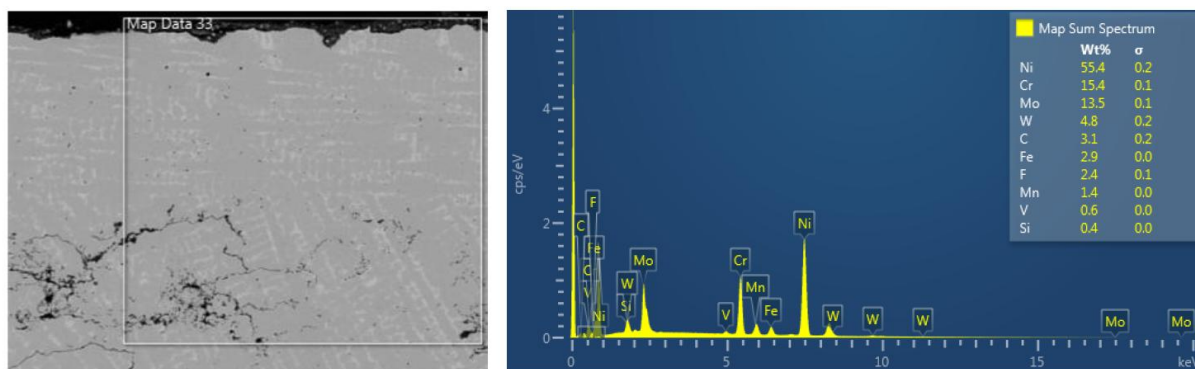


Obrázek 74 – Liniová EDX analýza vzorku H6 (částečně tepelně zpracovaný)

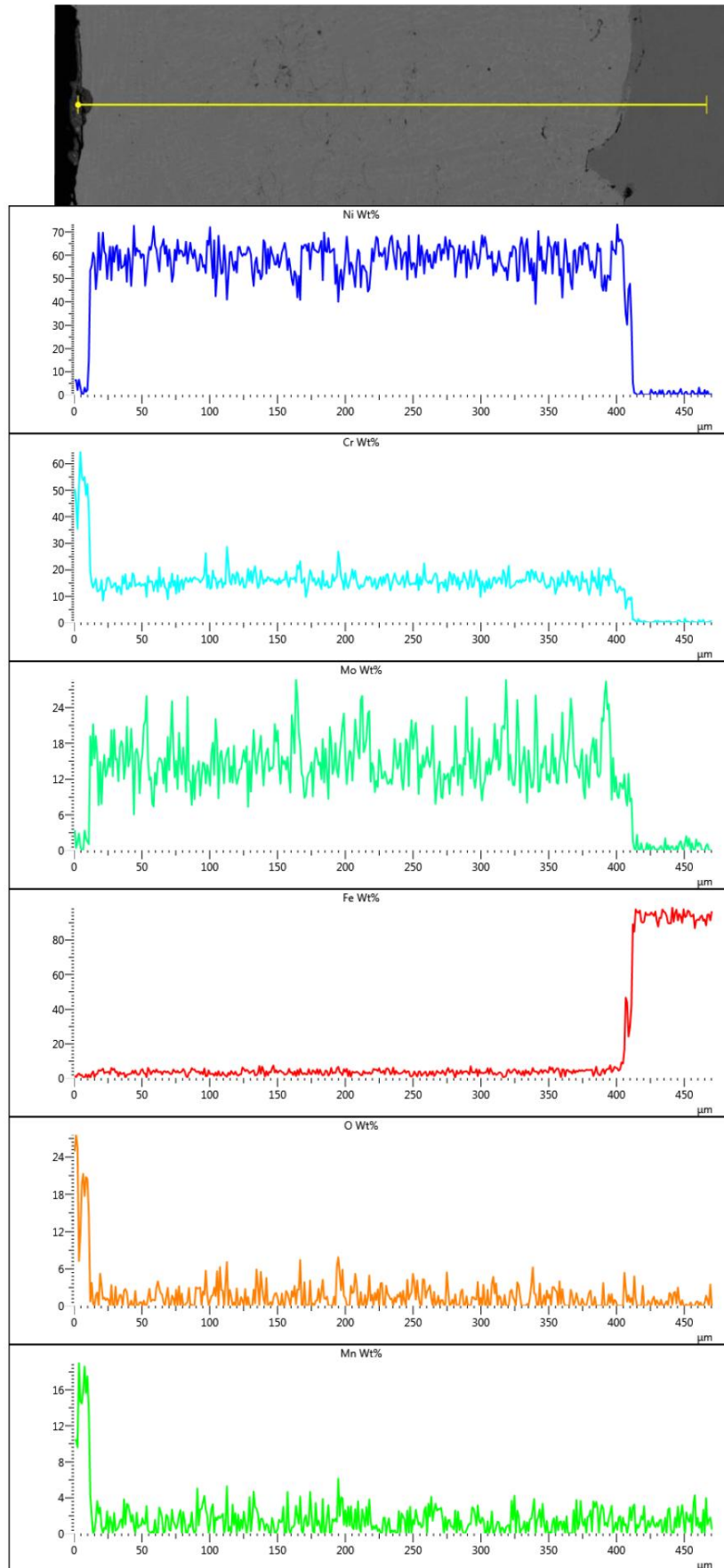


Obrázek 75 – Liniová EDX analýza vzorku H8 (zcela tepelně zpracovaný)

