



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE POKROČILÝCH ŽÁROVĚ STŘÍKANÝCH POVLAKŮ NA HOŘČÍKOVÝCH SLITINÁCH

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ADVANCED
THERMALLYSPRAYED COATINGS ON MAGNESIUM ALLOYS

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DISSERTATION THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Martin Buchtík

ŠKOLITEL SPECIALISTA

SUPERVISOR SPECIALIST

Ing. Jaromír Wasserbauer, Ph.D.

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání dizertační práce

Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Ing. Martin Buchtík**
Studijní program: Chemie, Technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, Technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **prof. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.**
Akademický rok: 2019/2020

Název dizertační práce:

Příprava a charakterizace pokročilých žárově stříkaných povlaků na hořčíkových slitinách

Zadání dizertační práce:

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

Termín odevzdání dizertační práce: 31. 8. 2020

Ing. Martin Buchtík
student

prof. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne:

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

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

KLÍČOVÁ SLOVA

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

ABSTRACT

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

KEYWORDS

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

BUCHTÍK, M. *Příprava a charakterizace pokročilých žárově stříkaných povlaků na hořčíkových slitinách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2020. 156 s. Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem dizertační práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Dizertační práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího dizertační práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis

Poděkování

Rád bych poděkoval svému vedoucímu prof. Ing. Petru Ptáčkovi, Ph.D. a školiteli Ing. Jaromírovi Wasserbauerovi, Ph.D. za vstřícnost při konzultacích a pomoc při zpracování, za odborné vedení a rady při zpracování této práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Ondřeji Vycklickému, CSc. a všem členům společnosti Plasmametal, s.r.o., kteří se podíleli na přípravě vzorků.

OBSAH

1	ÚVOD	8
2	HOŘČÍKOVÉ SLITINY	9
2.1	Hořčíková slitina AZ91	10
2.2	Hořčíková slitina AZ31	11
2.3	Zlepšení vlastností hořčíkových slitin	12
3	ŽÁROVÉ STŘÍKÁNÍ POVLAKŮ	15
3.1	Mechanická předúprava povrchu hořčíkových slitin	18
3.2	Vysokorychlostní nástřik plamenem – HVOF	21
3.3	Plazmatický nástřik – PS	22
3.4	Prášky pro žárové nástřiky	24
3.5	Materiály na bázi Ni	26
3.5.1	MCrAlY povlaky	27
3.5.2	Žárově stříkané povlaky na bázi Ni a Mg slitinách	28
3.6	Materiály na bázi Fe-Cr-Ni	30
3.6.1	Žárově stříkané povlaky na bázi Fe-Cr-Ni na Mg slitinách	33
3.7	Materiály na bázi WC	35
3.7.1	Karbid wolframu WC	36
3.7.2	Karbid wolframu v kovové matici	37
3.7.3	Žárově stříkané povlaky na bázi WC-Co na Mg slitinách	40
3.8	Materiály na bázi ZrO ₂	43
3.8.1	Povlaky na bázi částečně stabilizované zirkoničité keramiky	44
3.8.2	Aplikace plazmaticky stříkaných povlaků na bázi ZrO ₂	45
3.8.3	Žárově stříkané povlaky na bázi ZrO ₂ na Mg slitinách	48
4	CÍLE PRÁCE	50
5	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	51
5.1	Charakterizace použitých substrátů	51
5.1.1	Slitina AZ31	51
5.1.2	Slitina AZ91	51
5.1.3	Příprava metalografického výbrusu hořčíkových slitin	53
5.1.4	Tryskání Mg slitin	53
5.2	Charakterizace použitých prášků	55
5.2.1	Prášek pro vaznou mezivrstvu – NiCrAlY	55
5.2.2	Prášek na kovové bázi - Fe ₄₈ Cr ₂₈ Ni ₁₆ Mo _{4,5} Si _{1,5} C _{1,75}	58

5.2.3	Prášek na kovokeramické bázi – WC-10Co4Cr.....	60
5.2.4	Prášek na keramické bázi – 8-YSZ	62
5.2.5	Postup přípravy žárových nástřiků	64
5.3	Charakterizace vlastností povlaků.....	65
5.3.1	Hodnocení morfologie a mikrostruktury povlaků	65
5.3.2	Hodnocení mechanických vlastností povlaků	66
5.3.3	Hodnocení tribologických vlastností povlaků.....	67
5.3.4	Hodnocení korozních a elektrochemických vlastností vzorků.....	67
6	VÝSLEDKY A DISKUZE	69
6.1	Morfologie a mikrostruktura tryskaných hořčikovými slitin.....	69
6.2	Charakterizace vazného NiCrAlY povlaku.....	71
6.3	Charakterizace povlaku na kovové bázi – Fe ₄₈ Cr ₂₈ Ni ₁₆ Mo _{4,5} Si _{1,5} C _{1,75}	76
6.4	Charakterizace povlaků na kovokeramické bázi – WC-10Co4Cr	82
6.5	Charakterizace povlaků na keramické bázi 8-YSZ	88
6.6	Tvrdomosti deponovaných povlaků a hořčikovými slitin	92
6.7	Tvrdomosti hořčikovými slitin po tryskání a depozici povlaků	95
6.8	Hodnocení tribologických vlastností.....	102
6.8.1	Tribologické vlastnosti Fe ₄₈ Cr ₂₈ Ni ₁₆ Mo _{4,5} Si _{1,5} C _{1,75} povlaků	102
6.8.2	Tribologické vlastnosti WC-10Co4Cr povlaků.....	103
6.8.3	Tribologické vlastnosti 8-YSZ povlaků	104
6.9	Chování při opotřebení – Mg slitiny	106
6.10	Chování při opotřebení – povlaky	109
6.11	Hodnocení elektrochemických vlastností.....	112
6.11.1	Elektrochemické korozní chování Mg slitin	112
6.11.2	Elektrochemické korozní chování povlakovaných Mg slitin.....	118
7	SHRNUTÍ A ZÁVĚRY	128
8	POUŽITÁ LITERATURA.....	132
9	Dosažené výsledky, jejich zhodnocení a jejich významu pro praxi nebo rozvoj vědního oboru.....	153
9.1	Publikační činnost	153
9.2	Projektová činnost.....	154
10	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	155

1 ÚVOD

Hořík a hoříkové slitiny jsou v několika posledních letech velmi oblíbené vzhledem k jejich jedinečným vlastnostem. Jejich možnosti aplikace jsou velmi perspektivní v mnoha odvětvích průmyslu, např. automobilový průmysl nebo letectví [1–3]. Tyto slitiny jsou charakteristické velmi nízkou hustotou a dosahují vysokých hodnot měrné pevnosti. Na druhou stranu mají nízkou odolnost proti korozi, nízkou tvrdost a nízkou odolnost proti otěru a opotřebení [1, 4, 5]. Z těchto důvodů je tedy vhodné tyto slitiny chránit proti vlivům vnějšího prostředí a mechanickým vlivům. Jednou z možných metod ochrany hoříkových slitin je metoda žárového stříkání [6, 7].

Nedílnou součástí depozice povlaků na kovových substrátech je volba vhodné předúpravy jeho povrchu [8]. Nejvhodnější předúpravou hoříkových substrátů před samotnou depozicí žárově stříkaných povlaků je suché tryskání korundem, kdy dochází k odstranění nečistot, případně korozních produktů z povrchu substrátu. Vhodně předupravený povrch je základem pro dobré ochranné a funkční vlastnosti povlaků s dobrou adhezí k substrátu [6, 9, 10].

Žárové stříkání povlaků, zejména metodou vysokorychlostního nástřiku plamenem (HVOF, High Velocity Oxygen Fuel) a plasmou (PS, Plasma Spraying), má velký potenciál v průmyslu a v širokém spektru aplikací. V současné době se však povlaky aplikují převážně na tradiční substráty, jakými jsou oceli nebo hliníkové slitiny [6, 11]. Dle použité aplikace lze na povrchy substrátů nanášet širokou škálu kovových, kovokeramických i keramických povlaků s vynikající odolností proti mechanickému namáhání, jakými jsou otěr, eroze, abraze (povlaky mohou zastávat funkci těsnících ploch nebo třecích dvojic), dále proti korozi a oxidaci za nízkých i vysokých teplot. V neposlední řadě se jedná o povlaky odolávající erozi působením plynů i kapalin nebo například kavitaci anebo vysokým teplotám [6, 11].

Jako velmi perspektivní se jeví aplikace těchto povlaků na hoříkových slitinách, zejména na bázi Mg-Al-Zn nebo slitin s obsahem Zr a prvků vzácných zemin, které nachází uplatnění převážně v automobilovém průmyslu a letectví [1, 2, 12]. Na povrch hoříkových slitin lze efektivně aplikovat kovové nebo kovokeramické povlaky, případně s vhodnou předúpravou i keramické povlaky. Vhodnou předúpravou je zde myšleno tryskání vhodným (nejlépe keramickým) abrazivem s následnou depozicí tzv. bond coatu, nebo-li vazného/krycího povlaku. Jedná se často o povlaky odolné proti oxidaci za vysokých teplot, jelikož při nástřiku keramiky na takto neupravený Mg substrát by docházelo k jeho oxidaci a degradaci, což by mělo negativní dopad na funkční vlastnosti povlaku.

Kvalitně deponované povlaky dosahují požadovaných vlastností především díky široké škále aplikovatelných materiálů odlišného chemického složení.

Depozicí žárově stříkaných povlaků na hoříkových slitinách je ve výsledku možné připravit materiál, který je velmi lehký a má dobrou měrnou pevnost a houževnatost a zároveň je na povrchu tvrdý, odolný proti abrazi nebo i korozi. Hlavním cílem dizertační práce je proto podrobná charakterizace Mg substrátů AZ31 a AZ91 a žárově stříkaných povlaků na kovové, kovokeramické a keramické bázi nanesených na povrchu těchto slitin. Studium povlaků zahrnující hodnocení mikrostruktury, fázového a chemického složení povlaků, hodnocení mechanických (tvrdost), tribologických a elektrochemických korozních vlastností, s cílem zlepšení výše uvedených vlastností v porovnání se samotnými Mg substráty, což může vést k širšímu využití Mg slitin v průmyslu.

2 HOŘČÍKOVÉ SLITINY

Hořčíkové slitiny se řadí mezi materiály s širokou škálou aplikací v mnohých odvětvích průmyslu [1, 2, 4]. Jedná se zejména o oblasti, jakými jsou automobilový průmysl, letectví, elektrotechnika nebo telekomunikace [13]. Současné aplikace pro automobilový průmysl zahrnují zařízení, jakými jsou pedály, odlitky bloků motorů, skříně převodovek, disky kol – elektronky, rámy sedadel, vnitřní zárubně dveří, ochranné kryty zařízení, případně součásti karoserie a mnohé další [1, 14].

U průmyslových strojů, jakými jsou textilní nebo tiskařské zařízení, se používají slitiny hořčíku pro součásti, které pracují při vysokých rychlostech, a proto musí být lehké, aby se minimalizovaly setrvačné síly. Slitiny hořčíku jsou velmi žádané i v letectví, a to díky jejich nízké hustotě a vysoké měrné pevnosti za pokojové i zvýšené teploty.

Kromě dobrých mechanických vlastností a nízké hustotě vykazují hořčíkové slitiny také dobrou obrobitelnost a slévateľnost. Slitiny obsahující prvky vzácných zemin se vyznačují dobrými creepovými vlastnostmi a jsou aplikovatelné v prostředí se zvýšenou teplotou (až 200 °C), kdy si zachovávají své mechanické vlastnosti [2, 14]. Značnou nevýhodou hořčíkových slitin je jejich nízká korozní odolnost a vysoká chemická reaktivita, nízká tvrdost a odolnost proti abrazi a nižší roztažnost a tvářitelnost za běžné teploty [4, 15–17]. Nejvíce používanými slitinami hořčíku pro průmyslové aplikace jsou ty na bázi Mg-Al, resp. Mg-Al-Zn [14].

Ternární systémy na bázi Mg-Al-Zn

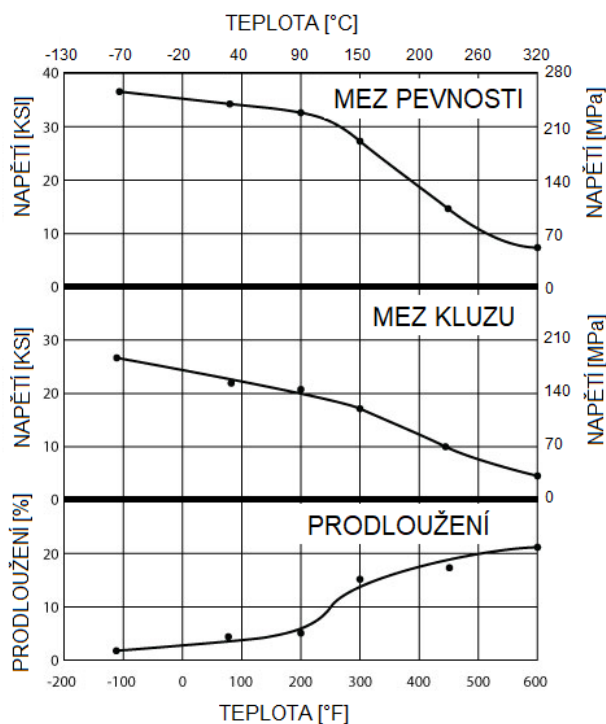
Obsah hliníku se v těchto slitinách pohybuje od 1 do 9 hm. % a obsah zinku od 0,5 do 3 hm. %. Hliník zvyšuje pevnost hořčíkových slitin, snižuje smrštění během tuhnutí a částečně zlepšuje korozní odolnost hořčíkových slitin díky vzniku tenké vrstvy Al_2O_3 na povrchu výrobku. Zinek zvyšuje pevnost hořčíkových slitin a současně zlepšuje jejich korozní odolnost. Ve slitinách jsou dále obsaženy prvky jako mangan, křemík a jiné [18]. Do tohoto systému lze zařadit komerčně nejpoužívanější slitiny jako AZ31, AZ61, AZ91 a AZ63. Slitiny AZ91 a AZ63 zůstávají v litém stavu, zatímco slitiny AZ31 a AZ61 se častěji tváří [1, 2, 18]. Při nízkém obsahu hliníku je pevnost dána vytvrzením substitučního tuhého roztoku α (legující prvky v Mg).

U slitin s vyšší koncentrací hliníku je pevnost dána vznikem intermetalické fáze β - $Mg_{17}Al_{12}$, která hraje dominantní roli při určování mechanických vlastností slitiny (*obr. 1*) [14, 19–21]. S rostoucím obsahem fáze $Mg_{17}Al_{12}$ ve slitině roste pevnost, ale snižuje se tažnost. Z důvodu nerovnovážných podmínek a díky pomalé difúzi při nižší teplotě během ochlazování dochází k vytvoření pouze určitého podílu této fáze, a to převážně diskontinuálně vyloučené na hranicích zrn, jako eutektikum tvořené směsí tuhého roztoku α a fáze $Mg_{17}Al_{12}$ anebo ve formě diskontinuálního precipitátu obklopující tyto částice (*obr. 2*) [17, 19–22]. Nejlepší mechanické vlastnosti (kombinace pevnosti a tažnosti) lze dosáhnout při cca 6 hm. % Al. Fáze $Mg_{17}Al_{12}$ s kubickou mřížkou obsahuje 52-60 hm. % hořčíku. Taje při 460 °C a měkne v rozsahu teplot 110-120 °C. S tím souvisí i pokles mechanických vlastností slitiny s teplotou (*obr. 1*) [14, 18, 23].

Jelikož je u slitin typu Mg-Al-Zn přítomen také Zn, dochází k částečnému nahrazení Al ve fázi β - $Mg_{17}Al_{12}$, čímž vzniká křehká ternární intermetalická sloučenina $Mg_{17}Al_{11,5}Zn_{0,5}$

neboli $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$, jak uvádí Braszczyńska-Malik [14, 19]. Pokud je poměr hliníku k zinku větší než 3:1, nedochází ke vzniku nových fází [17, 19, 24].

Ve všech slitinách je téměř vždy přítomno malé množství manganu. Mangan zlepšuje odolnost proti korozi za současného nárůstu tuhosti a lomové houževnatosti díky vzniku fází na bázi Al_xMn_y ($AlMn$, Al_4Mn , Al_6Mn , Al_8Mn_5). U litých slitin AZ91 jsou v mikrostruktuře také přítomny fáze obsahující křemík, zejména Mg_2Si , jak je ukázáno na obr. 2b. Srinivasan, [25], ve své studii uvádí, že přítomnost této fáze v Mg slitinách výrazně zlepšuje creepové vlastnosti díky své teplotní stabilitě.



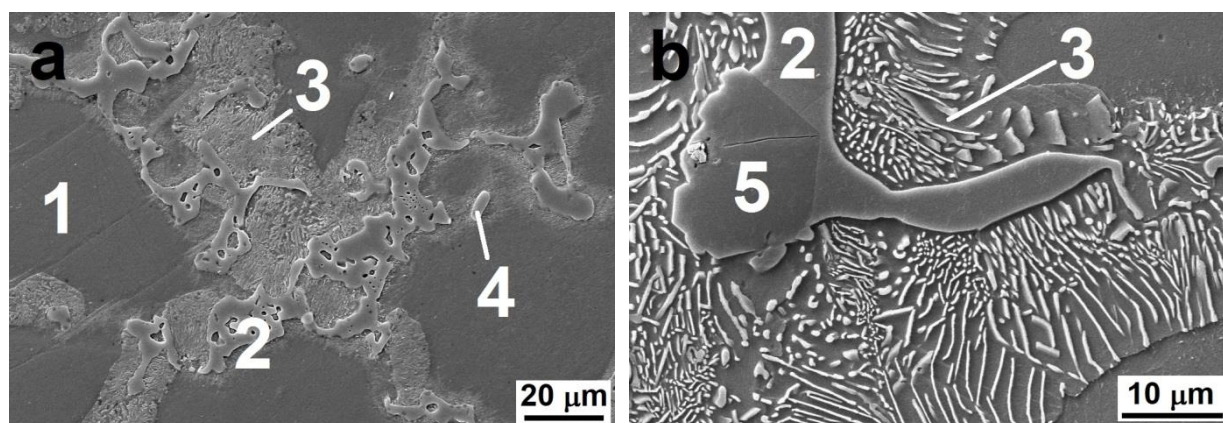
obr. 1: Vliv teploty na mechanické vlastnosti lité hořčíkové slitiny AZ91 [23]

2.1 Hořčíková slitina AZ91

Jedná se o nejvíce používanou slitinu typu AZ určenou na odlitky [1]. Tato slitina vykazuje dobré plastické vlastnosti a houževnatost, dobrou třískovou obrobitelnost a je vhodná ke svařování. V tepelně nezpracovaných odlitcích se nachází fáze $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$. Slitinu AZ91 lze zpracovávat pomocí T4 nebo T6, kdy rozpouštěcím žiháním při teplotě 430 °C dochází k rozpouštění této fáze. Odlitky z této slitiny nejsou vhodné pro použití za zvýšených teplot (nad 120 °C), kdy při překročení této teploty dochází k výraznému poklesu pevnosti způsobeném měknutím fáze $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$, jak dokumentuje obr. 1 [1, 14, 23, 26].

V litém stavu je mikrostruktura hořčíkové slitiny AZ91 poměrně heterogenní a je tvořena zrnny substitučního tuhého roztoku α , na hranicích zrn vyloučené fáze β a eutektika ($\alpha+\beta$) obklopených intermetalickou fází β ve formě diskontinuálního precipitátu (obr. 2). Vznik diskontinuálního precipitátu je silně závislý na rychlosti difúze (tj. rychlosti tuhnutí) [17]. Spolu s diskontinuálním precipitátem se vylučuje i kontinuální precipitát, u kterého nedochází po rozpouštěcím žihání ke změně velikosti ani morfologie [1, 22]. Prvkové složení slitiny

odpovídající normě ASTM [27] je uvedeno v tab. 1. Vlastnosti hořčíkové slitiny AZ91 v litém stavu jsou uvedeny v tab. 2.



obr. 2: Mikrostruktura lité hořčíkové slitiny AZ91, 1-tuhý roztok α , 2-eutektikum $\alpha+\beta$, 3- $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$ ve formě diskontinuálního precipitátu, 4-fáze Al_8Mn_5 , 5-částice Mg_2Si [1, 18]

tab. 1: Prvkové složení hořčíkové slitiny AZ91D¹ dle normy ASTM B94 [27]

Obsah [hm. %]	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Ni	Mg
AZ91	8,3-9,7	0,35-1,0	0,13	<0,1	<0,005	<0,002	Zbytek

tab. 2: Vlastnosti hořčíkové slitiny AZ91D [1, 2, 17, 28]

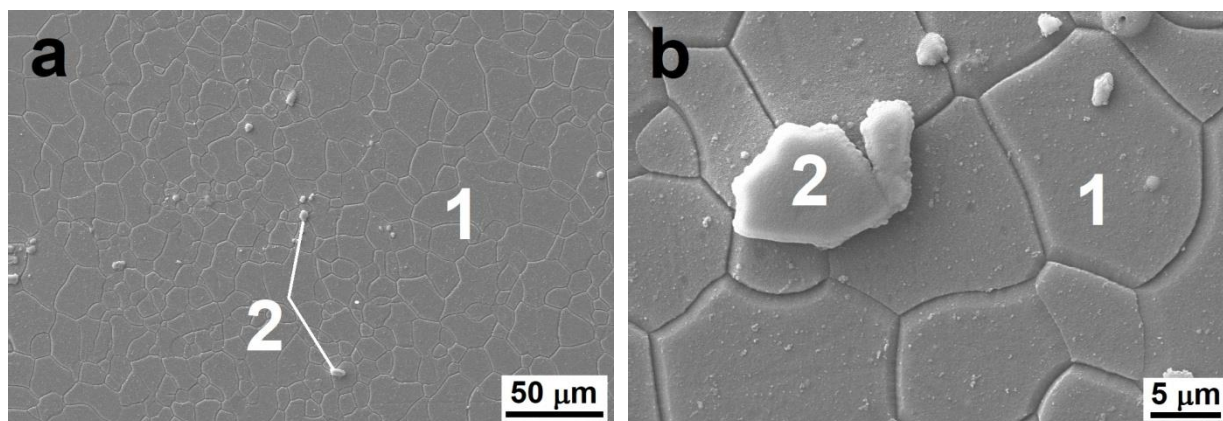
Vlastnosti hořčíkové slitiny AZ91D	
Teplota tání	490 °C
Hustota	1,81 g·cm ⁻³
Pevnost v tahu	230 MPa
Mez kluzu	150 MPa
Elastický modul	44,8 GPa
Smykový modul	17 GPa
Prodloužení	3 %
Tvrdost (podle Vickerse)	71 HV
Koeficient tepelné roztažnosti	26 µm·m ⁻¹ ·K ⁻¹
Tepelná vodivost	72,7 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹

2.2 Hořčíková slitina AZ31

Hořčíková slitina AZ31 má dobrou tažnost, dobrou třískovou obrobiteľnosť a je vhodná ke svařování. Není vhodná pro vysoké zatížení a teploty. Je použitelná ve formě plechů nebo různých profilů nebo za tepla tvářených výkovek. Slitinu není možno tepelně vytvrzovat [17, 29]. Mikrostruktura tvářené slitiny AZ31 je tvořená polyedrickými zrny substitučního tuhého roztoku α a fází na bázi Al_xMn_y [30, 31]. Díky nerovnovázným podmínkám tuhnutí, nízké rychlosti difúze za této teploty a nízkému obsahu Al ve slitině nedochází běžně k precipitaci fáze β - $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$ (obr. 3).

¹ Písmeno uvedené za číslicemi označuje čistotu dané slitiny. Tato písmena jsou značena v pořadí A-E. Písmeno A značí vysokou čistotu slitiny, písmeno E značí nejnižší čistotu. [1]

Dle rovnovážného diagramu Al-Mg, by k prvotní precipitaci β fáze u slitiny AZ31 došlo totiž při teplotě ~ 200 °C [17]. Ve vlhkém nebo slaném prostředí je náchylná ke korozi, záleží však na velikosti zrna slitiny. S rostoucí velikostí zrna ve slitině roste i korozní odolnost slitiny [31]. U slitiny AZ31 se po tváření provádí rekrytalizační žíhání. Často bývá tvářena při 260 °C, kdy dochází k aktivaci skluzových rovin HCP mřížky [32]. Prvkové složení slitiny AZ31 odpovídající normě ASTM [33] je uvedeno v *tab. 3* a vlastnosti hořčikové slitiny AZ31 v tvářeném stavu jsou uvedeny v *tab. 4*.



obr. 3: Mikrostruktura tvářené hořčikové slitiny AZ31, 1 – zrna substitučního tuhého roztoku Al v Mg, 2 – fáze Al_xMn_y (Al_8Mn_5) [1, 20, 21]

tab. 3: Prvkové složení tvářené hořčikové slitiny AZ31 dle normy ASTM B90M [33]

Obsah [hm. %]	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Ni	Cu	Mg	ostatní
AZ31	2,5-3,5	0,7-1,3	0,2-1,0	max. 0,1	max. 0,005	max. 0,005	max. 0,05	zbytek	max. 0,3

tab. 4: Vlastnosti za tepla válcované hořčikové slitiny AZ31 [1, 2, 17, 28]

Vlastnosti hořčikové slitiny AZ31B	
Hustota	1,77 g·cm ⁻³
Pevnost v tahu	260 MPa
Mez kluzu	200 MPa
Mez kluzu v tlaku	97 MPa
Elastický modul	44,8 GPa
Smykový modul	17 GPa
Pevnost ve smyku	130 MPa
Prodloužení	15 %
Tvrdoost (podle Vickerse)	49 HV
Koeficient tepelné roztažnosti	26 $\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Tepelná vodivost	96 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

2.3 Zlepšení vlastností hořčikových slitin

Hlavními nedostatky Mg slitin jsou jejich nízká odolnost proti korozi, nízká tvrdost a nízká odolnost proti otěru a opotřebení. Všechny tyto negativní vlastnosti lze ovlivnit anebo zlepšit

přídavkem dalších legujících prvků, vhodným tepelným nebo mechanickým zpracováním, anebo aplikací povlaků na jejich povrchy.

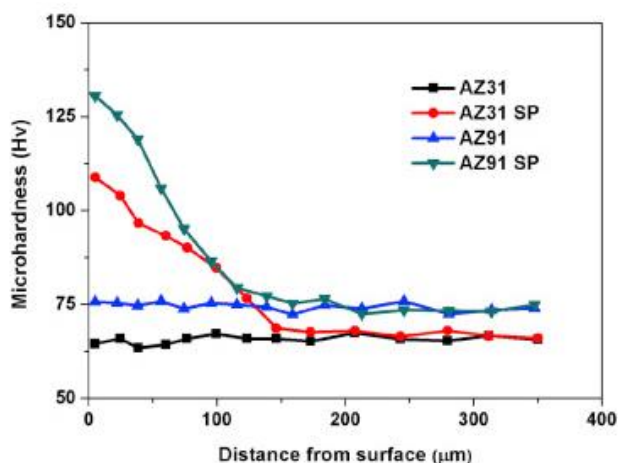
Výrazného zlepšení mechanických, otěrových a korozních vlastností lze dosáhnout přídavkem dalších legujících prvků. Jak uvádí Song a kol., [34], přídavek 1 hm. % Nd do slitiny AZ91 vede k výraznému zlepšení korozních vlastností v prostředí obsahujícím NaCl. Autoři uvádí, že během ponorových zkoušek v NaCl došlo k poklesu hmotnostního úbytku, a to z původních $0,4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{den}$ na $\sim 0,12 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{den}$. Současně autoři popisují, že během potenciodynamických měření došlo k nárůstu korozního potenciálu, E_{corr} , a poklesu korozní proudové hustoty, i_{corr} , a tím i korozní rychlosti. Ling ve své práci, [35], popisuje, že už přídavkem 0,1 hm. % Nd dochází k nárůstu tvrdosti z 60 HB na 70 HB, dále poklesu míry opotřebení a nárůstu pevnosti. Zlepšení již zmíněných vlastností lze dosáhnout také přídavkem Sc [36] nebo Sm [37].

Co se týče tepelného zpracování, korozní chování a mechanické vlastnosti jsou u slitin typu AZ do značné míry ovlivněny přítomností a distribucí fáze β . Tepelným zpracováním lze získat přesycené tuhé roztoky slitiny s požadovanou fázovou distribucí a vlastnostmi. Aung a Zhou, [38], studovali korozní vlastnosti Mg slitiny AZ91 po jejím tepelném zpracování. Slitina AZ91 byla zpracována při teplotách 420 °C po dobu 24 hodin, poté prudce ochlazena ve vodě (T4) a následovalo také umělé stárnutí při teplotě 200 °C po dobu 8, 16 a 26 hodin (T6). Z výsledků bylo zjištěno, že nejlepších korozních vlastností bylo dosaženo homogenizací (T4 při 420 °C po dobu 24 hodin), kdy došlo ke kompletnímu rozpuštění fáze β v tuhém roztoku. Stárnutím docházelo k precipitaci fáze β na hranicích zrn a poklesu podílu Al v tuhém roztoku α , což vedlo ke zhoršení korozních vlastností slitiny. Obdobných výsledků bylo dosaženo v práci [39], kdy homogenizací slitiny AZ91 při 380 nebo 410 °C po dobu 1 hodiny s následným stárnutím při 200 °C po dobu 25 hodin došlo k nárůstu tvrdosti tuhého roztoku α z původních 56 HV až na 66 HV. Nejlepších korozních vlastností bylo dosaženo po homogenizaci při 410 °C po dobu 10 hodin, kdy mikrostruktura slitiny byla tvořena jemnými částicemi β rovnoměrně distribuovanými v matici α . Autoři si pokles korozní rychlosti a zlepšení korozního chování vysvětlují přítomností malých katod (fáze β) spojených s velkou anodou (tuhý roztok α), kdy byla mikrogalvanická koroze považována za zanedbatelnou. Chowdary a kol., [40], pozorovali, že nárůstu tvrdosti a obrobitelnosti lze dosáhnout tepelným zpracováním AZ91 při 410 °C po dobu 6-24 hodin. Největší nárůst tvrdosti fáze α byl pozorován po 24 h, a to z původních $82,4 \pm 17,7 \text{ HV}$ na $94,0 \pm 7,4 \text{ HV}$, kdy došlo ke vzniku nejvíce přesyceného tuhého roztoku α . Oproti předchozím autorům [38, 39] však Chowdary, [40], zjistil, že přítomnost přesyceného tuhého roztoku α vede ke zhoršení korozních vlastností.

Co se týče mechanického zpracování, Tan, [41], uvádí, že homogenizovaná a následně extrudovaná (380 °C) slitina AZ91 dosahuje vyšší tvrdosti, pevnosti i tažnosti v porovnání s litou slitinou AZ91. Litá AZ91 měla tvrdost 59 HB a maximální pevnost 172 MPa při protažení 3,4 %, zatímco vhodným mechanickým zpracováním lze dosáhnout tvrdosti až 74,4 HB, pevnosti 342 MPa a tažnosti až 27 %.

Kromě mechanicko-tepelného zpracování Mg slitin anebo změnou chemického složení lze zlepšení vlastností dosáhnout také modifikací jejich povrchu. Velmi efektivními metodami se jeví tryskání nebo kuličkování, kdy dochází ke změně mechanických, tribologických, korozních a únavových vlastností [42–44].

Kuličkováním povrchu slitiny AZ31 a AZ91 (resp. jeho tryskáním) pomocí částic ZrO_2 o velikosti $400\ \mu m$ po dobu 1 h došlo k nárůstu tvrdosti na povrchu v důsledku plastické deformace, a to jak v případě slitiny AZ31, tak i AZ91. V případě slitiny AZ31 došlo k nárůstu mikrotvrdosti z původních $\sim 63\ HV$ na $110\ HV$ a v případě slitiny AZ91 došlo k nárůstu ze $75\ HV$ na $130\ HV$ (obr. 4). Kuličkováním povrchu slitin došlo současně ke zlepšení korozních a elektrochemických vlastností, kdy v obou případech došlo k poklesu i_{corr} a poklesu vývoje plynného vodíku a současně k nárůstu E_{corr} a nárůstu polarizačního odporu, R_p . Práce [45] potvrzuje, že po tryskání Mg slitin dochází k nárůstu tvrdosti povrchu a poklesu míry opotřebení.



obr. 4: Mikrotvrdost mechanicky zpracovaných (SP – Shot-Peened) Mg slitin AZ31 a AZ91 v závislosti na vzdálenosti od povrchu, Microhardness = Mikrotvrdost, Distance from surface = Vzdálenosti od povrchu

Jak však popisuje literatura [6, 8, 11, 23, 46, 47], největšího zlepšení ať už mechanických, tribologických či korozních vlastností Mg slitin lze dosáhnout depozicí povlaků, a to zejména žárovými nástřiky. V případě ochrany Mg slitin proti korozi se nejčastěji jedná o povlaky z nízkotavitelných slitin (nebo čistých kovů) na bázi Al nebo Zn, případně o jiné pasivující se povlaky [48]. Hojně využívané jsou slitiny Al-Zn, Ni-Al, Mg-Al, Al-Cr-Fe, Al-Cu, Al-Cu-Mg, Al-Cu-Si-Ni, apod. [49–52]. Tyto povlaky musí mít minimální pórovitost, aby nedošlo k prostupu korozního média k Mg substrátu. Kubatík, [53], ve své studii popisuje, že tyto povlaky mají navíc výbornou adhezi k Mg substrátům a díky jejich nízké teplotě tání, T_t , dochází mezi Mg substrátem a povlakem k difúznímu spojení. Další literatura, [6, 54], uvádí, že vhodnými povlaky zvyšujícími odolnost proti korozi jsou slitiny na bázi Co, stellyty s přídavkem Ni a Mo, případně materiály na bázi Fe-Cr-(V,C).

Pro zvýšení tvrdosti povrchu, zvýšení odolnosti proti opotřebení a kavitaci se nejčastěji jedná o povlaky na bázi slinutých karbidů ($WC-Co$, $WC-CoCr$, Cr_2C_3-NiCr), [55–57] nebo o povlaky, kdy se do kovové matrice přidávají tvrdé oxidické nebo karbidické částice (Al-SiC), [58], anebo lze na povrch žárového nástřiku deponovat tvrdé vrstvy na bázi nitridů a typu DLC (Diamond-Like Carbon) pomocí technik PVD (Physical Vapour Deposition), CVD (Chemical Vapour Deposition) [59]. Mnozí autoři však připouští, že tvrdost a tribologické vlastnosti lze zlepšit také depozicí povlaků typu NiCrBSi, FeCrNiMoBC či keramickými povlaky [6, 60, 61].

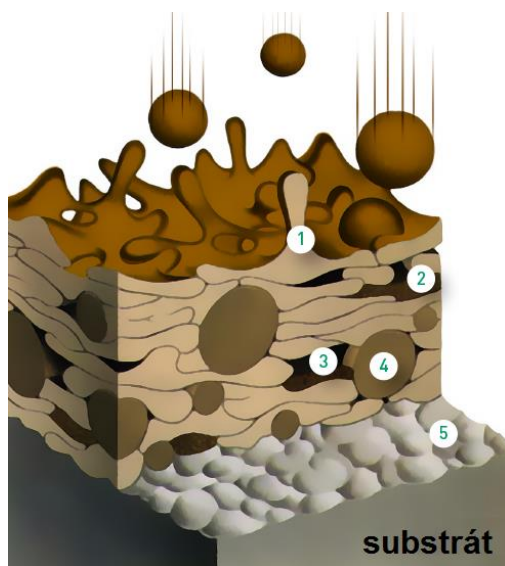
3 ŽÁROVÉ STŘÍKÁNÍ POVLAKŮ

Metoda žárového stříkání je proces, při kterém dochází k nanášení kovových, keramických a kovokeramických materiálů na kovový podkladový substrát. Deponovaný materiál je během procesu nanášený v nataveném, částečně nataveném nebo nenataveném stavu. Nanášené materiály bývají ve formě prášků o různé zrnitosti, drátů, tyčí nebo kapalných suspenzí. Vždy záleží na použité metodě žárového stříkání [8, 62, 63].

Výhodou žárového stříkání je, že během procesu dochází oproti jiným metodám, jakými jsou například CVD, PVD nebo bezproudá či galvanická depozice povlaků v lázních, za krátkou dobu ke vzniku relativně tlustých vrstev. Mimo pórovitosti jsou tyto povlaky charakteristické velkým vnitřním pnutím vzniklým v důsledku rozdílné roztažnosti povlaku a povlakovaného materiálu a rychlými teplotními změnami, kterými stříkaný materiál, později tvořící povlak, prochází. Mezi nevýhody tohoto procesu patří horší dostupnost provedení nástřiků na tvarově složitých součástech [6, 8, 64].

Během procesu žárového stříkání dochází k natavení přídavného materiálu (prášku, tyčinky) a následně přenosu drobných částic nataveného materiálu v proudu plynu k povrchu substrátu. Při kontaktu se substrátem dojde vlivem vyšší teploty nanášených částic a jejich vysoké rychlosti k jejich částečné nebo úplné deformaci. Při dopadu dojde k prudkému ochlazení natavených částic, jejich zatuhnutí a vytvoření typické lamelární struktury povlaku (*obr. 5*).

Při dopadu se částice mohou kompletně deformovat a vytvářet zploštělé útvary, tzv. splaty (*obr. 6*) [6, 63]. V deponovaném povlaku se mohou vyskytovat také nenatavené částice, intermediální a metastabilní fáze, inkluze, póry nebo částice, které mohly během procesu depozice zoxidovat. Faktory, které mohou ovlivnit strukturu povlaku, jsou zejména teplota a rychlost dopadající částice, velikost prášku, stříkaný materiál, typ substrátu, pracovní vzdálenost, rychlost stříkání aj. [6, 11, 47, 62].



obr. 5: Mikrostruktura nanášeného povlaku, (1) deformované částice – splaty, (2) zoxidovaná částice, (3) póry, (4) nenatavená částice, (5) tryskaný povrch substrátu [65]

Metody žárového nástřiku lze rozdělit do dvou skupin:

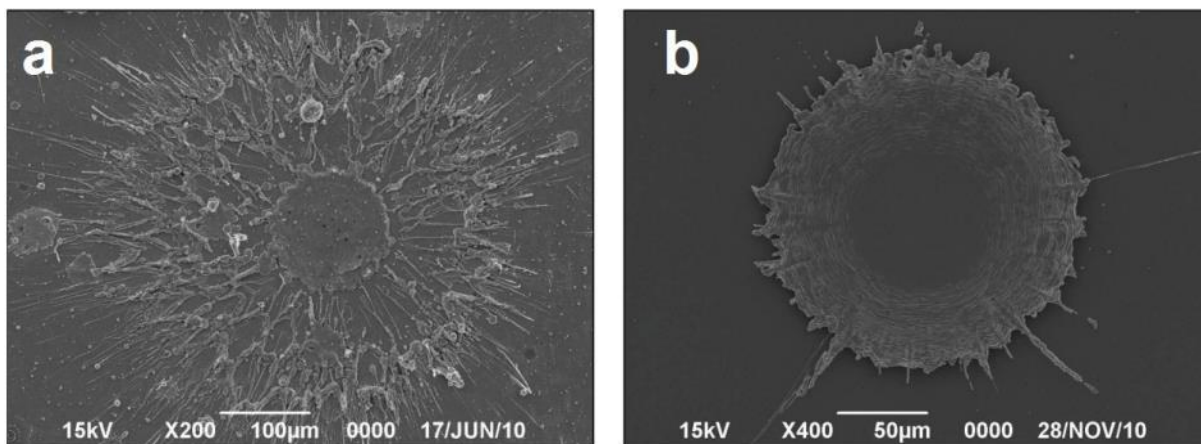
- 1.) Metody využívající hoření směsi paliva a kyslíku
 - žárový nástřik plamenem (FS-Flame Spraying),
 - detonační nástřik (D-Gun),
 - vysokorychlostní nástřik plamenem (HVOF - High Velocity Oxygen Fuel).
- 2.) Metody využívající tepelné energie elektrického zdroje
 - nástřik elektrickým obloukem (AS-Arc Spraying),
 - plazmatický nástřik (PS-Plasma Spraying).

Mechanismus nástřiku povlaků

Splaty vznikají v důsledku nárazu urychlených a natavených částic na chladnější povrch substrátu. Na povrchu dojde k jejich zploštění a rychlému zatumnutí [6, 62]. Dopad rychle letící natavené částice vyvolá tlakovou vlnu a je-li napětí působící na částici obecně vyšší než její mez kluzu, dochází k plastické deformaci částice až jejímu rozstříknutí po povrchu. Impulsní tlak při nárazu, v závislosti na velikosti částic, specifické hmotnosti a rychlosti nárazu dosahuje až 1 GPa a působí po dobu několika nanosekund. Poté se zmenšuje v důsledku zvýšení kontaktní plochy.

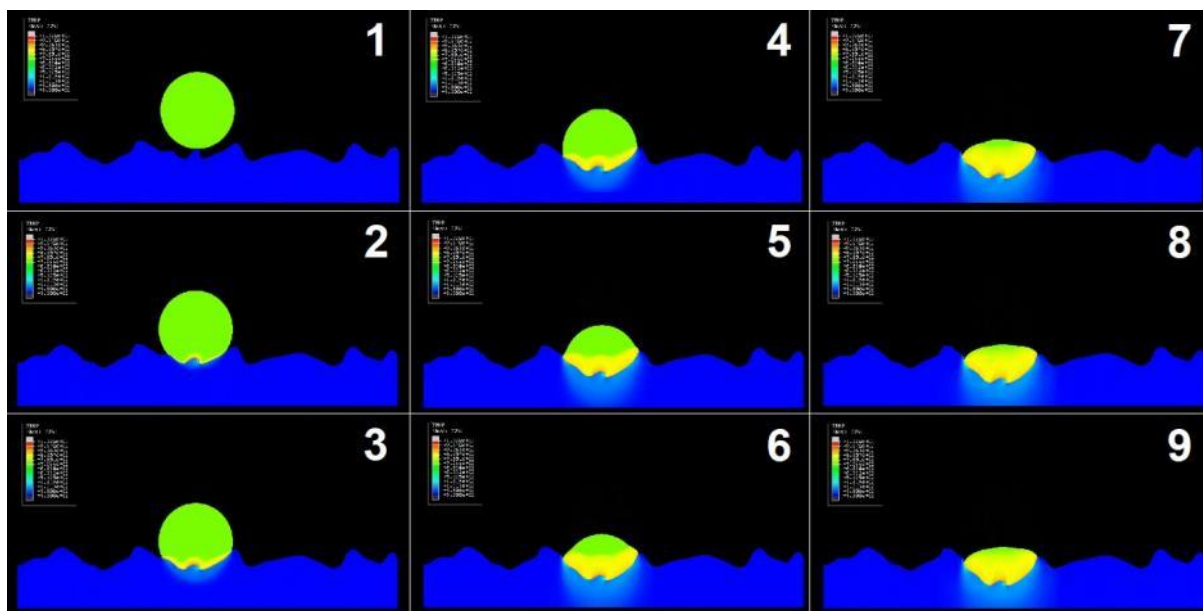
Tvary a rozměry splatů mohou být ovlivněny několika faktory. Jsou to především teplota, viskozita, smáčivost, rychlost dopadu a rychlost ochlazování, rozměry dopadajících částic, ale i rozměry a teplota substrátu. Zatumnutí a následné ochlazení nastříknutých částic trvá 10^{-7} až 10^{-4} s [8]. Díky těmto extrémně vysokým rychlostem dochází k potlačení likvace a rekrytalizačních procesů (vznik nestabilních fází). Nicméně, projevuje se možnost ovlivnění těchto procesů podkladovým substrátem a okolním prostředím. Dopadající částice současně tepelně ovlivňuje substrát (resp. vazný povlak) do hloubky až několika μm avšak s velmi rychlým poklesem gradientu teploty (cca $10^5 \text{ K}\cdot\text{cm}^{-1}$) [8].

Následně deponované částice tepelně neovlivňují tolik základní materiál jako částice již předem ulpělé na jeho povrchu [8, 66]. Je to kvůli tomu, že dopad částice a její dopad resp. překrytí částice ztuhlé se realizuje za 0,01 s, tedy



obr. 6: Morfologie splatů: a) rozstříknutý splat, b) splat diskovitého tvaru [66]

Částice prášku jsou během nástřiku vystaveny vyšší teplotě pouze po krátkou dobu. Energie nutná pro kvalitní ukotvení na povrchu substrátu je zde dodána vysokou teplotou částice a rychlostí částice. Při dopadu částice na substrát dochází vlivem její velmi vysoké rychlosti a vysoké teploty k rozprostření a zakotvení na nerovnostech tryskaného povrchu. Částice tak „zateče“ do nerovností na povrchu substrátu a po jejím zchladnutí dojde k mechanickému ukotvení na povrchu a vzniká tak tvarový spoj, jak je ukázáno na *obr. 7* [6].



obr. 7: Dopad částice na tryskaný povrch [67]

Při dopadu částice se v bezprostřední blízkosti kontaktní zóny deformuje i substrát, což vede k adiabatickému zahřívání. Více než 90 % nárazové energie částice se přemění na teplo, a může dojít k lokálnímu měknutí substrátu. V případě, že je teplota tání kapky vyšší než teplota tání substrátu, může dojít až k natavení substrátu. Obě taveniny – částice a substrátu (i částečně promíšené) tak mohou vytvořit difúzní spoj, který pozitivně ovlivní adhezi povlaku k substrátu [6, 66, 68].