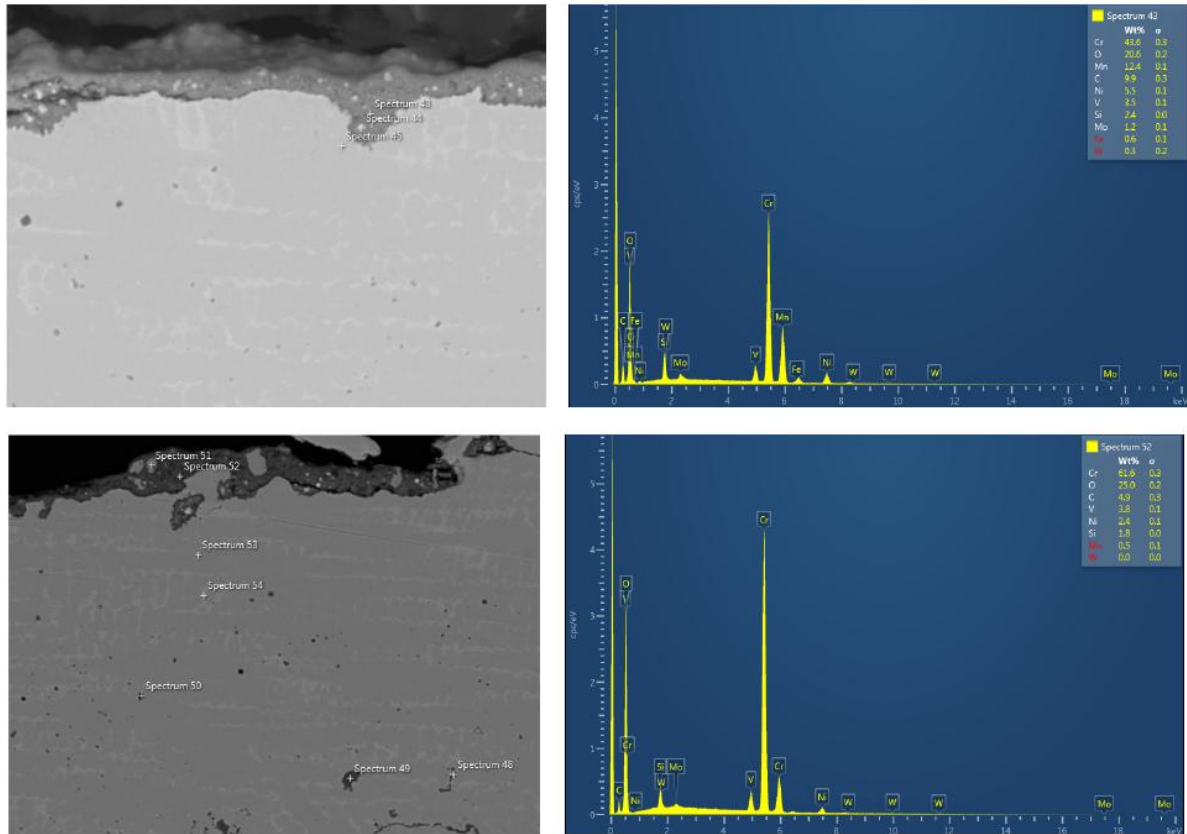




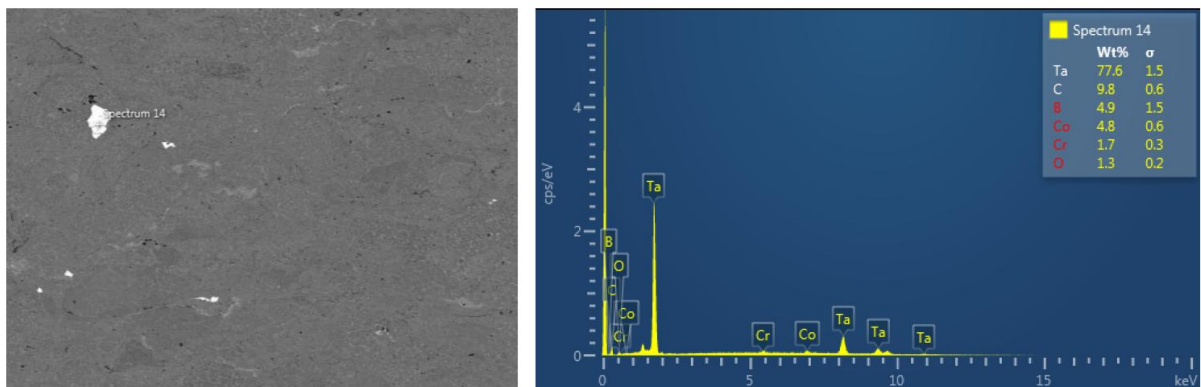
Obrázek 76 – Plošná EDX analýza vzorku H8 (zcela tepelně zpracovaný)



Obrázek 77 – Liniová EDX analýza vzorku H8 (zcela tepelně zpracovaný)

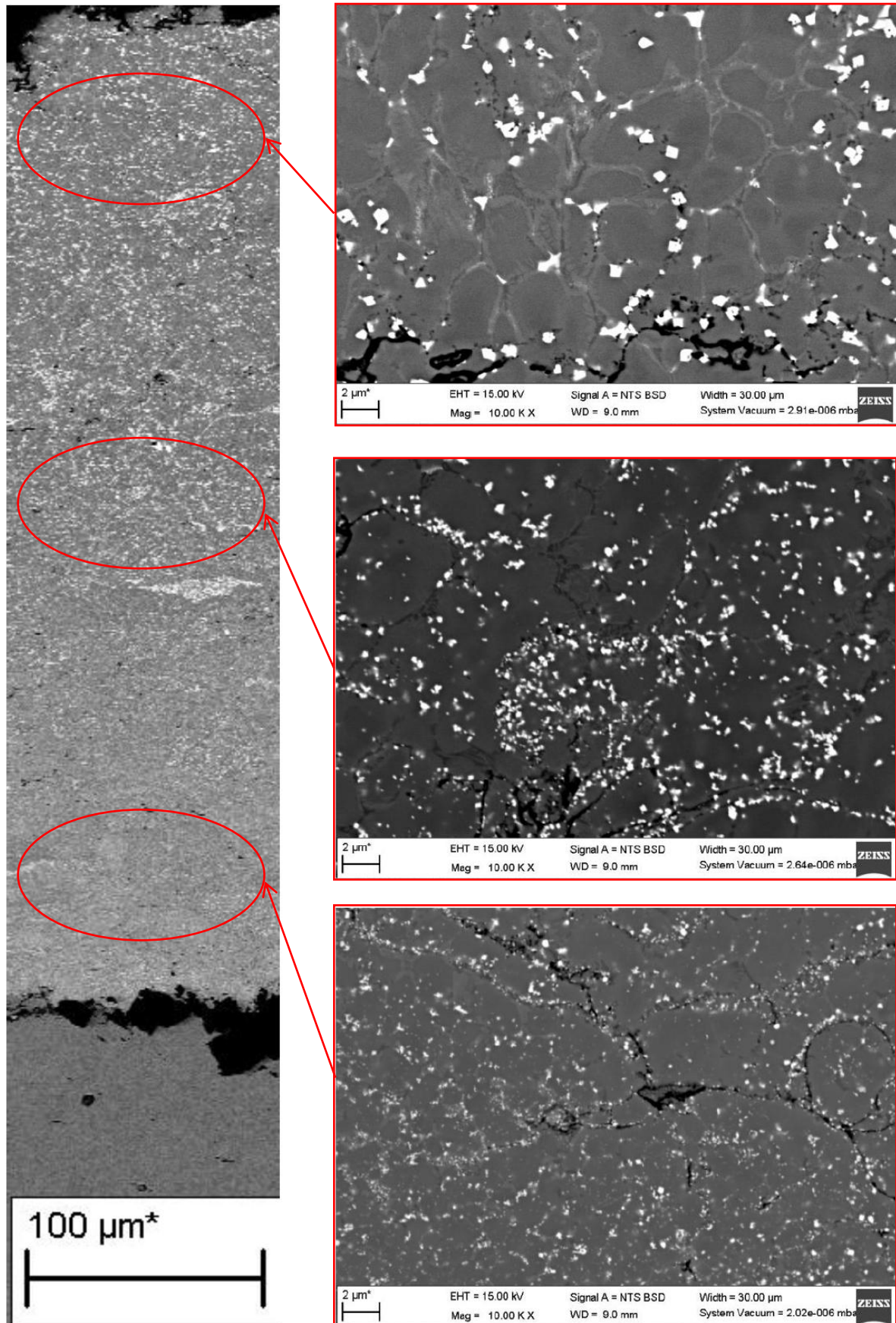


Obrázek 78 – Bodová EDX analýza vzorku H8 (zcela tepelně zpracovaný)