Vazby v žárově stříkaných povlacích

Pevnost spojení mezi povlakem a substrátem je výsledkem působení několika sil. Jsou to v zásadě síly mechanického zakotvení (Mechanical keying and interlocking), difúzní a metalurgické spoje, chemické vazby a síly fyzikálního působení (van der Waalsovy síly). Mechanické zakotvení se uplatňuje vždy a je v zásadě ovlivňováno geometrií předupraveného povrchu a vhodnou deformovatelností dopadající částice, což zaručuje vyplnění nerovností povrchu (*obr. 7*). I když velikost sil mechanického zakotvení je poměrně nízká (řádově desítky MPa), v některých případech (kovový substrát - keramický povlak) zajišťuje až 99 % pevnosti spoje [8].

Co se týče difúzních a metalurgických spojů, vznik difúzního spoje je omezen na velmi malé oblasti, které mohou spolu interagovat. Navíc vznik difúzních spojů je limitován teplotou a časem, které jsou pro vznik difúzního spoje velmi důležité. Nárůst tepelné a kinetické energie zvyšuje šanci na vznik metalurgického spoje. Žárově stříkané materiály typu Mo, W,

Al nebo kompozity s kovovou maticí (WC-Co) tvoří tzv. „samovazné povlaky²“. Tyto materiály dosahují vysokých pevností a adheze a mohou se spojovat dokonce s čistými leštěnými substráty právě díky snadnějšímu vzniku metalurgických a difúzních spojů.

Vlastnosti povlaku se zpravidla liší od vlastností základního materiálu, z důvodu zlepšení a dosažení požadovaných mechanických, fyzikálních nebo chemických vlastností. Proto je mnohdy vhodné takovéto skokové rozhraní mezi substrátem a povlakem odstranit, čímž dojde k minimalizaci rozdílů tepelných roztažností, modulu pružnosti, v krystalografické mikrostruktuře, apod. Tohoto stavu je možno dosáhnout například aplikací tzv. vazných mezivrstev nebo-li bond coatů [6, 8, 69]. Pro tyto účely se používá přídavných materiálů, které vykazují velmi dobrou přilnavost mezi základním materiálem a nástřikem. Aby byla styčná plocha mezi vaznou mezivrstvou a vrchním povlakem co největší, používá se u přídavných materiálů ve formě prášku s větším průměrem. Často lze použít materiály na bázi Ni, Mo nebo slitiny typu NiCrAl, NiAl nebo TiAl. Většinou mají tyto vazné povlaky tloušťku okolo 0,1 mm. Vazná mezivrstva často plní i další funkce, jako např. ochrana substrátu proti oxidaci za vyšších teplot během nástřiku keramiky. Po nanesení vazné mezivrstvy se provádí vnější nástřik bez jakékoliv další úpravy povrchu mezivrstvy [6, 8, 70].

3.1 Mechanická předúprava povrchu hořčikových slitin

Předúprava povrchu hořčikových slitin je nezbytnou součástí procesu depozice žárově stříkaných povlaků. Cílem předúpravy je vhodně očistit a upravit povrch substrátu před následnou povrchovou úpravou tak, aby u ní byly dosaženy požadované vlastnosti a finální povrchová úprava mohla dostatečně plnit svoji funkci. Předúpravu substrátu lze dle typu dělit na mechanickou a chemicko-fyzikální [8]. Volba nejvhodnější povrchové předúpravy však závisí na mnohých aspektech, jakými jsou zejména rozměry povlakovaného dílu, jeho chemické složení a v neposlední řadě také typ následně deponovaného povlaku.

Pro depozici žárových nástřiků se jako nejúčinnější metody předběžných úprav povrchu řadí mechanické broušení a tryskání. Z hlediska univerzálnosti a výsledné kvality předem upravených povrchů se jako nejvhodnější jeví tryskání, kterým lze připravit povrch požadované kvality [8, 9, 71].

Cílem mechanické předúpravy povrchu je stejně jako u chemicko-fyzikálních předběžných úprav povrchu odstranění cizích nebo vlastních nečistot z povrchu substrátu. Současně dochází k odstranění případných defektů nebo strukturních nedostatků na povrchu, dochází ke zvýšení skutečného povrchu substrátu a jeho aktivaci [8, 72]. Tryskání je nejúčinnější mechanický způsob předúpravy povrchů. Jedná se o mechanickou předúpravu substrátu, při které se kinetická energie dopadající abrazivní částice využívá k:

- čištění povrchů substrátů narušením vazeb mezi ulpělými nečistotami (písek, grafit, korozní produkty) a substrátem,
- zdrsnění a sjednocení povrchu substrátu, odstranění případných defektů a strukturních nedostatků povrchu,
- zpevnění povrchu,
- zvětšení skutečné plochy povrchu substrátu,
- aktivaci povrchu substrátu.

² Self-bonding coatings

Vzhled tryskaného povrchu bývá důsledkem lokální plastické deformace vyvolané periodickým dopadem abraziva na povrch substrátu. Abrazivum vyvolá v substrátu v okolí dopadu částic tlakové napětí. Je-li toto napětí vyšší než adheze nečistot, dochází k nadzvednutí této nečistoty či oxidické vrstvy, a poté k jejímu lokálnímu odloupení a dopadem dalších částic k jejímu odstranění [9, 73, 74]. Při dopadu částice se přemění až 90 % kinetické energie na teplo, které je odvedeno substrátem, zbytek energie se přemění na práci spojenou s plastickou deformací povrchu substrátu, eventuálně odrazem částice od povrchu. Ostrá a tvrdá abraziva při náhodně orientovaném dopadu vysekávají z povrchu částice nečistot a substrátu, čímž dochází ke zdrsňení povrchu substrátu. Případně se tyto částice mohou zasekávat do povrchu a dochází k sekundárnímu znečištění povrchu [9, 10, 75, 76].

Intenzita otryskávání a následně i kvalita tryskaného povrchu je ovlivněna zejména druhem otryskávaného materiálu, velikostí zrna a typem abraziva, tlakem, vzdáleností a úhlem, pod kterým se provádí tryskání, dobou tryskání a velikostí trysky [10, 44, 46].

Tryskacím materiálem jsou polydisperzní částice zrnitého charakteru. Jejich tvar je určený výrobní technologií. Tryskací materiály lze rozdělit podle chemického složení, tvaru a velikosti zrn [10]. Pro tryskání Mg slitin je vhodné využívat spíše nekovových tryskacích materiálů (pemza, korund, struska, oxidy, suchý led, minerální nebo dřevěná drť), jelikož kovový tryskací materiál (ocelový granulát nebo drť, litinový granulát nebo drť, nerezový granulát, sekaný drát nebo sekaný plech) je mnohdy ušlechtlejší než tryskaná Mg slitina. Během tryskání dochází k zaseknutí tryskacího materiálu do povrchu Mg substrátu. V přítomnosti vlhkosti nebo korozního média by docházelo ke galvanické korozi [4, 10, 44].

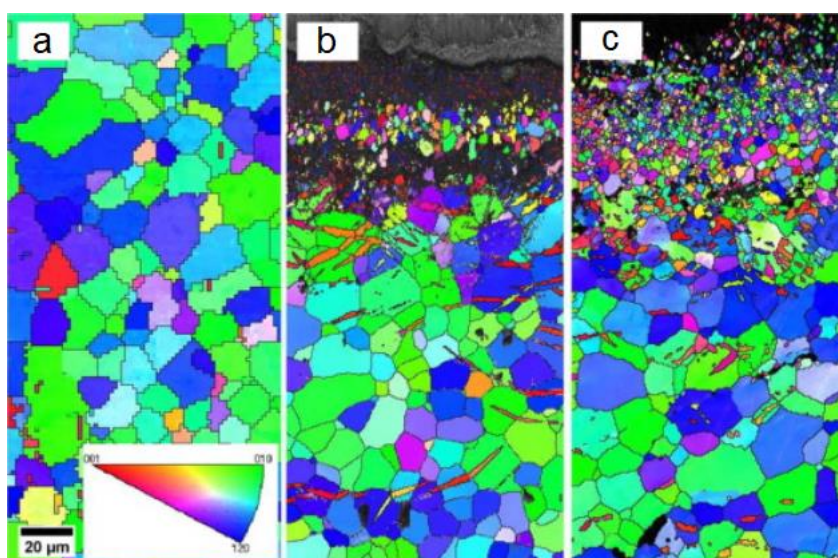
Tryskací materiál musí mít dobrý čistící účinek, dostatečnou trvanlivost v provozních podmínkách, nízkou cenu a minimální vliv na opotřebení strojního zařízení. Volba druhu tryskacího materiálu se odvíjí od rozměrů a tloušťky stěn tryskaného materiálu, celkové požadované kvality a hrubosti tryskání [8, 10, 46, 77]. Při přílišném zdrsňení povrchu substrátu dochází ke snížení ochranné funkce naneseného povlaku, jelikož vrcholky nerovností povrchu jsou pokryty slabou vrstvou povlaku nebo zcela vyčnívají z naneseného povlaku a slouží tak jako oblasti iniciace koroze. Při velmi nízké drsnosti povrchu má nanesený povlak nízkou adhezi k substrátu [10, 71].

Vliv tryskání na vlastnosti Mg substrátů

Liu a kol., [42], se ve své práci zabývali vlivem kuličkování a tryskání povrchu tvářené Mg slitiny AZ31 a lité slitiny AZ91 na strukturní, mechanické a korozní vlastnosti. Povrchy byly kuličkovány pomocí částic ZrO_2 (400 μm) po dobu 1 hodiny. V případě slitiny AZ31 byla do hloubky 125 μm pozorována plasticky deformovaná oblast. Došlo k výraznému zjemnění zrna, kdy z původní velikosti zrna 5-60 μm došlo k poklesu až na 130 nm. V případě lité AZ91 byla hloubka výrazné plastické deformace stanovena z tvrdostního profilu na ~100 μm . Velikost a distribuce fáze β - $Mg_{17}Al_{12}$ byla neměnná. XRD analýza (X-Ray Diffraction) prokázala, že u obou slitin došlo k poklesu intenzity fáze α (Al v Mg) a rozšíření píků v důsledku plastické deformace a zjemnění zrna. U obou slitin došlo v povrchové vrstvě k nárůstu tvrdosti. V případě slitiny AZ31 činil nárůst téměř 75 % a v případě slitiny AZ91 činil nárůst 73 %. S rostoucí vzdáleností od povrchu docházelo k poklesu tvrdosti.

Kuličkováním došlo k poklesu i_{corr} za současného nárůstu E_{corr} a nárůstu polarizačního odporu, R_p .

Obdobné chování Mg slitin po kuličkování popisuje Bagherifard a kol., [43], kde byl povrch Mg slitiny AZ31 kuličkován pomocí keramických částic (100-150 μm) složených ze směsi ZrO_2 , SiO_2 a Al_2O_3 . Po kuličkování došlo ke zjemnění zrna, a to v takové míře, že jednotlivá zrna nebylo možné pomocí světelné mikroskopie rozlišit. V závislosti na intenzitě opracování povrchu byla hloubka ovlivněné (plasticky deformované oblasti) stanovena na 35 až 65 μm . EBSD analýza (Electron Back-Scattered Diffraction) prokázala, že v povrchové vrstvě došlo k výraznému zjemnění zrna, a to z původních $15 \pm 2 \mu\text{m}$ na $\sim 100 \text{ nm}$ (obr. 8). Vlivem dopadu částic došlo ke zdrsnění povrchu Mg substrátu, kdy hodnota drsnosti R_a vzrostla z 1 μm na $\sim 2,5 \mu\text{m}$. Hodnota mikrotvrdomosti vzrostla více než dvojnásobně, a to z původní hodnoty 43 HV 0,025 až na 100 HV 0,025. Oproti výsledkům, které uvádí Liu, [42], došlo k výraznému nárůstu i_{corr} , a tím i korozní rychlosti, v_{corr} .



obr. 8: EBSD mapy příčného řezu vzorků slitiny AZ31, a) neopracovaný vzorek, b) konvenční kuličkování, c) intenzivní kuličkování [43]

Při procesu tryskání a kuličkováním dochází ke stejným jevům. Na rozdíl od kuličkování se však tryskání využívá k čištění materiálu před koncovou povrchovou úpravou a k odstranění stop po obrábění. Během tryskání povrchů Mg slitin před procesem žárového stříkání se uplatňují kratší časy. Literatura uvádí, že pro aplikaci žárových nástřiků na bázi kovů [78–82], kovokeramiky [49, 83–85], ale i keramiky [86–88] na Mg slitinách se nejvíce využívá předúpravy tryskáním pomocí bílého nebo hnědého korundu různých zrnitostí.

Pro žárově stříkané povlaky na bázi korozivzdorné oceli 316L (Diamalloy 1003) na Mg slitině ZE41 využili García-Rodríguez a kol. v pracích [78–80] v rámci předúpravy povrchu tryskáním částice korundu o velikost $\sim 1000 \mu\text{m}$. Pro odstranění ulpělých částic korundu na povrchu Mg slitiny byly vzorky dále dočištěny v etanolu pomocí ultrazvuku. Nakonec byly vzorky osušeny proudem vzduchu. Ve všech případech autoři uvádí, že povlaky měli velmi dobrou adhezi k Mg substrátu, a to v rozsahu 35-42 MPa. Autoři popisují, že výsledná drsnost R_a Mg substrátu po tryskání byla stanovena na $23,85 \pm 0,39 \mu\text{m}$. Pro mnohé autory je výsledná hodnota drsnosti příliš vysoká. Například, Kubatík a kol., [89], kteří pro depozici povlaků na bázi Al na Mg slitině AZ91 využili v rámci předúpravy rovněž částic Al_2O_3 .

Výsledná drsnost substrátu R_a byla 9,5 μm . Obdobných hodnot drsnosti, $R_a \approx 9,58 \pm 0,96 \mu\text{m}$ bylo dosaženo v práci [85], kde Aulakh a Kaushal využili pro tryskání slitiny AZ91 korundové částice o velikosti 851-1 001 μm a pracovní tlak byl 5 barů. Následně deponovaný WC-12Co kovokeramický povlak dosahoval pevnosti spoje 43,09 MPa. Po otryskání současně zaznamenali nárůst tvrdosti slitiny AZ91 na povrchu. Tvrdost na povrchu vzrostla z původních 80 HV_{0,2} na 125 HV_{0,2} a plasticky ovlivněná oblast zasahovala do hloubky až 300 μm od povrchu. Srovnatelného tryskacího tlaku, 4 bary, využili ve své studii také Parco a kol. [49]. Pro tryskání bylo využito částic korundu o velikosti 595-841 μm . Výsledná drsnost povrchu slitiny AZ91 však byla 4 μm .

Jak je tedy patrné, výslednou drsnost Mg slitiny po tryskání ovlivňují nejen velikost tryskacích částic (abrazivum), ale i tlak při tryskání, složení a mechanicko-tepelné zpracování Mg substrátu a jiné.

3.2 Vysokorychlostní nástřik plamenem – HVOF

Vysokorychlostní nástřik plamenem je v průmyslu velmi perspektivní metoda pro depozici povlaků nejen na ocelích. Umožňuje nanášení tlustých vrstev (řádově stovky μm), aniž by došlo k jejich degradaci nebo degradaci substrátu. Oproti plasmatickým nástřikům se zde využívá nižších teplot [6, 65].

Metoda má vysokou produktivitu a využívá široké škály nanášených materiálů. Nevýhodou je vysoká hlučnost při procesu depozice, která mnohdy překračuje hodnotu 120 dB při frekvenci 8 kHz [6, 90, 91].

Charakteristika procesu HVOF: [6]

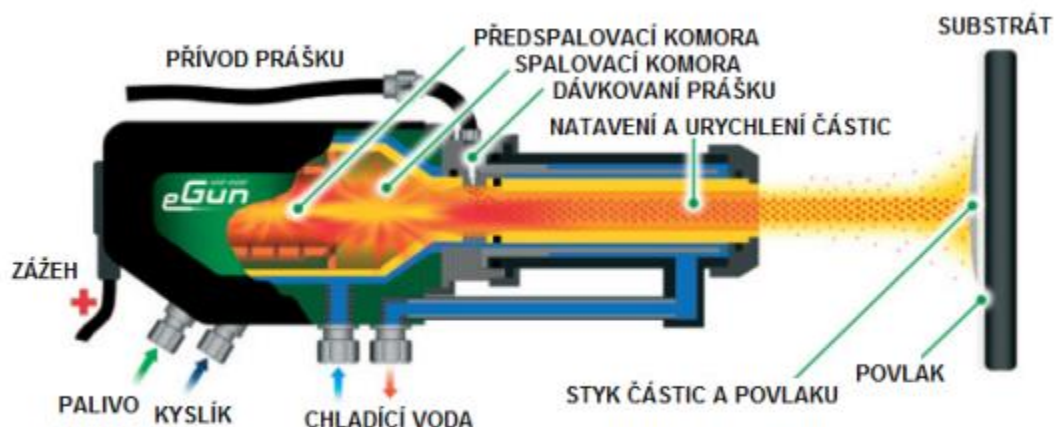
- Teplota plamene až 5 200 °C
- Teplota částic až 3 300 °C
- Rychlost plynu 500-1 200 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
- Rychlost částic 200-1 000 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
- Průtok plynu 400-1 000 slm (standardní litr za minutu)
- Porozita povlaků < 2 %

Popis procesu nástřiku metodou HVOF

V procesu HVOF se koaxiálně do prostoru spalovací komory (*obr. 9*) nástřikuje palivo a kyslík. K zapálení směsi dochází jiskrou ze svíčky. Vzniklé spaliny prochází Lavalovou dýzou, kde dochází k jejich urychlení na nadzvukové rychlosti. Do proudu urychlených spalin se zavádí axiálně nebo radiálně prášek v proudu nosného plynu (argon nebo dusík), kde dojde k jeho natavení, urychlení a následně depozici na substrát. V některých případech lze do proudu spalin zavádět i suspenze, které jsou tvořeny směsí jemného prášku o velikosti 0,5-5 μm a kapaliny (voda, ethanol) [6, 92–94].

Vysoká rychlost částic má za následek velmi krátký interakční čas s horkým plamenem. Částice vystupující z plamene nejsou mnohdy zcela nataveny, což snižuje možnost jejich oxidace. Záleží však na typu materiálu. Vysoká rychlost nástřiku vede ke vzniku povlaků s vysokou adhezí, kohezí a nízkou porozitou. Metodu HVOF lze především použít pro

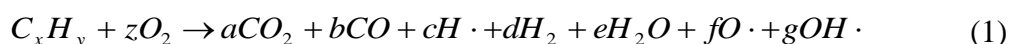
depozici povlaků na bázi kovů, slitin kovů a cermetů. Částicemi jsou však nejčastěji kompozity s karbidickým plnivem a kovovou maticí (např. WC-CoCr, Cr₂C₃-NiCr) [95–97].



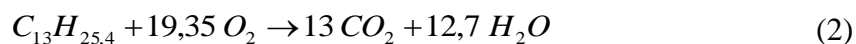
obr. 9: Schéma procesu vytváření nástřiku metodou HVOF [6, 65]

Vzhledem ke geometrii Lavalovy dýzy (trysky), tlaku v komoře a teplotě plamene, dosahují natavené částice i spaliny vysokých rychlostí (více než 500 m·s⁻¹). Tlak ve spalovací komoře se pohybuje okolo 0,3-1 MPa a teplota plamene dosahuje až cca 3800 °C. Proto je nutné celý systém chladit a odvádět přebytečné teplo. Jako palivo lze použít ethylen, propylen, propan, zemní plyn, acetylen, petrolej, ethanol nebo kerosin. Palivo je atomizováno a smíšeno s kyslíkem. Často jsou však palivo a kyslík smíšeny už před nástřikem do spalovací komory – v předspalovací komoře (obr. 9) [6, 94, 97, 98].

Chemická reakce probíhající ve spalovací komoře (*Rovnice 1*), která je velmi komplexním problémem, se obecně uvádí jako přibližná a jednostupňová. Bere však v úvahu účinky disociace [6, 99].



Pokud je palivem kapalný kerosin, uvádí se, že na litr kerosinu je zapotřebí 2057 litrů kyslíku [99, 100] a tuto reakci lze poté zapsat *Rovnicí 2* jako:



3.3 Plazmatický nástřik – PS

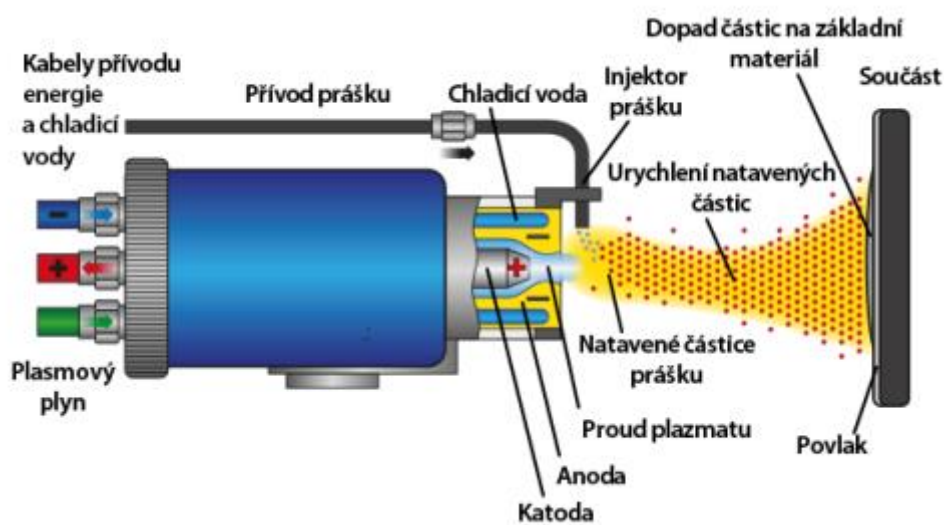
Jedná se o metodu (PS – Plasma Spraying), která je vhodná pro depozici homogenních, ochranných i funkčních povlaků založených na kovové, kovokeramické, ale i keramické bázi s tloušťkou alespoň 50 μm [6, 62]. Díky vhodným podmínkám depozice lze v některých případech téměř zcela eliminovat póry v povlacích. Jako zdroj tepla pro natavení přídavného materiálu v podobě prášku se využívá plazma, která „hoří“ mezi katodou a anodou (obr. 10). Ionizovaný plyn (plazma) se navenek jeví jako elektricky neutrální – jedná se o směs molekul, atomů, iontů v základním i excitovaném stavu, elektronů a fotonů. V praxi se využívá plynů: Ar, Ar-H₂, Ar-He, Ar-He-H₂, N₂, N₂-H₂-Ar. Vodík a helium jsou přidávány do směsi plynů

z důvodu zlepšení přenosu tepla a zvyšují entalpii plazmatu [6, 101, 102]. Hoření oblouku probíhá mezi chlazenou wolframovou katodou (příp. wolfram dopovaný 2 hm. % ThO₂) a anodou. Anoda se skládá z měděného vodou chlazeného kanálu přivádějícího plyn. Kanál je často lemován W nebo W-Cu pouzdrem. Teplota plazmy na výstupu bývá zpravidla mezi 8 000-14 000 °C, ovšem lze dosáhnout i teploty 20 000 °C. Rychlost plynu v trysce dosahuje 500-2 600 m·s⁻¹. Prášky se do plazmy zavádí radiálně (obr. 10) [6, 7, 101].

Na katodu je přiváděn stejnosměrný proud v rozsahu 300-700 A. Plyn je zde disociován a ionizován. V určité oblasti mezi katodou a anodou vzniká tzv. procesní zóna plazmatu s vysokou hodnotou entalpie. Zde dochází k zavádění přídavného materiálu ve formě prášku v proudu nosného plynu, kde dojde k jeho ohřevu, natavení a urychlení k substrátu [103]. Výhodou procesu je vysoká hustota povlaků s malým množstvím pórů. Díky vysokým teplotám je možné využít přídavných materiálů na bázi keramiky. Plazmaticky deponované povlaky nachází své uplatnění především jako materiály tvořící tepelnou bariéru (TBC, z angl. Thermal Barrier Coatings), antikorozi povlaky a povlaky odolné proti opotřebení. Nevýhodou metody je, že v případě nástřiku kovů a slitin je pozorován zvýšený obsah oxidů v povlacích. Díky vysokým teplotám může zpravidla u keramických materiálů dojít k fázové transformaci, která je spojena se změnou objemu, případně až změnou chemického složení. Proces tvorby plazmatických nástřiků je náročný jak z technologického tak ekonomického hlediska [6, 101, 102].

Charakteristika procesu PS: [6]:

- Teplota až 20 000 °C
- Proud částic 3-6 kg·h⁻¹
- Rychlost plynu 500-2 600 m·s⁻¹
- Rychlost částic až 2 000 m·s⁻¹
- Spotřeba energie 40-120 kW
- Hlučnost až 150 dB



obr. 10: Schéma procesu vytváření nástřiku metodou plazmatického stříkání [65]

V praxi lze nanášet plasmatické nástřiky za různých podmínek, zejména v odlišných prostředích a atmosférách. Nejjednodušší způsob nanášení plasmatických nástřiků probíhá na vzduchu - APS (Atmospheric/Air Plasma Spraying), kdy se jedná o neřízenou atmosféru. Nevýhodou metody je vysoký obsah oxidů ve struktuře povlaku [102].

Pro snížení obsahu oxidů ve struktuře lze však nanášet povlaky v řízené atmosféře nebo ve vakuu [6]:

- *Řízená atmosféra* – SPS (Shield Plasma Spraying). Nástřik probíhá v atmosféře obsahující inertní plyny (převážně Ar a N₂). Často lze kombinovat se sníženým tlakem. Omezení přístupu kyslíku a jeho nahrazení Ar vede k vyšší teplotě plazmatu a prodloužení proudu plazmatu, což má za následek větší protavení částic [6].
- *Nástřik ve vakuu* – VPS (Vacuum Plasma Spraying). Touto metodou lze dosáhnout povlaků nejvyšší kvality, trvanlivosti a přítomnosti nejmenšího množství oxidů ve struktuře povlaku. Výhodou metody je možnost dosáhnout vysoké energie a tím i natavení všech částic stříkaného materiálu, nízký obsah oxidů a vměstků v povlacích. Proces VPS probíhá ve vakuové komoře s tlakem cca 0,08 mbar [6].
- *Plasmatický nástřik pod vodou* – UPS (Underwater Plasma Spraying). Využívá se zejména u nástřiků toxických nebo drahých materiálů, případně u materiálů kdy by docházelo ke vzniku toxických plynů v průběhu procesu nástřiku. Výhodou metody je nízká depoziční vzdálenost (< 30 mm). Tím je omezen vznik oxidů ve struktuře povlaku. Navíc, obsah kyslíku je omezen „obalem“ bublin inertního plynu, které se vytváří pod vodou. Krátká depoziční vzdálenost má za následek vysokou rychlost dopadu částic na substrát, což má za následek vysokou kvalitu povlaku. Další výhodou metody je intenzivní chlazení systému v průběhu depozice, kdy nedochází k tak velkému tepelnému ovlivnění substrátu i částic. Metodou lze nanášet i polymerní materiály [6].

3.4 Prášky pro žárové nástřiky

Při žárovém stříkání se v ideálním případě předpokládá, že deponovaný povlak má stejné chemické složení jako výchozí prášek [47]. Tato skutečnost znamená, že během nástřiku nedochází k oxidaci materiálu a selektivnímu odpařování. Na druhou stranu musí dojít k natavení prášku nebo dostatečnému změknutí, aby byla zajištěna jednotná mikrostruktura povlaku [6]. Toho lze nejlépe dosáhnout u sférických částic s úzkou distribucí velikosti částic.

Typy materiálů pro žárové nástřiky

Ve své podstatě, každý materiál lze použít ve formě prášku [47]. Jeho použití závisí vždy na aplikaci, ať už se jedná o povlaky zvyšující ochranu proti opotřebení, ochranu proti korozi nebo ochranu proti vysokoteplotní oxidaci a vysoké teplotě. Dle prvkového složení lze dělit prášky pro žárové nástřiky do následujících skupin:

- *čisté kovy* – Ti, Nb, Ta, Al, Cr, Mo, Ni, Cu...
- *kovové slitiny* – NiCr, NiAl, MCrAlY, CoCrW, NiTi, CuAl, slitiny Ni, legované oceli,
- *samo-natavitelné slitiny*³ – NiBSi, NiCrBSi, CoCrNiWBSi,
- *karbidy, boridy, nitridy* – TiC, WC, Cr₂C₃, WCrC, BC, WB, CrB, MoB, TiN, SiN,
- *oxidy* – Al₂O₃, Al₂O₃-TiO₂, Cr₂O₃-TiO₂, ZrO₂-Y₂O₃/-CaO/-MgO, HAP,

³ z angl. Self-fluxing alloys

- *polymery* – PEEK, PE, PTFE,
- *směsi pseudoslitin* – Mo+NiCrBSi, NiCrBSi+WC, Cu+W, Al+Mo, Cu+Cr, kovy+keramika, kovy+polymery, keramika+polymery.

Výroba prášků pro žárové nástřiky

Převážná většina prášků jsou v dnešní době komerčně vyráběné. Podle zavedené technologie odběratel zpravidla vyžaduje definované složení, morfologii a distribuci velikosti částic prášků. Často odběratel vyžaduje smíchání prášků. Některé prášky jsou již z výroby ve směsi, jindy je nutné přizpůsobit složení prášku nebo směsi specifickým požadavkům odběratele [47, 104, 105]. V praxi existuje mnoho způsobů výroby prášků nebo směsí pro žárové nástřiky:

- *Drcení a mletí* – Technika primárně používaná pro keramické materiály, křehké kovy a slitiny (např. oxidová keramika, Ti-18Si-6B) [6, 47, 105].
- *Atomizace* – Metoda výroby prášků především na kovové bázi. Atomizace se provádí buď vodou nebo inertním plynem (Ar, N₂, He). Atomizace vodou se používá pro prášky typu NiCr, Al a NiAl. Atomizace plynem se používá pro prášky typu NiCr, NiAl, MCrAlY, Inconely, Stellite, aj. [47, 104, 105].
- *Aglomerace* – Tato metoda se používá na výrobu prášků jak na kovové, tak oxidické i kovokeramické bázi (zirkoničitá keramika, WC-CoCr) [6, 47, 104].
- *Míchání prášků* – Metoda přípravy vícesložkových prášků. Často se může jednat o prášky typu Mo-NiCrFeBSiC nebo Cr₃C₂-NiCr/CoCrAlY, ale i keramika + kov [47, 104, 105].
- *Slinování* – Působením vysoké teploty a tlaku dochází ke spojení částic pomocí difúze. Slinované prášky mají vždy určitou míru porozity. Typickými zástupci jsou materiály typu WC-Co, WC-CoCr, Cr₂C₃-NiCr, Mo, Al₂O₃-TiO₂, ZrO₂-Y₂O₃ [6, 47, 105].
- *Zhutňování plazmou* – Aglomerovaný nebo slinutý prášek se zavádí do plazmatu a dochází k jeho roztavení. Lze takto připravovat všechny typy prášků [6, 47].
- *Sol-gel proces a vymrazování* – Sol anebo suspenze prášku se rozmíchá v kapalném hexanu při teplotě -30 °C. Rychle zmrazené částice se poté odfiltrují z kapalného hexanu, při nízkých tlacích se sublimací odstraní zbylé rozpouštědlo a materiál se dále vhodně zpracuje např.: aglomerací nebo slinováním [6, 47].

Prášky vhodné pro nástřik na Mg slitinách

Podle dostupné literatury existuje celá škála práškových materiálů vhodných pro depozici povlaků na Mg slitinách, záleží však vždy na vhodně zvolené předúpravě a metodě nástřiku. V zásadě se může jednat o prášky na kovové bázi, jakými jsou např. Al a jeho slitiny [53, 81, 106], korozivzdorné oceli [78–80], materiály na bázi Ti [107], NiAl [108, 109], NiCrAlY [86] a případně amorfní materiál na bázi Fe [110]. V drtivé většině se jedná o prášky sloužící pro přípravu korozně odolných povlaků. Dále lze na Mg slitiny deponovat širokou škálu kompozitních povlaků chránících Mg substrát proti korozi a opotřebení. Často se pro tyto účely využívá prášků typu Al-SiC [50, 58, 111], Al-Al₂O₃ [82] anebo se jedná o prášky typu WC-CoCr [49, 83–85]. Případně se může jednat o kombinaci kovové mezivrstvy – prášek NiCrAl(Y) nebo NiCoCrAlYTa s následně deponovanou vrstvou keramiky – prášek typu YSZ (Yttria Stabilized Zirconia), Al₂O₃·13TiO₂ [86–88, 112, 113] nebo Al₂O₃ [114].

V posledních letech se začíná využívat žárově stříkaných bioaktivních povlaků na Mg slitinách. Takové materiály nachází uplatnění zejména v biomedicínských aplikacích jako součásti ortopedických implantátů a kostních šroubů. Pro depozici těchto povlaků se využívá prášků na bázi hydroxyapatitu (HAP) [115], případně směsi prášků Zn a HAP (duplexní povlak ZnHAP/Zn) [116].

3.5 Materiály na bázi Ni

Obecně se jedná se o materiály s vysokou pevností, odolností proti korozi a oxidaci za zvýšených teplot [117]. Tyto materiály lze používat pro vysokoteplotní aplikace v agresivních prostředích, na součástech leteckých motorů, spalovacích motorů a systémů, turbín, pecí a reaktorů, čerpadel pro jadernou energetiku, kontejnery pro chemický průmysl, tlakové nádoby a jiné [117–120].

Mikrostruktura materiálů na bázi Ni

Hlavními legujícími prvky těchto slitin jsou Fe, Cr, Co, Ru, Mo a W. Tyto prvky napomáhají stabilizovat a zpevňovat přítomný tuhý roztok γ (legující prvky v Ni) [117–120]. Dalšími legujícími prvky mohou být Al, Ti, Nb a Ta. Tyto prvky mají odlišné atomové poloměry a podporují vznik a stabilitu intermetalických fází typu Ni_3M , známé jako γ' fáze [119–122]. Poslední skupinou legujících prvků jsou C a B. Tyto prvky mají tendenci segregovat na hranicích zrn. Mají menší atomové poloměry v porovnání s niklem a tvoří karbidy a boridy [119, 120, 122].

Obecně je mikrostruktura materiálů na bázi Ni tvořena maticí tuhého roztoku γ , u které až do teploty tání, T_m , nedochází k žádné fázové transformaci, dále fázi γ' (Ni_3M , kde $\text{M} = \text{Al}$ a/nebo Ti), fázi γ'' (Ni_3Nb) a karbidy. V mikrostruktuře mohou být však přítomny fáze η – Ni_3Ti , δ fáze (Ni_3Nb s orthorombickou mřížkou), křehké σ fáze (FeCr , FeCrMo , CrFeMoNi , CrCo nebo CrNiMo), Lavesovy fáze, aj. [119, 120, 123]. S rostoucím obsahem Al (Ti, Ta nebo Nb) ve slitině roste podíl fáze γ' ve struktuře. Vyšší obsah Al ve slitině zabraňuje navíc oxidaci díky vzniku Al_2O_3 na povrchu [119, 120, 124].

Fáze γ' vzniká precipitací z přesyceného tuhého roztoku γ . Růst γ' je citlivý na rychlost ochlazování. Při ochlazování rychlostí $40\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ mají precipitáty velikost 300–500 nm a s pomalejším ochlazováním velikost precipitátů roste [117, 119, 120]. Fáze γ' může zaujímat až 60 obj. % slitiny. Obecně je známo, že precipitáty γ' a γ'' významně přispívají ke zpevnění slitin na bázi Ni, jelikož slouží jako bariéra pro pohyb dislokací. Mají velmi malou dezorientaci mřížky vůči tuhému roztoku γ . Jelikož jsou podobné i parametry mřížky γ a γ' , tvoří γ' koherentní překážku pro pohyb dislokací [120, 125].

Mikrostrukturu Ni slitin dále mohou tvořit karbidy. Nachází se buď uvnitř fáze γ nebo na hranicích zrn. Karbidy zastávají dvě funkce - zpevnění materiálu hlavně za vyšších teplot precipitačním vytvrzením a stabilizací hranic zrn proti skluzu při tváření. Precipitáty na hranicích zrn přispívají ke zlepšení creepových vlastností a brání pohybu hranic zrn. Na druhou stranu zvyšují křehkost materiálu [16, 119, 120, 124].

3.5.1 MCrAlY povlaky

MCrAlY povlaky, kde M = Ni a/nebo Co se řadí mezi slitiny na bázi Ni [120, 126]. Pro aplikace žárového stříkání jsou používané díky své vynikající odolnosti proti oxidaci a korozi za vyšších teplot především díky vzniku Al_2O_3 a Cr_2O_3 na povrchu povlaku [127–129]. Vznik Al_2O_3 je podmíněn dostatečným množstvím Al ve slitině (6-12 hm. %). Proto mají např. NiCrAlY povlaky lepší korozní vlastnosti za vyšších teplot než NiCr povlaky. Oxid chromitý dobře odolává korozi za vyšších teplot. V případě žárových nástřiků se jedná o povlak, který slouží jako vazná mezivrstva pro keramické povlaky nebo jej lze použít samostatně jako funkční povlak. Samotný odolává korozi až do teplot cca 1 000 °C [130, 131].

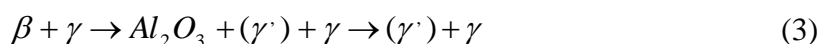
Přítomnost chromu a hliníku v těchto povlacích zajišťuje dostatečnou ochranu substrátu díky vzniku oxidických vrstev. Chrom navíc substitučně zpevňuje primární tuhý roztok γ . Yttrium napomáhá ke zlepšení korozních vlastností. Jeho hlavní funkcí je však zlepšení adheze stříkaného (YSZ) keramického povlaku na povrchu NiCrAlY povlaku [130–132].

Mikrostruktura MCrAlY povlaků

Mikrostruktura NiCrAlY povlaku, založeného na ternárních systémech Ni-Cr-Al, je nejčastěji tvořena primárním tuhým roztokem γ , precipitáty γ' (Ni_3Al) a na povrchu vzniklou vrstvou Al_2O_3 . Vznik vrstvy Al_2O_3 na povrchu je do jisté míry žádoucí z důvodu nízké rychlosti difúze kyslíku a iontů přes vrstvu Al_2O_3 ke kovovému povlaku a následně substrátu. Al_2O_3 má navíc dobrou chemickou a tepelnou stabilitu při vyšších teplotách. Dlouhodobým působením vysokých teplot se však tvoří méně ochranný spinel bohatý na Cr [133].

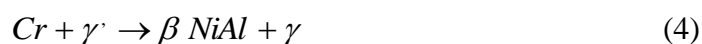
Fázové složení povlaku je silně závislé na použité technologii stříkání (HVOF nebo APS) a rychlosti chlazení [6]. Díky velmi rychlému ochlazení natavených částic NiCrAlY nemusí docházet k výrazné krystalizaci γ' (Ni_3Al) a povlak je tvořen fází γ a v ní rozptýlených velmi jemných precipitátů γ' . Díky nástřiku na vzduchu vzniká na povrchu a na hranicích splateů Al_2O_3 , jehož množství závisí převážně na teplotě nástřiku [120, 126, 129].

NiCrAl povlaky jsou vhodnější pro dlouhodobé vystavení vysokým teplotám než povlaky typu CoCrAl srovnatelného složení, a to z důvodu lepších oxidačních a korozních vlastností. Literatura [128, 134] uvádí, že oproti konvenčním slitinám na bázi Ni jsou v mikrostruktuře povlaků přítomné oblasti BCC fáze β -NiAl, resp. β - $Ni_{0,58}Al_{0,42}$ (*obr. 11*). Přítomnost této fáze v povrchové vrstvě povlaku se považuje za „zásobník Al“ pro potřebné dodání Al na tvorbu stabilní vrstvy Al_2O_3 na povrchu. Zhang ve své studii, [134], popisuje reakci, při které se spotřebovával Al z fáze β -NiAl na vznik Al_2O_3 a docházelo k částečné transformaci na γ' nebo γ (*Rovnice 3*).



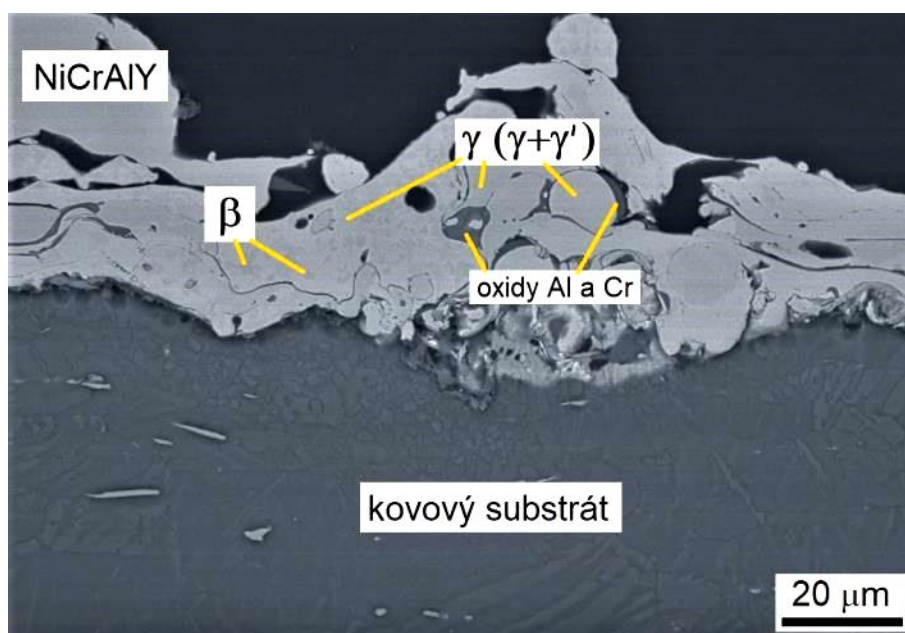
Stabilita vzniklé fáze γ' závisí na složení povlaku. Pokud není za daných podmínek fáze γ' stabilní, přechází β -NiAl pouze na γ .

Autoři Ma, [128], a Pace, [135], připouští také existenci α Cr fáze v původním prášku i v deponovaných povlacích, kterou bylo možno pozorovat pomocí TEM. Při natavení prášku nebo při dlouhodobé expozici za vysokých teplot dochází k reakci α -Cr s fází γ' (*Rovnice 4*).



Navíc bylo pomocí EDS a XRD zjištěno, [127], že se ve výchozím prášku a deponovaném povlaku nachází fáze na bázi Ni_xY_y . Sacré, [136], a Iždinský, [137], ve svých studiích uvádí, že se jedná o intermetalické fáze M_5Y a M_3Y , kde $M = Ni$ a/nebo Co . Tyto yttridy jsou lokalizované především na hranicích zrn. Během nástřiku povlaku dojde k zániku této fáze, jelikož Ni_5Y je stabilní do $\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$. Poté dochází k jejímu rozpuštění a případně i k následným reakcím, jakými je například oxidace na Y_2O_3 [136].

Jak uvádí Hauffe a Jänsch-Kaiser, [138], přídavek 1 hm. % Y nebo Hf v NiCrAl povlacích může zlepšit odolnost proti oxidaci až do teplot $1200\text{ }^\circ\text{C}$ na vzduchu. To stejné platí pro slitiny $CoCr_{10}Al_{11}$ a $CoCr_{15}Al_8$. Yanchesmech, [139], ve své studii uvádí, že přídavek už 0,4 hm. % Hf výrazně zlepší odolnost proti oxidaci za zvýšené teploty (100 h při $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$), převážně díky vzniku a stabilizaci vrstvy Al_2O_3 .



obr. 11: Mikrostruktura povlaku NiCrAlY (APS) na Mg slitině AZ31

3.5.2 Žárově stříkané povlaky na bázi Ni a Mg slitinách

Jak popisují mnohé studie, žárově stříkané povlaky typu NiCrAl nebývají zpravidla na Mg slitiny deponovány samostatně, ale jsou používány v kombinaci s funkčními keramickými povlaky na bázi ZrO_2 a Al_2O_3 . Častěji jsou samostatně na Mg slitinách používány povlaky typu NiAl nebo AlNi. Tyto povlaky složí jako potenciální ochrana Mg substrátů proti korozi.