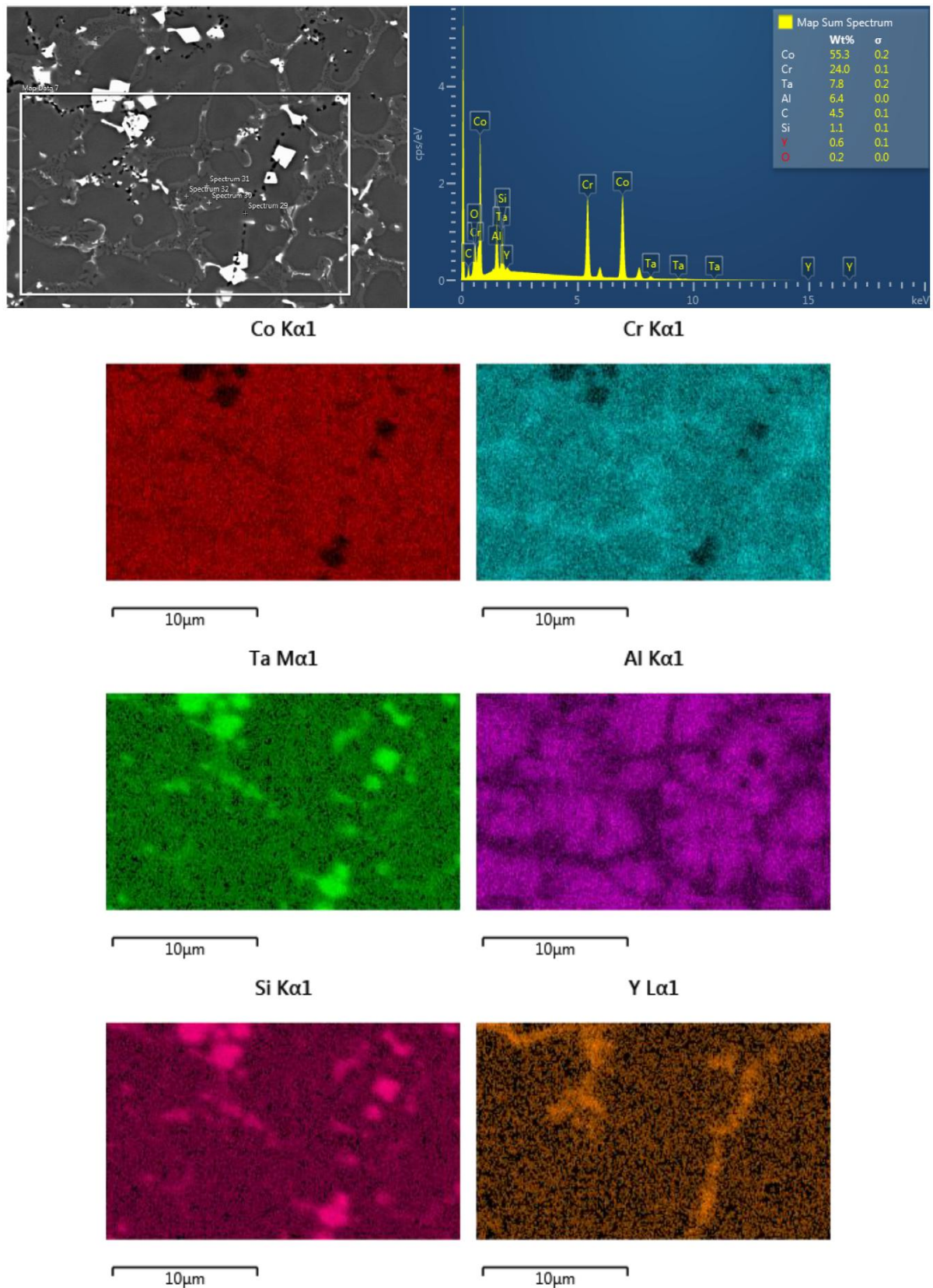


Obrázek 79 – Bodová EDX analýza vzorku T0 (nezměněný)

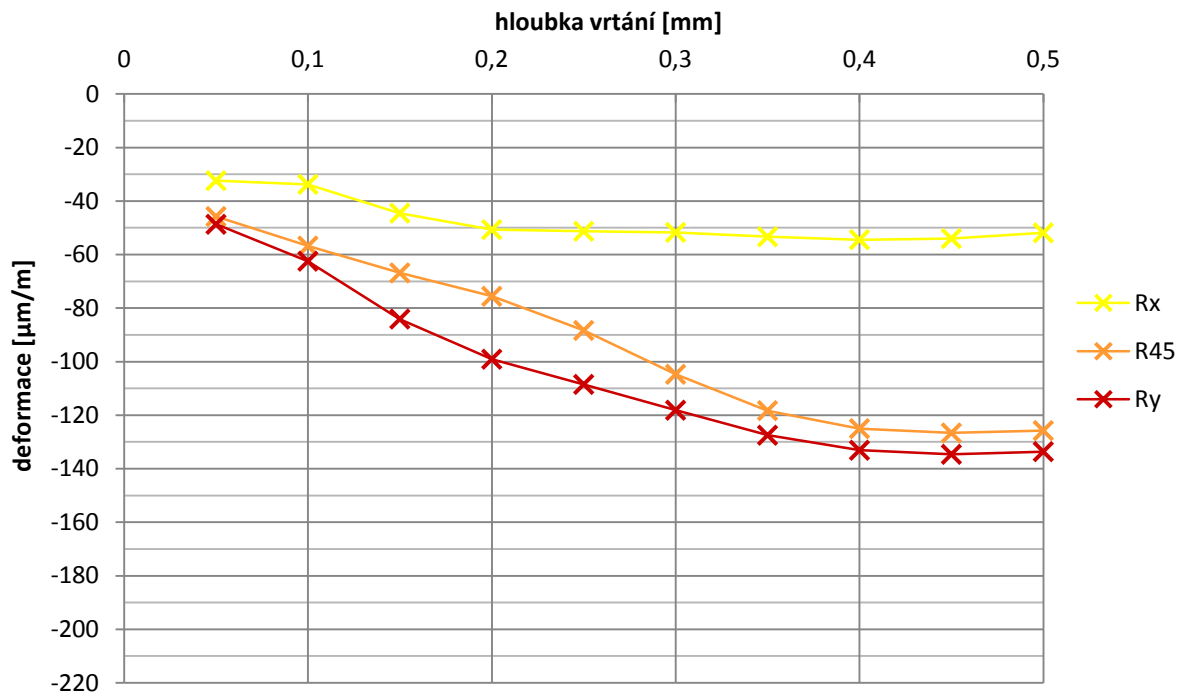




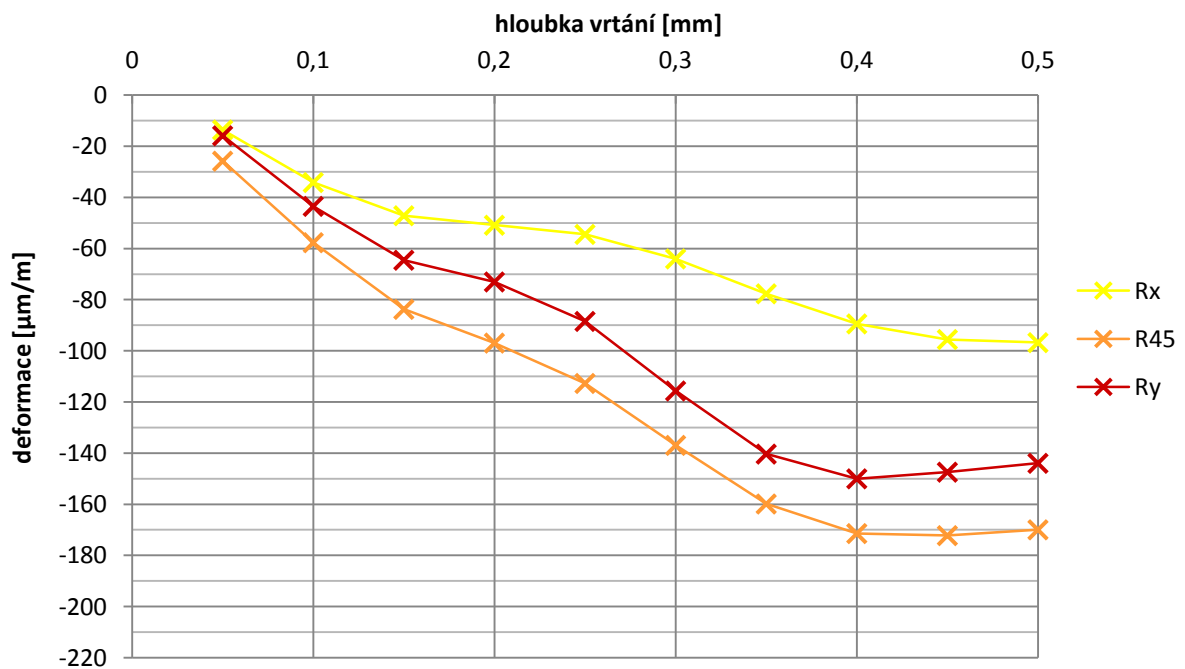
Obrázek 80 – SEM snímky vzorku T1 (částečně tepelně zpracovaný)



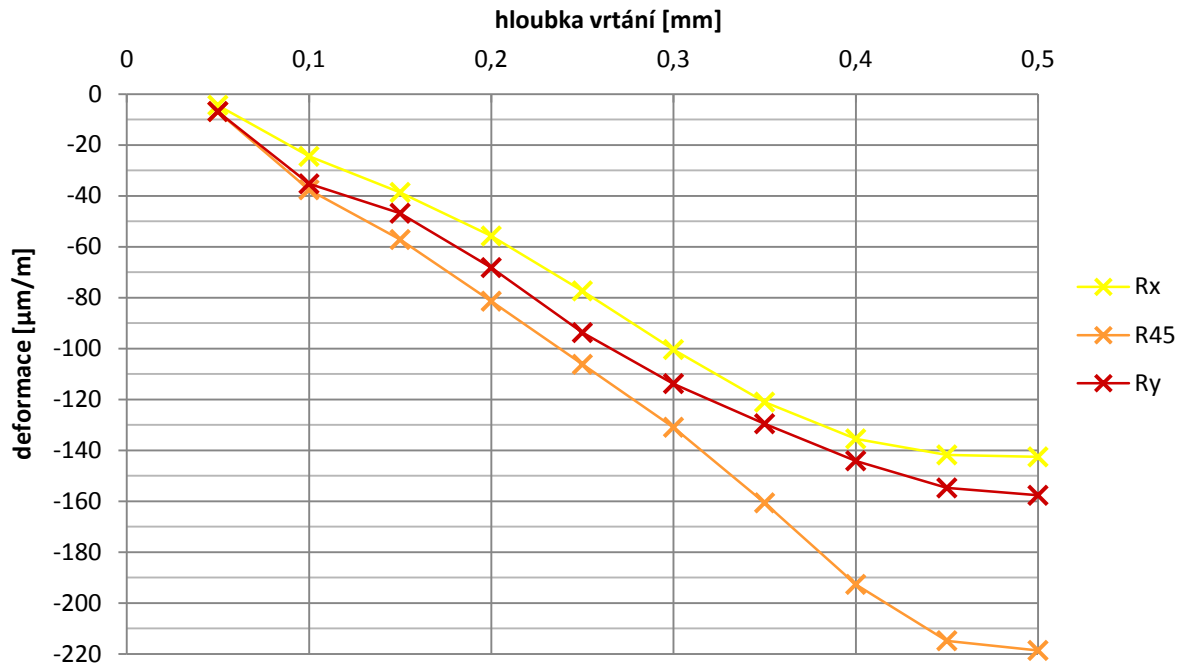
Obrázek 81 – Plošná EDX analýza vzorku T5 (zcela tepelně zpracovaný)



Obrázek 82 – Závislost deformace tenzometrické růžice na hloubce vrtání při odvrtávací zkoušce vzorku T0 (nezměněný)



Obrázek 83 – Závislost deformace tenzometrické růžice na hloubce vrtání při odvrtávací zkoušce vzorku T1 (částečně tepelně zpracovaný)



Obrázek 84 – Závislost deformace tenzometrické růžice na hloubce vrtání při odvrtávací zkoušce vzorku T5 (zcela tepelně zpracovaný)