Co se týče NiCrAlY povlaků, Daroonparvar a kol., [112], využili tohoto materiálu jako vazné mezivrstvy pro následnou depozici $nanoAl_2O_3 \cdot 13TiO_2/nanoTiO_2$ triplexních povlaků na Mg slitině na bázi Mg–Zn–Ce–La–Nd. Tloušťka samotného NiCrAlY povlaku byla $100\text{ }\mu\text{m}$.

Analýza povlaku prokázala, že na povrchu jsou viditelné nenatavené, částečně natavené oblasti a póry. Kromě toho je na povrchu povlaku velké množství trhlin, které vznikly v důsledku rychlého ochlazení během nástřiku a v důsledku rozdílných koeficientů teplotních roztažností Mg substrátu povlaku. XRD analýza prokázala, že jak výchozí prášek, tak i deponovaný povlak jsou tvořeny fází γ , fází γ' (Ni_3Al) a fází β -NiAl. Po nástřiku byl evidentní výrazný pokles intenzity píků všech fází v důsledku plastické deformace během

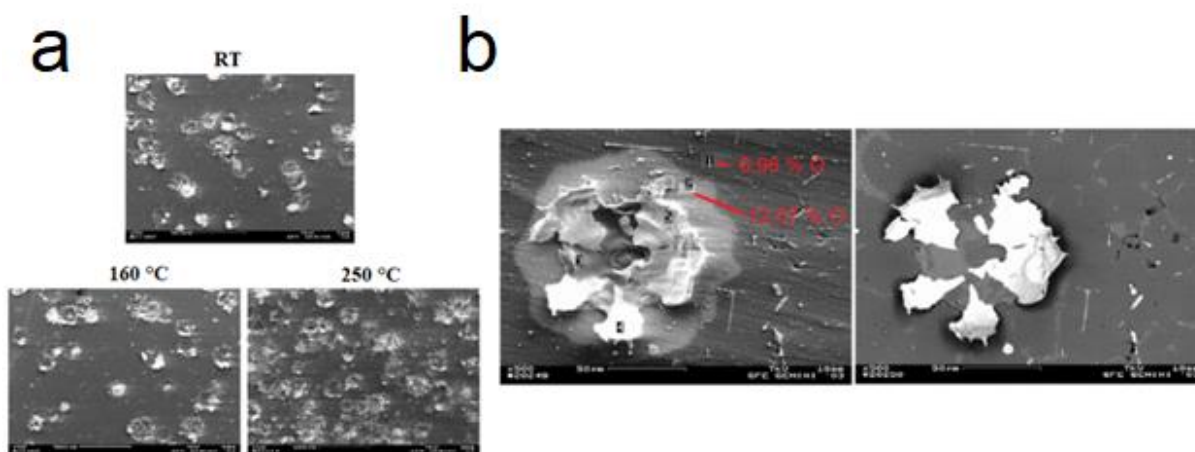
nástřiku, rozpouštěním fází γ' a β -NiAl v matici γ a v důsledku oxidace. Vystavením povlakované Mg slitiny 3,5% NaCl bylo zjištěno, že přítomný NiCrAlY povlak může krátkodobě chránit Mg substrát proti korozi i přes přítomné póry. Hodnota korozního potenciálu, E_{corr} , samotné slitiny byla -1331 mV a hodnota korozní proudové hustoty, i_{corr} , byla stanovena na $200,7 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Nástřikem NiCrAlY povlaku došlo k nárůstu E_{corr} na -790 mV a poklesu i_{corr} na $120 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Jak autoři uvádí, dalšího nárůstu E_{corr} a poklesu i_{corr} lze dosáhnout nástřikem dalších keramických vrstev $\text{nanoAl}_2\text{O}_3\cdot 13\text{TiO}_2/\text{nanoTiO}_2$.

Obdobných výsledků bylo dosaženo v práci [86], kde se Bakhsheshi-Rad a kol. zabývali charakterizací NiCrAlY/8-YSZ duplexního povlaku na Mg slitině Mg-2,5Ca. Kromě fází γ , γ' a fáze β -NiAl, které uvádí i Daroonparvar [112], detekoval Bakhsheshi-Rad v NiCrAlY povlaku také malé množství fáze AlCr_3 . Jak autoři uvádí, nástřikem 60-70 μm tlustého NiCrAlY povlaku došlo k nárůstu tvrdosti povrchu z původních 49,2 HV na 210,4 HV. Nástřikem NiCrAlY povlaku došlo k nárůstu E_{corr} z -1 631,4 mV na -911,1 mV a poklesu i_{corr} z $285,3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ na $124,7 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Dalšího nárůstu povrchové tvrdosti a nárůstu korozní odolnosti lze dosáhnout následným keramickým nástřikem na bázi částečně stabilizované zirkoničité keramiky.

Fan a kol., [88], věnovali ve své studii pozornost charakterizaci CoNiCrAlY, NiAl a AlNi povlakům na Mg slitině MB26. Autoři uvádí, že kterýkoliv z výše uvedených povlaků zvyšuje povrchovou tvrdost Mg substrátu. Samotný Mg substrát měl tvrdost 75 HV 0,15. Depozicí CoNiCrAlY povlaku došlo k nárůstu tvrdosti na povrchu na 200 HV 0,15, depozicí NiAl povlaku na 250 HV 0,15 a AlNi povlaku na 400 HV 0,15. XRD analýzou bylo stanoveno, že CoNiCrAlY povlak byl tvořen fázemi β -NiAl, AlCr_3 , AlCo, Al_5Co_2 , Co_2CrO_4 , YAlO_3 a $\text{Al}_9\text{Co}_3\text{Y}_2$. NiAl povlak byl tvořen fázemi γ , NiO, β -NiAl a Al_2O_3 . AlNi povlak byl tvořen pouze fází γ . Všechny zmíněné povlaky měly vyšší hodnoty E_{corr} v porovnání s Mg substrátem. Nicméně, po vystavení vzorků 3,5% NaCl došlo ke koroznímu napadení AlNi a NiAl povlaků. Co se týče CoNiCrAlY povlaku, ten vykazoval výbornou odolnost proti korozi a z krátkodobého hlediska může chránit Mg substrát proti korozi.

V další studii se Parco a kol., [108], zabývali chováním natavených částic NiAl_5 při dopadu na Mg slitinu AZ91. Částice NiAl_5 byly deponovány metodou APS. Mg substrát byl pro charakterizaci mechanismu vzniku vazby a chování dopadených částic v rámci předúpravy broušen na výslednou drsnost $R_a \approx 0,1 \mu\text{m}$ a pro stanovení adheze povlaku k substrátu byl povrch slitiny AZ91 tryskán korundem F24 při tlaku 4 bary. Těsně před provedením nástřiku byl Mg substrát předehřátý na teplotu RT, 160 °C nebo 250 °C. Analýzou bylo stanoveno, že mezi vzorky, které nebyly předehřívány nebo byly přehřáté na 160 °C, není výrazný rozdíl a došlo k přilnutí méně částic (*obr. 12a*).

Analýza v okolí dopadené částice prokázala, že obsah kyslíku je vyšší (12,07 %) v těsné blízkosti dopadené částice než v neovlivněné oblasti (6,96 %). Vlivem dopadu natavených částic došlo k deformaci substrátu AZ91, kdy došlo k vytvoření kráteru (*obr. 12b*). Natavené částice vlivem dopadu a vysoké teploty natavovaly zároveň substrát, čímž došlo ke vzniku metalurgického spoje zlepšujícího adhezi povlaku k substrátu. Z metalurgického výbrusu bylo stanoveno, že ovlivněná oblast vlivem dopadu částic zasahovala do hloubky až 12 μm . Měřením adheze povlaku k substrátu bylo stanoveno, že nejlepších výsledků je dosaženo v případě předehřátých (250 °C) a tryskaných vzorků, a to při pracovním tlaku 25 MPa.



obr. 12: a) Povrch Mg slitiny s deponovanými částicemi NiAl5, b) morfologie splatek NiAl5

3.6 Materiály na bázi Fe-Cr-Ni

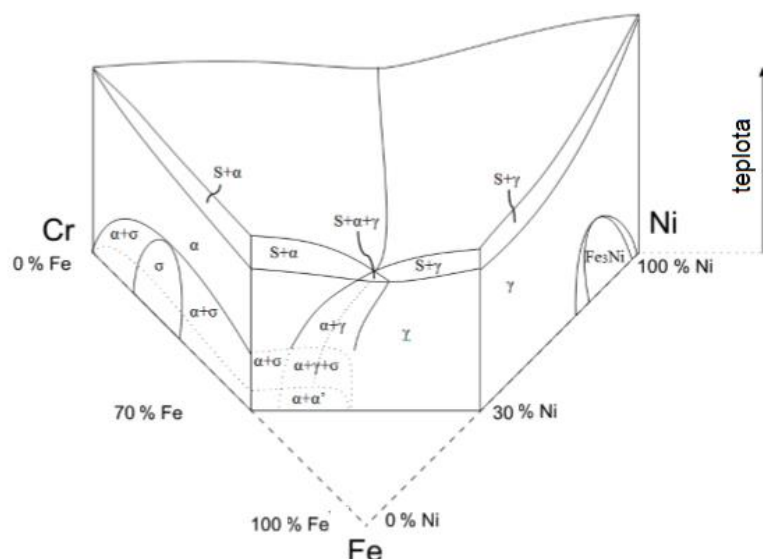
Materiály a povlaky na bázi korozivzdorné oceli obsahující Cr, Ni a další legující prvky vykazují obecně vysoké hodnoty odolnosti proti korozi. Anjos, [140], popisuje, že mnohdy povlaky obdobného chemického složení jako konvenční austenitické korozivzdorné oceli vykazují lepší odolnost proti bodové korozi než jejich protějšky vyrobené konvenčními technikami, a to i navzdory vyššímu obsahu uhlíku. Wiecezrak, [141], a jiní autoři, [142], navíc uvádí, že slitiny na bázi Fe s vysokým obsahem uhlíku (Fe-Cr-Ni-C) jsou využívány pro aplikace nejen v automobilovém (výfukové ventily spalovacích motorů, vložky do válců, součásti čerpadel a pístů, plunžrů, apod.), ale také i těžařském, cementářském a papírenském průmyslu, a to díky vysoké tvrdosti, odolnosti proti abrazi a proti erozi.

Mikrostruktura materiálů na bázi Fe-Cr-Ni

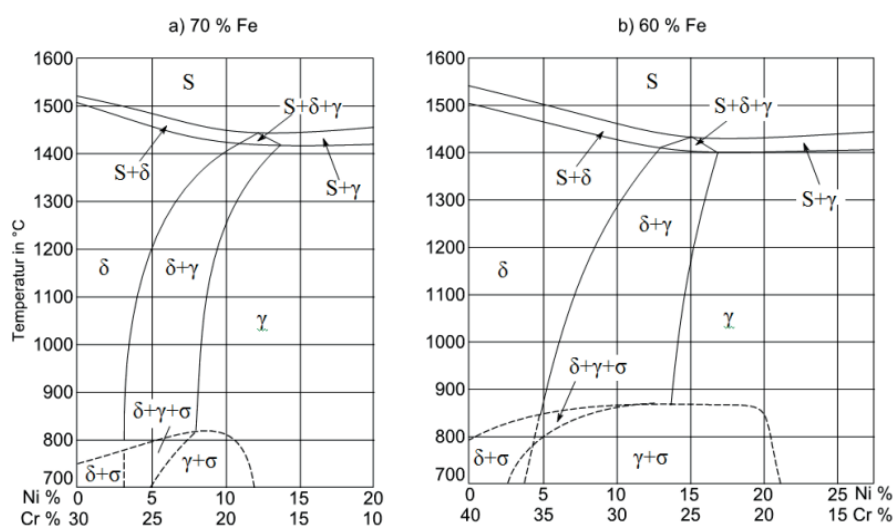
Základem pro studium a pochopení mikrostruktury austenitických korozivzdorných, CrNi ocelí a slitin na bázi Fe slouží ternární Fe-Cr-Ni diagram od Schürmanna a Brauckmanna (obr. 13) [143]. Pro lepší orientaci v ternárním systému se zavádí tzv. kvazibinární diagramy. Jedná se o řezy ternárním diagramem při konstantním obsahu jedné složky [144]. Pro Fe-Cr-Ni korozivzdorné oceli se používá nejvíce řezů se 60 nebo 70 % Fe (obr. 14) [144, 145]. Mikrostruktura materiálu je mnohdy klíčovým faktorem pro posouzení jeho vlastností. Jelikož je ve slitinách množství legujících prvků, tak pro hodnocení mikrostruktury s přidavkem dalších prvků slouží kromě ternárního diagramu také Schaefflerův diagram a TTT diagramy [15, 144, 146].

U konvenčních materiálů na bázi Fe-Cr-Ni dochází ke vzniku dalších fází. V teplotním rozsahu 550-1 000 °C dochází ke vzniku karbidů M_7C_3 a $M_{23}C_6$ a může docházet ke vzniku nitridů chromu. Při ~ 860 °C dochází ke vzniku σ fáze. Přítomnost této fáze ve struktuře zhoršuje houževnatost materiálu a zhoršuje korozní vlastnosti materiálu [144, 147]. Dále se v tomto teplotním rozsahu mohou tvořit η -Fe₂Mo (Lavesovy fáze), χ a R fáze [148]. χ fáze (Fe₃₆Cr₁₂Mo₁₀ a Fe₃₆Cr₁₂Mo₃Ti₇) se vyskytují ve Fe-Cr-Ni-Mo i Fe-Cr-Mo ocelích. Pomalým chlazením a stárnutím ocelí se v teplotním rozmezí 280-650 °C tvoří π fáze, ε fáze, α' fáze a G fáze [144, 149]. Legující prvky Cr, Mo, Cu a W posouvají vznik těchto fází ke

kratším časům a nižším teplotám. Přítomnost těchto fází ve slitinách vede k nárůstu pevnosti a tvrdosti, na druhou stranou výrazně zvyšují její křehkost.



obr. 13: Ternární systém Fe-Cr-Ni s vyznačeným kvazibinárním diagramem se 70 % Fe [144]



obr. 14: Kvazibinární diagramy pro obsah Fe a) 60 %, b) 70 % [144]

Mikrostruktura povlaků na bázi Fe-Cr-Ni

Pro hodnocení mikrostruktury žárových nástřiků se rovnovážným diagramům neklade tak velký důraz. Žárově stříkané povlaky mají díky rychlému tuhnutí mnohdy odlišné struktury, které se nemusí během běžného tuhnutí vyvinout. Díky rychlému ochlazení povlaku dochází k potlačení některých transformačních procesů a dochází ke vzniku nerovnovážných a metastabilních fází nebo přesycených tuhých roztoků, které jsou pro rychlá tuhnutí charakteristické [144, 150]. Například, jak uvádí literatura, [151], je-li obsah Cr v povlaku vyšší jak 25 hm. %, obsah niklu je taktéž vysoký a obsah uhlíku alespoň 0,4 hm. %, dochází ke vzniku nerovnovážných fází. Především se jedná o silně přesycený tuhý roztok γ -Fe (austenit), karbidy typu $M_{23}C_6$ a především M_7C_3 , který je stabilní v rozsahu cca 600-1 000 °C [144].

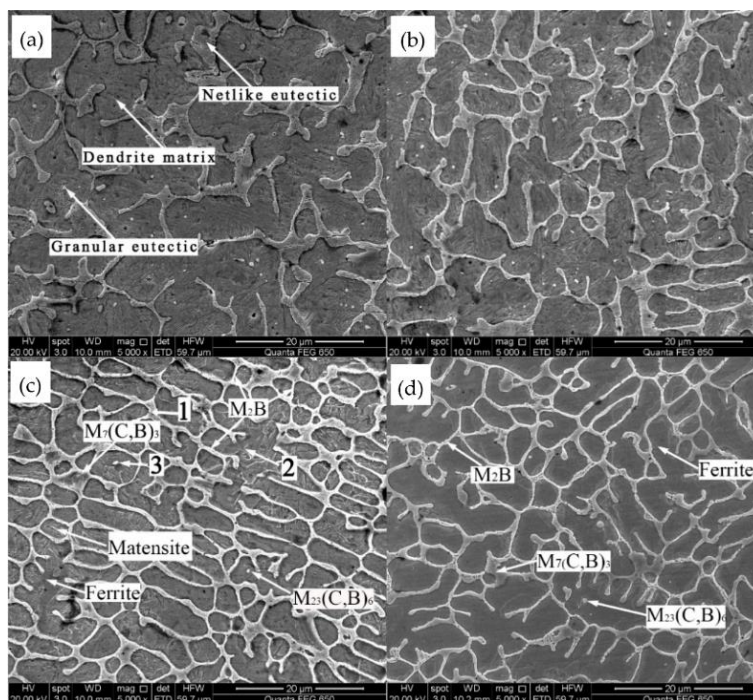
Milanti a kol., [60], popisují, že v případě žárově stříkaných povlaků na bázi Fe a Fe-Mo ($\text{Fe}_{52.8}\text{Cr}_{31}\text{Ni}_{12}\text{B}_{3.6}\text{C}_{0.6}$ a $\text{Fe}_{50.8}\text{Cr}_{31}\text{Ni}_{12}\text{Mo}_2\text{B}_{3.6}\text{C}_{0.6}$) byla mikrostruktura tvořena tmavými jehlicovitými útvary bohatými na Cr a karbidy obklopenými matricí bohatou na Fe a Ni. XRD analýza prokázala, že 300 μm tlusté povlaky jsou tvořeny fázemi $\gamma\text{-Fe}$ (austenitem), metastabilními karbidy $(\text{Fe,Cr})_{23}\text{C}_6$ a $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ a boridy $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$. Autoři popisují, že obrovský vliv na mikrostrukturu povlaku má teplota nástřiku HVOF. Při teplotě nástřiku $\sim 1\ 800\ ^\circ\text{C}$ došlo k rozpuštění fází bohatých na Cr, karbidů a boridů v austenitu. Tím došlo k vytvoření přesyceného metastabilního tuhého roztoku $\gamma\text{-Fe}$. Rychlým ochlazením během dopadu částic na substrát nedošlo ke zpětné precipitaci těchto fází.

Z výsledků XRD analýzy bylo zřejmé, že došlo k poklesu intenzity píků odpovídajícím karbidům a boridům, které se rozpustili v austenitu. Současně bylo pozorováno rozšíření píku odpovídající fázi $\gamma\text{-Fe}$. Tento jev nastal pravděpodobně díky vzniku mřížkových defektů v důsledku plastické deformace při dopadu částice prášku na povrch substrátu. Rychlým zchlazením a silnou deformací došlo ke vzniku určitého podílu amorfni fáze, která byla charakterizována teplotou skelného přechodu $730\ ^\circ\text{C}$. U všech povlaků docházelo navíc při $\sim 600\ ^\circ\text{C}$ ke zpětné precipitaci karbidů a boridů, která byla spojena s existencí 2 exotermních píků na DSC křivce. Při teplotě nad $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ docházelo k silné oxidaci povlaků.

Přítomnost metastabilních karbidů Fe_2C , M_{23}C_6 a boridu Cr_2B zaznamenal také Liu, [152], který se ve své studii zaměřil na charakterizaci kompletně amorfniho $\text{Fe}_{54.2}\text{Cr}_{18.3}\text{Mo}_{13.7}\text{Mn}_{2.0}\text{W}_{6.0}\text{B}_{3.3}\text{C}_{1.1}\text{Si}_{1.4}$ povlaku. Přítomné karbidy a boridy rozptýleny v amorfni matrici. Fan, [153], který studoval mikrostrukturní vlastnosti austenitického povlaku o složení $\text{Fe}_{66.2}\text{Cr}_{16.8}\text{Ni}_{11.5}\text{Mo}_{2.6}\text{Mn}_{1.5}\text{C}_{0.2}\text{Si}_{1.2}$ zjistil, že i přes velké množství legujících prvků byl povlak tvořen pouze dendrity přesyceného austenitu a sítí karbidů typu M_{23}C_6 . Obecně platí, že vyšší obsah Ni v materiálu snižuje rozpustnost C v austenitu [154, 155]. V důsledku toho dochází právě k precipitaci karbidů M_{23}C_6 ($\text{M}=\text{Fe,Cr,Mo,Ni}$) na hranicích dendritů [156]. Přítomnost Mo v tuhém roztoku může způsobit precipitaci M_6C ($\text{M} = \text{Fe, Cr, Mo, Ni}$). Při vyšším obsahu C vzniká eutektický (primární) karbid M_7C_3 . Karbid M_7C_3 vzniká v systému Fe-Cr-C nebo Fe-Cr-Ni-C a u ocelí s vysokým poměrem C:Cr [144, 150, 151, 157, 158].

Jak uvádí Wang a kol., [159], velký vliv na mikrostrukturu, mechanické a tribologické vlastnosti laserem přetavených FeCrNiBSiCoC povlaků má přídavek Mo. Pomocí XRD analýzy bylo zjištěno, že s rostoucím obsahem molybdenu v povlaku se mění nejen fázové složení, ale navíc dochází k poklesu intenzity hlavního píku odpovídající matrici $\alpha\text{-Fe}$ (ferit). Bez přídavku Mo byly detekovány fáze $\alpha\text{-Fe}$, borid M_2B ($\text{M} = \text{Fe, Ni}$), dále karbidoboridy $\text{M}_{23}(\text{C,B})_6$ a $\text{M}_7(\text{C,B})_3$. Přídavkem 4 hm. % Mo se v povlaku objeví další fáze - Mo_2C . S rostoucím obsahem Mo navíc postupně klesá množství $\text{M}_7(\text{C,B})_3$ a postupně se zvyšuje množství M_2B , $\text{M}_{23}(\text{C,B})_6$ a Mo_2C . Z obr. 15 je patrné, že povlak je ve všech případech tvořen dendritickou matricí přesyceného tuhého roztoku $\alpha\text{-Fe}$ a karbidickou sítí. Autoři popisují, že během procesu tuhnutí nataveného prášku a přetaveného povlaku nejprve z taveniny krystalizuje $\alpha\text{-Fe}$. Následně se eutektickou reakcí ve zbývající tavenině vytvoří eutektická struktura mezi dendrity. Přídavkem Mo dochází k poklesu velikosti ramen dendritů z původních $7,9\ \mu\text{m}$ až na $3,9\ \mu\text{m}$ (při obsahu Mo 6 hm. %), který ovlivňuje nukleaci a může bránit růstu dendritů. Kombinací SEM analýzy a výsledků XRD lze usoudit, že eutektická síť se skládá hlavně z M_2B a $\text{M}_7(\text{C, B})_3$. Kawakita, [160], současně popisuje, že přídavkem Mo

ve $\text{Fe}_{60-x}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{22}\text{Mo}_x$ austenitických povlacích lze dosáhnout velmi efektivního zlepšení korozní odolnosti povlakovaného substrátu v koncentrovaných roztocích NaCl. Navíc bylo pomocí XRD prokázáno, že přidavkem 8 hm. % Mo v těchto povlacích dochází ke vzniku částic feritu uvnitř austenitické matrice.



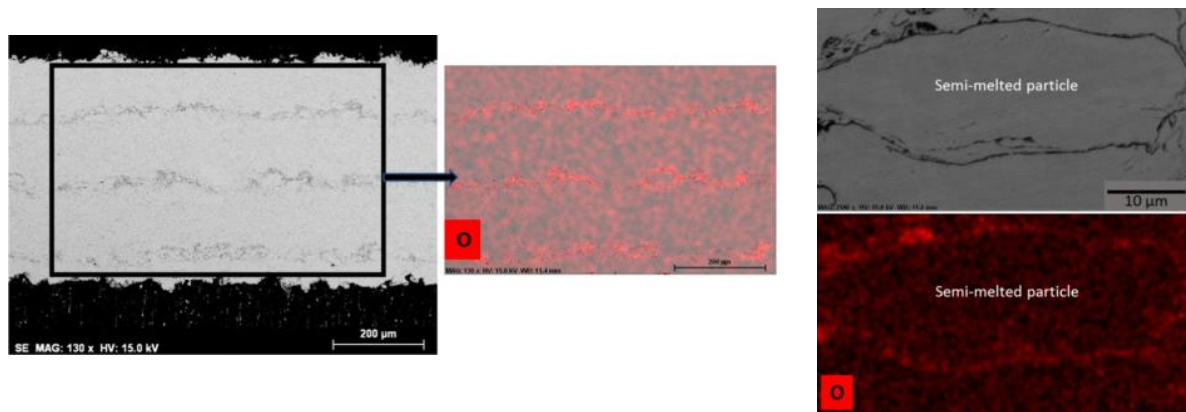
obr. 15: Mikrostruktura povlaků s různým obsahem Mo, a) bez Mo, b) 2 hm. % Mo, c) 4 hm. % Mo, d) 6 hm. % Mo; Netlike eutectic = Eutektikum tvořící síť, Dendrite matrix = Dendritická matrice, Granular eutectic = Granulární eutektikum, Ferrite = Ferit, Martensite = Martenzit

Koga, [161], uvádí, že austeniticko-martenzitické struktury povlaku lze dosáhnout nahrazením niklu v povlaku $\text{Fe}_{61}\text{Cr}_{17}\text{Mn}_{10}\text{Co}_9\text{Si}_3\text{C}_{0.2}\text{N}_{0.2}$ manganem. Jak autor uvádí, mikrostruktura byla tvořena přesyceným austenitem a martenzitem. I přes relativně vyšší množství uhlíku (0,2 hm. %) nedošlo k precipitaci žádného karbidu. Tento jev pravděpodobně nastal v důsledku absence Ni, rychlého ochlazení spojeného se vznikem přesyceného tuhého roztoku a martenzitu přesyceného uhlíkem. Současně autoři v povlaku detekovali jisté množství oxidů Fe, Cr a Ni vzniklých během nástřiku.

3.6.1 Žárově stříkané povlaky na bázi Fe-Cr-Ni na Mg slitinách

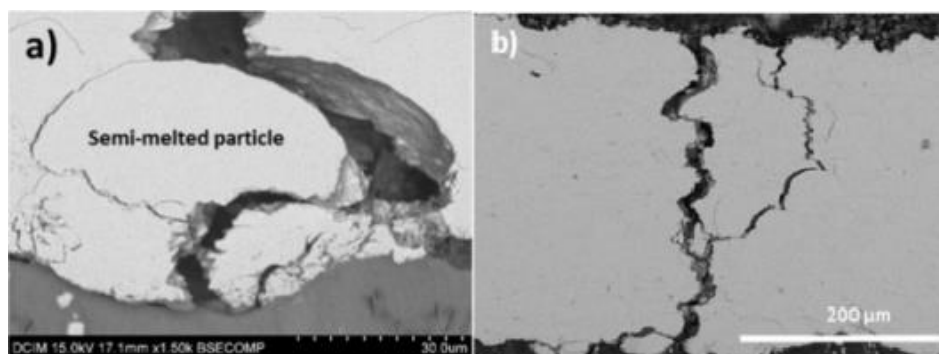
García-Rodrigués a kol., [78], se ve své studii zabývali charakterizací a studiem mechanických vlastností žárově stříkaného povlaku Diamalloy 1003 na Mg slitině ZE41. Povlaky svým složením (17 % Cr, 12 % Ni, 2,5% Mo, 2,3% Si, 0,03 % C a zbytek Fe) odpovídaly austenitické korozivzdorné oceli. Tloušťka všech povlaků byla ~ 300 µm. Autoři uvádí, že nastříkaný povlak byl bez defektů a trhlin, pouze v poslední vrstvě nástřiku byly patrné strukturální defekty a zvýšené množství pórů. Je to díky tomu, že předchozí vrstvy byly vždy ztuhlé a stlačeny další nastříkanou vrstvou. V povlaku byly pozorovány tmavé pásy odpovídající jednotlivým rozhraním vrstev s vyšším obsahem oxidů (obr. 16). Ramanovou spektroskopií bylo stanoveno, že se jedná o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, NiO a Cr_2O_5 . Tyto oxidy zvyšují tvrdost

povlaku, zároveň ale snižují jeho houževnatost. K oxidaci povrchu substrátu však během nástřiku nedošlo. Tvrdost všech povlaků se pohybovala okolo ~ 400 HV 0,1, největší hodnoty tvrdosti však bylo dosaženo u čtyřvrstvého nástřiku, a to hodnotou 433 ± 35 HV 0,1. Tvrdost slitiny ZE41 byla $64,9 \pm 1,3$ HV 0,1, avšak těsně pod povlakem byl v důsledku tryskání a nástřiku pozorován nárůst tvrdosti o 19 %. EDS analýza odhalila určité množství oxidů, nejvíce na hranicích splateů a na hranici jednotlivých vrstev, díky interakci natavených částic s kyslíkem během nástřiku (obr. 16).



obr. 16: Prvkový mapping odhalující přítomnost oxidů mezi vrstvami a na hranicích splateů;
Semi-melted particle = Částečně natavená částice

Pomocí XRD bylo stanoveno, že kromě samotného austenitu a oxidů se v povlaku vyskytoval také ferit, což souvisí s tepelnou historií materiálu. Podíl této fáze tvořil ve slitině 2,5-3 %. Adheze povlaku k substrátu byla ve všech případech poměrně vysoká, a to 35 MPa. Na základě ohybových testů, bylo stanoveno, že díky přítomnosti nenatavených a částečně natavených částic v povlaku dojde při namáhání k preferovanému vertikálnímu šíření trhliny právě po hranicích těchto částic a nikoliv po hranicích zoxidovaných vrstev (obr. 17).



obr. 17: SEM-BSE snímek zobrazující upřednostňovaný směr šíření trhliny při ohybu

García-Rodrigués a kol., [54], se ve svém článku zabývali studiem vlastností 316L korozivzdorného povlaku na hořčíkové slitině ZE41. Na očištěné a tryskané substráty slitiny ZE41 byly pomocí metody HVOF deponovány povlaky austenitické oceli 316L. Podmínky stříkání se lišily vzdáleností nástřiku, rychlostí posuvu pistole a počtem nastříkaných vrstev (tloušťkou povlaku). Tloušťka povlaků byla v rozmezí 42,5 - 339,3 μm . Tvrdost povlaku s tloušťkou 339,3 μm byla stanovena na ~ 370 HV 0,1. Tento povlak byl z 6 % tvořen kyslíkem. Ten byl v povlacích zastoupen ve formě oxidů (Fe_2O_3 , NiO a Cr_2O_3), převážně na

hranicích splotů. I přes to dosahoval povlak nejvyšší adhezi k substrátu, a to 41,6 MPa. Na základě výsledků elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS) v 3,5 % NaCl bylo stanoveno, že povlak s nejvyšší tloušťkou dosahoval nejvyšší hodnoty polarizačního odporu R_p . Po 5 minutách expozice byla hodnota R_p stanovena na $\sim 3 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a po 168 h na $\sim 7,5 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Samotná slitina ZE41 dosahovala pouze R_p $39 \Omega \cdot \text{cm}^2$ po 5 min a $45,6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ po 168 hodinách. Z výsledků polarizačních testů je patrné, že depozicí povlaku s tloušťkou 339,3 μm došlo k nárůstu korozního potenciálu E_{corr} z -1,6 V (ZE41) na -0,3 V a k poklesu korozní proudové hustoty i_{corr} z 17,9 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^2$ (ZE41) na 4,62 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^2$. Povlaky s nižší tloušťkou vykazovaly velmi špatnou korozní odolnost. V okamžiku, kdy došlo ke styku NaCl roztoku s rozhraním povlak/ZE41 došlo k vytvoření galvanického článku, který vedl k urychlení koroze. To se poté projevilo nárůstem hodnoty korozní proudové hustoty.

Guo a kol., [110], se zabývali zvýšením korozní odolnosti a tvrdosti povrchu Mg slitiny AZ61 pomocí žárově stříkaných NiCrAl/Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Y₂ duplexních povlaků. Tloušťka vazné NiCrAl mezivrstvy byla stanovena na 40-50 μm a tloušťka svrchního amorfního Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Y₂ povlaku byla stanovena na 200-240 μm . Díky tomu, že na rozhraní jednotlivých vrstev a rozhraní povlak/Mg substrát nebyly žádné viditelné defekty, vykazoval duplexní povlak vysokou míru adheze – 40 MPa. Samotná Mg slitina AZ61 měla tvrdost $71 \pm 5 \text{HV } 0,1$. Otryskáním došlo k nárůstu povrchu tvrdosti substrátu na $119 \pm 10 \text{HV } 0,1$. Nástřikem amorfního Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Y₂ povlaku došlo k nárůstu tvrdosti na $\sim 870 \text{HV } 0,1$. Autoři tedy předpokládají, že materiál bude vykazovat i dobrou odolnost proti opotřebení. Co se týče elektrochemického chování vzorků v 3,5% NaCl, u nepovlakované slitiny AZ61 byla získána hodnota korozního potenciálu E_{corr} -1 566 mV a korozní proudové hustoty i_{corr} 81,1 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^2$. Nástřikem NiCrAl/Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Y₂ duplexních povlaků došlo k nárůstu E_{corr} na -559 mV a poklesu i_{corr} na 4,12 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^2$. Z potenciodynamických křivek odpovídajících povlakovaným vzorkům bylo možné pozorovat, že u povlaků docházelo při hodnotě potenciálu 1 109 mV k pittingu.

Chen a kol., [162], se ve své práci zabývali charakterizací WC-17Co/SS420 (<0,15 % C; 13 % Cr; 1% Mn; 1 % Si; zbytek Fe) kompozitních povlaků na Mg slitině AZ80. Zastoupení WC-17Co a oceli bylo v povlacích v poměrech: 2/8; 4/6; 6/4; 8/2. XRD analýza prokázala přítomnost WC a martenzitu. Měřením tvrdosti bylo pozorováno, že s rostoucím podílem WC-17Co v povlacích narůstá i tvrdost. Povlak tvořený pouze korozivzdornou ocelí měl tvrdost 475 HV 0,5, zatímco povlak s 80% podílem WC-17Co a 20% podílem oceli měl tvrdost 702 HV 0,5. S rostoucím obsahem WC-17Co klesá porozita povlaku, a to z původních 2,1 % (0 % WC-17Co) na cca 1,48 % (80 % WC-17Co) a současně klesá i rychlost opotřebení, a to z původních $1,5 \cdot 10^{-5} \text{mm}^3 \cdot \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ (0 % WC-17Co) na $2,2 \cdot 10^{-6} \text{mm}^3 \cdot \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ (80 % WC-17Co). Co se týče korozního chování, aplikací těchto kompozitních povlaků došlo ke zlepšení korozních vlastností v porovnání se samotnou slitinou AZ80. Nejlepší korozní chování vykazoval ocelový povlak bez přítomnosti WC-17Co a s rostoucím podílem WC-17Co v povlaku docházelo k poklesu korozní odolnosti.

3.7 Materiály na bázi WC

Pro metodu žárového nástřiku mnohdy nedochází k depozici samotného karbidu wolframu WC, ale je používán v kombinaci s kovovou maticí jako cermet. Cermet je kompozitní

materiál složený z kovové a keramické složky. Běžně jsou cermety navrženy tak, aby měly optimální vlastnosti keramiky i vlastnosti (převážně plastické) kovu. Kov je zde používán jako matrice nebo pojivo keramické složky [6, 15, 16].

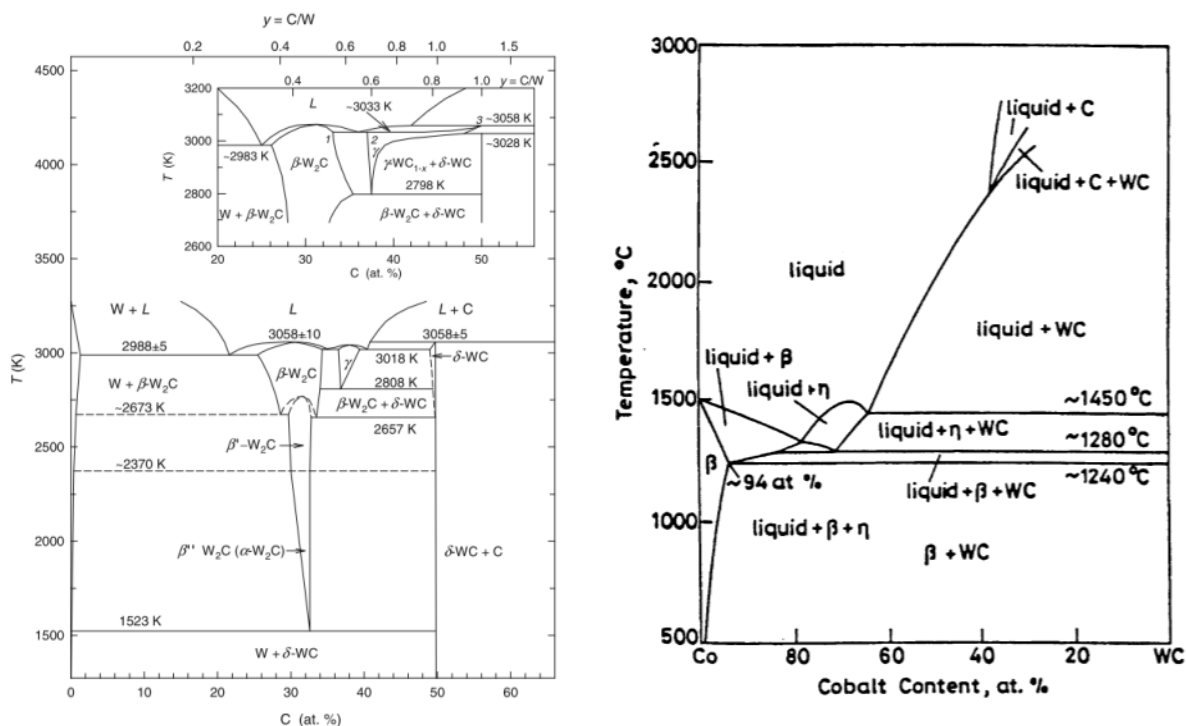
Během nástřiku WC-M povlaků může dojít k oxidaci kovové složky a v případě neoxidové keramiky může dojít k jejímu částečnému rozložení, případně rozpuštění v tavenině kovu. Jako nejčastěji používaný materiál se využívá WC-Co a WC-CoCr [6]. Jako nevýhodu WC-Co a WC-CoCr povlaků lze považovat jejich nízkou stabilitu a odolnost proti oxidaci za vyšších teplot. Pro takové aplikace se lépe hodí povlaky $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, nicméně k jejich rozkladu a oxidaci dochází v menší míře také. Částečně lze tyto jevy eliminovat například nástřikem ve vakuu (VPS) [6, 163]. Kovo-keramické povlaky na bázi WC jsou navíc odolnější proti opotřebením, než je tomu v případě povlaků $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ nebo povlaků s obsahem TiC částic (NiCrFeAlTi-TiC) [55].

3.7.1 Karbid wolframu WC

Jedná se o nestechiometrickou intersticiální sloučeninu se stejným množstvím atomů W a C v krystalické mřížce [56, 164]. Charakteristickým rysem nestechiometrických intersticiálních sloučenin je existence kvazi-nezávislé podmřížky, která slouží jako matrice pro všechny typy atomů vstupujících do intersticiálních poloh a vytváří tak nekovovou podmřížku. Nestechiometrickou sloučeninou je z toho důvodu, že atomové poměry poloměrů kovu R_M a nekovu R_X leží v rozmezí 0,41-0,59. Je-li tato podmínka splněna, atomy nekovu leží v největších intersticiálních polohách mřížky kovu, které jsou menší než atomy nekovu [56, 164, 165]. V případě WC platí podle Haagova pravidla, že $R_C/R_W = 0,553$. Malá změna symetrie a mírné rozšíření kovové mřížky ve struktuře karbidu zajišťuje stabilitu této struktury. WC je komerčně dostupný pro řezné nástroje a má ze všech intersticiálních karbidů nejmenší elektrický odpor. WC není vhodné dlouhodobě vystavovat vysokým teplotám, jelikož při teplotě 1 523 K (1 250 °C) dochází k eutektoidnímu rozpadu (*obr. 18a*) [11, 164, 166]. Částečně rozložený karbid wolframu je do jisté míry pro praxi užitečný, jelikož během rozkladu vznikne volný uhlík, který má kluzné vlastnosti a přispívá tak ke snížení koeficientu tření [56, 126].

Jak je patrné z diagramu (*obr. 18*), kromě W a C obsahuje systém W-C dvě stabilní fáze – W_2C a WC, z nichž každá má několik strukturních modifikací. Tyto fáze lze nalézt jak u konvenčních materiálů, tak i v žárově stříkaných povlacích.

Pro karbid W_2C je popsáno několik modifikací. Tři z nich jsou nízkoteplotní $\beta''\text{-W}_2\text{C}$ a jedna středoteplotní $\beta'\text{-W}_2\text{C}$. Vysokoteplotní modifikace $\beta\text{-W}_2\text{C}$ vzniká chladnutím taveniny. Na rozdíl od karbidu W_2C má WC dvě formy – nízkoteplotní hexagonální $\alpha\text{-WC}$ a vysokoteplotní kubickou $\beta\text{-WC}$, která je stabilní nad 2 525 °C. Hexagonální mřížka může být znázorněna jako jednoduchá HCP mřížka kovových atomových vrstev ležících přímo nad sebou a atomy uhlíku ležící mezi těmito vrstvami [11, 56, 164].



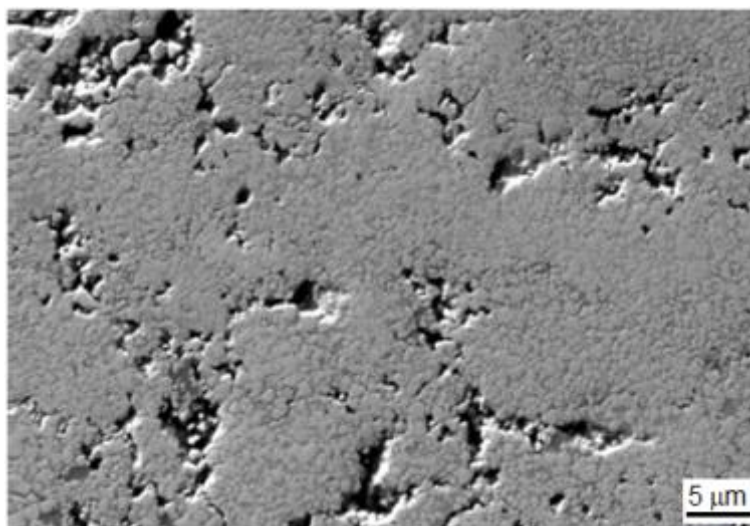
obr. 18: a) Binární fázový diagram W-C, b) pseudobinární fázový diagram WC-Co [164, 167]

3.7.2 Karbid wolframu v kovové matici

Materiály typu WC-M, kde M = Co, Ni, Cr, se řadí do skupiny kompozitních materiálů typu tvrdá karbidická fáze (WC) v kovové matici. Cermetové WC-Co povlaky nachází svá uplatnění tam, kde je potřeba zvýšit odolnost proti opotřebení a erozi. Povlaky se současně vyznačují vysokou tvrdostí a nižší houževnatostí. Pro depozici WC-Co povlaků je nejvhodnější metoda HVOF, kdy díky nižší teplotě nedochází k přílišné oxidaci vstupního materiálu, jako u metody APS [6, 11].

Deponované povlaky mají nízkou porozitu a dobré mechanické vlastnosti. Porovnáním se slinutým WC-Co materiálem, který byl vyroben za řízených podmínek, mají WC-Co povlaky horší vlastnosti v důsledku přítomnosti pórů (obr. 19) a částečnému rozkladu za vyšších teplot (dekarburizace WC), kdy vznikají fáze typu W₂C, W, C a amorfni, případně nanokrystalické Co-W-C fáze (obr. 18b) [165, 168].

Fáze W₂C je velmi křehká a spolu s W přispívá k výraznému snížení koheze povlaku a vzniku trhlin, což vede ke zhoršení jeho mechanických vlastností [169, 170]. Současně může docházet k částečné oxidaci prášku v plamenu. Při použití metody WS (warm spray) během nástřiku se očekává, že dojde k částečnému potlačení dekarburizace a vzniku povlaků s podobnými vlastnostmi a mikrostrukturou, jako je tomu v případě slinovaného materiálu. Vzhledem k tomu, že v případě metody HVOF jsou karbidy částečně rozpuštěny v Co matici, tak i ve struktuře jsou patrné menší částice WC na rozdíl od metody WS [11].



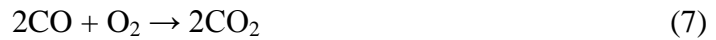
obr. 19: Mikrostruktura povlaku WC-CoCr stříkaného metodou HVOF (světlé oblasti jsou WC, šedé oblasti tvoří CoCr matrice a černé oblasti jsou póry)

Jak je zmíněno výše, běžně dostupnými pojíciemi kovy jsou Co a Ni, často ve směsi s Cr z důvodu zlepšení korozních vlastností. V případě WC se často jedná o směs Co a Cr (prášky WC-12Co, WC-17Co, WC-10Co-4Cr, WC-6Co-8Cr, WC-20'CrC'-7Ni apod.) [6, 168, 170, 171]. Dříve se práškové materiály vyráběly slinováním s následným mletím. Dnes se již vyrábí aglomerací a slinováním. Vzhledem k nižším teplotám slinování je možno připravit jemnější částice karbidu. Povlaky se často nanášejí metodou HVOF, a to do teplot okolo 900 °C [172]. V náročných podmínkách během stříkání dochází ke změně v chemickém a fázovém složení povlakovaného materiálu. Povlak je v silně nerovnovážném stavu [169, 170].

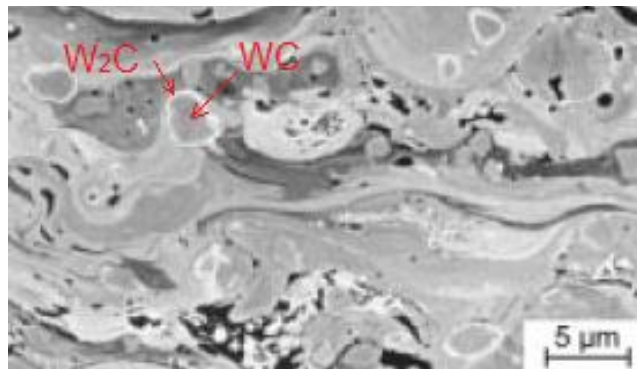
Mikrostruktura WC-Co/ WC-CoCr povlaků

WC-Co a WC-CoCr je materiál, který svým složením odpovídá tzv. „tvrdokovu“ [173]. Díky svým výborným otěrovým vlastnostem nachází svá uplatnění pro aplikace, kde dochází k přílišnému tření [173–175]. Materiál má velmi dobrou odolnost proti opotřebení, abrazi a má vysokou hodnotu tvrdosti (až 1 600 HV). Pro mnoho aplikací má ale nedostatečnou odolnost proti korozi [167]. Jak už bylo zmíněno, WC se nehodí pro aplikace za vysokých teplot, konkrétně nad teplotu ~ 1 250 °C, kde dochází k částečnému rozkladu karbidu na W_2C a uhlík (*obr. 18a*) [11, 56, 164]. Pro vyšší teploty je vhodné použít materiály typu $Cr_3C_2 \cdot NiCr$ nebo $WC \cdot Cr_3C_2 \cdot NiCr$. Navíc, přítomnost Co nebo CoCr matrice výrazně snižuje teplotu tání materiálu (*obr. 18b*).

Mikrostruktura a vlastnosti WC-CoCr povlaků závisí nejen na složení prášku, ale i fázových přeměnách, ke kterým dochází v průběhu procesu stříkání [169, 170, 172]. Tyto povlaky mohou být tvořeny velkým množstvím fází. Kromě původních fází, CoCr matrice a WC, mohou být v povlaku přítomny směsné karbidy, jakými jsou η -fáze M_6C (Co_3W_3C) a $M_{12}C$ (Co_6W_6C), které vznikají v důsledku oxidace a dekarburizace stříkaného materiálu v plamenu a tepelně aktivovaných reakcí mezi WC a Co resp. CoCr matricí [169, 172, 176]. Navíc rychlé zatuhnutí matrice přesycené karbidem WC, W nebo C může vést ke vzniku amorfních nebo nanokrystalických fází. Současně se díky probíhající dekarburizaci a vysoké teplotě stříkání tvoří W_2C , C a elementární W (*Rovnice 5-8*).



Vzniklý W_2C obklopuje zrno WC na povrchu a vrstva W_2C může být navíc ještě pokryta tenkou vrstvou W, která je detekovatelná pouze pomocí XRD nebo TEM (obr. 20). Elementární W vzniká reakcí:



obr. 20: Mikrostruktura WC-17Co povlaku, zrna WC obklopena vzniklým W_2C [169]

Pro zlepšení mechanických vlastností povlaku se často při výrobě do WC-CoCr přidává Cr_3C_2 [168, 172]. Karbid Cr_3C_2 inhibuje růst zrn WC v procesu slinování. Efektivní množství přídavku Cr_3C_2 je menší než 1 hm. %. Přídavek více než 0,3 hm. % Cr_3C_2 vede ke vzniku nových fází: Cr_3C_2 (orthorombická), Cr_7C_3 (orthorombická), Cr_{23}C_6 (kubická) [57, 168, 177]. Přítomnost těchto fází není vždy žádoucí, jelikož v okolí těchto fází vzniká pnutí, které vede ke vzniku mikrotrhlin v povlaku. Při zahřátí systému WC- Cr_3C_2 -CoCr může částečně ve struktuře chrom nahradit wolfram. Hinnüber a Rüdiger, [178], a později další autoři [57, 176, 179, 180] zjistili, že v systému WC- Cr_3C_2 -M (M = Co, CoCr, NiCr...) obsahujícím 5-75 mol. % Cr_3C_2 byla detekována kromě fáze W_2C zároveň fáze $(\text{W,Cr})_2\text{C}$ spolu s volným uhlíkem. Volný uhlík vzniká rozkladem karbidu WC a $(\text{W}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{C}$ fází (Rovnice 5-8). Samotný WC však s Cr_3C_2 netvoří tuhé roztoky. Nicméně, kubický WC_{1-x} tvoří tuhé roztoky s CrC_{1-x} . Výsledné fáze ale nejsou stabilní za nízkých teplot [169, 172].

Interakce WC s kobaltovou maticí

Jednoduchý pseudobinární systém WC-Co (obr. 18b) popisuje rovnováhu mezi WC a Co maticí [167, 168]. Během nástřiku se část WC rozpustí v Co (resp. CoCr) matici, kde tvoří amorfní nebo nanokrystalické přesycené tuhé roztoky $(\text{W, C, Co})_x$ [167, 169, 172]. Pokud dojde během nástřiku k deficitu uhlíku dekarburizací, začínají vznikat ternární karbidy známé jako η -fáze M_6C ($\text{Co}_{2-3}\text{W}_{4-3}\text{C}$) a M_{12}C ($\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$) a dle Hollecka, [181], navíc i κ -fáze (W_3CoC) [168, 176]. Upadhyaya, [167], ve své studii popisuje, že někteří autoři připouští i existenci metastabilní θ fáze $\text{Co}_3\text{W}_6\text{C}_2$ a κ -fáze $\text{Co}_3\text{W}_{10}\text{C}_4$.

Po vystavení povlaku teplotám 600 – 800 °C se křehká η -fáze $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ spolu s amorfním nebo nanokrystalickým přesyceným tuhým roztokem $(\text{W}, \text{C}, \text{Co})_x$ transformuje na stabilnější $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ fázi [169, 176]. Při následném ochlazování povlaku může část WC nebo W precipitovat z přesycené Co matrice, což vede ke zvýšení tvrdosti v důsledku precipitačního vytvrzení [57, 182].

$\text{Co}_{2-3}\text{W}_{4-3}\text{C}$ vzniká při nízké míře dekarburizace. Köster a Sperner, [183], zjistili, že rozpuštění C (např. vzniklého rozpadem WC) v CoCr matrici vede ke vzniku Cr_3C_2 , Cr_7C_3 a Cr_{23}C_6 fází. Při překročení rozpustnosti uhlíku v matrici dochází k precipitaci fáze M_7C_3 jakou je např. $(\text{Cr}, \text{Co}, \text{W})_7\text{C}_3$. Fáze $(\text{Cr}, \text{Co}, \text{W})_7\text{C}_3$ vzniká, jestliže je obsah uhlíku blízký stechiometrickému množství WC (nedošlo během nástřiku k přílišné dekarburizaci) a poměr $(\text{W}+\text{Cr})/\text{C} \cong 1$. V ne příliš oduhličených cermetech tohoto typu stabilizuje Cr přítomné η -fáze o složení $(\text{Co}, \text{Cr})_3\text{W}_3\text{C}$ [165, 167, 169, 172].

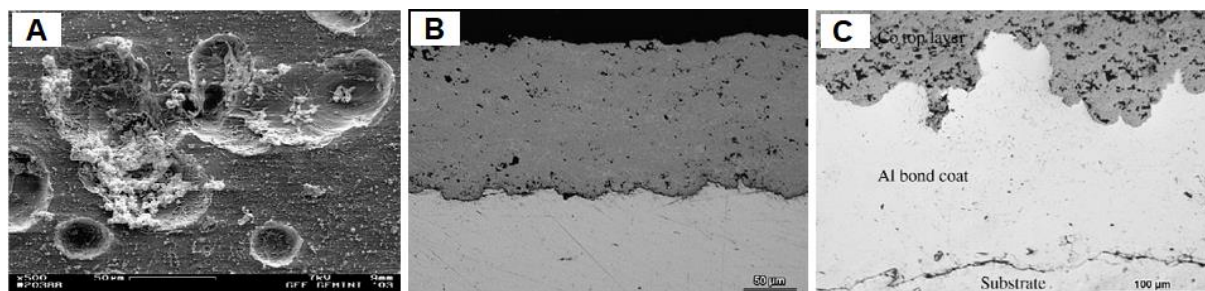
Knotek, [184], zkoumal kvaternární systémy Co-Cr-W-C s vyšším obsahem Co při konstantním obsahu uhlíku. Z XRD pozoroval přítomnost (CoCrW) tuhého roztoku, σ -fáze o přibližném složení Co_2Cr_3 , karbidů WC, M_7C_3 , M_{23}C_6 , M_6C , M_{12}C , M_{28}C (tzv. χ -fáze) a volného uhlíku. Rychlým ochlazením WC-10Co-4Cr povlaků po nástřiku nebo po vystavení povlaku vysokým teplotám dochází ke vzniku velkého množství křehké η -fáze, což vede ve výsledku k tvorbě trhlin a praskání povlaku. Nicméně bylo pozorováno, že praskání nastává častěji a ve větší míře u WC-Co povlaků než je to mu u WC-CoCr povlaků [168].

3.7.3 Žárově stříkané povlaky na bázi WC-Co na Mg slitinách

Jak uvádí Picas, [185], automobilový a letecký průmysl má za účelem snížení hmotnosti a emisí snahu nahradit konvenční ocelové slitiny a litiny lehkými kovy a jejich slitinami. Nicméně, největší překážkou pro jejich širší použití jsou jejich špatné povrchové vlastnosti. Často se pro tyto účely využívá depozice tenkých povlaků z tvrdých, často keramických materiálů odolných proti opotřebení a korozi. V současné době hraje důležitou roli při zlepšování těchto vlastností metoda PVD [186–188]. Některé studie však uvádí, že u těchto tenkých PVD povlaků nastávají problémy s odolností při vysokých napětích, kdy dochází k plastické deformaci substrátu, což způsobuje i problémy související se vznikem lokalizovaných trhlin v povlacích, ztrátou přilnavosti a delaminací tvrdého PVD povlaku [185]. Nedávné studie prokázaly vysoký potenciál v oblasti aplikace žárových nástřiků metodami HVOF a APS na hořčíkových slitinách za účelem ochrany proti opotřebení a ochrany proti korozi [96, 161, 185]. Nejvíce odolnými povlaky se jeví právě ty na bázi WC v kovové matrici.

Parco a kol., [49], se ve své studii zabývali základní charakterizací WC-Co povlaků na Mg slitinách AZ91 a AE42. Povlaky o tloušťce ~ 200 μm byly deponovány substráty o tloušťce 5 mm. Jak je patrné z *obr. 21a*, během nástřiku docházelo k deformaci povrchu Mg substrátu díky vysoké kinetické energii dopadajících částic. V důsledku toho došlo k deformačnímu zpevnění povrchové vrstvy substrátu. Měřením tvrdosti substrátu (AZ91) z kolmého výbrusu bylo stanoveno, že maximální tvrdosti $88 \pm 2 \text{ HV } 0,3$ bylo dosaženo od povrchu do hloubky cca 240 μm . Dále tvrdost klesala až na konstantní hodnotu $71 \pm 4 \text{ HV } 0,3$ vzdálenou ~ 740 μm od povrchu, kde již nebyl substrát ovlivněn nástřikem. Z výsledků měření adheze bylo stanoveno, že u všech vzorků došlo k překročení maximální pevnosti lepidla, a to 40 MPa.

Co se týče korozního chování, během ponorových testů v 5% NaCl a během testů v solné mlze (NSS) má deponovaný WC-Co povlak na korozní chování díky přítomným pórům (*obr. 21b*) negativní vliv. Přítomnými póry se dostává elektrolyt na rozhraní Mg slitiny a Co matrice, kde se vytvoří galvanický článěk. Během ponorových zkoušek došlo už po 3 hodinách k selhání povlaků. Zlepšení korozní odolnosti bylo dosaženo až depozicí vazné Al mezivrstvy o tloušťce 150 μm (*obr. 21c*) anebo ponořením povlakovaného dílu do roztoku těsnícího přípravku, kterým se vyplní přítomné póry. Díky tomu bylo v případě duplexního Al/WC-Co povlaku dosaženo až 6 denních cyklů v NSS a v případě utěsněného povlaku až 14 cyklů.



obr. 21: Charakterizace WC-Co povlaků, a) Povrch Mg slitiny s deponovanými splaty, b) Mikrostruktura WC-Co povlaku, c) Mikrostruktura WC-Co povlaku s Al vaznou mezivrstvou

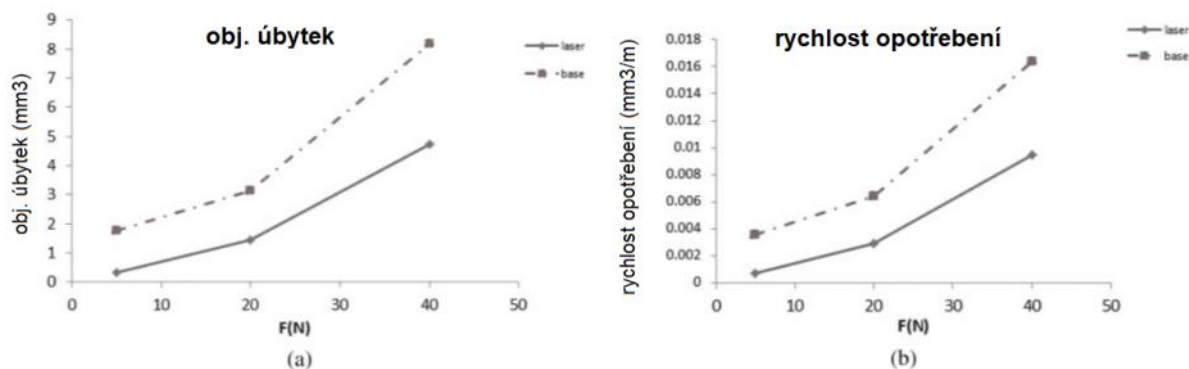
Yildiz se ve své práci, [83], zaměřil na stanovení strukturních, mechanických a tribologických vlastností WC-12Co povlaku na tryskané slitině AZ91. U deponovaných povlaků bylo pomocí XRD stanoveno, že kromě fáze WC jsou ve struktuře přítomny také fáze W_2C a $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ vzniklé rozkladem WC a reakcí WC s Co matricí během nástřiku. Přítomnost těchto fází potvrzují také další autoři, [177, 189, 190], kteří se zabývali depozicí těchto povlaků na ocelových a Al substrátech.

Lze tedy konstatovat, že fázové složení povlaku není ovlivněno substrátem a záleží spíše na metodě nástřiku. Yildiz dále uvádí, že deponovaný WC-Co povlak dosahuje tvrdosti 1 250 HV 0,3, což je přibližně 20 \times více než u slitiny AZ91 (60 HV 0,3). Stanovení tribologických vlastností WC-Co povlaku bylo provedeno metodou pin-on-disc při zatížení 20 a 30 N s rychlostí posunu 0,078 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ po dobu 1 200 s. U samotné broušené slitiny AZ91 bylo stanoveno, že hodnota frikčního koeficientu (COF) kolísala v rozmezí 0,75-0,9 při obou zatíženích.

Při stanovení COF pro WC-Co povlaky bylo pozorováno, že hodnota COF je přibližně stejná jako u AZ91, ale má větší výkyvy díky přítomným pórům a zvýšené drsnosti. Nicméně, rychlost opotřebení WC-Co povlaku byla podstatně nižší než v případě AZ91. Míra opotřebení WC-Co povlaku byla stanovena na 2,5 $\text{mm}^3\cdot\text{m}$ pro zatížení 20 N a 4 $\text{mm}^3\cdot\text{m}^{-1}$ pro zatížení 30 N. U samotné AZ91 byla rychlost opotřebení stanovena na 19 $\text{mm}^3\cdot\text{m}^{-1}$ pro zatížení 20 N a 24,5 $\text{mm}^3\cdot\text{m}^{-1}$ pro zatížení 30 N.

Pro zlepšení otěrových vlastností deponovaného WC-12Co povlaku na Mg slitině AZ91 využili Mehrjou a kol., [84], povrchové úpravy laserem. V rámci přípravy vzorků byla na povrch tryskané Mg slitiny AZ91 nanášena 100 μm tlustá vrstva WC-12Co. Poté byl povlak přetaven pomocí Nd:YAG laserového paprsku. Pomocí XRD bylo stanoveno, že deponovaný povlak je tvořen pouze WC a Co fází, nicméně v přetaveném povlaku byly zastoupeny také W_2C a volný C vzniklé rozkladem WC. Z kolménoho výbrusu bylo pozorováno, že působením

laseru došlo k ovlivnění substrátu pod povlakem, což se projevilo změnou mikrostruktury a změnou tvrdosti. Konkrétně, z původních 70 HV došlo k nárůstu na cca 250 HV, a to až do hloubky ~ 800 μm díky přítomnosti WC částic v přetavené oblasti a zjemněním zrna Mg slitiny. Tvrdost samotného WC-Co povlaku byla 1000 HV. Zároveň díky působení laseru na WC-Co povlak došlo ke zlepšení tribologických vlastností, kdy došlo k poklesu rychlosti opotřebení (obr. 22).



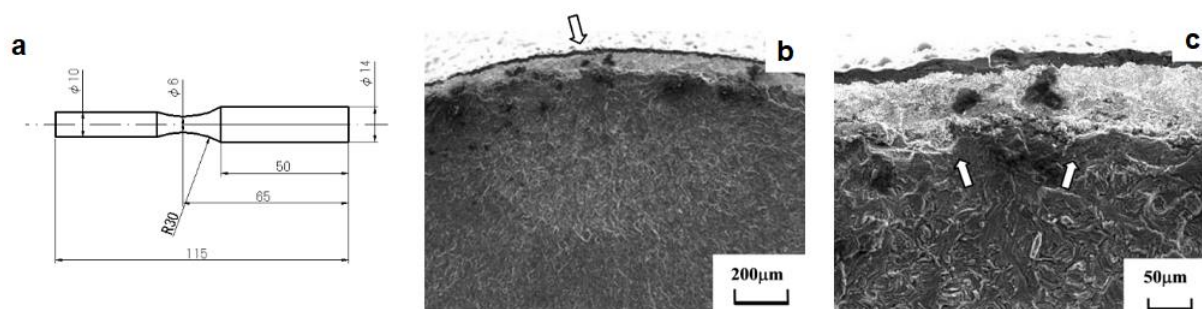
obr. 22: a) Měření objemového úbytku a b) míry opotřebení deponovaného a laserem upraveného povlaku v závislosti na aplikovaném zatížení

Picas, [185], uvádí, že výrazného zlepšení mechanických a tribologických vlastností WC-CoCr a $\text{Cr}_3\text{C}_2\cdot\text{NiCr}$ povlaků na slitině AZ91 může být dosaženo následnou depozicí tenkých vrstev typu TiN, TiAlN a CrC/DLC (Diamond-Like Carbon) pomocí metod PVD a PE-CVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition). Depozicí 100 μm tlustého $\text{Cr}_3\text{C}_2\cdot\text{NiCr}$ povlaku metodou HVOF došlo k nárůstu povrchové tvrdosti až na hodnotu 7,9 GPa (806 HV) anebo 100 μm tlustého povlaku WC-CoCr až na hodnotu 8,7 GPa (887 HV).

V případě následné depozice 2 μm tlusté CrC/DLC vrstvy došlo k nárůstu tvrdosti až na hodnotu 10,3 GPa (1 020 HV), v případě následné depozice 4,5 μm tlusté vrstvy TiN až na hodnotu 12,3 GPa (1 254 HV) a v případě TiAlN vrstvy se hodnota tvrdosti povrchu zvýšila až na 14,4 GPa (1 468 HV). Co se týče tribologických vlastností, v případě depozice $\text{Cr}_3\text{C}_2\cdot\text{NiCr}$ a WC-CoCr povlaků došlo k poklesu míry opotřebení a hodnoty frikčního koeficientu až na ~ 0,26. Následnou depozicí PVD a PE-CVD vrstev došlo k dalšímu poklesu míry opotřebení a poklesu frikčního koeficientu na hodnotu ~ 0,10.

Depozicí duplexního DLC/WC-12Co povlaku na Mg slitině se zabýval také Okada a kol., [59]. Ti se zabývali studiem mikrostruktury a únavovým chováním duplexního DLC/WC-12Co povlaku na Mg slitině AZ80A. Pomocí HVOF byly na povrch Mg slitiny nanášeny povlaky WC-Co o tloušťkách 15, 50 a 80 μm . Na tyto povlaky byla nanášena vrstva DLC o tloušťce 3 nebo 15 μm pomocí PE-CVD. Únavové zkoušky byly prováděny na vzorcích (obr. 23a) pomocí zařízení pro střídavý ohyb s frekvencí 19 Hz za laboratorní teploty. Pozorováním morfologie DLC povlaků na WC-Co povlacích byla zjištěna přítomnost trhlin v důsledku rozdílných koeficientů teplotních roztažností, jelikož depozice DLC probíhala při 150 $^\circ\text{C}$. Tyto trhliny však byly při pozorování kolmému výbrusu vyplněny DLC povlakem. Z výsledků je patrné, že nejvyšších hodnot odolnosti proti únavě (po 10^7 cyklech) bylo dosaženo v případě Mg slitiny s DLC povlakem a Mg slitiny s 15 μm DLC + 80 μm WC-Co povlakem, a to 190 MPa.

Samotná slitina AZ80 dosahovala meze únavy 125 MPa. Tenké duplexní povlaky vykazovaly nižší hodnoty. Povlak tvořený 3 μm DLC + 15 μm WC-Co dosahoval hodnot nižších než samotný substrát (120 MPa), a to z důvodu nekompaktnosti WC-Co povlaku a neschopnosti potlačení vzniku trhliny. V případě všech DLC/WC-Co povlaků došlo k iniciaci trhliny pod povrchem na strukturních defektech WC-Co povlaku (obr. 23b,c). Bylo však pozorováno, že během únavového poškození nedošlo k delaminaci povlaků, což lze přisoudit jejich dobré adhezi.

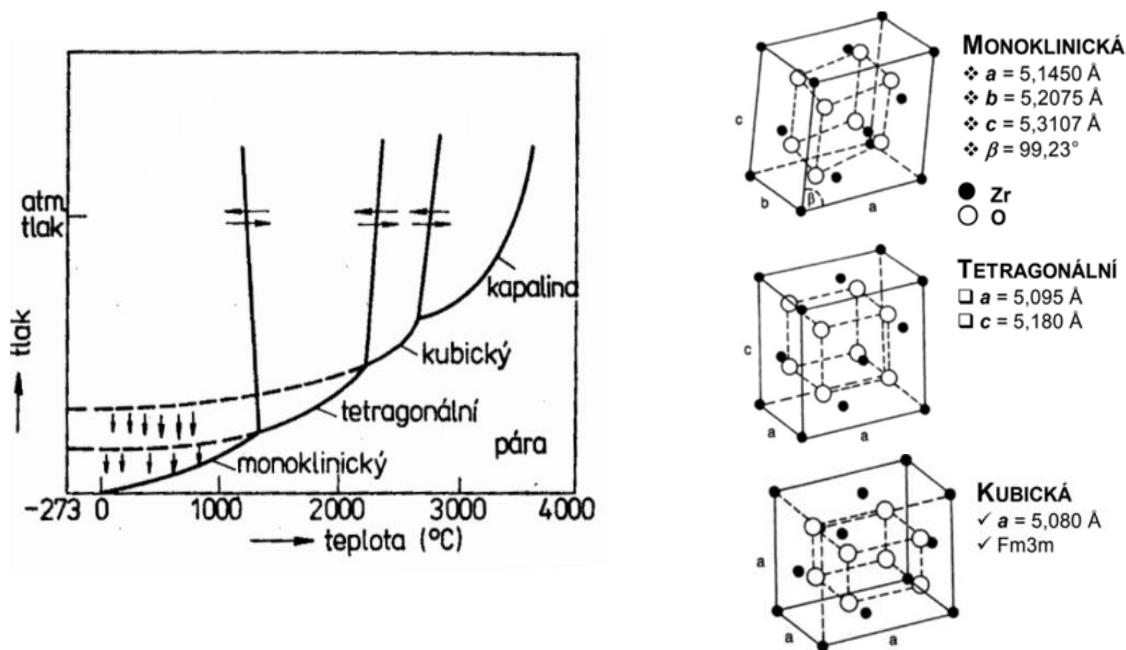


obr. 23: Vzorky pro stanovení únavového chování, a) Geometrie vzorku, b) Lomová plocha Mg slitiny s 15 μm DLC + 80 μm WC-Co, c) Detail oblasti iniciace únavových trhlin

3.8 Materiály na bázi ZrO_2

Žárové nástřiky na bázi oxidu zirkoničitého ZrO_2 se řadí mezi oxidové keramické povlaky. Stejně jako je tomu u běžných ZrO_2 materiálů, i v případě žárových nástřiků na bázi ZrO_2 se jedná o látku, který se vyznačuje svým polymorfizmem (obr. 24) [191–193]. Pod teplotou tání 2 700 $^\circ\text{C}$ dochází ke krystalizaci vysokoteplotní kubické fáze c- ZrO_2 . Dalším ochlazováním dochází při 2 370 $^\circ\text{C}$ k transformaci z kubické c- ZrO_2 na středoteplotní tetragonální t- ZrO_2 modifikaci [194]. S transformací kubické modifikace na tetragonální je spojena malá hystereze vůči teplotě a to přibližně 30 $^\circ\text{C}$ [195]. V rozsahu teplot 950-1 175 $^\circ\text{C}$ dochází k atermální bezdifúzní (martenzitické) a vratné přeměně mezi tetragonální a monoklinickou modifikací m- ZrO_2 . Tato přeměna je ovšem spojena se značnou změnou objemu (3-5 %). Monoklinická modifikace m- ZrO_2 je termodynamicky stabilní do přibližně 950 $^\circ\text{C}$. Žádoucí metastabilní modifikace c- ZrO_2 nebo t- ZrO_2 , případně jejich směs nelze přechladit. Pro aplikace žárových nástřiků je lze vhodně stabilizovat pomocí oxidů CaO, MgO, Y_2O_3 , CeO_2 [192, 194–196].

Keramiku na bázi ZrO_2 lze obecně rozdělit podle čistoty výchozího prášku, velikosti zrn, zvolené stabilizace a konečného obsahu tetragonální fáze. Častěji se však dělí na transformačně zpevněnou (ZTC – Zirconia Toughened Ceramics) a stabilizovanou zirkoničitou keramiku (PSZ – Partial Stabilized Zirconia nebo FSZ – Fully Stabilized Zirconia) [192, 193, 195]. Pro žárové nástřiky se v drtivé většině využívá částečně stabilizovaná zirkoničitá keramika pomocí oxidů CaO, MgO a zejména Y_2O_3 .



obr. 24: Fázové transformace ZrO_2 včetně uvedených krystalických mřížek [197]

3.8.1 Povlaky na bázi částečně stabilizované zirkoničité keramiky

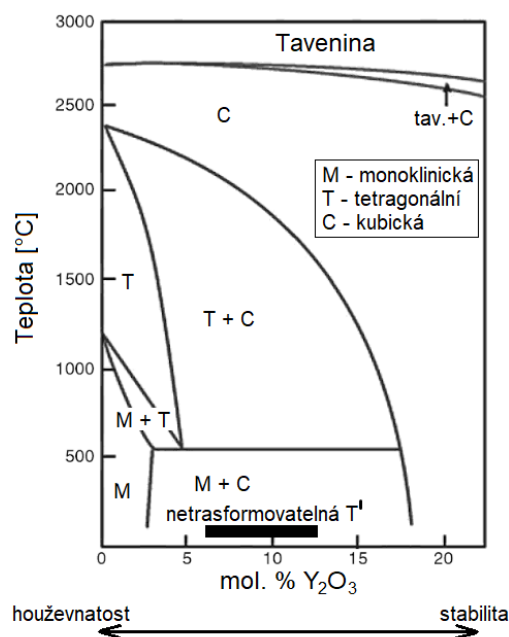
Jamali, [194], uvádí, že ZrO_2 povlaky částečně stabilizované pomocí Y_2O_3 (Y PSZ) jsou zcela tvořeny z netransformovatelné tetragonální t' fáze $Zr_{0,87}Y_{0,13}O_{1,95}$ (obr. 25), která je pro ně typická. Fáze t' vzniká v důsledku prudkého ochlazení roztavených splatů během nástřiku. Dlouhodobým tepelným cyklickým zatěžováním lze tuto metastabilní netransformovatelnou t' fázi rozložit na transformovatelnou t - ZrO_2 a samotný stabilizátor (Y_2O_3), jak popisuje Rovnice 9.



Ghasemi a Vakilifard v práci [198] však uvádí, že konvenční YSZ povlak byl tvořen dvěma fázemi – netransformovatelnou t' fází a malým množstvím monoklinické m - ZrO_2 fáze. Vznik monoklinické fáze si autoři vysvětlují rozpadem t' fáze už během nástřiku. Autoři současně uvádí, že nanostrukturovaný YSZ byl tvořen pouze netransformovatelnou t' fází, a to díky rychlému zatuhnutí nanočástic a pravděpodobně díky vyššímu obsahu Y_2O_3 (10 hm. %). Tím mohlo dojít ke zvýšení stability středoteplotní fáze.

Literatura, [199–201], uvádí, že t' - ZrO_2 lze od t - ZrO_2 odlišit tím, že v případě t' - ZrO_2 nedochází přímo k martenzitické přeměně na m - ZrO_2 . Modifikace t' - ZrO_2 je za laboratorních teplot přesycená stabilizátorem Y_2O_3 . V případě rozkladu vzniká o stabilizátor chudší t - ZrO_2 , která může dále podléhat transformaci na m - ZrO_2 . Změna objemu při transformaci vede ke vzniku trhlin v povlacích, delaminaci jednotlivých splatů, případně k celkovému selhání povlaku [202, 203].

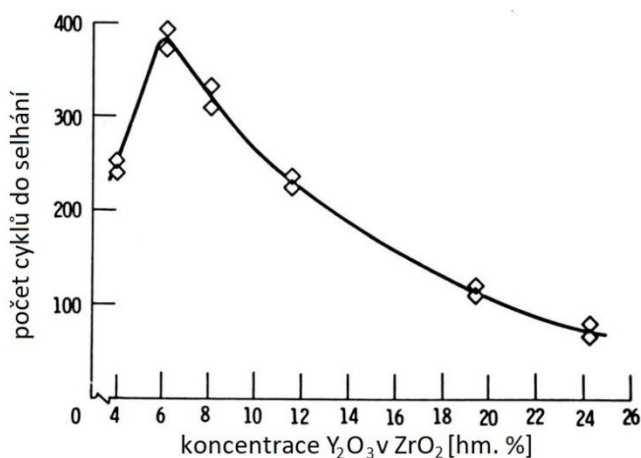
Jak ukazuje obr. 25, je-li množství stabilizátoru dostatečně vysoké (FSZ), vzniká namísto metastabilní netransformovatelné modifikace pouze stabilní kubická c - ZrO_2 modifikace. Kubická modifikace $Zr_{0,74}Y_{0,26}O_{1,87}$ a $Zr_{0,78}Y_{0,22}O_{1,89}$ (dle prvkového složení) má strukturu podobnou fluoritu a obě tetragonální modifikace mají deformovanou strukturu fluoritu [204].



obr. 25: Binární fázový diagram $ZrO_2 - Y_2O_3$ [192]

3.8.2 Aplikace plazmaticky stříkaných povlaků na bázi ZrO_2

Je známo, že termomechanická odolnost stříkaných povlaků systému $ZrO_2 - Y_2O_3$ silně závisí na množství Y_2O_3 . Obecně bylo zjištěno, že životnost povlaku při vysokoteplotních cyklických podmínkách vykazuje ostré maximum, a to při obsahu Y_2O_3 okolo 7-8 hm. % (obr. 26) [205]. Tento obsah odpovídá částečně stabilizovanému ZrO_2 , který je spojený s přítomností nerovnovážné tetragonální t' fáze [206, 207]. Při vyšším obsahu Y_2O_3 výrazně klesá termomechanická odolnost povlaků. Tento jev má několik vysvětlení. Zaprvé, t' fáze utvořená během plazmatického nástřiku PSZ je metastabilní a dle Ferguse, [208], ji nelze pomalým chlazením rozložit na rovnovážné fáze $t-ZrO_2$ a $c-ZrO_2$. Tudiž nedochází k tak výrazné martenzitické transformaci na $m-ZrO_2$. K transformaci metastabilní t' fáze může dojít při silném cyklickém zahřívání a chlazení [204]. Za druhé se předpokládá, že houževnatost t' fáze je vyšší než je tomu v případě plně stabilizované ZrO_2 [204].



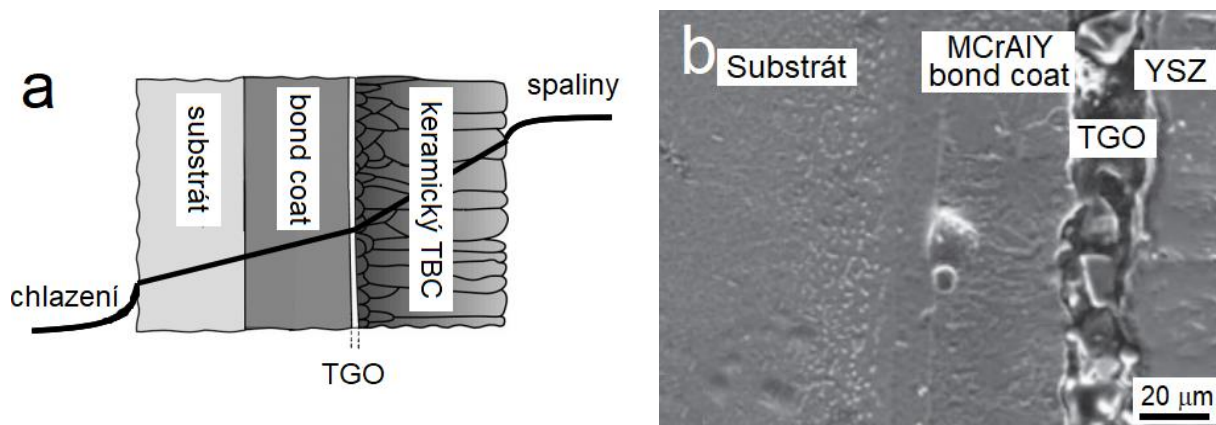
obr. 26: Životnost YSZ povlaků (čas do první trhliny) při 1100 °C, hodinové cykly, vazná mezivrstva Ni-16Cr-6Al-0.2Y [205]

Díky velmi nízké tepelné vodivosti ($2,3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) a koeficientu tepelné roztažnosti ($11\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) se povlaky částečně stabilizovaného ZrO_2 oxidem yttritým (Y PSZ) v současné době v drtivé většině používají jako tepelná izolace plynových turbínových komponent, kdy povlaky tvoří tepelnou bariéru (TBC-Thermal Barrier Coatings), jako povlaky odolné proti tepelným rázům [69, 209–211], tepelná izolace (nejčastěji součásti výfukových potrubí, kryty turbodmychadel, stěny válců motorů, plochy ventilů, plynových turbín, apod.) [6]. Jejich tloušťka se často pohybuje v rozmezí od $100 \mu\text{m}$ do 2 mm . TBC povlaky umožňují vyšší provozní teploty v porovnání s nepovlakovaným substrátem, kdy je dosaženo vyšší účinnosti při současném omezení tepelné expozice konstrukčních prvků. Prodlužuje se jejich životnost snížením oxidové vrstvy a tepelné únavy [61, 212]. U TBC povlaků je žádoucí jejich vyšší pórovitost, která slouží jako částečné řešení teplotní roztažnosti [210].

TBC povlaky nejsou často deponovány přímo na kovový substrát, ale celý systém se skládá ze 3-4 vrstev; substrát, bond coat, TGO – tepelně narostlý oxid (Thermally Grown Oxide), který je nežádoucí a YSZ top coat) [210]. Jako bond coaty, neboli vazné mezivrstvy se používají materiály na bázi MCrAlY anebo materiály na bázi TiAl a TiCrAl . Hlavním účelem vazných mezivrstev je chránit substrát před oxidací a korozí, resp. korozními činidly prošlými přes TBC povlak a přemostují vlastnosti, zejména tepelné roztažnosti mezi substrátem a TBC povlakem [11, 101, 210]. Dle Olikera, [213], je však vhodnější použití MCrAlY mezivrstev, jelikož u TiCrAl dochází díky přítomnosti Cr ke křehnutí v důsledku vzniku Lavesovy fáze $\text{Ti}(\text{Cr},\text{Al})_2$.

V případě MCrAlY dochází během nástřiku k jeho částečné oxidaci za vzniku vrstvy Al_2O_3 na povrchu, která neporušená při $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ odolává další oxidaci více než 300 h [130]. V důsledku dlouhodobého působení vysoké teploty za přítomnosti kyslíku, se na rozhraní vazná mezivrstva/TBC vytváří tenká vrstva oxidů (*obr. 27*). Při dlouhodobém působení vysoké teploty se povrch vazné mezivrstvy na rozhraní zahřívá. Díky vyšší porositě TBC povlaků se k povrchu mezivrstvy dostává kyslík. Vlivem těchto faktorů dochází ke vzniku TGO vrstvy [6, 209, 210]. Vznik TGO je v praxi nevyhnutelný.

V případě MCrAlY mezivrstvy je TGO tvořen zejména fází Al_2O_3 , která je velmi tenká, řádově do $10 \mu\text{m}$. Bylo zjištěno, že k nejčastějším příčinám selhání TBC obvykle dochází na rozhraní mezi horním keramickým povlakem a vaznou mezivrstvou právě díky vzniku TGO. V prostředí s vysokou teplotou na povrchu vazné mezivrstvy nejprve selektivně oxiduje Al . Na rozhraní TBC a vazné mezivrstvy se vytvoří vrstva oxidu hlinitého (prvotní TGO). Při spotřebování Al v povrchové vrstvě vazného povlaku se tvoří směsné oxidy, jako Cr_2O_3 , NiO a spinely $\text{Ni}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$. Růst oxidů je doprovázen velkými objemovými změnami a výsledné napětí ve vzniklé TGO vrstvě vede ke vzniku a šíření mikrotrhlin, což způsobuje zrychlené poškození TBC povlaku [69, 209, 210, 214].



obr. 27: Přítomnost TGO mezi vazným povlakem a keramickým TBC, a) schéma povlaku s TGO, b) kolmý výbrus TBC povlaku po tepelné zkoušce při 1100 °C po dobu 300 h [69]

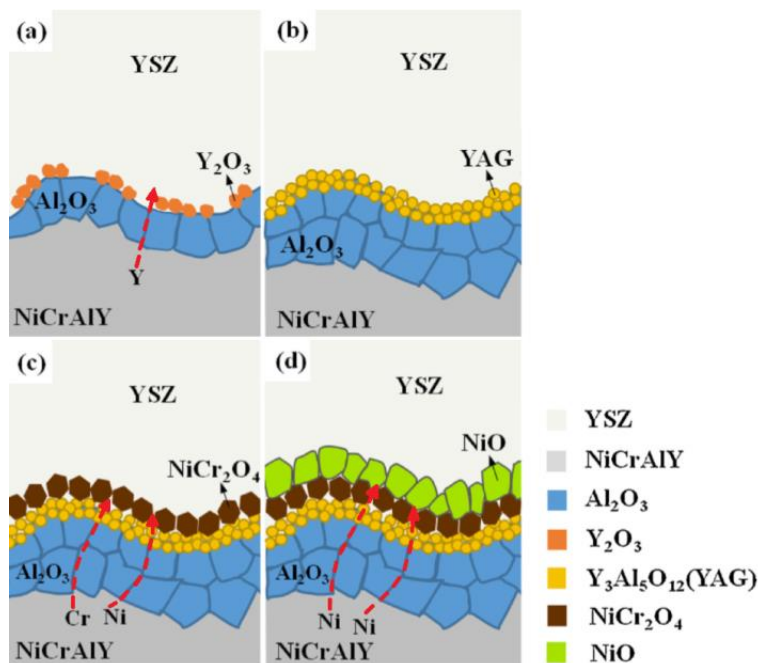
Růst těchto oxidů je však velmi pomalý. Alperine a Lelait, [214], uvádí, že dlouhodobým vystavením povlaku vysokým teplotám (při 1 200 °C po dobu 100 h) došlo k nárůstu tloušťky TGO vrstvy na $6 \pm 0,5 \mu\text{m}$. Analýzou rozhraní NiCrAlY/TGO/YSZ pomocí XRD bylo zjištěno, kromě původně vzniklého Al_2O_3 se vytváří další fáze. Hu uvádí, [209], že při teplotě nad 1 000 °C se již po 24 hodinách nerovnoměrně vytváří Y_2O_3 v horní vrstvě vazného NiCrAlY povlaku (obr. 28a). Spodní část TGO je tvořena pouze Al_2O_3 . Dlouhodobým působením vysokých teplot dochází reakcí mezi Al_2O_3 a Y_2O_3 ke vzniku fáze $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (obr. 28b).

Selektivní oxidace Al a Y ve vazném povlaku vede k obohacování a nasycování vazného povlaku Cr a Ni. Při dosažení maximální rozpustnosti, precipituje Cr po hranicích splatek a zrn ve vazném povlaku. Hu i Alperine, [209, 214], uvádí, že k tomuto jevu dochází u NiCrAlY/YSZ povlaků při teplotách nad 1 000 °C asi po 96 h. Současně se po 96 h už TGO sestává ze tří vrstev (obr. 28c). Je tvořena spodní vrstvou Al_2O_3 , prostřední vrstvou $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ a horní vrstvou tvořenou Cr_2O_3 a spinelem NiCr_2O_4 resp. $\text{Ni}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$, kdy Ni a Cr se z vnitřní části přesyceného vazného povlaku dostávají přes vrstvy TGO na rozhraní TGO/YSZ difúzí. Vystavením povlaku teplotám nad 1100 °C nejméně po dobu 192 h se na vrstvě spinelu vytváří vrstva NiO a vzniká tak celkem čtyřvrstvý TGO systém (obr. 28d) [69, 209, 211, 214].

Z termodynamického hlediska platí, že slučovací Gibbsova energie různých oxidů vzniklých na rozhraní vazný povlak/YSZ roste v pořadí: $\text{Y}_2\text{O}_3 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Cr}_2\text{O}_3 < \text{NiO} < \text{NiCr}_2\text{O}_4 < 0$ [209, 215]. Platí tedy, že v počátečním stupni oxidace má Y vyšší afinitu ke kyslíku než Al. I přes tuto skutečnost bylo pozorováno, že Al se přednostně oxiduje za vzniku Al_2O_3 než Y. To lze přisoudit mnohem vyššímu obsahu Al v mezivrstvě a rychlejší difúzi Al než Y.

V případě aplikace těchto povlaků na Mg slitinách není možné vystavovat povlak tak vysokých teplotám, jako je tomu v případě substrátů na bázi Fe a Ni z důvodu nízké teploty tání Mg slitin a vysoké reaktivity s kyslíkem za zvýšené teploty. Fan, [88], uvádí, že povlak na Mg slitinách je možné vystavovat teplotám do 300 °C, v závislosti na jejich složení. Díky tomu nedochází ke vzniku TGO a reakcím na rozhraní mezivrstva/YSZ povlak. Při dlouhodobém tepelném zatížení na vzduchu dochází spíše k degradaci na rozhraní Mg substrát/mezivrstva díky vzniku MgO. Dle literatury, [106], dochází během nástřiku TBC povlaků na povrchu Mg substrátu ke vzniku tepelně ovlivněné zóny v povrchové vrstvě Mg slitiny a vrstvy oxidů na jejím povrchu. Přítomná oxidická vrstva je porézní, křehká a má nepříznivý vliv na adhezi

povlaku. Kromě toho mají svrchní 8-YSZ povlak, MCrAlY mezivrstva a Mg substrát různé termomechanické vlastnosti. Během tepelného namáhání může na rozhraní jednotlivých vrstev docházet ke vzniku napětí, která mohou vést k iniciaci trhlin a může tak následně docházet až k jeho delaminaci.