## *Seznam tabulek*

Tabulka 1 – Porovnání technických parametrů různých metod žárového stříkání.....	16
Tabulka 2 – Porovnání vybraných parametrů nejběžnějších typů laserů .....	30
Tabulka 3 – Chemické složení $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ v hm. % .....	38
Tabulka 4 – Chemické složení $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$ v hm. % .....	40
Tabulka 5 – Chemické složení $\text{WC-12Co}$ a $\text{WC-17Co}$ v hm. % .....	41
Tabulka 6 – Chemické složení $\text{WC-Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$ v hm. % .....	44
Tabulka 7 – Chemické složení Stellite 6 v hm. % .....	56
Tabulka 8 – Podíl fází ( $\pm 5\%$ ) s FCC/HCP mřížkou na povrchu vzorku a třecí stopy v závislosti na úrovni laserového přetavení nástřiku Stellite 6 .....	60
Tabulka 9 – Chemické složení superslitiny $\text{CoCrTaAlCSiY}$ v hm. % .....	60
Tabulka 10 – Chemické složení niklové superslitiny $\text{NiCrBSi}$ v hm. % .....	63
Tabulka 11 – Chemické složení prášku Hastelloy C-276 využívaného pro HVOF nástřiky v hm. % .....	65
Tabulka 12 – Chemické složení použitého substrátu a prášků pro HVOF nástřiky v hm. % ..	72
Tabulka 13 – Parametry HVOF zařízení pro tvorbu nástřiků Hastelloy C-276 a $\text{CoCrTaAlCSiY}$ .....	73
Tabulka 14 – Použitý postup přípravy metalografických vzorků.....	76
Tabulka 15 – Parametry laseru pro přetavování HVOF nástřiků Hastelloy C-276.....	88
Tabulka 16 – Parametry laseru pro přetavování HVOF nástřiků $\text{CoCrTaAlCSiY}$ .....	91
Tabulka 17 – Zjednodušené označení jednotlivých skupin vzorků.....	92
Tabulka 18 – Průměrné hodnoty maximální hloubky drážek po zkoušce ASTM G133-05 ..	100
Tabulka 19 – Chemické složení použitého prášku Hastelloy C-276 a HVOF nástřiků s různou mírou tepelného zpracování zjištěné pomocí EDX analýzy v hm. % .....	116
Tabulka 20 – Chemické složení použitého prášku $\text{CoCrTaAlCSiY}$ a HVOF nástřiků s různou mírou tepelného zpracování zjištěné pomocí EDX analýzy v hm. % .....	119
Tabulka 21 – Hmotnostní podíl jednotlivých fází v materiálu Hastelloy C-276 před a po deposici HVOF nástřiků s různou mírou tepelného zpracování pomocí laseru (vyhodnoceno na IPP) .....	120
Tabulka 22 – Hmotnostní podíl jednotlivých fází včetně jejich krystalové mřížky v HVOF nástřicích materiálu Hastelloy C-276 s různou mírou tepelného zpracování pomocí laseru (vyhodnoceno na NTC) .....	120
Tabulka 23 – Hmotnostní podíl jednotlivých fází v materiálu $\text{CoCrTaAlCSiY}$ před a po deposici HVOF nástřiků s různou mírou tepelného zpracování pomocí laseru (vyhodnoceno na IPP) .....	121

Tabulka 24 – Hmotnostní podíl jednotlivých fází včetně jejich krystalové mřížky v HVOF nástřicích materiálu CoCrTaAlCSiY s různou mírou tepelného zpracování pomocí laseru (vyhodnoceno na NTC) .....	121
Tabulka 25 – Podíl fází s daným typem krystalové mřížky v HVOF nástřicích materiálu CoCrTaAlCSiY s různou mírou laserového tepelného zpracování (vyhodnoceno na NTC). .....	121
Tabulka 26 – Hodnoty pórovitosti.....	159
Tabulka 27 – Hodnoty mikrotvrdosti HV0,1.....	159
Tabulka 28 – Hodnoty průměrného koeficientu tření COF a koeficientu opotřebení K získané při tribologické zkoušce ASTM G133-05 .....	160
Tabulka 29 – Hodnoty průměrného koeficientu tření COF a koeficientu opotřebení K získané při tribologické zkoušce ASTM G99-17 .....	160
Tabulka 30 – Hodnoty průměrného koeficientu opotřebení K získané při tribologické zkoušce ASTM G65 .....	160
Tabulka 31 – Hodnoty průměrných objemových a hmotnostních úbytků získaných při erozivní zkoušce.....	161
Tabulka 32 – Objemový podíl jednotlivých fází včetně jejich krystalové mřížky v HVOF nástřicích materiálu Hastelloy C-276 s různou mírou tepelného zpracování pomocí laseru (vyhodnoceno na NTC) .....	162
Tabulka 33 – Objemový podíl jednotlivých fází včetně jejich krystalové mřížky v HVOF nástřicích materiálu CoCrTaAlCSiY s různou mírou tepelného zpracování pomocí laseru (vyhodnoceno na NTC) .....	162
Tabulka 34 – Naměřené (Rx, R45 a Ry) a vypočtené průměrné hodnoty deformací při odvrtávací zkoušce .....	162

Vzorek	Pórovitost [%]						
	Měření č.					Průměr	Výběrová směrodatná odchylka – $\sigma$
	1	2	3	4	5		
H0	2,727	2,253	3,14	4,032	3,368	3,10	0,67
H6	1,353	0,798	0,864	1,012	0,856	0,98	0,22
H8	1,016	1,079	0,976	0,423	1,125	0,92	0,29
T0	1,312	1,531	1,247	1,319	2,127	1,51	0,36
T1	0,675	0,764	0,776	0,649	0,691	0,71	0,06
T5	0,435	0,602	0,577	0,514	0,425	0,51	0,08

Tabulka 26 – Hodnoty pórovitosti

Vzdálenost vtisku od rozhraní mezi substrátem a nástřikem [ $\mu\text{m}$ ]	Hastelloy C-276			CoCrTaAlCSiY		
	HV0,1					
	H0	H6	H8	T0	T1	T5
350	417,9	239,1	257,8	670,2	812,2	700,7
250	461,1	255,2	242,7	543,3	810,5	764,8
150	373,7	259,4	278,2	608,4	870,6	710,5
50	398,4	277,0	282,4	659,2	821,3	595,8
-50	225,0	179,9	174,2	199,5	262,6	197,3
-150	246,1	187,4	180,5	193,8	251,7	195,3
	Výběrová směrodatná odchylka – $\sigma$					
	H0	H6	H8	T0	T1	T5
350	67,2	21,7	12,1	56,4	105,9	27,9
250	56,4	11,8	27,8	72,4	67,1	22,4
150	42,0	10,5	17,9	90,2	135,4	45,2
50	21,2	15,6	12,7	61,3	122,8	56,5
-50	13,1	6,7	5,7	10,3	24,4	15,4
-150	22,1	10,8	7,7	10,6	12,7	8,9