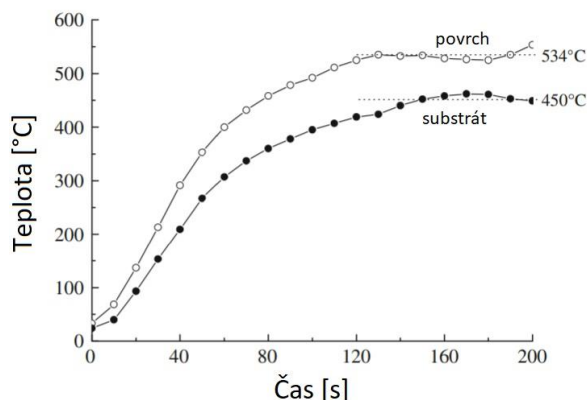
obr. 28: Schematické znázornění procesu vzniku TGO na rozhraní NiCrAlY/YSZ [209, 214]

3.8.3 Žárově stříkané povlaky na bázi ZrO₂ na Mg slitinách

Před samotnou depozicí funkčních keramických povlaků na bázi ZrO₂ (příp. YSZ) na Mg slitinách je nutné pokrýt povrch Mg slitiny vaznou mezivrstvou, nejčastěji typu NiCrAlY, který v případě keramických nástřiků zabraňuje oxidaci Mg substrátu. Mnoho současných výzkumů týkajících se keramických YSZ TBC povlaků je zaměřeno na depozici těchto vrstev na substráty z oceli nebo Ni superslitin (Inconel, Hastelloy) [61, 216, 217]. Jedná se totiž o kombinaci povlaku a materiálů, které mohou odolávat dlouhodobě vysokým teplotám např. součásti plynových turbín a spalovacích motorů. Fan, [88], uvádí, že se aplikaci YSZ povlaků na Mg slitinách věnuje relativně málo autorů. Nicméně, současná literatura uvádí, že depozicí YSZ povlaků na Mg slitinách lze zlepšit jak tepelně-izolační a ořetové, tak korozní vlastnosti Mg slitin.

Jak uvádí ve své studii Bakhsheshi-Rad a kol., [87], zlepšení výše zmíněných vlastností Mg slitiny Mg-1,2Ca-3Zn lze dosáhnout právě plazmatickým nástřikem částečně stabilizovaného 8-YSZ povlaku o tloušťce 270-300 μm. Keramický povlak byl nástřikán na vaznou mezivrstvu NiCrAlY o tloušťce 80-90 μm. Z výsledků potenciodynamických měření v 3,5% NaCl vyplývá, že depozicí povlaku došlo k nárůstu korozního potenciálu E_{corr} z původní hodnoty (samotná Mg slitina) -1 638,7 mV na hodnotu -829,6 mV a poklesu korozní proudové hustoty i_{corr} z hodnoty 217,1 μA·cm⁻² na 82,4 μA·cm⁻² i přesto, že porozita povlaku byla 11-13 %. Současně byl pozorován nárůst polarizačního odporu R_p . Díky aplikaci keramického povlaku došlo k nárůstu povrchové tvrdosti z hodnoty 65,2 HV 0,5 (Mg slitina)

na hodnotu 760,8 HV 0,5. V další práci, [86], autoři Bakhsheshi-Rad a kol. uvádí, že výrazného zlepšení korozních vlastností lze dosáhnout následným vyplněním pórů v povlaku vhodnou utěšňovací látkou. Jednou z takových látek je např. polykaprolakton (PCL). Přítomností tohoto polymeru v povlaku došlo k nárůstu polarizačního odporu z hodnoty $5,62 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ (NiCrAlY/YSZ na Mg slitině) na hodnotu $687,8 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$. Současně došlo k poklesu i_{corr} až téměř o 3 řády v porovnání s povlakovanou Mg slitinou Mg-2,5Ca a až o 5 řádů v porovnání se samotnou Mg slitinou. Fan a kol., [88], se zabývali ve své obsáhlé studii charakterizací YSZ povlaků na Mg substrátu (MB26). Z metalografického hodnocení povlaků na Mg slitině bylo patrné, že na rozhraní Mg/vazná vrstva nebyly přítomné trhliny ani větší defekty, nicméně díky tomu, že Mg slitiny jsou náchylné k oxidaci, na rozhraní Mg/vazná vrstva byly patrné oblasti tvořené MgO vzniklé vlivem dopadu natavených částic na substrát. Vlivem nástřiku vznikla na povrchu Mg substrátu metamorfní tepelně ovlivněná vrstva o tloušťce 0-50 μm . Podobně jako v předešlých studiích [86, 87], po depozici keramického povlaku pozorovali autoři nárůst tvrdosti na povrchu z původních 122 HV na 1 020 HV. Díky depozici YSZ povlaku došlo zároveň k výraznému nárůstu polarizačního odporu z $25,457 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ na $659\ 300 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ a nárůstu E_{corr} z -1 439 mV na -318 mV. Co se týče otěrových vlastností, díky depozici YSZ povlaku došlo ve všech případech k poklesu otěrové rychlosti z $0,35 \text{ mm}^3 \cdot \text{m}^{-1}$ na $0,05 \text{ mm}^3 \cdot \text{m}^{-1}$. Z hlediska tepelně-izolačních vlastností bylo zjištěno, že už 108 μm tlustý povlak dokáže snížit teplotu povrchu Mg slitiny pod povlakem o 84 °C v porovnání s teplotou na povrchu povlaku (obr. 29).



obr. 29: Teplota povrchu povlaku a teplota Mg slitiny pod povlakem

Fan, [106], uvádí, že jako vhodný kandidát mezivrstvy pro depozici keramiky se jeví čistý Al, protože má dobrou odolnost proti korozi, nízkou hustotu a vysokoutažnost. Autor uvádí, že po nástřiku Al metodou APS došlo na rozhraní Mg substrát/Al mezivrstvy ke vzniku difúzní zóny tvořené intermetalickou fází $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Následnou depozicí NiCrAlY mezivrstvy a YSZ povlaku došlo v povrchové vrstvě Mg substrátu ke vzniku tepelně ovlivněné oblasti zlepšující přilnavost povlaku k substrátu. Zařazení další mezivrstvy Al pod NiCrAlY/YSZ duplexní povlak pak vede k nárůstu adheze z původních 8 MPa na 13 MPa. Navíc přítomnost Al mezivrstvy a vytvořené difúzní vrstvy vedlo ke zlepšení korozních vlastností systému. Výrazného zlepšení korozních vlastností YSZ povlaků na Mg slitinách lze dosáhnout také aplikací NiAl a AlNi mezivrstev, [218], případně bezproudově vyloučených Ni-P povlaků, [219].

4 CÍLE PRÁCE

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

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

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

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

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

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Charakterizace použitých substrátů

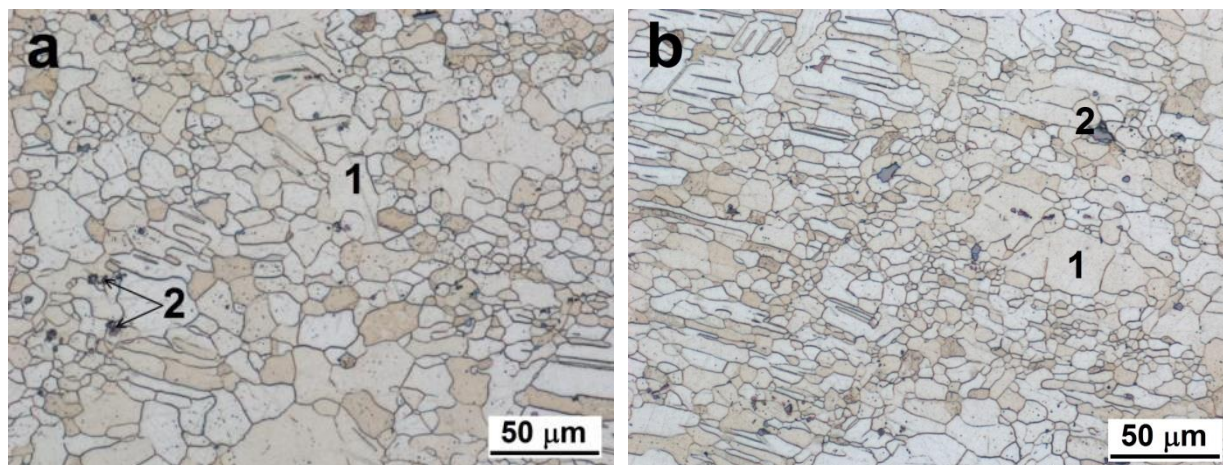
Substrátem pro nanášení žárově stříkaných povlaků byla zvolena tvářená hořčíková slitina AZ31 (vzorky o rozměrech 100 × 100 × 5 mm) a litá hořčíková slitina AZ91 (vzorky o rozměrech 100 × 100 × 7 mm).

5.1.1 Slitina AZ31

Prvkové složení slitiny AZ31 měřené pomocí metody Glow-Discharge Optical Emission Spectroscopy (GDOES, Spectrumat GDS 750) je uvedeno v *tab. 5*. Složení odpovídá normě ASTM B90M. Mikrostruktura tvářené slitiny AZ31 je tvořena polyedrickými zrny substitučního tuhého roztoku hliníku v hořčíku α (1) a částic na bázi Al_xMn_y (2), (*obr. 30*). Zeng, [220], uvádí, že se v případě slitiny AZ31 nejčastěji jedná o fázi Al_8Mn_5 , resp. $Al_8(Mn,Fe)_5$.

tab. 5: Prvkové složení hořčíkové slitiny AZ31, [hm. %]

Označení	Al	Zn	Cu	Mn	Si	Fe	Ni	Mg
GDOES	3,45	1,30	0,00	0,28	0,03	0,00	0,00	94,94
norma	2,5-3,5	0,7-1,3	max. 0,05	0,2-1,0	max. 0,1	max. 0,005	max. 0,005	Zbytek



obr. 30: Mikrostruktura tvářené Mg slitiny AZ31, (1) substituční tuhý roztok α , (2) fáze Al_8Mn_5 , a) z povrchu, b) v podélném směru, LM

5.1.2 Slitina AZ91

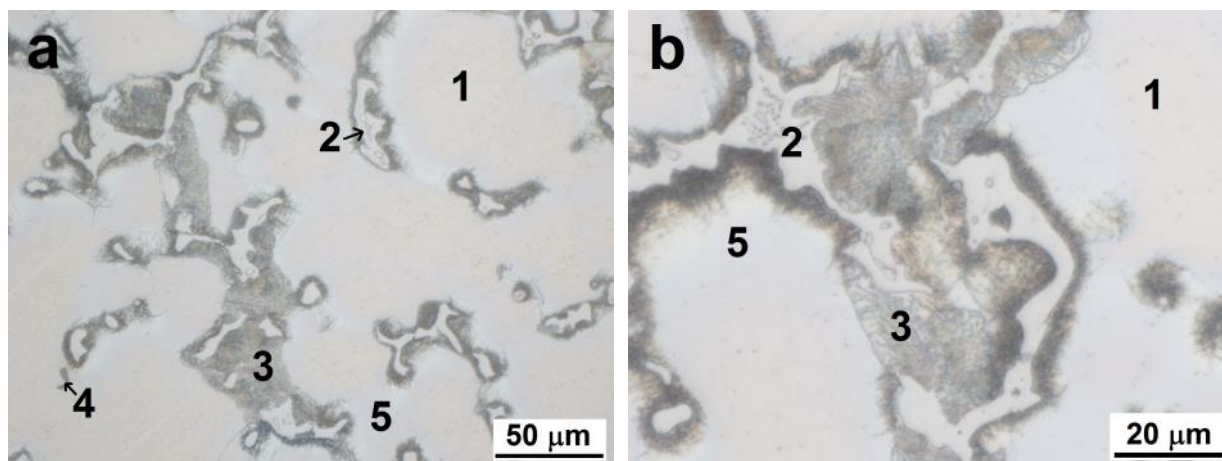
Prvkové složení slitiny AZ91 měřené pomocí metody GDOES (Spectrumat GDS 750) shrnuje *tab. 6*. Složení odpovídá normě ASTM B93/B93M. Na *obr. 31* je uvedena mikrostruktura lité hořčíkové slitiny AZ91 tvořena zrny substitučního tuhého roztoku hliníku v hořčíku α (1) a fází β odpovídající složení $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$ [221]. V mikrostruktuře je přítomnost fáze β omezena na oblasti eutektika (2) tvořeného fázemi $\alpha + \beta$ a oblasti přítomného diskontinuálního precipitátu β_D (3). V mikrostruktuře jsou zastoupeny i částice na bázi Al_xMn_y (4).

V okolí eutektika lze kromě diskontinuálního precipitátu možné pozorovat světlejší oblasti s vyšší koncentrací Al (5). Nakaura [222] ve své práci uvádí, že mikrostruktura litých Mg slitin obsahující 6 až 9 hm. % Al zahrnuje oblasti přesyceného tuhého roztoku s vyšším obsahem Al než je ve zbylé fázi α . Kaplan, [223], uvádí, že tyto oblasti obklopují nerovnovážné intergranulární $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$ fáze (tj. eutektikum) a fázi β .

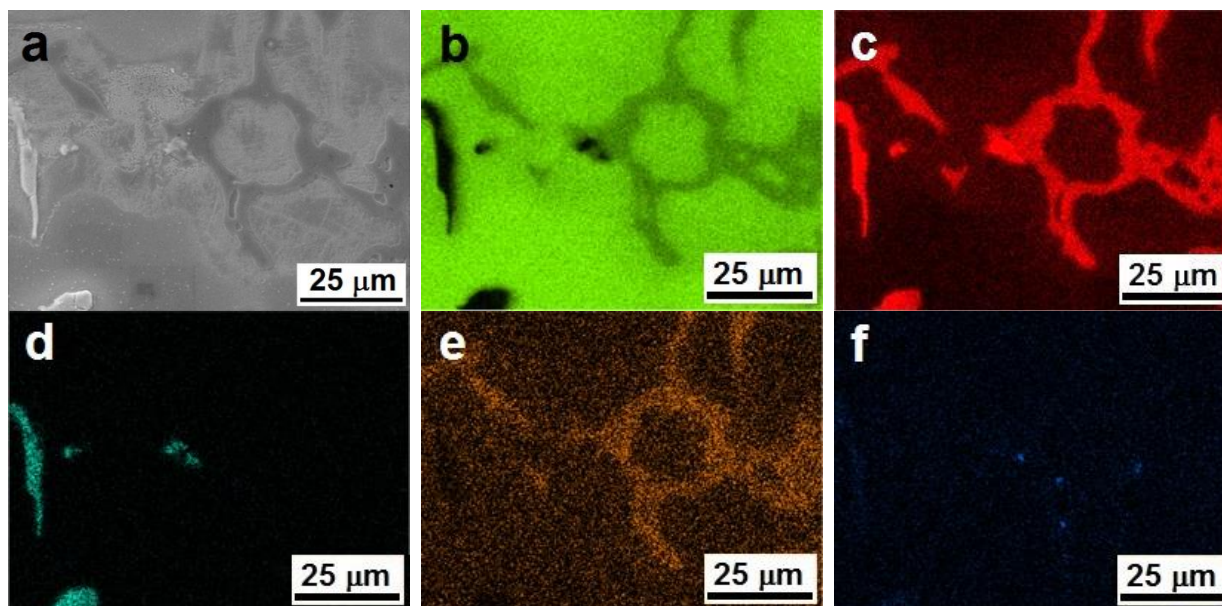
Vyšší obsah Al v oblasti (5) je možné pozorovat i z provedené prvkové mapy na obr. 32c. Z prvkové mapy je současně patrná přítomnost částic obsahující Mg_2Si (obr. 32f). Z obr. 32c a d je zjevná přítomnost fáze Al_8Mn_5 [19].

tab. 6: Prvkové složení hořčíkové slitiny AZ91, [hm. %]

Označení	Al	Zn	Cu	Mn	Si	Fe	Ni	Mg
GDOES	8,80	0,84	0,00	0,32	0,01	0,00	0,00	90,03
norma	8,7–9,3	0,8–1,2	max. 0,05	0,0–1,5	max. 0,02	max. 0,02	max. 0,005	Zbytek



obr. 31: Mikrostruktura lité Mg slitiny AZ91, (1) substituční tuhý roztok α , (2) eutektikum $\alpha + \beta$, (3) diskontinuální precipitát β_D , (4) fáze Al_8Mn_5 , (5) oblast vyšší koncentrace Al, LM



obr. 32: Prvková mapa slitiny AZ91, a) Metalografický výbrus – povrch, b) Mg, c) Al, d) Mn, e) Zn, f) Si, EDS SEM

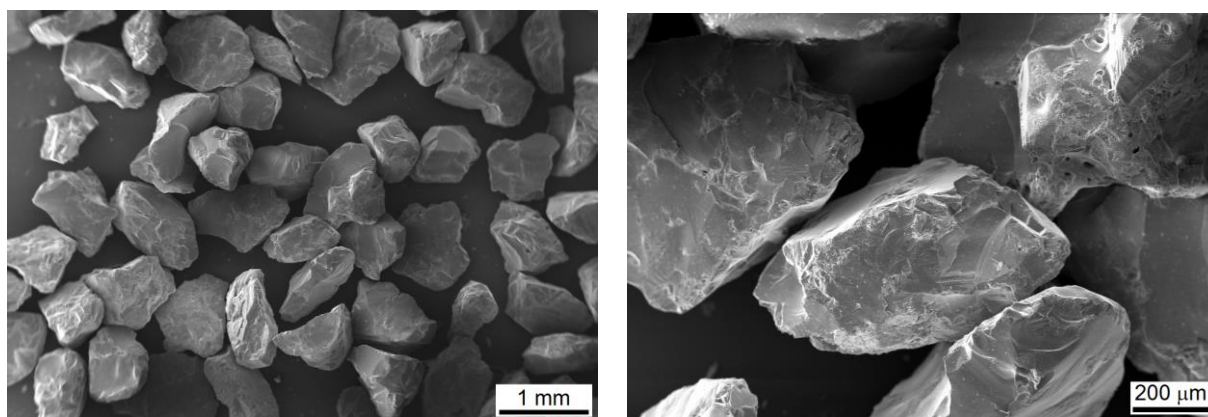
5.1.3 Příprava metalografického výbrusu hořčkových slitin

Pro charakterizaci mikrostruktury hořčkových slitin AZ31 a AZ91 byly z původních vzorků o rozměrech 100 × 100 mm vyřezány menší vzorky pomocí metalografické pily Discotom-6 (Struers). Tyto výřezy byly zalisovány do směsi pryskyřic Izofast a Clarofast (Struers) na automatickém lisu Citopress-10 (Struers). Po zalisování byly vzorky vybroušeny a vyleštěny pomocí automatické brusky Tegramin-25 (Struers). V případě lité hořčkové slitiny AZ91 byl připraven metalografický výbrus z povrchu vzorku, v případě tvářené slitiny AZ31 byl připraven metalografický výbrus z povrchu i z podélného směru vzorku.

Pro odhalení mikrostruktury hořčkových slitin byly vyleštěné vzorky leptány pomocí leptadla acetic picral (4,2 g kyselina pikrová, 10 ml voda, 10 ml kyselina octová a 70 ml ethanol) po dobu několika sekund. Naleptaná mikrostruktura obou hořčkových slitin byla charakterizována pomocí invertovaného světelného mikroskopu (LM) Zeiss Axio Observer Z1m (Zeiss). Mikrostruktura slitin, včetně provedených prvkových map, byla pozorována pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) Zeiss Evo LS-10 (Zeiss) s EDS detektorem Oxford Instruments X-max 80 mm².

5.1.4 Tryskání Mg slitin

Před samotnou depozicí žárově stříkaných povlaků byly povrchy vzorků hořčkových slitin tryskány korundem. Konkrétním abrazivem byl umělý hnědý korund (elektrotavený korund) tříděný podle velikosti zrna dle FEPA nejčastěji v rozmezí F12-F1000 nebo F4-F220 [224, 225]. Prvkové složení použitého hnědého korundu dané výrobcem a prvkové složení stanovené metodou EDS je uvedeno v *tab. 7*. Ze snímků použitého abraziva pořízených na SEM je možné pozorovat, že částice vykazují polygonální až nepravidelnou ostrohrannou morfologii. Je patrné, že částice abraziva jsou hutné bez s malým množstvím viditelných pórů (*obr. 33*).

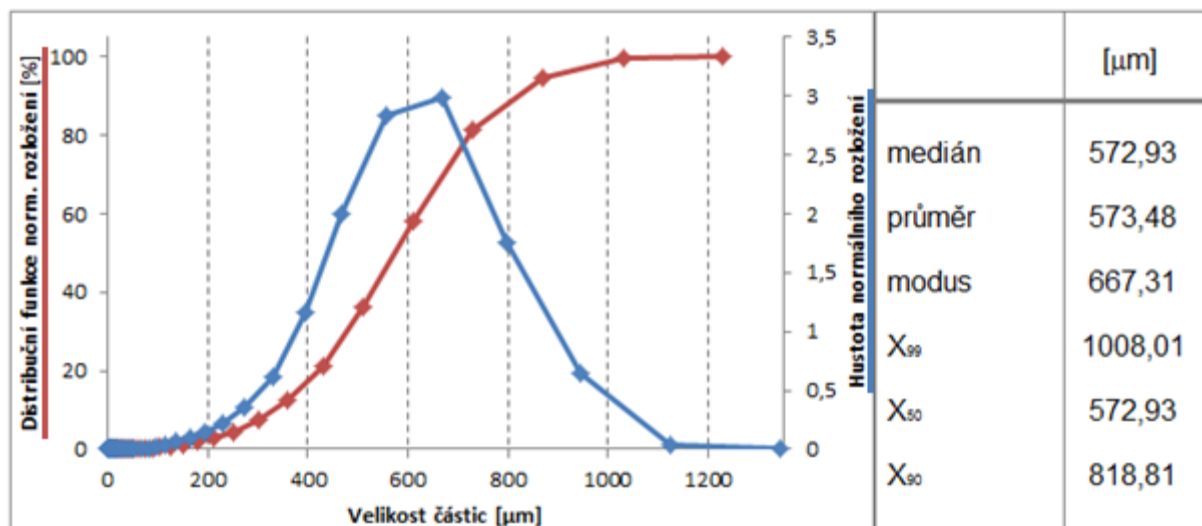


obr. 33: Částice abraziva, a) umělý hnědý korund F36, b) Detail, SEM

tab. 7: Složení tryskacího materiálu

Oxid	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Volné Fe
Výrobce	95,5	<1,4	1,5-3,0	<0,4	<0,5	<0,3	max. 0,01
EDS	92,05	4,16	2,79	0,54	0,14	0,31	-

Z výsledků granulometrické analýzy provedené pomocí granulometrického laserového analyzátoru Sympatec HELOS (H2568) & RODOR je patrné, že použité abrazivo má poměrně širokou distribuci velikosti částic. Velikost částic se pohybovala v rozmezí ~ 150-1 100 μm . Typická částice souboru má velikost 573 μm (aritmentický průměr i medián), nejčastěji se však vyskytují částice s velikostí 667 μm , což ukazuje, že distribuční funkce je asymetrická (obr. 34).

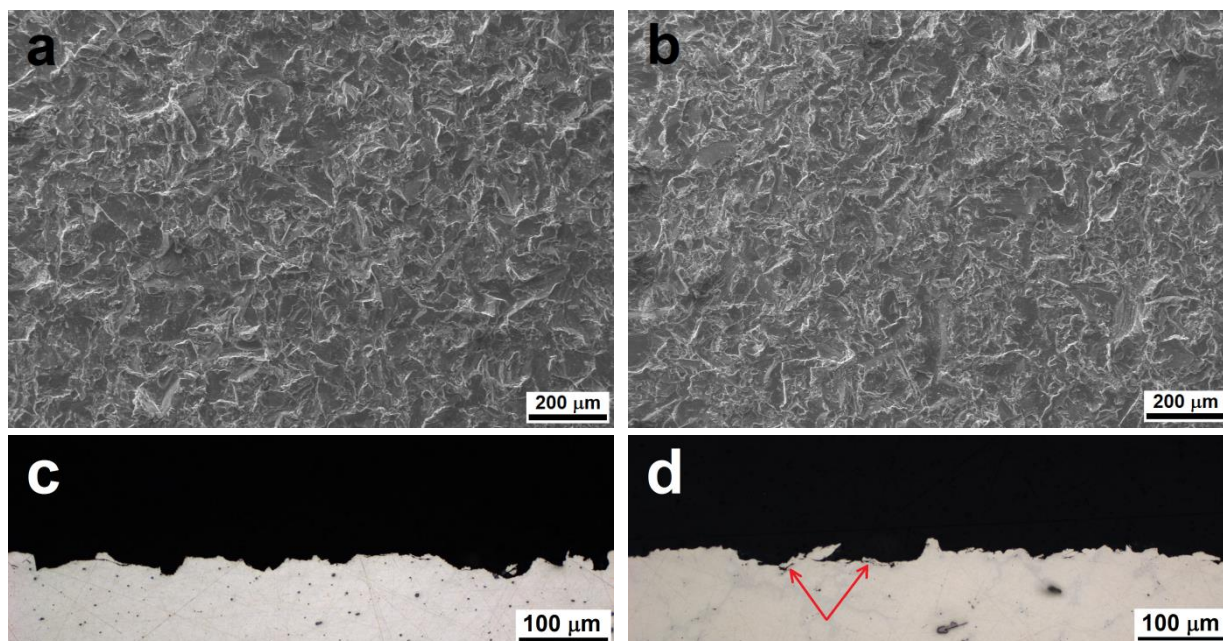


obr. 34: Výsledky granulometrické analýzy – hnědý korund

Samotný proces tryskání povrchu hořčikovových slitin byl proveden pomocí tryskací jednotky Hunziker ST 1403 (Hunziker) ve společnosti Plasmametal s.r.o. Tryskání probíhalo na vzduchu při pokojové teplotě a aplikovaném tlaku 3 bary. Morfologie povrchů vzorků tryskaných slitin byly charakterizovány pomocí SEM.

Na obr. 35a,b je uvedena morfologie povrchu tryskané slitiny AZ31 a AZ91. Na povrchu jsou jasně patrné ostré hrany a vrcholky vytvořené dopadem a skluzem abraziva. V důsledku nízké tvrdosti Mg slitin a vysoké tvrdosti abraziva s velkou kinetickou energií došlo během tryskání lokálně k fyzickému znečištění povrchu, kdy se částice abraziva „zasekly“ do povrchu Mg slitiny (obr. 55 níže). V důsledku vysokého pnutí vneseného do materiálu během tryskání docházelo nejen v okolí abraziva ke vzniku mikrotrhlin. Z kolmého výbrusu tryskaných vzorků – AZ31 (obr. 35c) a AZ91 (obr. 35d) je evidentní, že došlo k výraznému zvýšení povrchové drsnosti. V některých oblastech docházelo k únavovému porušení povrchové vrstvy, které se navenek projevilo vznikem trhlin a odlupováním jemných šupinek tryskaného kovu.

Hodnocení drsnosti povrchu tryskaných Mg slitin bylo provedeno pomocí konfokálního mikroskopu Olympus Lext OLS 3000 (Olympus) s protivibračním stolem ENVIST OLYMEXT a polovodičovým laserem o vlnové délce $\lambda = 408 \pm 5 \text{ nm}$. Ze získaných dat na konfokálním mikroskopu byla stanovena průměrná drsnost povrchu (kotvícího profilu). Jednotlivé hodnoty pro slitiny AZ31 a AZ91 uvádí tab. 8.



obr. 35: Morfologie povrchu tryskané Mg slitiny a) AZ31 b) AZ91, c) kolmý výbrus AZ31, d) kolmý výbrus AZ91

tab. 8: Hodnoty drsností tryskaných Mg slitin získaných pomocí konfokálního mikroskopu

Slitina	AZ31	AZ91
Max. výška profilu R_{max} [μm]	42,77	39,65
Výška nerovnosti R_z [μm]	38,08	34,77
Střední aritm. odchylka profilu R_a [μm]	5,7	5,2

5.2 Charakterizace použitých prášků

Morfologie a prvková analýza abraziva a výchozích prášků použitých pro žárové stříkání byla provedena pomocí SEM s EDS. Mikrostrukturní analýza použitých prášků byla provedena pomocí SEM z kolmého výbrusu, kdy jednotlivé prášky byly za studena zality do pomalu tuhající pryskyřice Aka-Resin. Vzduchové bubliny přítomné v pryskyřici byly před zatuhnutím odstraněny pomocí vakuové impregnační jednotky CitoVac (Struers). Metalografické broušení a leštění prášků bylo provedeno stejným postupem jako v případě Mg slitin.

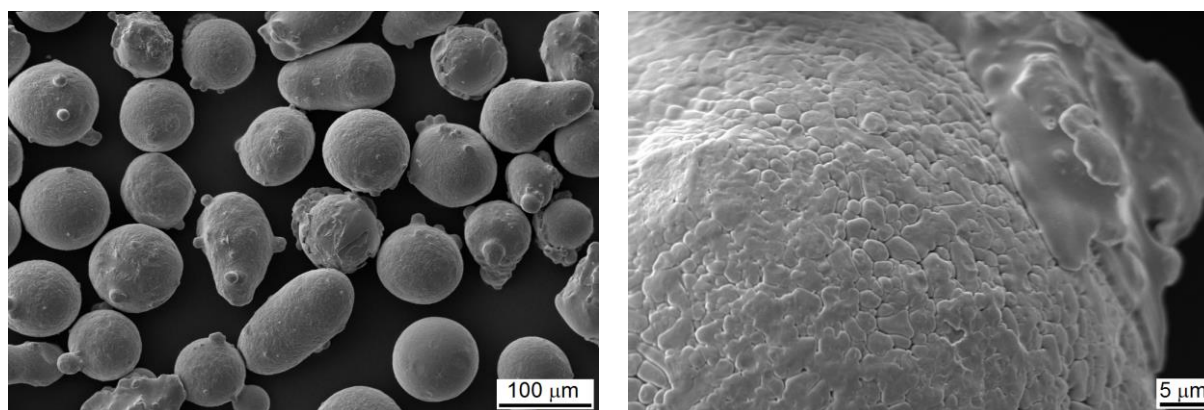
Vyhodnocení jednotlivých spekter prvkové analýzy bylo provedeno pomocí softwaru AZtec verze 2.0. Analýza distribuce velikosti částic byla provedena pomocí granulometrického laserového analyzátoru Sympatec HELOS (H2568) & RODOR metodou laserové difrakční analýzy.

5.2.1 Prášek pro vaznou mezivrstvu – NiCrAlY

Výrobce uvádí, že částice prášku NiCrAlY (obr. 36) s obchodním označením Amdry 9621 (Oerlikon) byly připraveny plynovou atomizací. Na obr. 36 je zdokumentovaná morfologie komerčně dostupného prášku NiCrAlY se sféroidním tvarem částic. Tento tvar částic je typický pro proces plynové atomizace. Při detailnějším pohledu je na povrchu viditelná přítomnost dendritické mikrostruktury. Prvkové složení tohoto materiálu dané výrobcem

a složení stanovené metodou EDS shrnuje *tab. 9*. Z *obr. 37* je patrné, že dendrity tvoří i vnitřní mikrostrukturu částic prášku. Moskal a Jasik [127] uvádí, že dendritická struktura je výsledkem prudkého ochlazení materiálu během výroby.

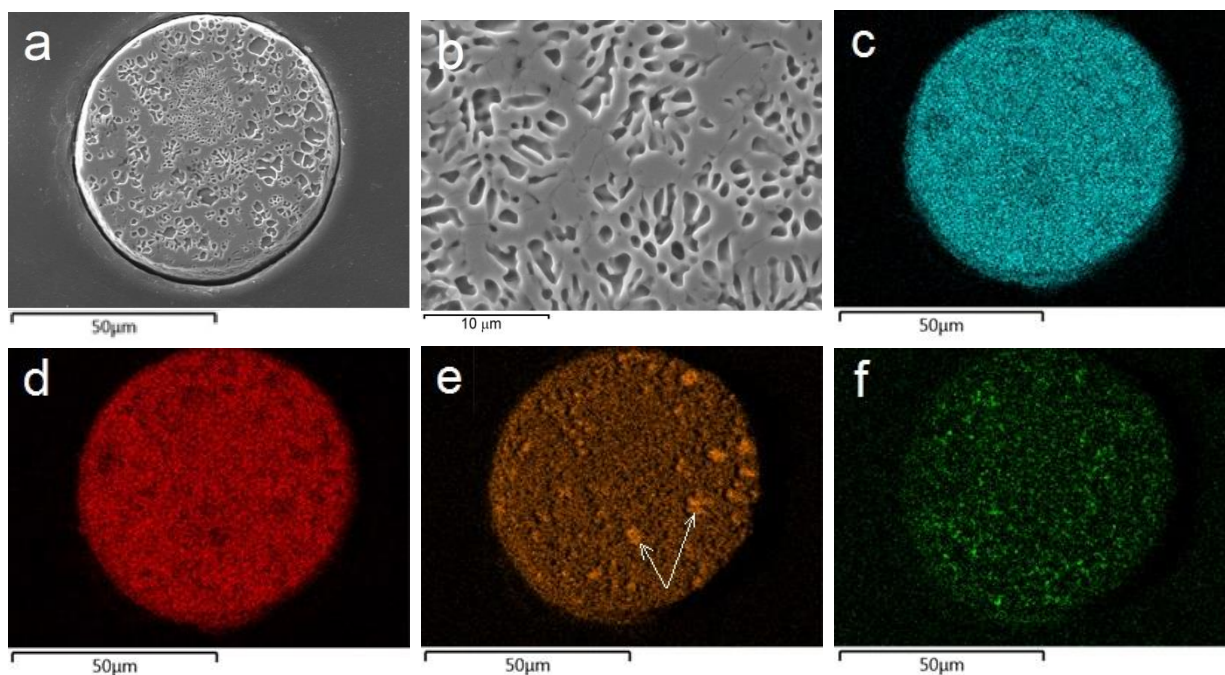
Po naleptání (konc. $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ 1:4, po dobu 3 s) je zjevné, že oblasti mezi jednotlivými dendrity jsou tvořeny póry, případně fázemi odlišného složení než je složení dendritů. Dle literatury [128] jsou jednotlivé dendrity tvořeny tuhým roztokem $\gamma\text{-Ni}$, resp. $\gamma\text{-(Ni,Cr)} + \gamma^{\prime}\text{Ni}_3\text{Al}$. V mezidendritickém prostoru je pozorován vyšší obsah hliníku a poměrově nižší obsah niklu a chromu (*obr. 37*). Doleker, [211], a Pace, [135], uvádí, že se jedná o fázi $\beta\text{-NiAl}$. Co se týče Y, to bylo v NiCrAlY prášku zastoupeno zcela nerovnoměrně. Moskal a Jasik, [127], uvádí, že Y je v NiCrAlY prášcích zastoupeno převážně ve formě jemných precipitátů NiY , Ni_7Y a pravděpodobně i ternární sloučeniny Ni-Y-Al .



obr. 36: NiCrAlY prášek včetně uvedené morfologie povrchu

tab. 9: Prvkové složení prášku NiCrAlY (Amdry 9621), [hm. %]

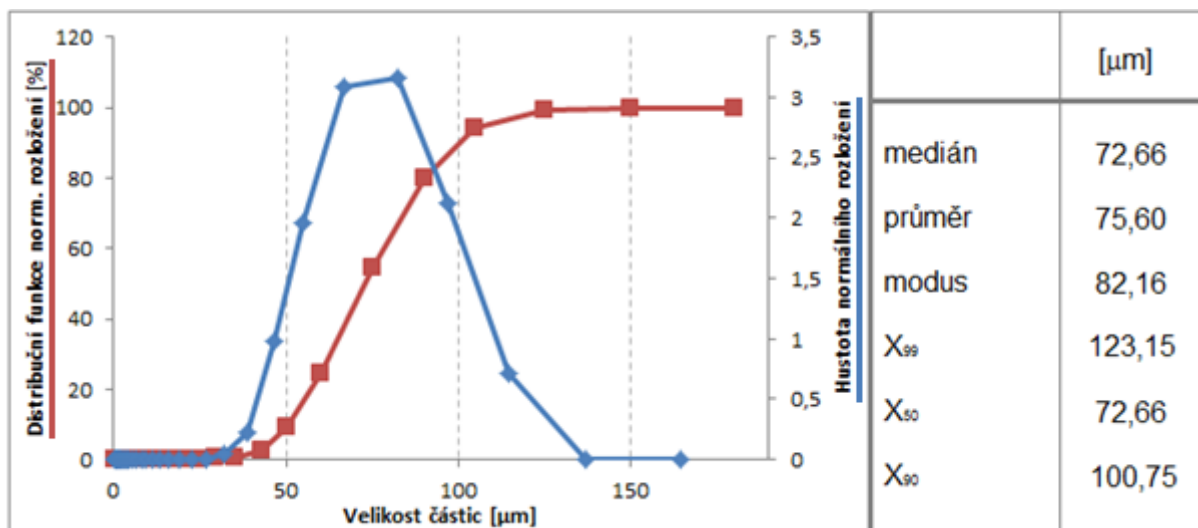
Prvek	Al	C	Cr	Fe	Ni	Si	Y	ostatní
Výrobce	10,01	0,01	22,15	0,06	66,43	0,01	1,13	0,2
EDS	9,50	-	22,90	0,09	66,28	-	1,23	-



obr. 37: Vnitřní mikrostruktura částice NiCrAlY prášku, kolmý výbrus a prvková analýza, a) analyzovaná oblast, b) detail, c) Ni, d) Cr, e) Al, f) Y

Nominální rozdělení velikosti částic je stanoveno dodavatelem na $-90 \pm 45 \mu\text{m}$. Dle normy ASTM B214-16, [226], tvoří nejvyšší podíl částice o rozměrech 75-63 μm .

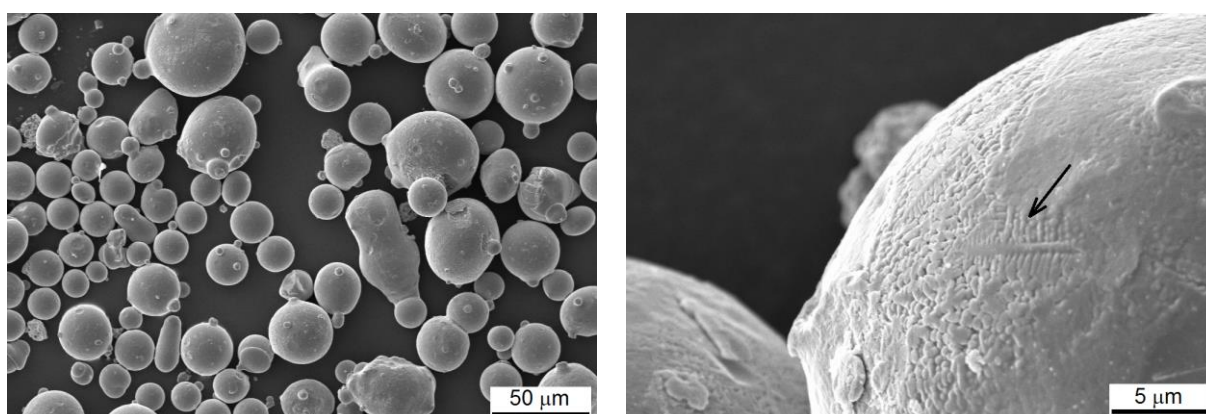
Z výsledků granulometrické analýzy bylo patrné, že velikost NiCrAlY částic se pohybovala v rozmezí $\sim 38\text{-}130 \mu\text{m}$, stejně jak uvádí výrobce (tj. sítné $-120/+140$ až -400). Největší zastoupení však tvořily částice o velikosti $\sim 82 \mu\text{m}$ (obr. 38). Průměrná velikost částic byla stanovena na 76 μm (dle normy ASTM B214 se stále jedná o označení $-140/+200$).



obr. 38: Výsledky granulometrické analýzy – prášek NiCrAlY

5.2.2 Prášek na kovové bázi - $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$

Výrobce uvádí, že prášek s obchodním označením Diamalloy 1010 může být použitý pro nástřiky použitelné při vysokoteplotních aplikacích, zahrnující jistou míru opotřebení, jakými jsou např. součásti spalovacích motorů, povrchy ložisek, čepů, plundžrů, hydraulických součástí a lisů. Stejně jako v případě NiCrAlY prášku byl Diamalloy 1010 připraven plynovou atomizací. Díky tomu mají částice sferoidní tvar. Z obr. 39 je evidentní přítomnost dendritů, které tvoří vnitřní mikrostrukturu prášku. Stejně jako u NiCrAlY je tato dendritická mikrostruktura důsledkem prudkého ochlazení během procesu výroby. Výrobce (Oerlikon) uvádí, že prášek dosahuje porozity 1,5-2,0 obj. %. Prvkové složení tohoto materiálu dodané výrobcem a měřené pomocí EDS je uvedeno v tab. 10.

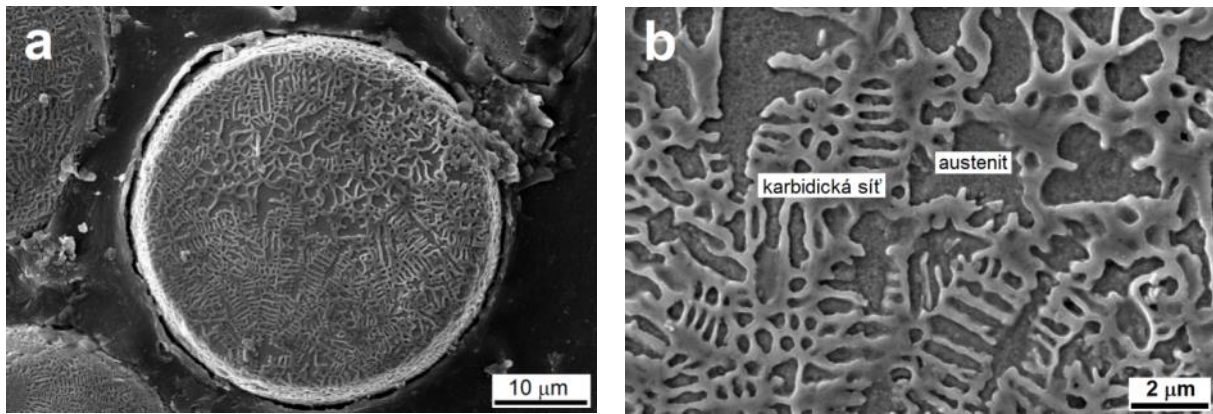


obr. 39: Diamalloy 1010 včetně uvedené morfologie částic

tab. 10: Prvkové složení prášku Diamalloy 1010, [hm. %]

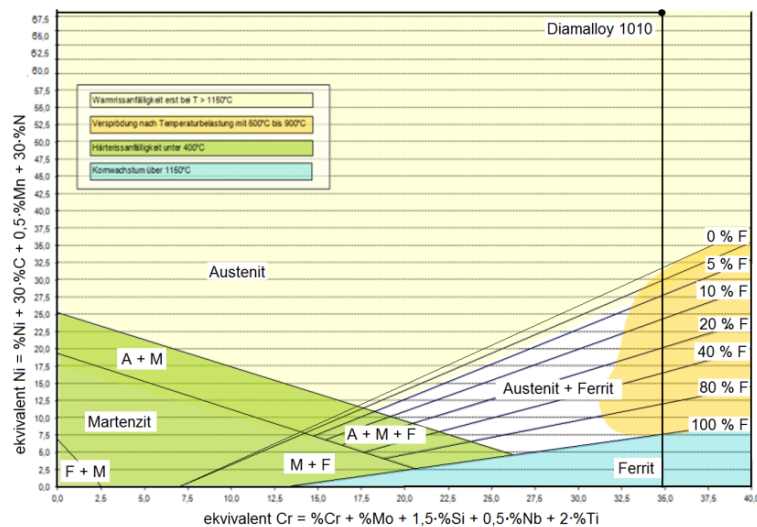
Prvek	Cr	Mo	Ni	Si	C	Fe
Výrobce	28	4,5	16	1,5	1,75	Zbytek
EDS	28,04	4,61	16,17	1,66	-	Zbytek

Z metalografického výbrusu částice prášku $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ (obr. 40) bylo možné pozorovat, že mikrostruktura je tvořena převážně jemnou strukturou (dendrity tuhého roztoku) a karbidickou sítí. Dendritická struktura je velmi jemná v důsledku vysoké rychlosti tuhnutí. V případě materiálu na bázi austenitické oceli se s rostoucím obsahem Mo ve slitině dendritická mikrostruktura stává ještě jemnější, jelikož Mo zabraňuje růstu austenitu [159]. Podle Schaefflerova diagramu (obr. 41) je pro dané složení prášku hlavní složkou právě přesycený austenit $\gamma\text{-Fe}$. Jak uvádí Fischmeister, [227], a Wiczerzak, [228], prášky pro žárové nástřiky na bázi ocelí obsahující více uhlíku jsou tvořeny dendrity tuhého roztoku a sítí karbidů nebo karbidů tvořících eutektikum s tuhým roztokem. V závislosti na složení se jedná o směsné karbidy M_7C_3 , M_6C , M_2C a MC .

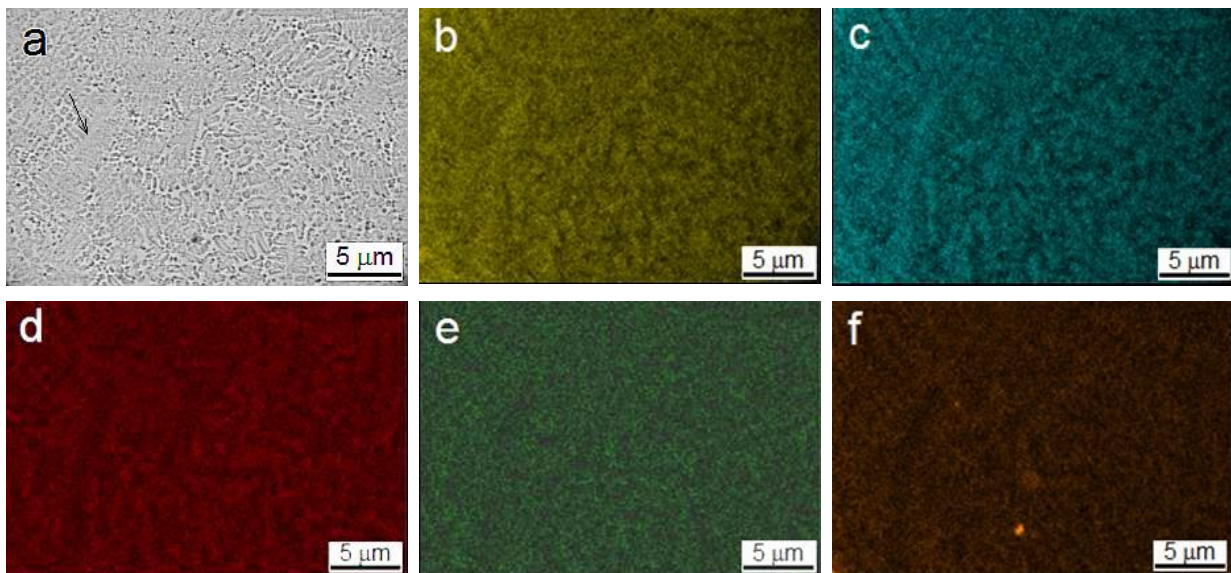


obr. 40: Mikrostruktura prášku $Fe_{48}Cr_{28}Ni_{16}Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75}$ (Diamalloy 1010), a) kolmý výbrus, b) kolmý výbrus-detail

Provedením prvkového mappingu (obr. 42) bylo možné rozlišit distribuci jednotlivých prvků. Je evidentní, že struktura je nehomogenní díky segregaci prvků během procesu tuhnutí prášku. Jak je možné pozorovat na obr. 42a-c, jednotlivé dendrity byly bohatší na železo a austenitotvorný nikl, zatímco feritotvorné prvky jako Cr a Mo se spíše hromadily v oblasti karbidické sítě a místech s vyšším obsahem C (obr. 42d-f). Z obr. 42f je možné pozorovat, že se uhlík, stejně jako Cr a Mo vyskytoval v mezidendritickém prostoru. Během procesu tuhnutí částice vzniká z taveniny nejprve dendritická matrice γ -Fe. Následně se vytváří na hranicích dendritů eutektická struktura a dochází k precipitaci karbidů.

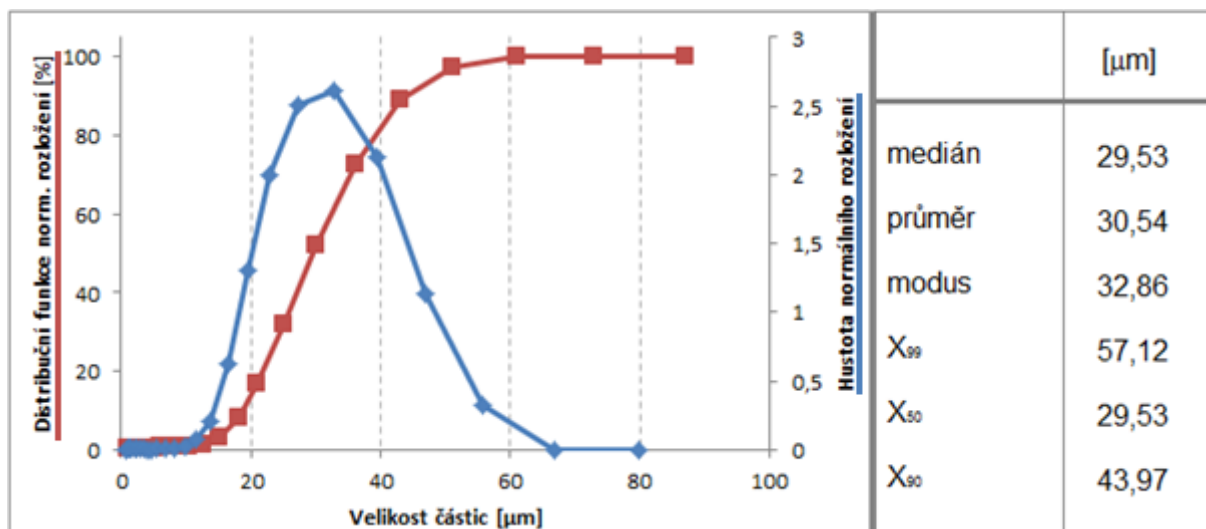


obr. 41: Schaefflerův diagram s vyznačenou oblastí prášku $Fe_{48}Cr_{28}Ni_{16}Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75}$



obr. 42: Vnitřní mikrostruktura částice $Fe_{48}Cr_{28}Ni_{16}Mo_{4.5}Si_{1.5}C_{1.75}$ prášku, a) Analyzovaná oblast, b) Fe, c) Ni, d) Cr, e) Mo, f) C

Dle výrobce je nominální rozdělení velikosti částic prášku - $45 \pm 16 \mu\text{m}$. Na základě získaných výsledků granulometrické analýzy bylo stanoveno, že velikost částic prášku $Fe_{48}Cr_{28}Ni_{16}Mo_{4.5}Si_{1.5}C_{1.75}$ se pohybuje v rozmezí $\sim 16 - 55 \mu\text{m}$. Nicméně, 90 % všech částic prášku má velikost do $44 \mu\text{m}$. Největší zastoupení tvořily částice o velikosti $\sim 33 \mu\text{m}$ (obr. 43). Průměrná velikost částic byla stanovena na $31 \mu\text{m}$.



obr. 43: Výsledky granulometrické analýzy – prášek $Fe_{48}Cr_{28}Ni_{16}Mo_{4.5}Si_{1.5}C_{1.75}$

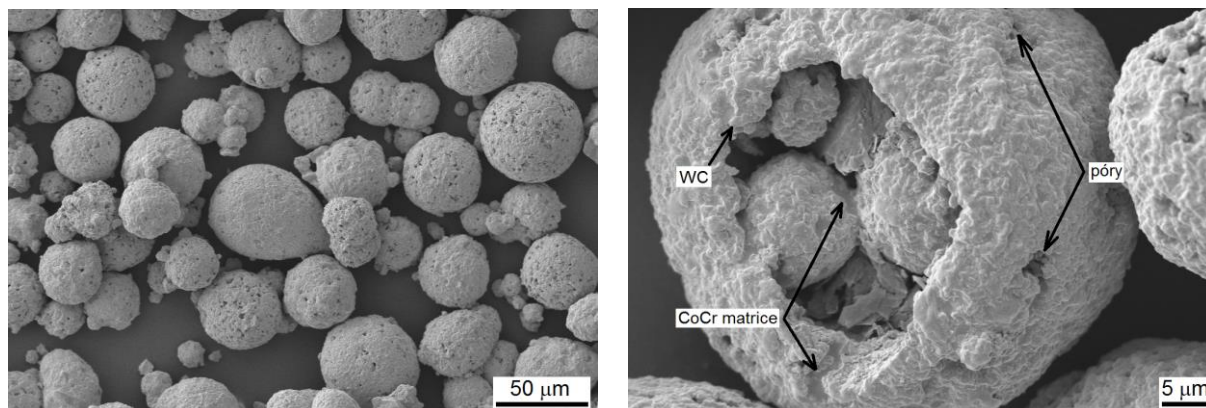
5.2.3 Prášek na kovokeramické bázi – WC-10Co4Cr

V případě použitého materiálu na kovokeramické bázi se jednalo o sferoidní WC-10Co4Cr prášek (obr. 44) připravený aglomerací s následným slinováním.

Prášek WC-CoCr obsahuje 86 hm. % karbidu wolframu, jakožto tvrdé složky a 14 hm. % CoCr matrice, která plní funkci pojiva pro částice karbidu WC. Povlaky z tohoto materiálu stříkané metodou HVOF mají dle dodavatele vysokou hustotu, nízkou porozitu a dobrou

adhezi k podkladovému substrátu. Prvkové složení tohoto materiálu dané výrobcem a měřené pomocí EDS je uvedeno v *tab. 11*.

Jak je uvedeno na *obr. 44*, částice prášku WC-CoCr vykazují sférickou morfologii typickou pro aglomerované a slinované materiály s určitým stupněm porozity. Je patrné, že u některých částic jsou výraznější otevřené póry v povrchu, které pravděpodobně vznikly během procesu výroby. Z *obr. 44* je dále možné pozorovat, že některé částice WC-CoCr připodobňují svým tvarem tzv. cenosféry. Jedná se o duté útvary, které však v dutině obsahují další menší částice téhož materiálu. Z morfologie povrchu WC-CoCr částice je možné při větším zvětšení pozorovat kromě pórů také oblasti bohaté na pojivo CoCr (hladké tmavší oblasti) a oblasti bohaté na karbidy WC (drsnější světlé oblasti).



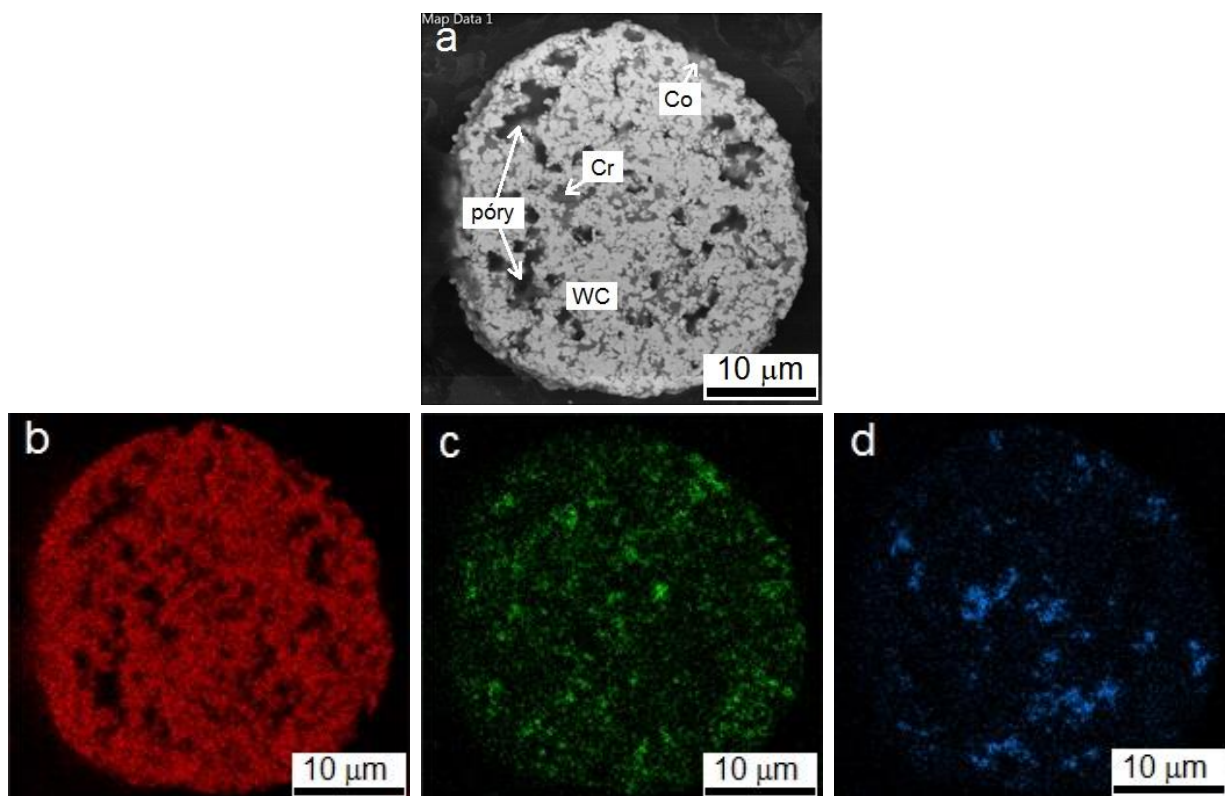
obr. 44: Prášek WC-CoCr včetně uvedené morfologie povrchu částic

tab. 11: Prvkové složení prášku WC-CoCr (WOKA 3652 FC), [hm. %]

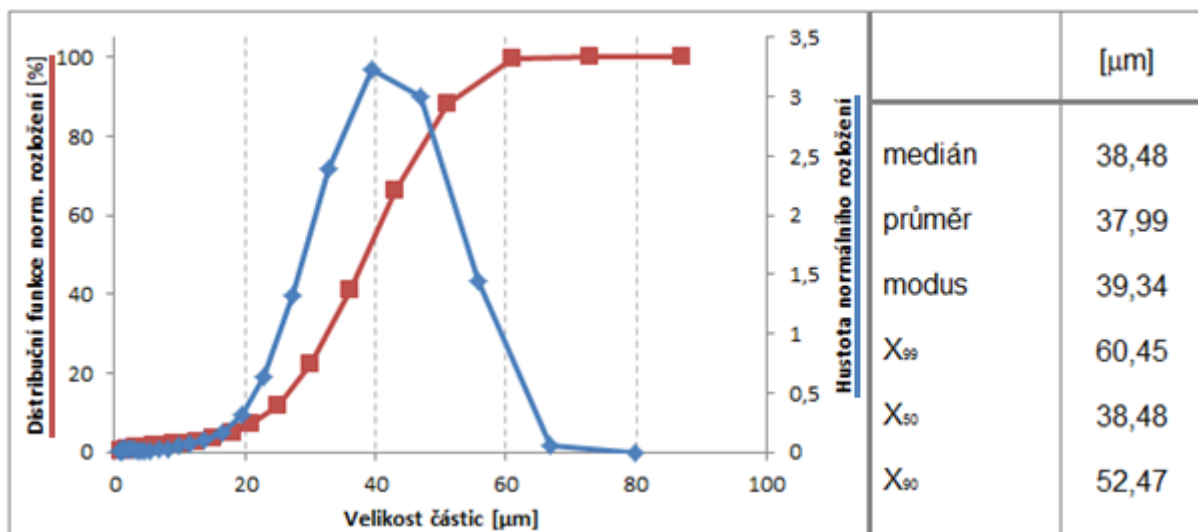
Prvek	W	Co	Cr	C	Fe
Výrobce	Zbytek	8,5-11,5	3,4-4,6	4,8-5,6	max. 0,2
EDS	85,1	10,8	4,1	-	-

Z kolmého výbrusu WC-CoCr částice prášku (*obr. 45*) je patrná porézní mikrostruktura s malými částicemi WC, které se na pořízeném SEM snímku jeví jako světlé plochy. Tyto částice WC mají přibližnou velikost 0,5 – 3 µm. Distribuce částic WC ve WC-CoCr prášku není zcela homogenní. Mezi částicemi WC jsou nerovnoměrně rozptýlené světle šedé plochy tvořené Co a tmavě šedé plochy tvořené Cr (resp. CoCr) [229]. Obě tyto šedé fáze CoCr tvoří matrici s určitým množstvím rozpuštěného W, černé oblasti představují póry. Dle Bolellia kol., [177], je W v CoCr matrici vyloučen ve formě jemných precipitátů WC nebo ve formě směsných karbidů. Frisk a Markström, [230], uvádí, že se jedná o karbidy $(Co,Cr,W)_7C_3$ a $(Co,Cr,W)_6C$, které se utváří nad limitem rozpustnosti Cr v CoCr matrici při vysokém obsahu C.

Materiál s obchodním označením WOKA 3652 FC má dle výrobce nominální rozdělení velikosti částic - 45 ± 15 µm. Výsledky granulometrické analýzy prokázaly, že velikost částic WC-CoCr se pohybuje v rozmezí ~ 16-66 µm. Nicméně, 90 % všech částic má velikost do 52 µm. Největší zastoupení tvořily částice o velikosti 39 µm (*obr. 46*). Průměrná velikost částic byla stanovena na 38 µm.



obr. 45: Prvkový mapping částice WC-CoCr, a) analyzovaná oblast, b) W, c) Co, d) Cr

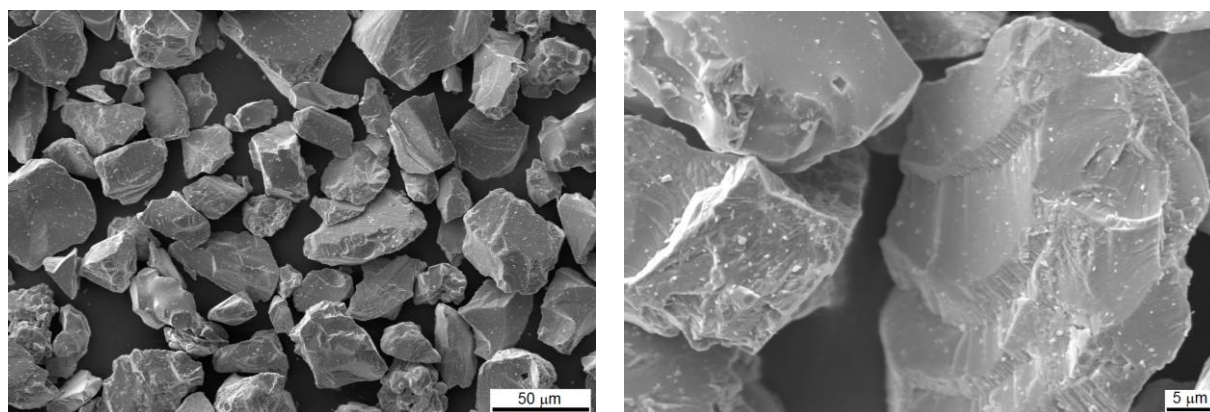


obr. 46: Výsledky granulometrické analýzy – prášek WC-10Co4Cr

5.2.4 Prášek na keramické bázi – 8-YSZ

Komerčně dostupný ZrO_2/Y_2O_3 92/8 (částečně stabilizovaný oxid zirkoničitý oxidem yttritým) od společnosti GTV (obr. 47) byl připraven společným utavením oxidů a následným drcením. Chemické složení 8-YSZ dané výrobcem a složení měřené pomocí EDS uvádí tab. 12. Obsah ZrO_2+HfO_2 byl pomocí EDS stanoven na 91,97 hm. %, kdy 90,08 hm. % zastupoval ZrO_2 a 1,89 hm. % zastupoval HfO_2 . Konvenční prášky na bázi YSZ vyrobené společným utavením oxidů ZrO_2 a Y_2O_3 s následným drcením vykazují angulární

a nepravidelnou morfolozií s velmi nízkou porozitou (*obr. 47*). Při detailnějším pohledu jsou lépe viditelné jednotlivé štěpné plochy vzniklé během drcení.



obr. 47: Prášek YSZ včetně uvedené morfologie povrchu částic

tab. 12: Složení 8-YSZ prášku [hm. %]

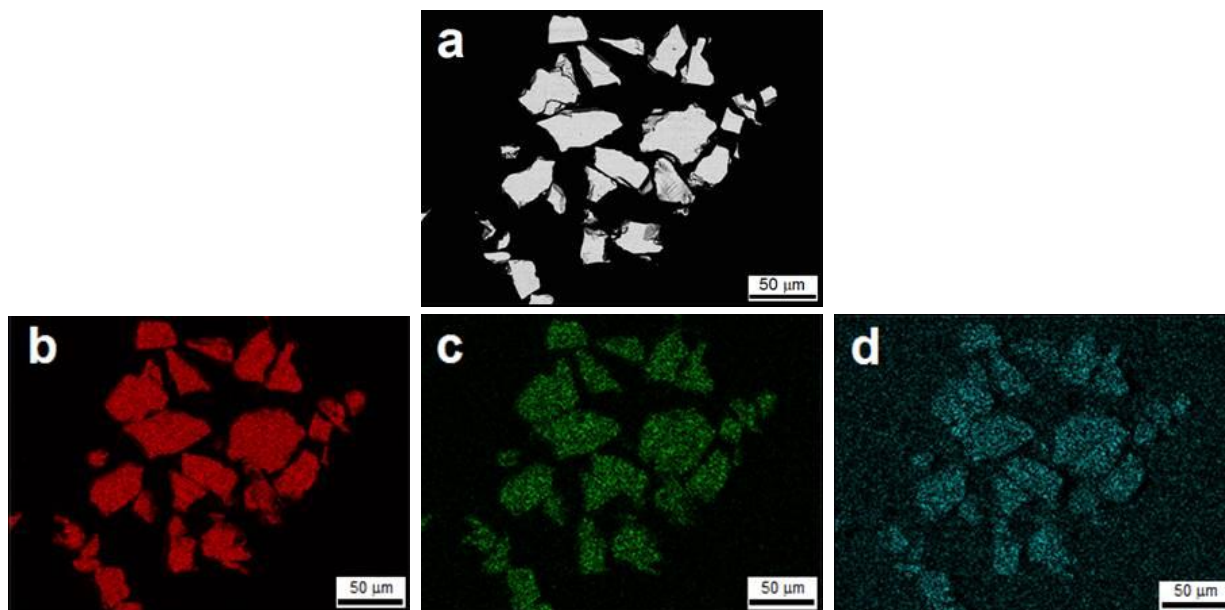
Oxid	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	ZrO ₂ +HfO ₂	Y ₂ O ₃
Výrobce	0,06	< 0,03	< 0,06	< 0,05	< 0,02	< 0,08	Zbytek	8,35
EDS	0,14	-	-	-	-	-	91,97	7,89

Z provedené prvkové mapy (*obr. 48*) bylo patrné, že obsahy jednotlivých prvků – Zr, Y a Hf, respektive jejich oxidů ZrO₂, Y₂O₃ a HfO₂ byly rovnoměrně zastoupeny v celém průřezu analyzovaných částic. Jak uvádí i dostupná literatura [231], na základě homogenní distribuce prvků v analyzovaném prášku je přítomná krystalická netransformovatelná tetragonální fáze t'-ZrO₂, respektive Zr_{0,87}Y_{0,13}O_{1,95} fáze, která vznikla v důsledku substituce atomů zirkonia yttriem a rychlého ochlazení.

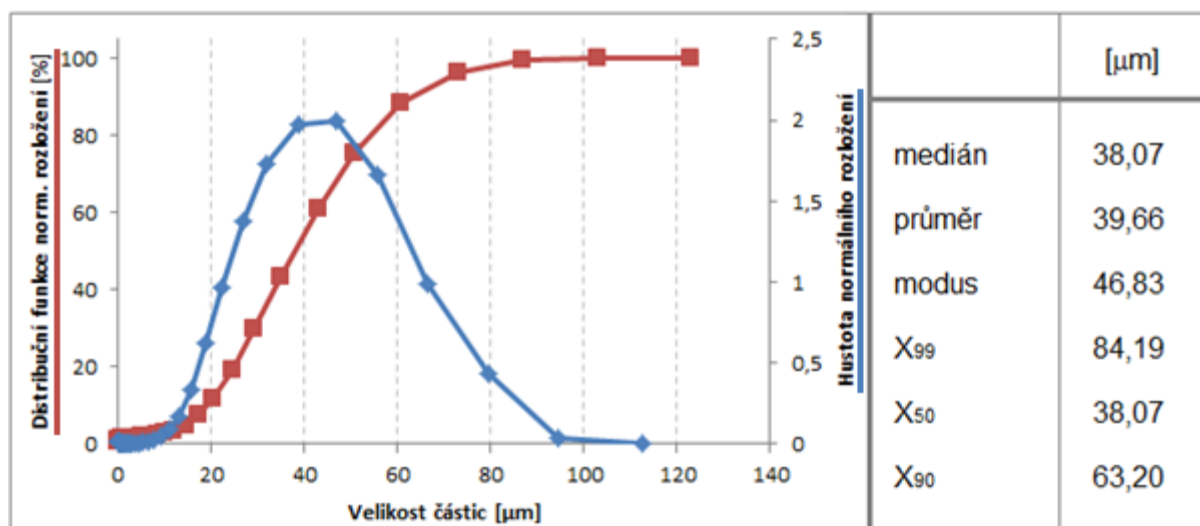
Hadjicharalambous a kol., [231], rovněž pomocí EDS analýzy zaznamenaly v YSZ práscích s 8 hm. % Y₂O₃ přítomnost Hf. Oxid hafnia HfO₂ je přítomen v práscích jako nečistota.

Dle výrobce je nominální distribuce velikosti částic prášku - 60 ± 10 µm. Z dostupných granulometrických dat od výrobce je medián velikosti částic 28,92 µm. Dále výrobce uvádí, že 90 % veškerých částic má průměr do 43 µm a 10 % veškerých částic má průměr pod 16,25 µm. Největší zastoupení tvoří částice o velikosti 30-35 µm.

Ze získaných granulometrických výsledků (*obr. 49*) bylo stanoveno, že medián velikosti částic je 38 µm, 90 % veškerých částic má velikost do 63 µm. Největší zastoupení tvoří částice o velikosti 47 µm.



obr. 48: Prvkový mapping částic 8-YSZ, a) analyzovaná oblast, b) Zr, c) Y, d) Hf



obr. 49: Výsledky granulometrické analýzy 8-YSZ

5.2.5 Postup přípravy žárových nástřiků

Pomocí jednotky AP-50 (Plasma technik AG Switzerland) s robotem ABB (APS) nebo jednotky HVOF JP5000 (HVOF) byl ve společnosti Plasmametal s.r.o. na povrch tryskaných hořčikovových slitin AZ31 a AZ91 nanesen vždy příslušný povlak. Zvolenou metodu pro depozici jednotlivých povlaků, počet vrstev a výslednou tloušťku povlaků shrnuje *tab. 13*. Přesné podmínky přípravy, tj. teplota tlak, rychlost posuvu, pracovní vzdálenosti, průtoky plynů a prášků aj. nelze uvádět z důvodu know-how společnosti Plasmametal. Nástřik vazné mezivrstvy NiCrAlY byl proveden pouze v případě následné depozice keramického povlaku na bázi 8-YSZ.

tab. 13: Podmínky depozice povlaků

Typ povlaku	Metoda	Tloušťka povlaku [μm]	Počet vrstev
NiCrAlY	APS	70	1
$\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$	HVOF	500	4
WC-10Co4Cr	HVOF	400	8
8-YSZ	APS	300	12

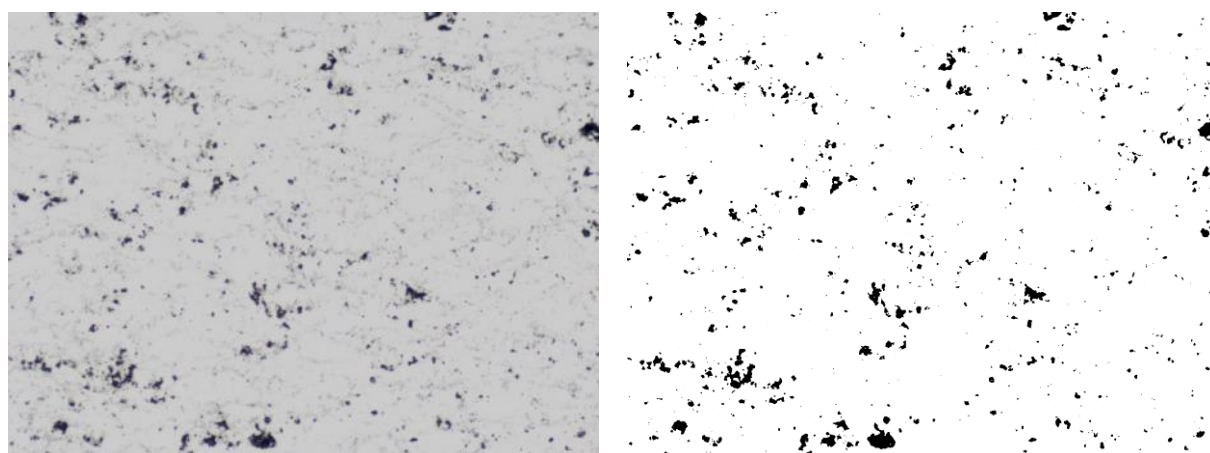
5.3 Charakterizace vlastností povlaků

5.3.1 Hodnocení morfologie a mikrostruktury povlaků

V rámci charakterizace všech žárově stříkaných povlaků byl proveden systematický postup, kdy byl u povlakovaných vzorků nejprve hodnocen jejich povrch (morfologie) pomocí SEM. V případě NiCrAlY povlaků byla pro lepší vizualizaci 2D snímků ze SEM provedena 3D analýza povrchu pomocí konfokálního mikroskopu Olympus Lext OLS 3000. Pomocí konfokálního mikroskopu a z provedeného metalografického výbrusu byla stanovena průměrná drsnost povrchu vzorků s NiCrAlY vaznou mezivrstvou.

Z hlediska metalografického hodnocení byly povlakované Mg slitiny AZ31 a AZ91 za studena zality do pomalu tuhnoucí epoxidové pryskyřice Aka-Resin. Po zatvrdnutí pryskyřice byly vzorky vybroušeny a vyleštěny pomocí automatické brusky Tegamin-25 (Struers). Oproti samotným Mg slitinám bylo nutné zvolit jiný postup přípravy metalografického výbrusu, jelikož se vedle sebe nacházely dva zcela odlišné materiály lišící se svou tvrdostí a na rozhraní Mg substrát/povlak by docházelo k přílišnému odbroušení Mg substrátu. Současně bylo nutné zvolit ve všech krocích vyšší přítlačné síly. Během leštění byla zvolena plátina s nízkou pružností a byly zkráceny časy leštění oproti samotným Mg slitinám bez povlaků.

U naleptaných top coatů, tj. $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$, WC-10Co4Cr a 8-YSZ, byla stanovena průměrná hodnota pórovitosti (resp. strukturních defektů, tj. póry, hranice splatů, trhliny, aj.). Ta byla stanovena obrazovou analýzou pomocí softwaru ImageJ (obr. 50). Hodnota porozity byla stanovena vždy z 10 měření.



obr. 50: Ukázka stanovení porozity WC-CoCr povlaků pomocí softwaru ImageJ

U 8-YSZ povlaků byla navíc pozorována mikrostruktura povlaku na lomové ploše, kdy vzorky byly ohnuty do úhlu 45 ° pomocí válcového ohybového trnu BYK-Gardner Mandrel Tester při laboratorní teplotě.

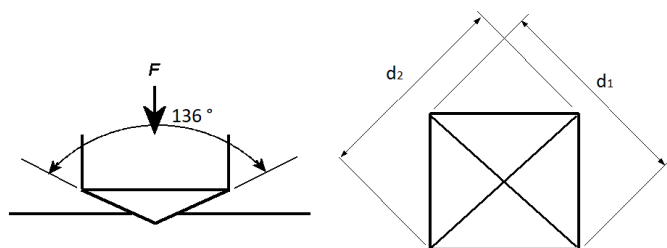
Pro naleptání $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ povlaků byl zvolen 10% Nital (HNO_3 v ethanolu) po dobu 120 sekund. Pro zvýraznění mikrostruktury WC-10Co4Cr povlaků bylo využito Murakamiho činidla (10 g $\text{K}_3\text{Fe}[\text{CN}]_6$, 10 g KOH a 100 ml destilované vody) s dobou leptání 3 sekundy [232]. Prvková analýza povlaků, příp. prvkové složení jednotlivých fází v povlaku, bylo provedeno pomocí energiově disperzní spektroskopie EDS. Analýza přítomných fází v povlacích byla stanovena pomocí rentgenového difrakčního analyzátoru XRD Empyrean (Panalytical) s Cu anodou ($\lambda K\alpha_1 = 0,15406$ nm, $\lambda K\alpha_2 = 0,15444$ nm) při laboratorní teplotě. Scan step byl nastaven na 0,013 °. Data byla vyhodnocena pomocí softwaru HighScore Plus.

5.3.2 Hodnocení mechanických vlastností povlaků

Součástí charakterizace žárově stříkaných povlaků bylo stanovení jejich tvrdosti a hodnocení tvrdosti hořčikových substrátů. Tvrdost, resp. mikrotvrdost, byla stanovena metodou dle Vickerse s využitím mikrotvrdoměru LECO AMH55 (LECO, Saint Joseph, MO, USA). Měření bylo provedeno dle normy ASTM E384 s výdrží 10 sekund. V rámci charakterizace všech povlaků (top coatů) bylo provedeno měření tvrdostí při zatíženích 10, 50, 300 a 1000 g. V případě měření tvrdosti NiCrAlY vazného povlaku bylo aplikované zatížení stanoveno pouze na 10 g z důvodu vysoké porozity, malé tloušťky a strukturní nehomogenity povlaku. Pro charakterizaci tvrdosti hořčikových substrátů bylo voleno stejné zatížení (tj. 10, 50, 300 a 1000 g), pouze v případě stanovení tvrdostního profilu a stanovení tvrdosti hořčikových slitin v povrchové vrstvě bylo voleno zatížení rovněž 10 g. Hodnocení rozměrů vtisků bylo provedeno pomocí softwaru Cornerstone a SEM. Hodnoty tvrdosti dle Vickerse byly získány podle *Rovnice 10*:

$$HV = \frac{2F \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} = 0,1891 \cdot \frac{F}{d^2}, \quad (10)$$

kde F je aplikované zatížení v N, d je úhlopříčka vtisku v mm. Pro výpočet hodnoty tvrdosti dle Vickerse pomocí jednotek SI je třeba přepočítat aplikované zatížení z N na kg vydělením gravitační konstantou $g = 9,80665 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$. Hodnota $\sin \frac{136^\circ}{2}$ souvisí s geometrií Vickersova diamantového indentoru (*obr. 51*).

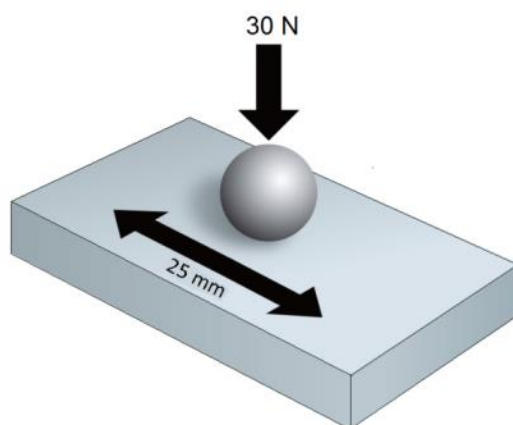


obr. 51: Vickersův indentor včetně geometrie vtisku

5.3.3 Hodnocení tribologických vlastností povlaků

Pro studium tribologických vlastností žárově stříkaných povlaků (top coatů) na hořčikovými slitinách AZ31 a AZ91 byl z původních vzorků o rozměrech $100 \times 100 \times 7$ mm odříznutý vzorek o rozměrech 30×30 mm. Zkouška tribologických vlastností byla provedena pomocí univerzálního testovacího zařízení UMT Tribolab od společnosti Bruker metodou Ball on plate (obr. 52) při aplikovaném normálovém zatížení 30 N. Celková doba měření byla stanovena na 1 800 s, kdy celková vzdálenost byla stanovena na 450 m při frekvenci 5 Hz a pracovní dráze 25 mm. Měření probíhalo za laboratorní teploty za sucha anebo pod olejem (polosyntetický olej 10W-40). Kulička neboli protikus⁴, byla vždy volena tak, aby buď svým složením nejvíce odpovídala měřenému materiálu povlaku, nebo aby měla vyšší tvrdost než samotný povlak a nedocházelo k jejímu opotřebení.

V případě povlaku $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ byl protikus slinitý Si_3N_4 , v případě WC-10Co4Cr povlaků byl protikus ze slinitého karbidu WC-12Co a v případě keramických 8-YSZ povlaků byla protikusem kulička ze slinitého ZrO_2 . Průměr kuličky byl vždy 7,5 mm. Stejně měření bylo vždy pro porovnání provedeno i na Mg substrátech AZ31 a AZ91. Povrch výřezu byl vybroušen a vyleštěn pomocí diamantové pasty $1 \mu\text{m}$ pro dosažení drsnosti povrchu (Střední aritm. odchylka profilu) $R_a \approx 0,05 \mu\text{m}$.



obr. 52: Metoda ball on plate

Hodnocení povrchů povlaků a Mg substrátů po tribologických zkouškách bylo provedeno pomocí SEM s EDS. U vzorků, kde bylo provedeno měření za sucha, byl pomocí analytických vah A&D HR120 měřen hmotnostní úbytek s přesností na 0,1 mg.

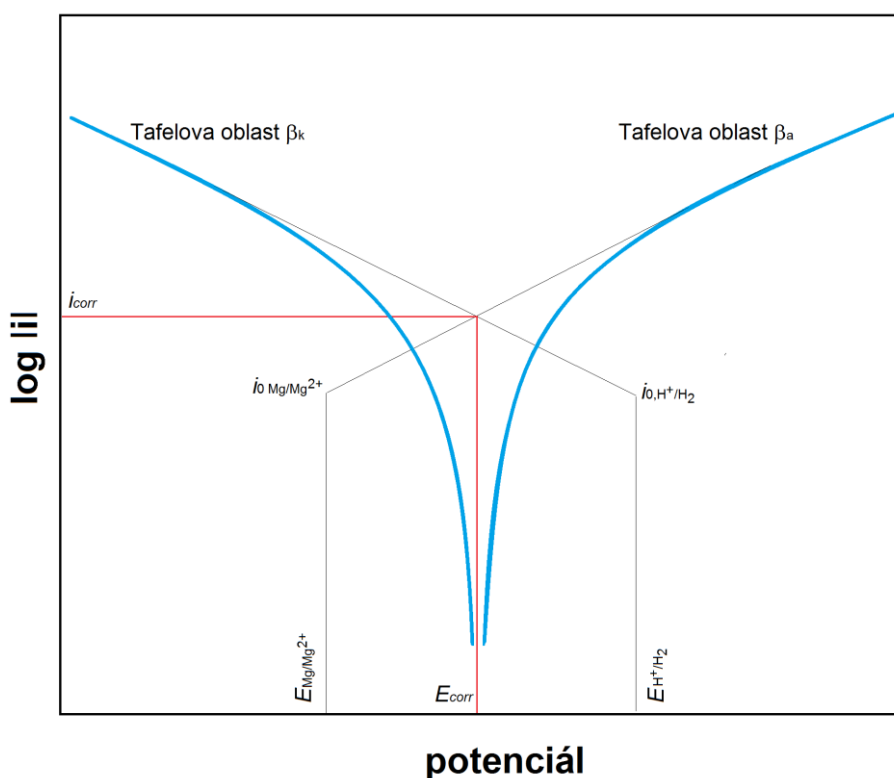
5.3.4 Hodnocení korozních a elektrochemických vlastností vzorků

Pomocí automatické pily Discotom-6 (Struers) byly provedeny výřezy jednotlivých vzorků o rozměrech $20 \times 20 \times 7$ mm. Vzorky Mg slitin AZ31 a AZ91 byly navíc vybroušeny pomocí brusného SiC papíru no. 1 200 a poté opláchnuty v izopropanolu a osušeny proudem vzduchu. Na korozní testy byly použity série vzorků broušené Mg slitiny (AZ31 a AZ91), tryskané Mg slitiny, Mg slitiny s NiCrAlY povlakem, Mg slitiny s povlakem $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$, Mg slitiny s WC-10Co4Cr a 8-YSZ povlakem. Každé měření bylo provedeno celkem 3×. Pro charakterizaci vzorků byla zvolena metoda lineární polarizace v prostředí 3,5% NaCl. K měření byl využitý potenciostat/galvanostat BioLogic VSP-300 s tříelektrodevým

⁴ Counter-ball

systémem zapojení, kdy pracovní elektrodou byl měřený vzorek, referenční elektrodou byla SCE (nasyčená kalomelová elektroda) o známé hodnotě potenciálu a jako pomocná elektroda sloužila Pt síťka. Měření probíhalo v rozsahu od -100 mV do +200 mV od potenciálu nezátíženého obvodu OCP (Open Circuit Potential), tedy 100 mV do katodické oblasti a 200 mV do anodické oblasti. Doba ustalování potenciálu při kontaktu vzorku s elektrolytem (roztokem NaCl) byla stanovena na 5 min. Výsledky byly vyhodnoceny pomocí softwaru EC-Lab®V10.21 extrapolací Tafelových oblastí polarizační křivky (obr. 53).

Vložení vzorku do korozního prostředí (elektrolytu) se hodnota potenciálu ustálí na hodnotě E_{corr} (korozní potenciál), kdy se systém nachází v rovnováze. Pomocí externího zdroje se systém dostává ze stavu rovnovážného do katodické nebo anodické oblasti. Na základě vloženého potenciálu E se zaznamenává hodnota proudové hustoty i . Tento proces se nazývá polarizace. Získaná data lze zobrazit v polarizačním diagramu jako závislost $\log |i| = f(E)$ (obr. 53).



obr. 53: Polarizační křivky s vyznačenými Tafelovými oblastmi [4]

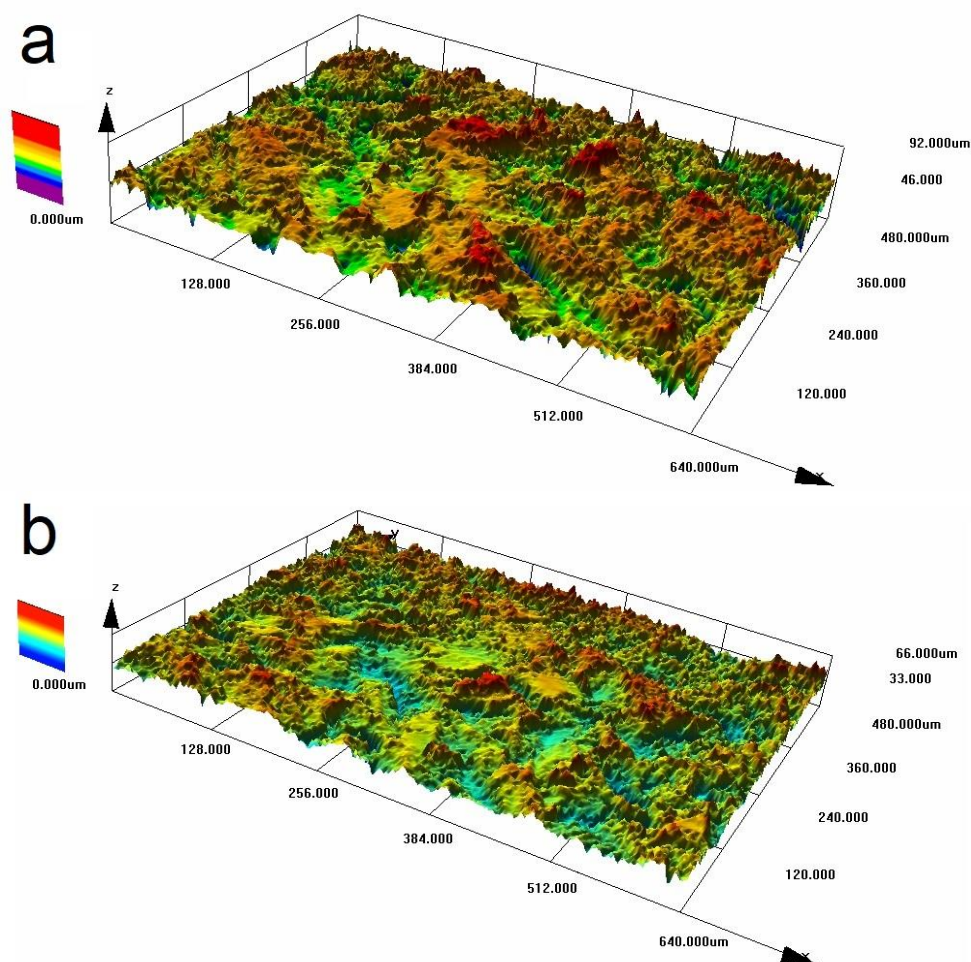
Extrapolací Tafelových oblastí byla stanovena hodnota korozní proudové hustoty i_{corr} , která je mírou korozní rychlosti.

Po provedení korozních testů bylo u všech vzorků provedeno pozorování povrchu pomocí stereomikroskopu Stemi 2000-C (Zeiss) a vzorky byly rozřezány v exponované části pomocí laboratorní pily Discotom-6. Připravené výřezy byly zality do pryskyřice a na takto připravených vzorcích byl proveden metalografický výbrus standardním metalografickým způsobem. Na kolmém výbrusu byla provedena strukturní analýza pomocí LM a SEM s EDS.