Tabulka 27 – Hodnoty mikrotvrdosti HV0,1



	<i>Hastelloy C-276</i>			<i>CoCrTaAlCSiY</i>		
	<i>H0</i>	<i>H6</i>	<i>H8</i>	<i>T0</i>	<i>T1</i>	<i>T5</i>
<i>Průměrný koeficient tření COF [-]</i>	0,653	0,652	0,655	0,398	0,354	0,394
<i>Výběrová směrodatná odchylka – σ</i>	0,016	0,033	0,030	0,053	0,040	0,043
<i>Koeficient opotřebení K [mm<sup>3</sup>/Nm]</i>	4,27E-04	5,21E-04	5,65E-04	3,87E-05	3,38E-05	2,65E-05
<i>Výběrová směrodatná odchylka – σ</i>	3,82E-05	1,04E-04	2,31E-05	2,66E-06	1,27E-06	2,81E-07

Tabulka 28 – Hodnoty průměrného koeficientu tření COF a koeficientu opotřebení K získané při tribologické zkoušce ASTM G133-05

	<i>Hastelloy C-276</i>			<i>CoCrTaAlCSiY</i>		
	<i>H0</i>	<i>H6</i>	<i>H8</i>	<i>T0</i>	<i>T1</i>	<i>T5</i>
<i>Průměrný koeficient tření COF [-]</i>	0,644	0,689	0,702	0,497	0,425	0,419
<i>Výběrová směrodatná odchylka – σ</i>	0,039	0,052	0,042	0,053	0,041	0,044
<i>Koeficient opotřebení K [mm<sup>3</sup>/Nm]</i>	7,308E-04	7,371E-04	7,940E-04	7,996E-05	6,458E-05	5,512E-05
<i>Výběrová směrodatná odchylka – σ</i>	3,419E-05	3,715E-05	1,336E-04	4,442E-06	2,378E-06	5,233E-06

Tabulka 29 – Hodnoty průměrného koeficientu tření COF a koeficientu opotřebení K získané při tribologické zkoušce ASTM G99-17

<i>Vzorek</i>	<i>Koeficient opotřebení K [mm<sup>3</sup>/Nm]</i>						
	<i>Třecí dráha [m]</i>					<i>Průměr</i>	<i>Výběrová směrodatná odchylka – σ</i>
	<i>143,6</i>	<i>287,2</i>	<i>430,8</i>	<i>574,4</i>	<i>718</i>		
<i>H0</i>	3,28E-03	3,25E-03	3,20E-03	3,01E-03	2,91E-03	3,13E-03	1,61E-04
<i>H6</i>	3,02E-03	2,86E-03	2,79E-03	2,68E-03	2,56E-03	2,78E-03	1,76E-04
<i>H8</i>	2,99E-03	2,89E-03	2,76E-03	2,57E-03	2,53E-03	2,75E-03	2,01E-04
<i>T0</i>	1,42E-03	1,52E-03	1,33E-03	1,27E-03	1,47E-03	1,40E-03	1,01E-04
<i>T1</i>	1,53E-03	1,59E-03	1,50E-03	1,57E-03	1,56E-03	1,55E-03	3,65E-05
<i>T5</i>	9,03E-04	9,53E-04	8,78E-04	9,23E-04	7,99E-04	8,91E-04	5,85E-05

Tabulka 30 – Hodnoty průměrného koeficientu opotřebení K získané při tribologické zkoušce ASTM G65

	Úhel dopadu erozivních částic	90°	60°	30°	15°
H0	Průměrný objemový úbytek [mm <sup>3</sup> ]	1,0961	1,2361	1,3542	1,3497
	Výběrová směrodatná odchylka – $\sigma$	0,0703	0,0839	0,0137	0,0182
	Kumulativní objemový úbytek [mm <sup>3</sup> ]	3,2884	3,7084	4,0626	4,0491
	Výběrová směrodatná odchylka – $\sigma$	0,2108	0,2518	0,0411	0,0547
	Průměrný hmotnostní úbytek [g]	0,00060	0,00072	0,00012	0,00016
	Výběrová směrodatná odchylka – $\sigma$	0,00001	0,00001	0,00000	0,00000
H6	Průměrný objemový úbytek [mm <sup>3</sup> ]	0,8878	0,8497	0,6731	0,4452
	Výběrová směrodatná odchylka – $\sigma$	0,0055	0,0228	0,0249	0,0529
	Kumulativní objemový úbytek [mm <sup>3</sup> ]	2,6633	2,5491	2,0193	1,3355
	Výběrová směrodatná odchylka – $\sigma$	0,0164	0,0684	0,0747	0,1588
	Průměrný hmotnostní úbytek [g]	0,00764	0,00732	0,00580	0,00383
	Výběrová směrodatná odchylka – $\sigma$	0,00005	0,00020	0,00021	0,00046
H8	Průměrný objemový úbytek [mm <sup>3</sup> ]	0,5916	0,5357	0,5368	0,3813
	Výběrová směrodatná odchylka – $\sigma$	0,0666	0,0040	0,0164	0,0246
	Kumulativní objemový úbytek [mm <sup>3</sup> ]	1,7749	1,6072	1,6103	1,1439
	Výběrová směrodatná odchylka – $\sigma$	0,1998	0,0120	0,0493	0,0739
	Průměrný hmotnostní úbytek [g]	0,00509	0,00461	0,00462	0,00328
	Výběrová směrodatná odchylka – $\sigma$	0,00057	0,00003	0,00014	0,00021
T0	Průměrný objemový úbytek [mm <sup>3</sup> ]	3,508228	3,21939	2,621821	2,031414
	Výběrová směrodatná odchylka – $\sigma$	0,379221	0,029257	0,196925	0,007877
	Kumulativní objemový úbytek [mm <sup>3</sup> ]	10,5247	9,6582	7,8655	6,0942
	Výběrová směrodatná odchylka – $\sigma$	1,1377	0,0878	0,5908	0,0236
	Průměrný hmotnostní úbytek [g]	0,024494	0,022478	0,018306	0,014183
	Výběrová směrodatná odchylka – $\sigma$	0,002648	0,000204	0,001375	5,5E-05
T1	Průměrný objemový úbytek [mm <sup>3</sup> ]	0,534708	0,60473	0,597568	0,454343
	Výběrová směrodatná odchylka – $\sigma$	0,027007	0,03826	0,016879	0,01913
	Kumulativní objemový úbytek [mm <sup>3</sup> ]	1,6041	1,8142	1,7927	1,3630
	Výběrová směrodatná odchylka – $\sigma$	0,0810	0,1148	0,0506	0,0574
	Průměrný hmotnostní úbytek [g]	0,0036	0,004411	0,004256	0,003267
	Výběrová směrodatná odchylka – $\sigma$	0,003733	0,004222	0,004172	0,003172
T5	Průměrný objemový úbytek [mm <sup>3</sup> ]	1,103632	1,077374	0,890385	0,63974
	Výběrová směrodatná odchylka – $\sigma$	0,032633	0,029257	0,046137	0,006752
	Kumulativní objemový úbytek [mm <sup>3</sup> ]	3,3109	3,2321	2,6712	1,9192
	Výběrová směrodatná odchylka – $\sigma$	0,0979	0,0878	0,1384	0,0203
	Průměrný hmotnostní úbytek [g]	0,007706	0,007522	0,006217	0,004467
	Výběrová směrodatná odchylka – $\sigma$	0,000228	0,000204	0,000322	4,71E-05