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

6.1 Morfologie a mikrostruktura tryskaných hořčíkových slitin

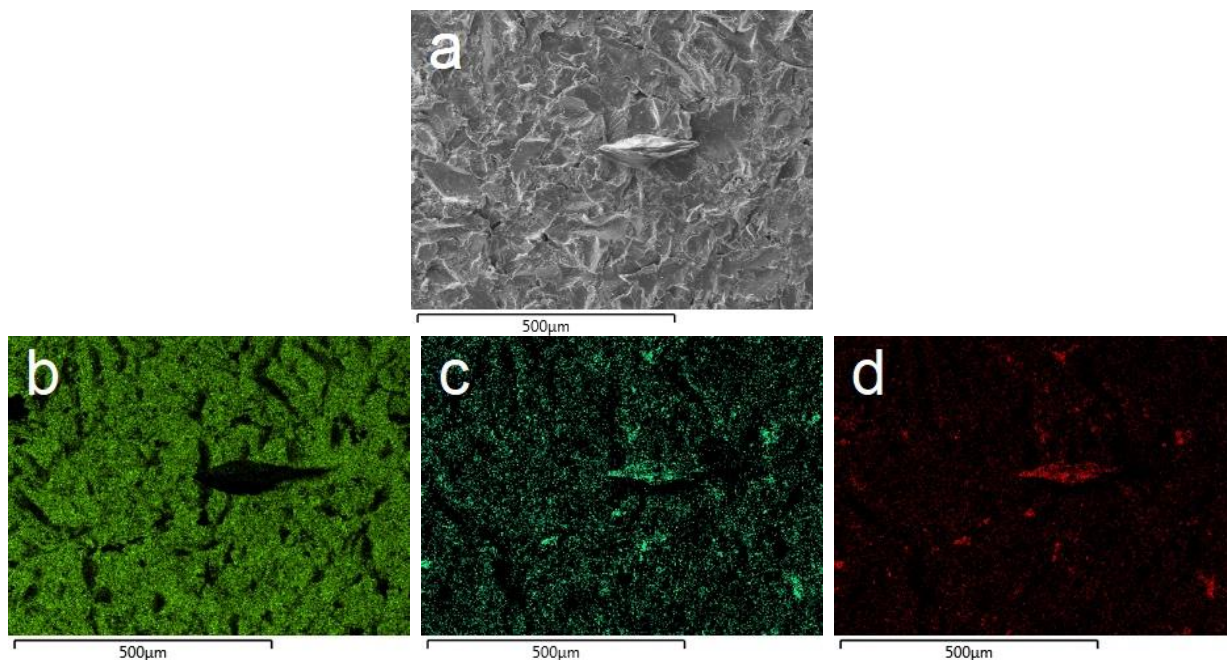
Snímky pořízené na konfokálním mikroskopu zobrazující povrchovou morfologii tryskané hořčíkové slitiny AZ31 s drsností $R_a \approx 5,7 \mu\text{m}$ a AZ91 s drsností $R_a \approx 5,2 \mu\text{m}$ jsou uvedeny na obr. 54. Z obou snímků je evidentní, že tryskáním povrchu došlo k nárůstu drsnosti. V místě dopadu částic abraziva dochází k porušení povrchu materiálu a vzniká nový tzv. „juvenilní povrch materiálu“, který se vyznačuje vysokou aktivitou materiálu [75]. Za běžných podmínek se tato aktivita velmi rychle snižuje v důsledku adsorpce plynů nebo reakcí na povrchu. V případě Mg slitin dochází k oxidaci. Z EDS analýzy povrchu (obr. 55) byl patrný vyšší obsah kyslíku na povrchu, který souvisí s vytvořením vrstvy MgO. Oblasti vyšší koncentrace hliníku odpovídají přítomným částicím abraziva Al_2O_3 anebo odhaleným intermetalickým fázím Al_8Mn_5 .



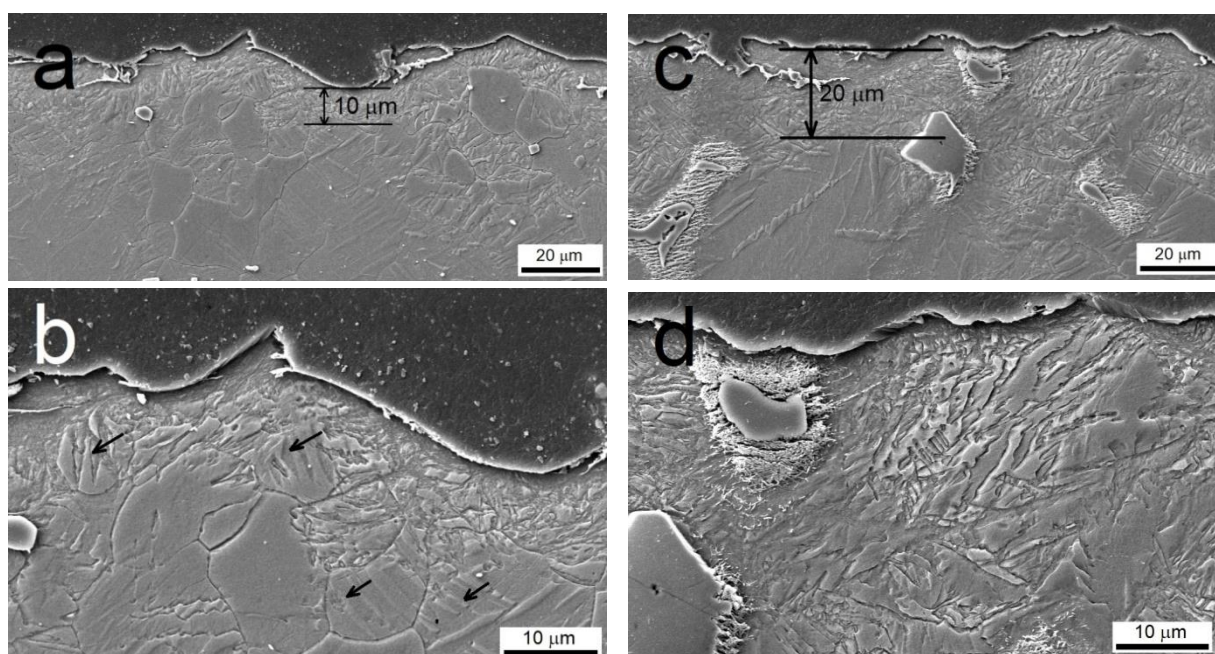
obr. 54: Morfologie povrchu tryskané slitiny, konfokální mikroskop, a) AZ31, b) AZ91

Z obr. 56 je patrné, že v případě obou slitin došlo u povrchu k největší plastické deformaci a utvoření tzv. Beilbyho vrstvy [75]. S rostoucí vzdáleností od povrchu je stále zjevná oblast s velkou plastickou deformací a dále i s malou plastickou deformací. Jak je uvedeno na obr. 56a, v případě tvářené slitiny AZ31 zasahuje oblast velké plastické deformace do hloubky přibližně 10-15 μm od povrchu. V této oblasti nebylo možné zcela jasně rozeznat jednotlivá

zrna. V případě lité slitiny AZ91 bylo obtížné rozlišit hranici velké plastické deformace. Tloušťka oblasti velké plastické deformace závisela na velikosti a distribuci fáze $Mg_{17}Al_{12}$ a eutektika [42]. Díky tomu byla tloušťka oblasti velké plastické deformace odhadnuta na přibližně $20\ \mu m$ (obr. 56c). V plasticky deformovaných oblastech je možné pozorovat přítomnost deformačních dvojčat (obr. 56b a d).



obr. 55: Prvková analýza tryskaného povrchu slitiny AZ31, a) analyzovaná oblast, b) Mg, c) O, d) Al



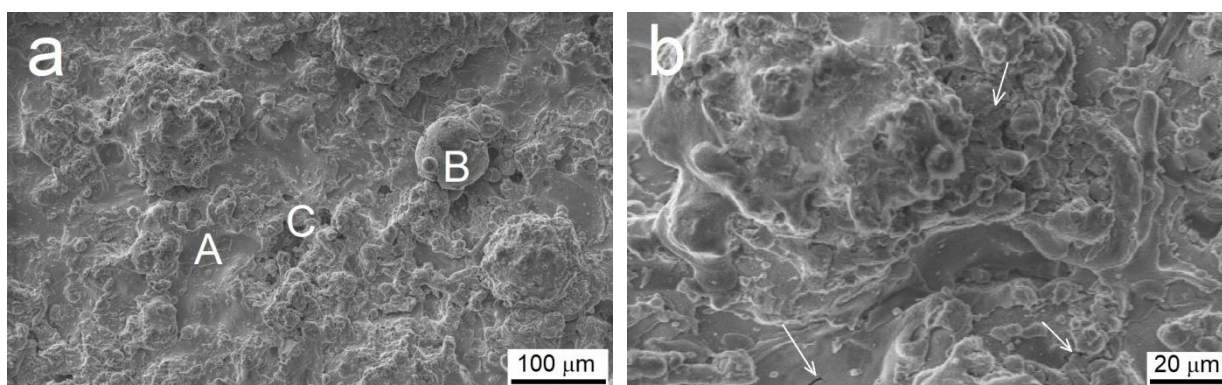
obr. 56: Mikrostruktura povrchové vrstvy tryskaných Mg slitin, a) AZ31, b) AZ31-detail, c) AZ91, d) AZ91-detail

6.2 Charakterizace vazného NiCrAlY povlaku

Morfologie plasmaticky stříkaného NiCrAlY povlaku

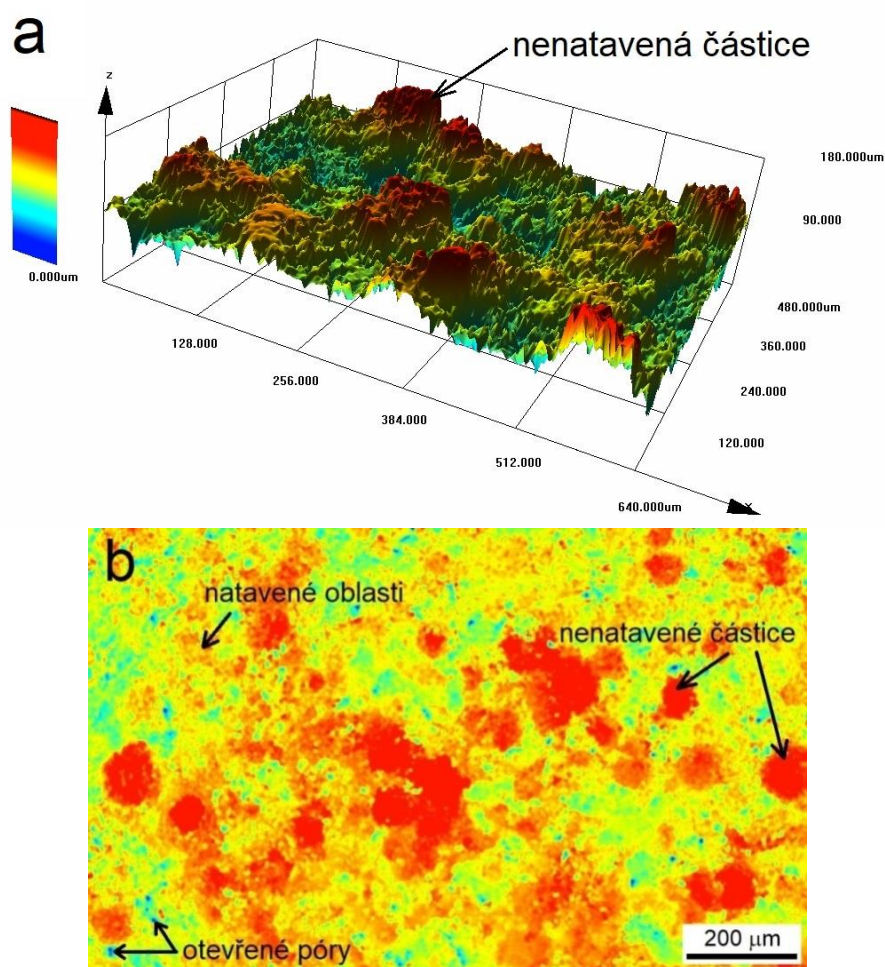
Typickou morfologii povrchu APS stříkaných NiCrAlY povlaků na Mg slitinách dokumentuje *obr. 57*. Povlak je charakteristický dopadnutými natavenými (a částečně natavenými) částicemi rozprostřenými po povrchu - splaty (A), nenatavenými částicemi (B) a otevřenými póry (C). Částečně natavené a nenatavené částice se jeví jako výčnělky na povrchu, které zvyšují drsnost stříkaného povlaku. Pro lepší znázornění morfologie povrchu NiCrAlY povlaku byl povrch povlakuanalizován pomocí konfokálního mikroskopu (*obr. 58*). Na *obr. 58b* je uvedena 2D projekce deponované vazné NiCrAlY vrstvy na povrchu Mg slitin, kdy červená místa jsou položena nejvýše a modrá místa zobrazují nejnižší oblasti nebo otevřené póry v povlaku.

Po celém povrchu nastříkaného NiCrAlY povlaku jsou mikrotrhliny, které vznikly v důsledku rychlého zahřátí prášku a následného prudkého ochlazení zahřátých částic a splatů při dopadu na povrch (*obr. 57b*). Kuroda, [233], uvádí, že v mikrostruktuře povlaku mohou vznikat pnutí vlivem kontrakce jednotlivých splatů během jejich rychlého ochlazení (10^6 - 10^8 °C·s⁻¹) a zpětného zatuhnutí na chladnějším substrátu nebo vrstvě předem zatuhlých splatů povlaku. Tato pnutí (Quenching stresses) mají zásadní vliv na mikrostrukturu a výsledné vlastnosti povlaků. Pnutí v žárově stříkaných povlacích se uvolňují např. vytvořením trhlin v povlaku.



obr. 57: a) Morfologie stříkaného NiCrAlY povlaku, b)detail

Na základě analýzy povlaků pomocí konfokálního mikroskopu byly stanoveny průměrné drsnosti NiCrAlY povlaků nanesených na slitinách AZ31 a AZ91. Tyto hodnoty jsou uvedeny v *tab. 14*. Střední aritmetická odchylka profilu R_a byla stanovena na 9,97 μm v případě NiCrAlY povlaku na slitině AZ31 a 9,40 μm v případě NiCrAlY povlaku na slitině AZ91. Porovnáním drsností NiCrAlY povlaků na Mg slitinách s tryskanými slitinami bez povlaků (*tab. 8*) je evidentní, že po nástřiku NiCrAlY povlaku došlo k výraznému nárůstu drsnosti povrchu. Zvýšená drsnost po nástřiku povlaku je převážně způsobena přítomností nenatavených a částečně natavených částic. V případě NiCrAlY vazných povlaků je však tato zvýšená drsnost do jisté míry žádoucí z důvodu zajištění co největší styčné plochy mezi NiCrAlY vazným povlakem (bond coatem) a následně stříkaným funkčním povlakem (top coatem) [8, 11, 70].



obr. 58: Morfologie povrchu NiCrAlY povlaku na AZ31, a) 3D projekce, b) 2D projekce

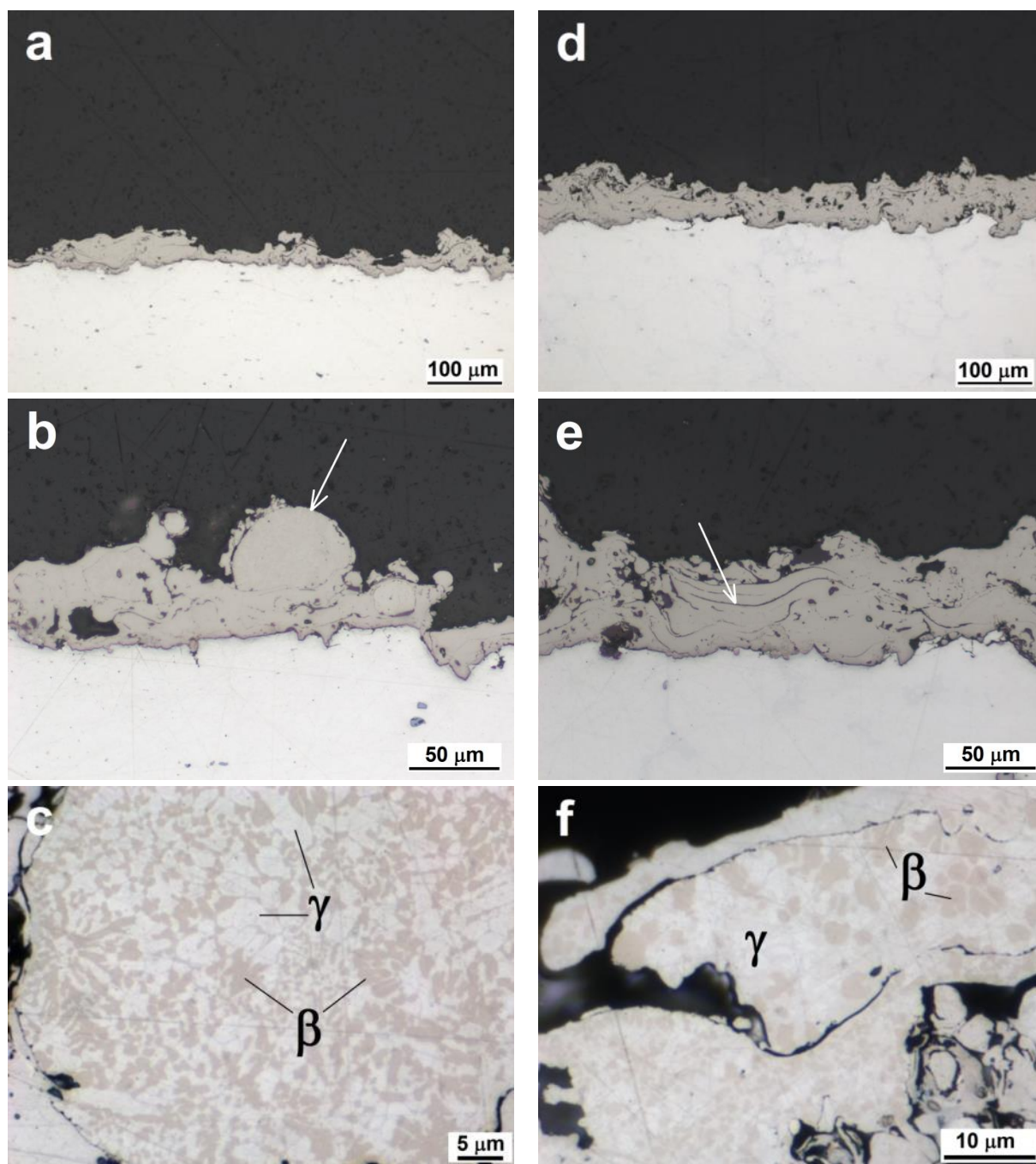
tab. 14: Hodnoty drsností povrchu vzorků s NiCrAlY povlakem

Slitina	AZ31+NiCrAlY	AZ91+NiCrAlY
Max. výška profilu R_{max} [μm]	66,76	71,43
Výška nerovnosti R_z [μm]	58,76	56,42
Střední aritm. odchylka profilu R_a [μm]	9,97	9,40

Mikrostruktura NiCrAlY povlaku

Mikrostruktura deponovaných NiCrAlY vazných povlaků na hořčíkových slitinách AZ31 a AZ91 je zobrazena na obr. 59. Průměrná tloušťka vazných NiCrAlY povlaků byla stanovena na ~ 70 μm. Je však patrné, že v případě slitiny AZ91 je povlak více rovnoměrný než v případě slitiny AZ31. Oba povlaky vykazovaly typickou lamelární strukturu charakteristickou pro zároveň stříkané povlaky zahrnující póry, nenatavené, případně zoxidované částice vzniklé během APS nástřiku. Na obr. 59b je možné pozorovat přítomnost nenatavené částice prášku. Na obr. 59e je zase možno lépe pozorovat hranice jednotlivých splatek. Tyto strukturální prvky však bylo možno pozorovat v povlacích na obou slitinách. Ze snímků je možné pozorovat, že na rozhraní Mg slitina/NiCrAlY povlak není přítomná žádná výrazná oxidická mezivrstva, která by mohla negativně ovlivňovat adhezi povlaku k substrátu.

V literatuře je uvedeno, [234, 235], že při teplotách vyšších než 450 °C dochází na rozhraní Ni a Al (resp. fáze $Mg_{17}Al_{12}$) ke vzniku Ni-Al intermetalických fází, které mohou negativně ovlivnit adhezi povlaku k substrátu. Jedná se převážně o fáze Al_3Ni a Al_3Ni_2 . U lité slitiny AZ91 však nebylo pozorováno, že by docházelo k ovlivnění depozice povlaků fází $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$ přítomnou na povrchu a XRD analýza (obr. 60) neprokázala přítomnost těchto fází na rozhraní. Je tomu pravděpodobně z důvodu, že během nástřiku je povrch hořčíkové slitiny vystaven vysoké teplotě po velmi krátkou dobu, během níž nedojde k žádné výrazné reakci na rozhraní těchto fází.



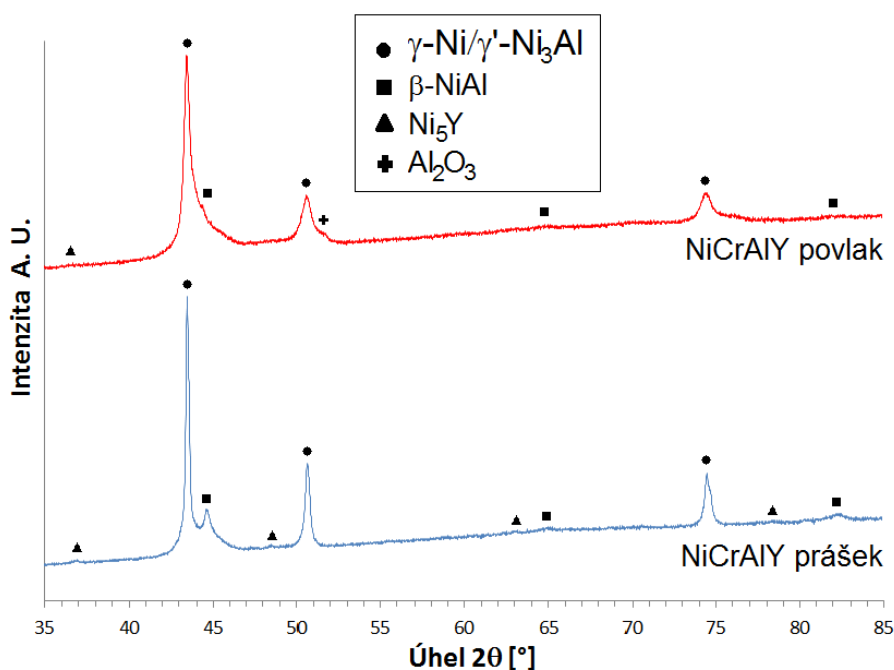
obr. 59: Mikrostruktura NiCrAlY vazného povlaku, kolmý výbrus, a) AZ31, b) AZ31 detail, c) mikrostrukturní analýza povlaku na AZ31 - nenatavená částice, d) AZ91, e) AZ91 detail, f) mikrostrukturní analýza povlaku na AZ91 - natavená částice

Fázové složení NiCrAlY povlaku

Jak je patrné z *obr. 59c, f*, mikrostruktura NiCrAlY povlaku je tvořena směsí fází β -NiAl a matrice γ bohaté na Ni a Cr. Ochlazením natavených částic by mělo za běžných podmínek docházet k precipitaci γ' fáze (Ni_3Al). Nicméně prudkým ochlazením během nástřiku dochází ke vzniku pouze malého množství velmi jemných precipitátů γ' rozptýlených v přesycené matrici γ , které jsou pomocí XRD velmi těžko rozlišitelné díky podobným mřížkovým parametrům [119, 120, 129].

Z provedené XRD analýzy (*obr. 60*) je zjevné, že v případě nástřikáných povlaků došlo k poklesu intenzity píků anebo k zániku malých píků v porovnání s původním práškem. Tento jev lze vysvětlit tím, že během nástřiku došlo vlivem vysoké teploty k rozpuštění některých fází a k nárůstu mřížkových defektů v důsledku silné plastické deformace při nárazu nenatavených a částečně natavených částic na povrch substrátu [60].

Jak dále uvádí *obr. 60*, v případě prášku i povlaku byla detekována přítomnost fáze Ni_5Y . Přítomnost této fáze v MCrAlY povlacích detekovali také Sacré [136] a Iždinský [137]. Přítomné yttrium v MCrAlY prášku se vyskytuje buď rozpuštěno v matrici γ anebo převážně ve formě intermetalické fáze M_5Y a M_3Y , kde $\text{M} = \text{Ni}$ a/nebo Co . M_5Y a M_3Y jsou lokalizované především na fázovém rozhraní. Během nástřiku povlaku dojde k zániku této fáze, díky nízké teplotní stabilitě ($\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$). Poté dochází k jejímu rozpuštění v matrici, případně k následným reakcím, jakými jsou například oxidace na Y_2O_3 [136]. Případné malé množství fáze Ni_5Y v povlacích je omezeno na oblasti nenatavených částic prášku NiCrAlY.

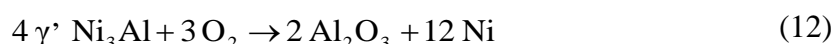
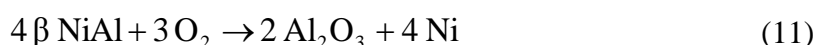


obr. 60: Výsledky XRD analýzy NiCrAlY prášku a povlaku

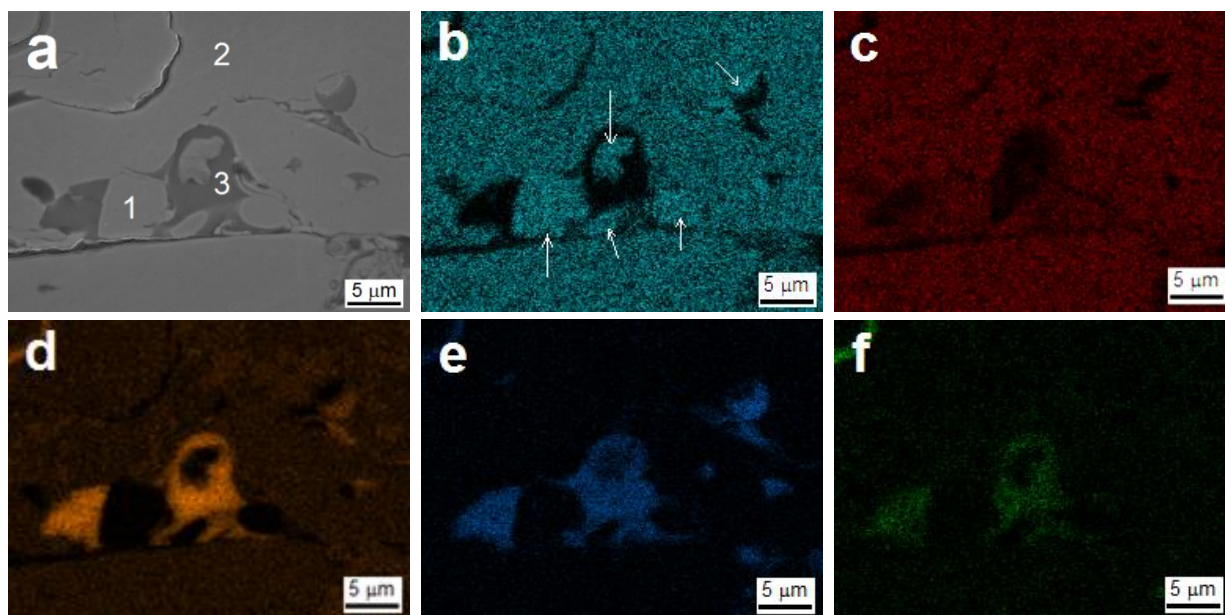
V důsledku provedení nástřiku NiCrAlY povlaku na vzduchu (APS) bylo v jeho mikrostruktúře zastoupeno jisté množství oxidů (*obr. 60* a *obr. 61*). Z provedené prvkové mapy bylo možné pozorovat, že jednotlivé prvky nebyly v NiCrAlY povlacích zastoupeny zcela rovnoměrně. Nejvíce nerovnoměrně rozložen v povlaku byl Al. Hliník byl v povlaku zastoupen v matrici přesyceného tuhého roztoku γ a ve fázi β -NiAl. Nejvyšší koncentraci Al

bylo však možné pozorovat právě v oblastech přítomného Al_2O_3 (obr. 61d) vzniklého během plasmatického stříkání.

Yttrium bylo v deponovaném povlaku zastoupeno buď v tuhém roztoku a jako intermetalická fáze Ni_5Y nebo ve formě oxidů (obr. 61). Nikl a chrom byly v povlaku zastoupeny spíše rovnoměrně. Z obr. 61b je však zjevná segregace Ni (bílé šipky), ke které došlo díky ochuzení tuhého roztoku o hliník [236]. Fáze $\beta\text{-NiAl}$, se stejně jako γ' (Ni_3Al) může působením vyšších teplot během nástřiku rozložit za vzniku Al, který reaguje se vzdušným kyslíkem na Al_2O_3 . Samotný povlak po nástřiku je tvořený hlavně přesycenou maticí γ (resp. $\gamma + \gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$) a $\beta\text{-NiAl}$. V oblastech vzniku Al_2O_3 , tj. na povrchu natavených částic prášku, dochází za vysoké teploty k uvedeným reakcím (Rovnice 11-12) [237]:



Jsou-li přítomny v povlacích $\alpha\text{-Cr}$ fáze, při natavení prášku nebo dlouhodobé expozici při vysokých teplotách dochází k reakci $\alpha\text{-Cr}$ s fází γ' za vzniku fáze $\beta\text{-NiAl}$ a fáze γ obohacené o Cr. Tuto reakci popisuje Rovnice 4 [237].



obr. 61: Prvkový mapping NiCrAlY povlaku na slitině AZ91, a) analyzovaná oblast, b) Ni, c) Cr, d) Al, e) O, f) Y

Provedením bodové EDS analýzy (tab. 15) byl stanoven obsah prvků v jednotlivých oblastech povlaku (obr. 61a). V oblasti 1 (ovlivněná oblast) byl pozorován značný deficit Al a Y v porovnání s oblastí 2 (tj. neovlivněná oblast). Oblast 3 byla tvořena především Al_2O_3 a jak je evidentní z obr. 61f tak pravděpodobně i Y_2O_3 .

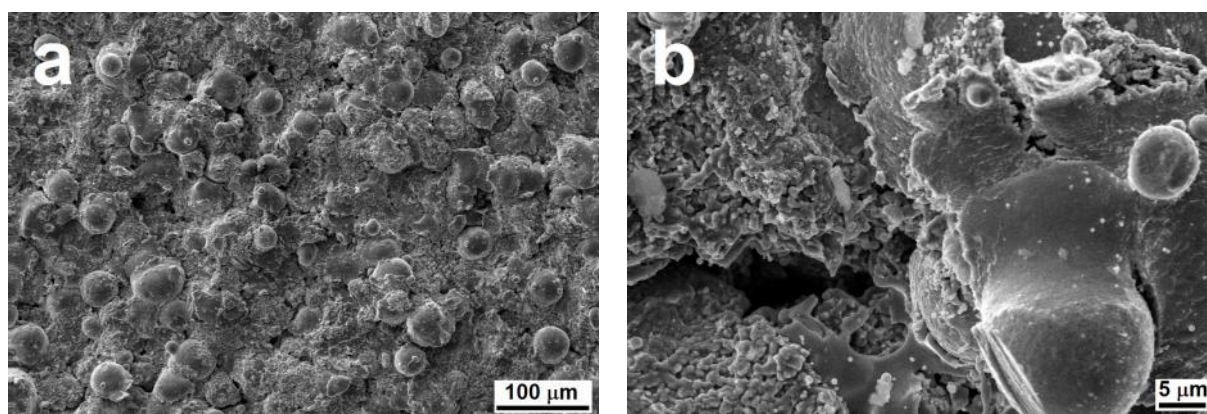
tab. 15: Obsah prvků v analyzovaných oblastech - obr. 61a, [hm. %]

Oblast	Ni	Cr	Al	Y	O
1	75,58	20,52	3,17	0,10	0,63
2	66,45	21,66	10,03	1,53	0,33
3	1,67	8,37	43,41	2,88	43,67

6.3 Charakterizace povlaku na kovové bázi – $Fe_{48}Cr_{28}Ni_{16}Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75}$

Morfologie $Fe_{48}Cr_{28}Ni_{16}Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75}$ povlaku

Morfologii povrchu $Fe_{48}Cr_{28}Ni_{16}Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75}$ povlaku stříkaného metodou HVOF ukazuje obr. 62. Povlak se vyznačuje velkým množstvím částečně natavených a nenatavených částic prášku, což poukazuje na nižší teplotu plamene během nástřiku. Zploštění částic nastalo v důsledku kombinace vysoké teploty a plastické deformace při dopadu na povrch. Na povrchu (obr. 62b) jsou však dobře pozorovatelné i zcela natavené oblasti prášku a otevřené póry. Při detailnějším pohledu na nástřik (obr. 62b) je zřejmé, že povrch větších částic je pokrytý velkým množstvím malých kapek vzniklých rozstříknutím následně dopadajících natavených částic na povrch povlaku.



obr. 62: Morfologie povrchu $Fe_{48}Cr_{28}Ni_{16}Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75}$ povlaku na slitině a) AZ31, b) detail

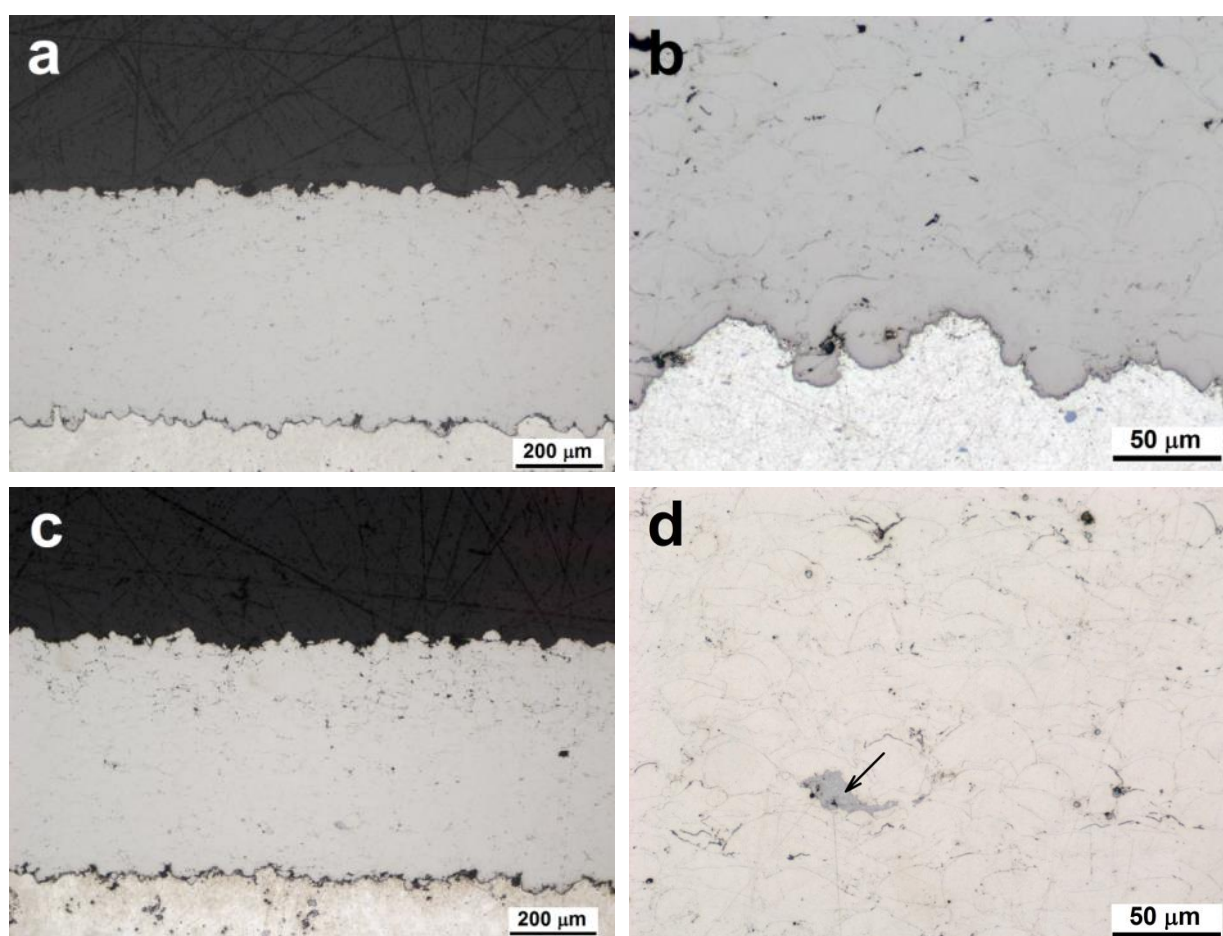
Mikrostruktura $Fe_{48}Cr_{28}Ni_{16}Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75}$ povlaku

Mikrostruktura povlaku deponovaného na hořčkových slitinách AZ31 a AZ91 s průměrnou tloušťkou ~ 500 µm je uvedena na obr. 63. Jak uvádí obr. 63b, mezi deponovaným povlakem a Mg substrátem AZ31, resp. i AZ91, nebyla pozorována žádná oxidická mezivrstva, což značí dobrou adhezi povlaku k substrátu. Je evidentní, že vlivem vysoké rychlosti dopadu natavených částic prášku na povrch Mg substrátu došlo k intenzivnějšímu uzamknutí těchto dopadnutých částic. To vedlo k dalšímu nárůstu drsnosti rozhraní povlak/Mg substrát, což může poukazovat na zvýšenou pevnost spoje [87, 108].

Díky dostatečně nízké viskozitě a plastické deformaci částic došlo k utěsnění a vyplnění pórů nástřikem další vrstvy (obr. 63a,c). Jak je možné pozorovat na obr. 63a,c, horní vrstva povlaku se jeví méně kompaktní, než je tomu u těch předchozích vrstev. Je to kvůli tomu,

že každá následující vrstva právě utěsňuje tyto póry a díky vysoké dopadové rychlosti částice dojde ke ztuhnutí vrstev předešlých [6, 238].

Povlak obsahoval určité množství porů různé velikosti a tvarů. S využitím obrazové analýzy a softwaru ImageJ bylo provedeno kvantitativní stanovení porozity. Povlak $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ nastříkaný na Mg slitině AZ31 měl porozitu $0,69 \pm 0,10 \%$ a povlak $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ na Mg slitině AZ91 měl porozitu $0,78 \pm 0,12 \%$ (tab. 16). Barbezat, [239], uvádí, že typická porozita povlaků využívaných především v automobilovém průmyslu (součásti převodovky, synchronizační kroužky, vidlice řazení, pístní kroužky, stěny válců, aj.) by se měla pohybovat v rozmezí 1 až 3 obj. %, kdy 2 % představují ideální hodnotu z hlediska tribologických vlastností. Jak Barbezat, [239], uvádí, při nanášení povlaku lze pomocí mnohých parametrů stříkání řídit vznik oxidů železa FeO (wustite) a Fe_3O_4 (magnetit) s kluznými vlastnostmi. Autor uvádí, že je třeba se vyhnout vzniku oxidu Fe_2O_3 (hematit), protože nemá kluzné vlastnosti a působí abrazivně.



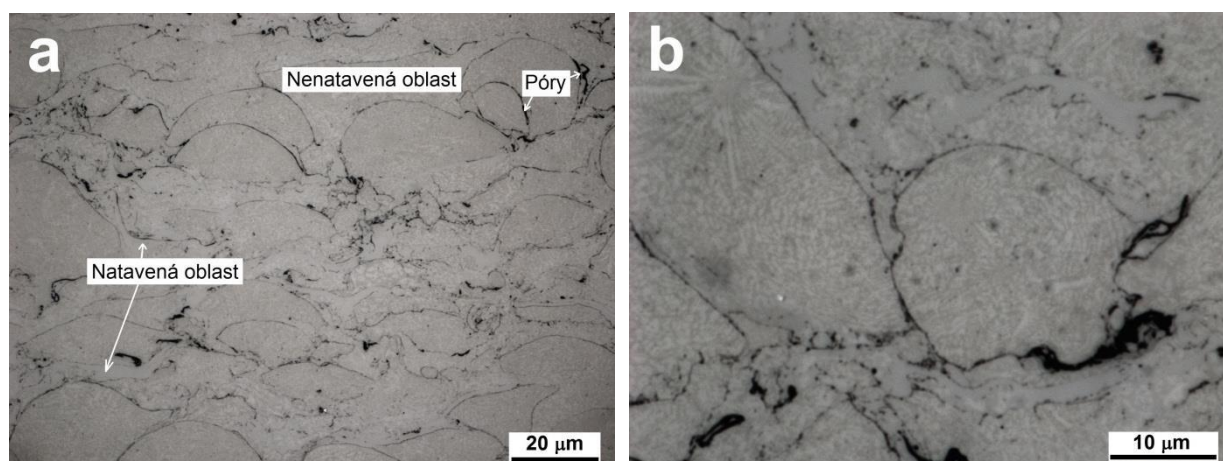
obr. 63: Mikrostruktura $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ povlaku na slitině a) AZ31, b) AZ31-detail, c) AZ91, d) AZ91-detail

tab. 16: Hodnota porozity $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ povlaků na AZ31 a AZ91

	$\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}/\text{AZ31}$	$\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}/\text{AZ91}$
Porozita [%]	$0,69 \pm 0,10$	$0,78 \pm 0,12$

Analýzou povlaku byly ve struktuře patrné další fáze, které v prášcích nebylo možné detekovat. Na *obr. 63d* je patrná přítomnost šedé fáze. Provedená prvková analýza prokázala přítomnost prvků jako W, Cr a Co. Jednalo se pravděpodobně o nečistotu na bázi tvrdého cermetu WC-CoCr.

Naleptáním povlaku v 10% Nitalu po dobu 120 sekund došlo k odhalení jeho mikrostruktury (*obr. 64*). Z obrázku jsou po naleptání jasně rozeznatelné nenatavené a natavené oblasti a jsou zde dobře rozpoznatelné přítomné póry. V oblasti nenatavených a částečně natavených deformovaných částic je viditelná velmi jemná dendritická struktura (*obr. 64b*).



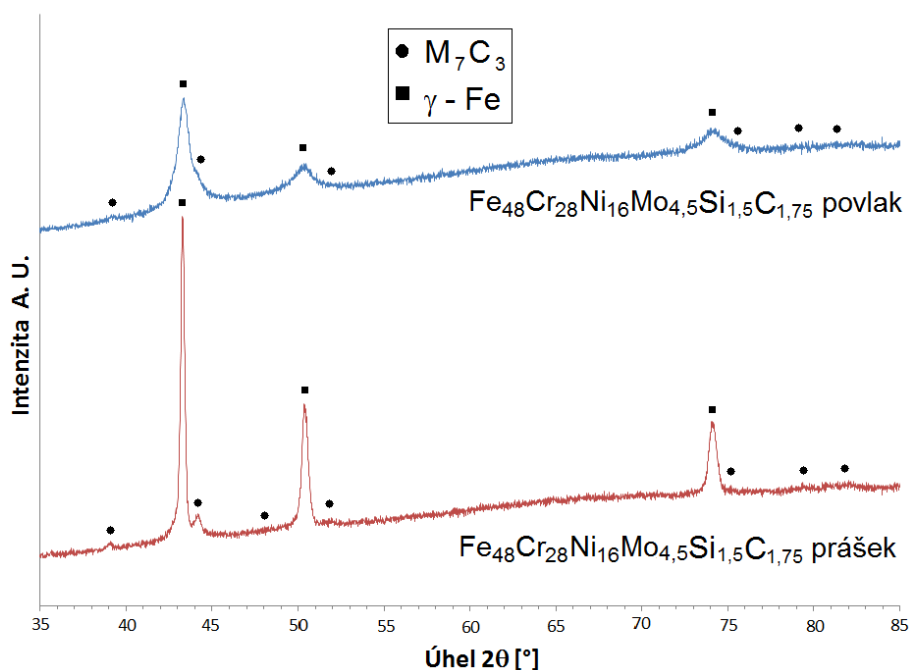
obr. 64: a) Mikrostruktura naleptaného $Fe_{48}Cr_{28}Ni_{16}Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75}$ povlaku, b) Detail mikrostruktury

Fázové složení $Fe_{48}Cr_{28}Ni_{16}Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75}$ povlaku

XRD analýza prokázala, že hlavní fází v nastříkaném povlaku je austenit γ -Fe přesycený legujícími prvky Ni a Cr. Druhou detekovanou fází byl karbid typu M_7C_3 (*obr. 65*). Dle literatury [141, 227, 228, 240] se jedná o směsný karbid, kde $M = Fe, Cr, Mo$. Jurči, [241], uvádí, že karbid M_7C_3 , který je solidifikačního původu, je stabilní do cca 520 °C. Pod touto teplotou přechází na nízkoteplotní karbidy typu M_6C , MC nebo $M_{23}C_6$ a za laboratorní teploty je metastabilní. V mikrostruktuře bylo pozorovatelné také malé množství oxidů a jiných fází. Toto množství však bylo velmi malé a nebylo je možné pomocí XRD detekovat.