Tabulka 31 – Hodnoty průměrných objemových a hmotnostních úbytků získaných při erozivní zkoušce  
(H – Hastelloy C-276 a T – CoCrTaAlCSiY)

Vzorek	Fázové složení [obj. %]						
	$\gamma$ (FCC)		FeNi (tetragonální)	Ni <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> C (FCC)	MoC (hexagonální)	Fe <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (FCC)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (trigonální)
	Fe	Ni <sub>4,00</sub>					
H0	27,01	69,73	3,26	0	0	0	0
H6	13,93	82,00	0	2,68	1,38	0	0
H8	6,01	77,47	0	13,14	1,19	1,88	0,31

Tabulka 32 – Objemový podíl jednotlivých fází včetně jejich krystalové mřížky v HVOF nástřících materiálu Hastelloy C-276 s různou mírou tepelného zpracování pomocí laseru (vyhodnoceno na NTC)

Vzorek	Fázové složení [obj. %]							
	Co <sub>2,00</sub> (HCP)	TaC / TaO (FCC)	CoSi <sub>2</sub> (FCC)	Cr (BCC)	Al <sub>80</sub> Cr <sub>20</sub> (icosahedral)	Cr <sub>0,9</sub> Si <sub>0,1</sub> (BCC)	Cr <sub>0,1</sub> Ta <sub>0,9</sub> C (FCC)	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (kubická)
T0	56,43	15,16	9,47	18,94	0	0	0	0
T1	37,67	24,31	0	0	6,13	31,89	0	0
T5	21,34	17,00	0	0	0	29,18	15,71	16,77

Tabulka 33 – Objemový podíl jednotlivých fází včetně jejich krystalové mřížky v HVOF nástřících materiálu CoCrTaAlCSiY s různou mírou tepelného zpracování pomocí laseru (vyhodnoceno na NTC)

Hloubka vrtání [mm]	Deformace vzorku [μm/m]											
	T0				T1				T5			
	Rx	R45	Ry	průměr	Rx	R45	Ry	průměr	Rx	R45	Ry	průměr
0,05	-32,39	-45,79	-48,69	-42,29	-13,57	-25,79	-15,86	-18,41	-4,41	-6,91	-6,90	-6,07
0,1	-33,76	-56,81	-62,46	-51,01	-34,13	-57,65	-43,46	-45,08	-24,50	-37,63	-35,30	-32,48
0,15	-44,52	-66,84	-84,09	-65,15	-47,12	-83,73	-64,51	-65,12	-38,66	-57,18	-46,85	-47,57
0,2	-50,68	-75,60	-99,10	-75,12	-50,83	-96,92	-73,02	-73,59	-55,79	-81,41	-68,21	-68,47
0,25	-51,30	-88,35	-108,51	-82,72	-54,42	-112,70	-88,45	-85,19	-77,37	-106,23	-93,75	-92,45
0,3	-51,72	-104,73	-118,16	-91,54	-64,01	-136,92	-115,65	-105,53	-100,40	-130,95	-113,80	-115,05
0,35	-53,34	-118,31	-127,50	-99,72	-77,64	-159,84	-140,33	-125,94	-121,06	-160,64	-129,57	-137,09
0,4	-54,43	-125,04	-133,11	-104,19	-89,42	-171,42	-150,00	-136,94	-135,50	-192,69	-144,13	-157,44
0,45	-54,00	-126,66	-134,64	-105,10	-95,53	-172,22	-147,40	-138,38	-141,80	-214,82	-154,78	-170,47
0,5	-51,88	-125,78	-133,62	-103,76	-96,75	-169,94	-143,94	-136,88	-142,58	-218,63	-157,69	-172,97

Tabulka 34 – Naměřené (Rx, R45 a Ry) a vypočtené průměrné hodnoty deformací při odvrtávací zkoušce (T – CoCrTaAlCSiY)