Přítomnost přesyceného austenitu a karbidu typu M_7C_3 detekovali v HVOF nástřících na bázi Fe-Cr-C a Fe-Cr-Ni-V-Mo-C také autoři Zhou, [242], a Röttger, [243]. Röttger kromě výše zmíněných fází vznikajících při teplotách 1266 °C detekoval také přítomnost karbidu MC a malé množství oxidů na hranicích splatek. Podle Chicco a Thorpe, [244], platí, že u těchto materiálů dochází při teplotách pod 1 300 °C k eutektické reakci. Ochlazováním nataveného materiálu vzniká právě austenit a karbid M_7C_3 .

Z difraktogramu (*obr. 65*) je možné pozorovat pokles intenzity jednotlivých fází v povlaku v porovnání s výchozím práškem. Tento jev si lze vysvětlit částečným rozpuštěním karbidu v austenitu, kdy během rychlého ochlazení nemuselo dojít k jeho zpětné precipitaci. Další důvod poklesu intenzity je způsoben výraznou plastickou deformací dopadených částic (*obr. 66, oblast 1*) a přítomností natavených oblastí (*obr. 67*).



obr. 65: Výsledky XRD analýzy $Fe_{48}Cr_{28}Ni_{16}Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75}$ prášku a povlaku

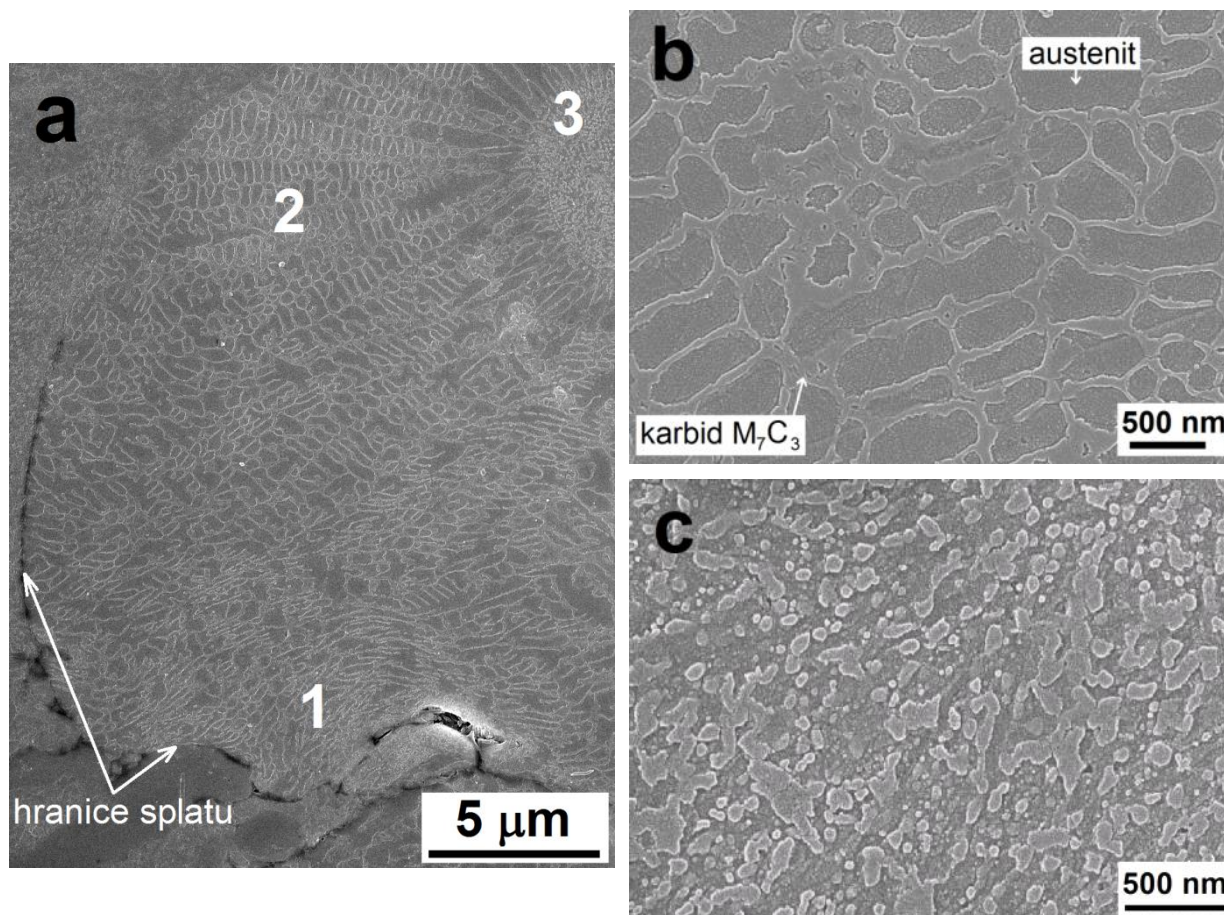
Na obr. 66a je dobře pozorovatelná struktura nenatavené částice prášku $Fe_{48}Cr_{28}Ni_{16}Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75}$ s viditelnými hranicemi splanu. V dolní části částice (oblast 1) je pozorovatelná výrazná plastická deformace částice. Z toho vyplývá, že částice nebyla zcela natavena nebo byla natavená, avšak během letu k substrátu došlo k jejímu zatuhnutí a při dopadu byla zcela ztuhlá a došlo pouze k její deformaci na povrchu povlaku. V horní části částice (obr. 66a, oblast 2) je pozorovatelná nedeformovaná (resp. málo deformovaná) struktura, jejíž detail je uveden na obr. 66b.

V souladu s literaturou, [245], je základní mikrostruktura povlaku (přesněji řečeno nenatavených částic), stejně jako u výchozího prášku, tvořena především dendrity přesyceného tuhého roztoku γ -Fe a sítí tvořenou směsným karbidem typu M_7C_3 . Z obr. 66b je vidět, že průměrná tloušťka větve karbidu se pohybuje okolo 100 – 200 nm. Tloušťka dendritu austenitu se pohybuje okolo 500 – 1 000 nm. Fischmeister, [227], ve své studii uvádí, že velikost dendritů silně závisí na rychlosti ochlazování taveniny. Například, při rychlosti ochlazování řádově $10^3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ se velikost ramen dendritů pohybuje okolo 10-20 μm , zatímco při rychlosti ochlazování $10^5 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ se velikost ramen dendritů pohybuje okolo 1 μm . Z toho vyplývá, že ochlazovací rychlost $Fe_{48}Cr_{28}Ni_{16}Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75}$ povlaku byla řádově $10^5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ a vyšší [227].

U některých nenatavených částic byla pozorována lokálně odlišná struktura (obr. 66a, oblast 3). Během výroby prášku (atomizace) byla malá částice téhož materiálu zachycena velkou kapkou a sloužila jako nukleum pro tuhnutí. Jak postupně od tohoto nuklea docházelo ke krystalizaci, podchlazení se snižovalo rekalescencí⁵ a dendritická struktura byla hrubší [241]. V oblastech, kde byly částice při dopadu natavené nebo částečně natavené byla pozorována odlišná struktura (obr. 66c a obr. 67). Přítomný karbid zde již netvoří síť, ale

⁵ Rekalescence je proces, kdy se během krystalizace uvolňuje skupenské teplo, které může zahřívát podchlazenou taveninu a zpomalovat krystalizaci. Tavenina se může ohřát až na T_1 a proces krystalizace se zastaví.

je zde zastoupen spíše v globulární formě v důsledku rychlého ochlazení. Tento jev lze popsat tím, že během ohřevu došlo k částečnému rozpuštění karbidu a během rychlého ochlazení došlo k jeho zpětné precipitaci [241].

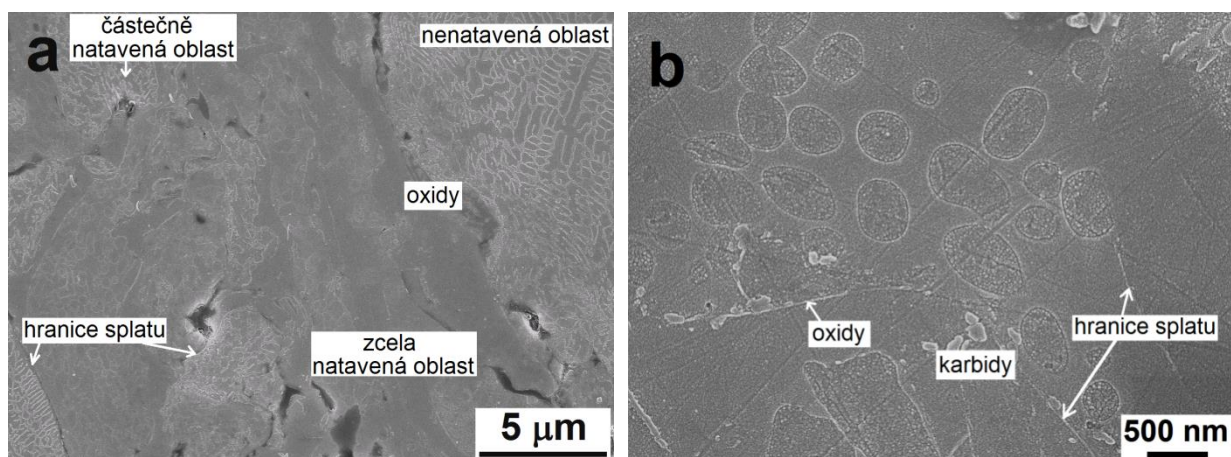


obr. 66: Mikrostruktura $Fe_{48}Cr_{28}Ni_{16}Mo_{4.5}Si_{1.5}C_{1.75}$ povlaku, a) dopadená nenatavená částice, b) nedeformovaná oblast, c) částečně natavená oblast

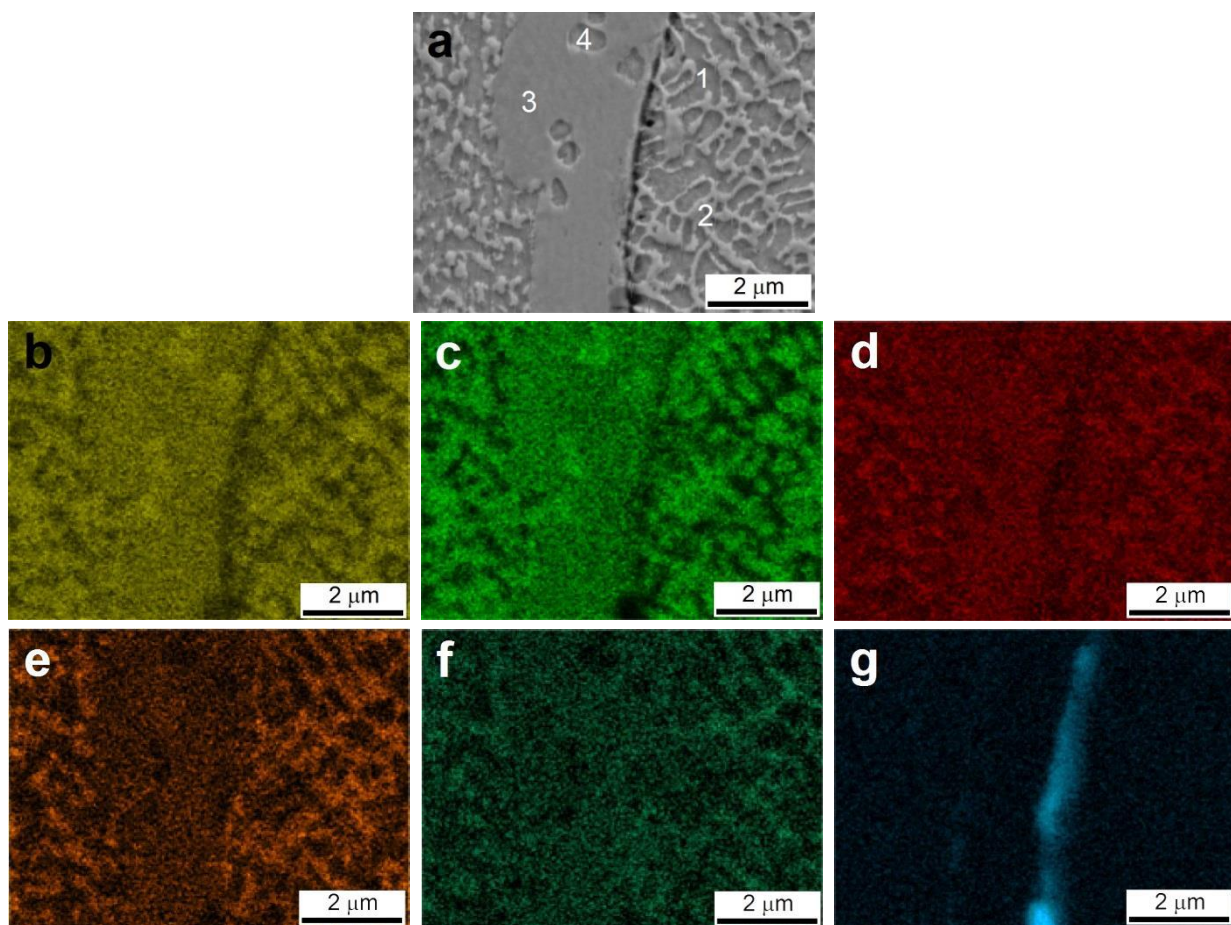
Zcela odlišná struktura byla pozorovatelná u natavených oblastí. Jak dokumentuje obr. 67, oblasti nenataveného a částečně nataveného materiálu byly od zcela nataveného dobře rozeznatelné a mezi těmito oblastmi jsou dobře pozorovatelné hranice splatek. V okolí zcela nataveného materiálu bylo pozorováno vyšší množství oxidů, které vznikaly během letu natavené kapky materiálu k povrchu (obr. 67a, tmavé oblasti). V závislosti na míře natavení a rychlosti odvodu tepla z taveniny při dopadu bylo možné pozorovat také přítomný karbid M_7C_3 . Ve zcela natavených oblastech je struktura bez přítomného karbidu a jeví se homogenně. Vzhledem k vysokým rychlostem ochlazení při dopadu nestačí dojít k odmíšení prvků.

Na základě některých studií [60, 241] lze předpokládat, že tyto oblasti jsou dokonce amorfni. Při detailním pohledu je ve zcela natavené oblasti (obr. 67b) možné pozorovat malé jasně ohraničené kulové útvary o velikosti cca 500 nm. EDS analýza prokázala, že tyto oblasti obsahují vyšší koncentraci Fe a Ni než okolní zcela natavená matrice, ale méně Cr, C a Mo (obr. 68). U nenatavených částic je nejvyšší koncentrace Fe a Ni pozorována v oblastech odpovídajících austenitu. Nejvyšší koncentrace Cr, C a Mo byly pozorovány v oblastech odpovídající smíšenému karbidu M_7C_3 . Z provedené prvkové mapy lze rozeznat koncentrace prvků na rozhraní nenatavená částice/natavená oblast. Prvkové složení jednotlivých

analyzovaných oblastí (obr. 68a) je uvedeno v tab. 17. Přítomný kyslík v povlaku (obr. 68g) se nachází převážně na hranicích splateů ve formě oxidů.



obr. 67: Analýza $Fe_{48}Cr_{28}Ni_{16}Mo_{4.5}Si_{1.5}C_{1.75}$ povlaku, a) natavená oblast, b) detail natavené oblasti



obr. 68: Prvkový mapping $Fe_{48}Cr_{28}Ni_{16}Mo_{4.5}Si_{1.5}C_{1.75}$ povlaku, a) analyzovaná oblast, b) Fe, c) Ni, d) Cr, e) C, f) Mo, g) O

tab. 17: Prvkové složení jednotlivých oblastí povlaku, [hm. %]

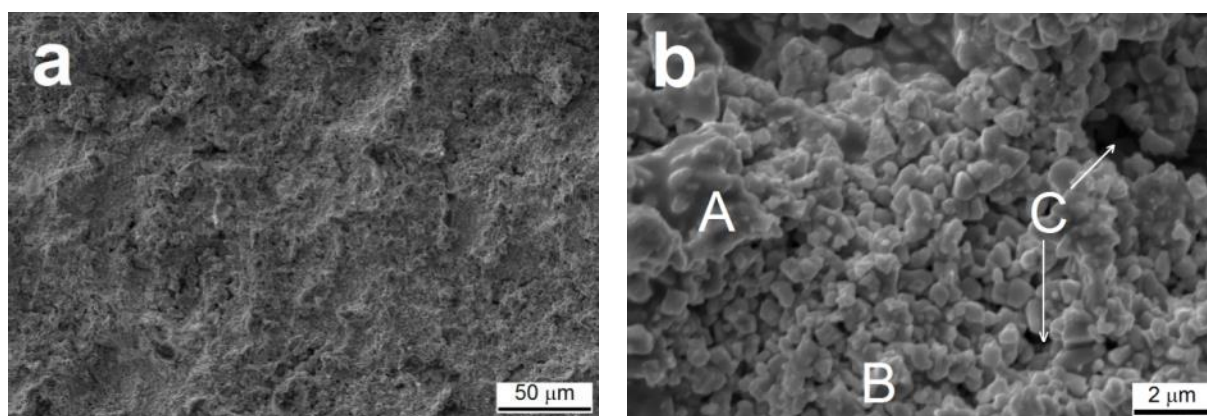
Oblast analýzy	Fe	Cr	Ni	Mo	Si
1 (austenit)	50,9	22,6	22,5	2,8	1,2
2 (karbid)	44,8	35,0	13,1	5,9	1,2
3	50,2	22,1	23,4	3,4	1,0
4	52,6	19,8	24,5	2,0	1,1

6.4 Charakterizace povlaků na kovokeramické bázi – WC-10Co4Cr

Morfologie WC-10Co4Cr povlaku

Morfologii povrchu WC-10Co4Cr povlaku zobrazuje obr. 69. Na povrchu jsou identifikovatelné částečně natavené i zcela natavené oblasti. Jak je možné pozorovat na obr. 69b, na povrchu povlaku jsou přítomné oblasti CoCr matrice (A), oblasti tvořené WC a WC obklopených CoCr maticí (B) i otevřené póry (C). Velikost částic WC se pohybovala v rozsahu 0,5-2 μm . Je však možné pozorovat i částice s velikostí pod touto hodnotou (obr. 69 a obr. 70).

Důvodem, že jsou v povlaku různě deformované částice prášku, je to, že během nástřiku dosáhly částice prášku různého stupně natavení a během letu k substrátu dosáhly rozdílné kinetické energie [246].

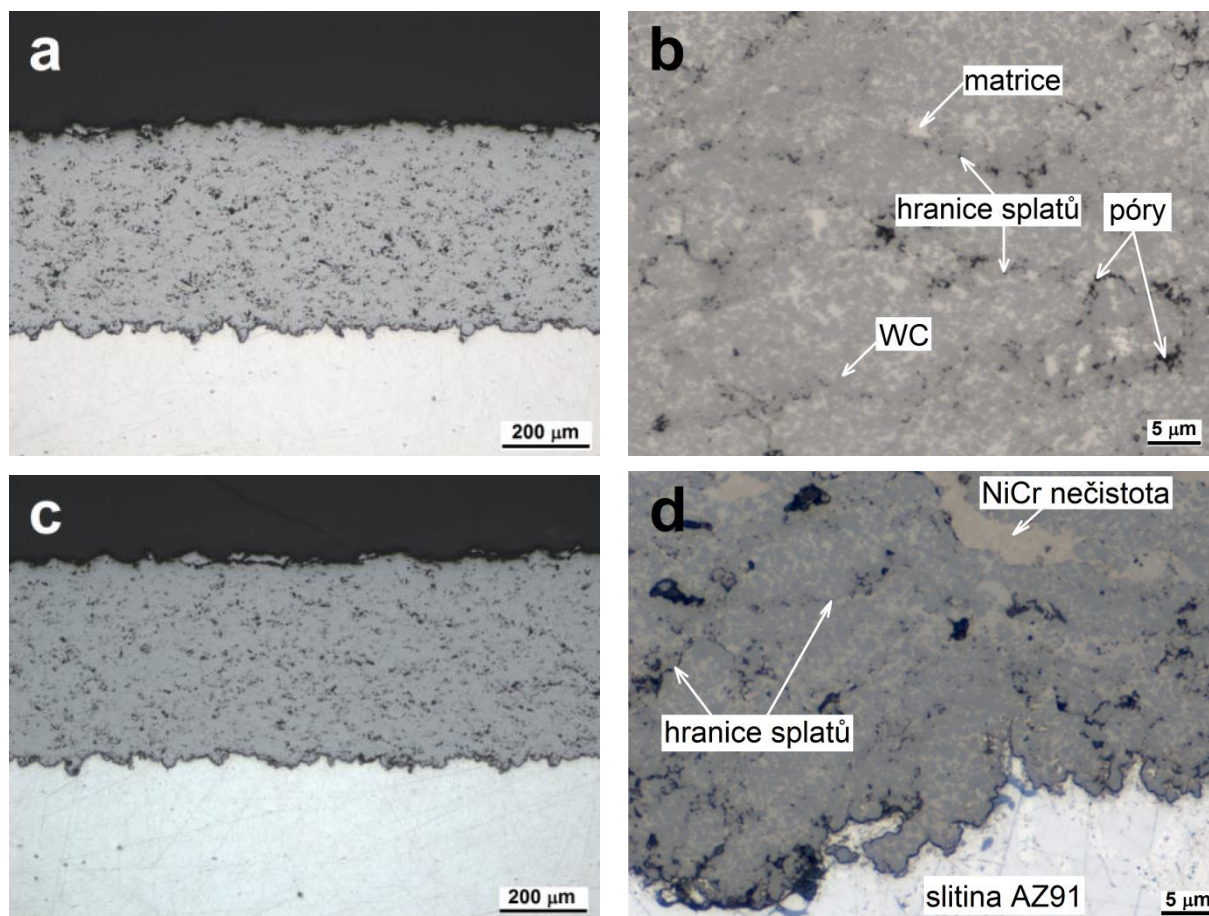


obr. 69: Morfologie povrchu WC-10Co4Cr povlaků na slitině a) AZ31, b) AZ31 detail

Mikrostruktura WC-10Co4Cr povlaku

Mikrostruktura žárově stříkaných (HVOF) WC-10Co4Cr povlaků na hořčíkových slitinách AZ31 a AZ91 je uvedena na obr. 70. Průměrná tloušťka povlaku byla v obou případech ~ 400 μm . Povlaky byly na obou slitinách nastříkány rovnoměrně bez známek lokálně zvýšené porozity, makrotrhlin anebo výrazně zoxidovaných pásů mezi jednotlivými vrstvami nástřiku. Mezi povlakem a Mg substrátem nebyla viditelná mezivrstva oxidů (obr. 70). Jak dokumentuje obr. 70b a d, v povlacích byly jasně rozeznatelné hranice splatek, WC částice a CoCr matrice. Matrice však nebyla v povlacích zcela homogenně distribuována, a tedy bylo možné pozorovat rozlehlejší oblasti této fáze. Tyto rozsáhlejší oblasti matrice mají nepříznivý

účinek na lokální tvrdost a otěruvzdornost povlaku [60, 177]. Případné fáze obsahující Ni a Cr tvořily nečistoty povlaku (obr. 70d).



obr. 70: Mikrostruktura WC-10Co4Cr povlaků, a) AZ31, b) AZ31-detail povlaku, c) AZ91, d) AZ91-detail rozhraní povlak/substrát

Porozita povlaků byla stanovena obrazovou analýzou pomocí softwaru ImageJ a byla ve všech případech poměrně nízká, což poukazuje na vysokou hustotu a hutnost povlaku. Výsledná hodnota porozity byla stanovena na $5,62 \pm 0,85$ % v případě WC-10Co4Cr povlaku na slitině AZ31 a $5,34 \pm 0,97$ % v případě WC-10Co4Cr povlaku na slitině AZ91 (tab. 18).

tab. 18: Hodnota porozity WC-CoCr na Mg slitinách AZ31 a AZ91

	WC-CoCr/AZ31	WC-CoCr/AZ91
Porozita [%]	$5,62 \pm 0,85$	$5,34 \pm 0,97$

Fázové složení WC-10Co4Cr povlaku

Provedením XRD analýzy (obr. 71) prášku a povlaku WC-10Co4Cr je evidentní, že i přes částečný rozklad WC je stále intenzita píků odpovídající této fázi nejvyšší. Oproti samotným práškům došlo k poklesu intenzity v důsledku dekarburizace a rozkladu na W_2C a v důsledku rozpuštění v okolní CoCr matrici. Dalším důsledkem poklesu intenzity píků WC je nárůst množství mřížkových defektů spojených s rozsáhlou plastickou deformací částic při dopadu na povrch substrátu během procesu HVOF nástřiku. Pík odpovídající Co matrici je po

nástřiku nedetekovatelný. Rozklad WC je během HVOF nástřiku možné pozorovat na XRD difraktogramu (*obr. 71*), kdy dochází ke vzniku W_2C a volného uhlíku za současného poklesu intenzity fáze Co_3W_3C , resp. $(Co,Cr)_3W_3C$.

Jak uvádí Bolelli, [60, 177], a Reddy, [247], vedle částic WC jsou v povlacích a prášcích viditelné oblasti tvořené η -karbidy M_6C , $M_{12}C$ anebo směsnými karbidy typu M_7C_3 . Jedná se nejčastěji o karbidy typu $Co_{2-3}W_{3-4}C$, $(Co,Cr,W)_6C$, Co_6W_6C a $(Co,Cr,W)_7C_3$ [177]. V případě $(Co,Cr,W)_7C_3$ se jedná o karbid, který se utváří nad limitem rozpustnosti Cr v CoCr matici při vysokém obsahu C. Jedná se o situaci, kdy u prášku WC-10Co4Cr nedošlo během výroby (slinování) anebo nástřiku k výrazné dekarburizaci. Tento karbid je však pomocí XRD metody velmi špatně rozlišitelný od f.c.c.-Co, $M_{12}C$ a η - M_6C , jelikož pozice dvou hlavních píků této fáze jsou $2\theta \approx 44,2^\circ$ a $42,5^\circ$ a pozice Co je $2\theta \approx 44,2^\circ$ a η - M_6C je $2\theta \approx 42,4^\circ$ [177, 229]. Navíc substituce chromu kobaltem a wolframem v mřížce M_7C_3 může způsobit posun a překryv píků v XRD spektru [57, 177].

Rozklad WC podle *Rovnic 5-8* probíhá za absence kyslíku nebo uvnitř materiálu při teplotách okolo $1\,250^\circ C$ [164, 229]. Guilemany [248] však uvádí, že v přítomnosti kyslíku (např. na povrchu povlaku) je během nástřiku pozorován současně s *Rovnicemi 5-8* odlišný degradační mechanismus WC částic (*Rovnice 13-15*).



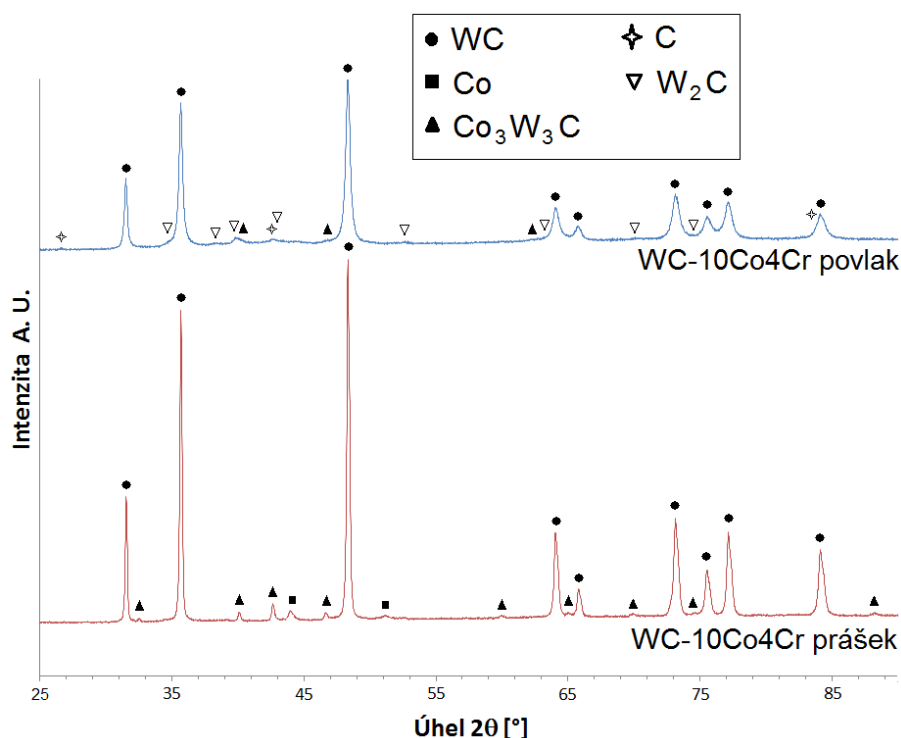
Podle Verдона, [249], se mohou vytvářet dva typy W_2C a elementárního W. Prvním typem W_2C je klasicky vzniklý rozkladem z WC dle *Rovnice* (a případně i (-). Druhý mechanismus spočívá v precipitaci z tuhnoucí Co/CoCr matrice na hranicích zrn WC. Vzniklý W_2C později obklopuje částice WC (*obr. 20* a *obr. 72*). V důsledku degradačních reakcí se v matici rozpouští i volný uhlík. Ten difunduje roztavenou maticí na povrch, kde dochází k jeho oxidaci a tvorbě CO a CO_2 (*Rovnice 13-15*), čímž dochází ke ztrátě uhlíku v povlaku. Po zatuhnutí napomáhá zbylý uhlík rozpuštěný v matici tvořit amorfní nanokrystalické fáze $(W, C, Co)_x$. Velikost těchto nanokrystalických fází se dle literatury pohybuje okolo 8 nm.

Případný výskyt elementárního W je uváděn na hranicích vzniklého W_2C (a v oblastech, kde došlo k silné dekarburizaci) a na hranicích splatek. Rozpuštění částic WC lokalizovaných na okraji natavených částic prášku je intenzivnější, než je tomu v případě WC uvnitř natavené částice z důvodu rychlejšího odvodu C na rozhraní s horkými spalinami, kdy je za vyšší teploty urychlena difúze. Elementární W rozpuštěný v matici může za vhodných termodynamických podmínek precipitovat na rozhraní W_2C /matrice anebo difunduje na hranice splatek [249, 250].

Literatura, [57, 177, 251], uvádí, že v případě HVOF WC-10Co-4Cr povlaků došlo navíc na XRD difraktogramu k posunu píku W_2C z teoretické pozice $2\theta \approx 39,57^\circ$ na $39,94^\circ$ v důsledku částečné substituce Cr v mřížce a vzniku fáze $(W,Cr)_2C$. Z naměřených výsledků v této práci bylo stanoveno, že hlavní difrakční pík W_2C se nachází při $2\theta \approx 39,93^\circ$ a při $41,36^\circ$ (*obr. 71*).

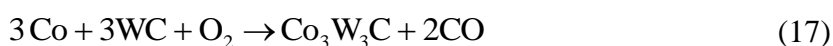
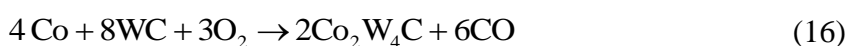
Dle literatury, [57, 177], je šířka difrakčních píků $(W,Cr)_2C$ fáze závislá na poměru W/Cr v mřížce. Využitím lineární závislosti parametrů a a c $(W,Cr)_2C$ a poměru W/Cr lze na základě polohy maxim stanovit průměrné složení této fáze za použití tzv. pseudo-Voigtových funkcí [252].

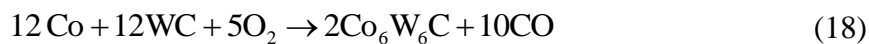
Bolleli a kol., [57], např. uvádí, že pokud je pro $(W,Cr)_2C$ $d_{002} \approx 2,254$ Å a $d_{101} \approx 2,181$ Å a $a = b = 2,88$ Å a $c = 4,51$ Å, tak pro maxima při $2\theta_{200} \approx 39,947^\circ$ a $2\theta_{101} \approx 41,361^\circ$ je výsledné složení fáze $(W,Cr)_2C$ následující: 53,4 mol. % Cr, 13,3 mol. % W a 33,3 mol. % C, Tomuto složení odpovídá stechiometrický vzorec $(W_{0,2}Cr_{0,8})_2C$.



obr. 71: Výsledky XRD analýzy WC-10Co4Cr prášku a povlaku

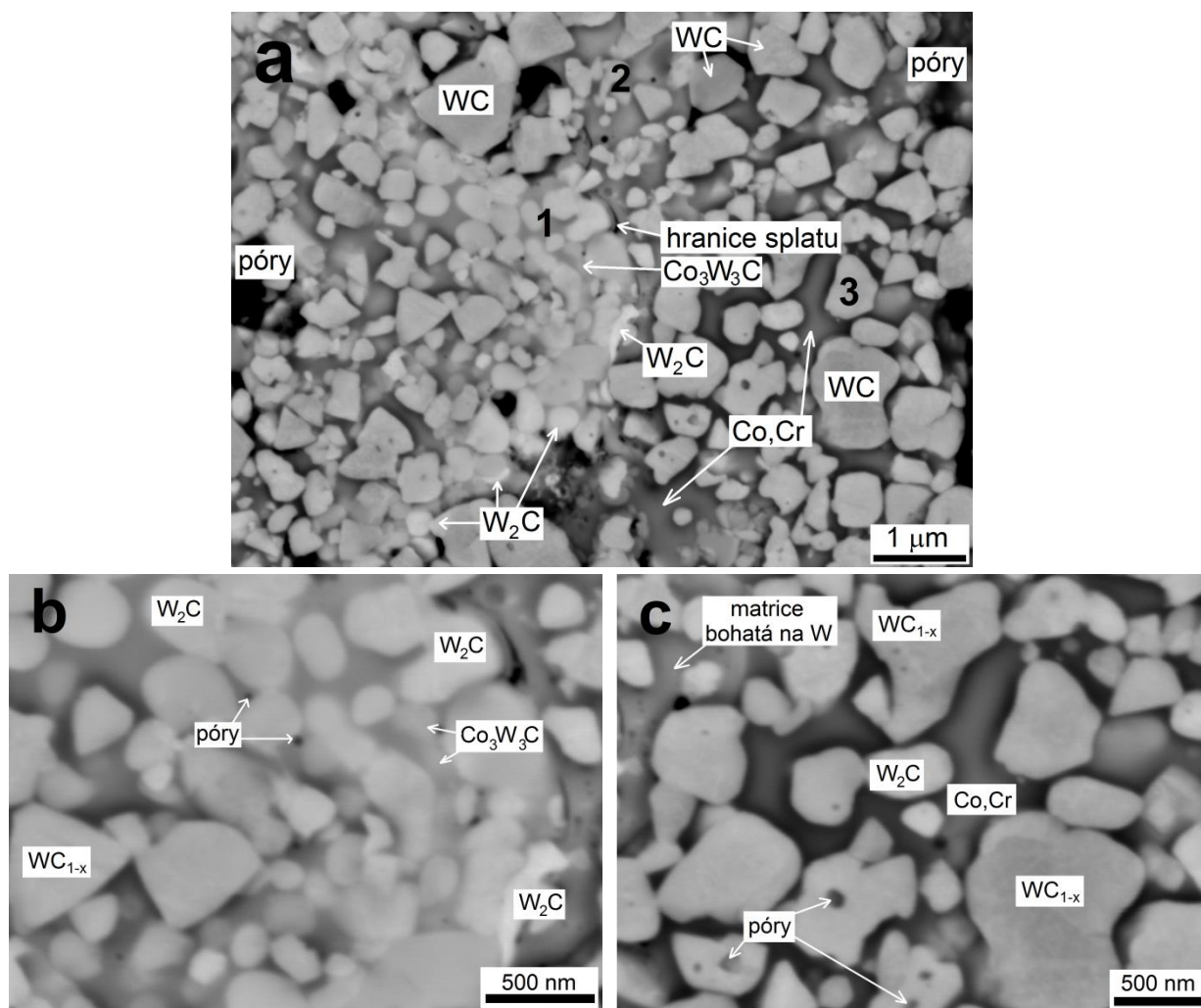
V nastříkaných povlacích na Mg slitinách byly zastoupeny jak částice WC o velikosti 0,5-2 μm, tak i sub-mikronové částice (obr. 72). Pozorováním WC částic v povlaku a výchozím prášku bylo stanoveno, že větší částice vykazují obdobnou úhlovou morfologii. U jemnějších a sub-mikronových částic WC však docházelo k zaoblení jejich hran a případně až k rozkladu na W_2C (obr. 72, oblast 1). Díky vysoké teplotě slinování během výroby prášku a během HVOF nástřiku docházelo k určitému stupni natavení CoCr matrice a k metalurgické reakci mezi matricí a WC (Rovnice 16-18), která vedla ke vzniku směsných karbidů, [248], a docházelo k oduhličení povlaku. Částečné rozpuštění WC částic v Co/CoCr matrici je možné pozorovat ve vyznačené oblasti 1 a 2 na obr. 72. V důsledku toho, že se matrice obohacuje o těžký W, se poté na snímku (zpětně odražené elektrony-BSE) jeví světlejší (obr. 72, oblast 1 a 2) v porovnání s oblastmi matrice, v jejímž okolí nedošlo k tak výraznému rozpuštění WC (obr. 72, oblast 3).





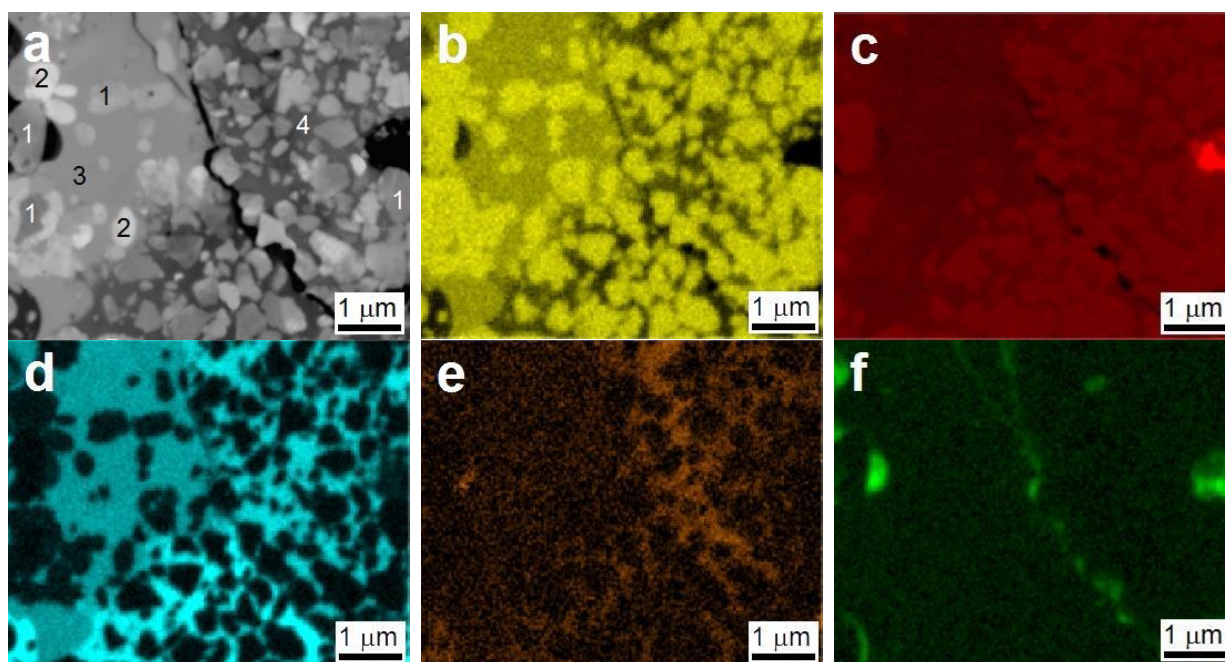
Jak dokumentuje *obr. 72*, k rozpouštění WC docházelo v celém objemu materiálu. Největší intenzita rozpouštění WC byla pozorována na hranicích splateů. Na hranicích splateů (oblast 1 a 2) bylo pozorováno právě největší zastoupení i částic W_2C , resp. $(\text{W,Cr})_2\text{C}$ a intermetalických fází η typu $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ (*obr. 72b*). Při detailním pohledu na větší částice WC je však možno pozorovat, že k jejich částečnému rozkladu na W_2C dochází také v jejich objemu (*obr. 72c*). Taková směs WC a W_2C se označuje souhrnně jako WC_{1-x} . Přítomné mikrotrhliny v povlaku vznikaly v důsledku pnutí způsobeného prudkým ochlazením splateu a v důsledku vzniku jiných fází s odlišnými mřížkovými parametry.

Literatura [253, 254] uvádí, že v důsledku rozdílných rozpustností WC částic a Co (resp. CoCr) matrice se uvnitř WC částic a na jejich okrajích mohou tvořit malé póry v důsledku Kirkendallova jevu. Tyto póry byly pozorovány i v případě WC-10Co4Cr povlaků na Mg slitinách (*obr. 72b,c*).



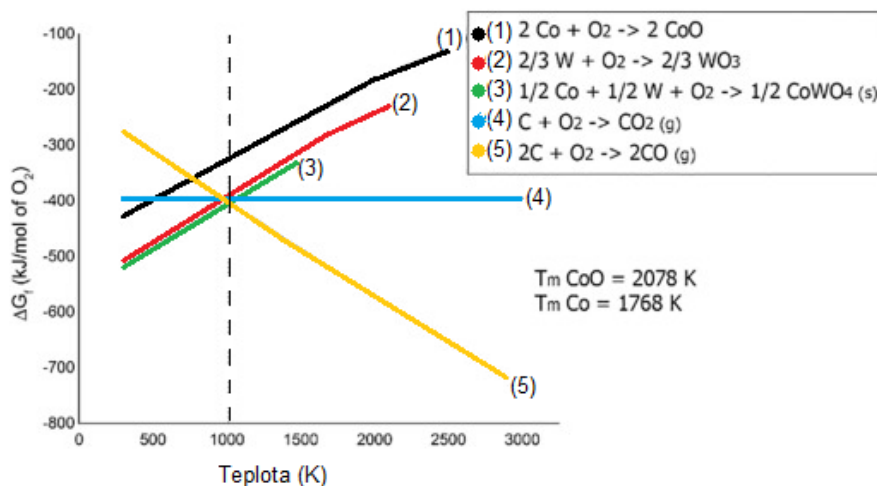
obr. 72: Mikrostruktura WC-10Co4Cr povlaku s oblastí výrazné dekarburizace na hranici splateu, SEM BSE, b) detail oblasti 1, c) detail oblasti 3

Z provedené prvkové mapy bylo pozorováno, že v oblastech odpovídající částicím WC, resp. WC_{1-x} (obr. 73a, oblast 1) byla pozorována nejvyšší koncentrace W a C (obr. 73a-c). V oblastech odpovídajících částicím W_2C (obr. 73a, oblast 2) a oblastech odpovídajících matici CoCr s rozpuštěným W a C (obr. 73a, oblast 3) byla koncentrace uhlíku nižší než u WC (obr. 73c). Současně bylo pozorováno, že v oblasti 3 (tj. matrice bohatá na W a C) je koncentrace Co a Cr nižší v porovnání s oblastí 4, kde nedošlo k tak výrazné dekarburizaci a výraznému rozpouštění WC (obr. 73d,e). Jak je zaznamenáno na obr. 73, nejvyšší koncentrace kyslíku byla na hranicích splatek a v oblastech odpovídající trhlinám a pórům.



obr. 73: Prvkový mapping WC-10Co4Cr povlaku, a) analyzovaná oblast, b) W, c) C, d) Co, e) Cr, f) O

Katranidis a kol., [250], uvádí, že u WC-Co povlaků bohatých na Co dochází při teplotách nad 570 K k pomalé oxidaci Co za vzniku CoO na povrchu nataveného prášku nebo povlaku. Kobalt selektivně oxiduje do teplot 820 K. Nad touto teplotou může docházet ke vzniku malého množství WO_3 . Oxidace Co a W probíhá nad 820 K současně. Nad 900 K je Co schopen difundovat na dlouhé vzdálenosti a vzniká komplexní oxid $CoWO_4$ z CoO a WO_3 vzniklých za nižších teplot. Celková rychlost oxidace je velmi omezená díky nízké mikroporozitě vznikajícího $CoWO_4$. Podle Richardsonova-Ellinghamova diagramu (obr. 74) jsou při teplotách pod 1000 K oxidy na bázi Co a W termodynamicky stabilnější a upřednostňovanější než oxidy C. To znamená, že jakákoliv oxidace WC-Co pod 1000 K vede ke vzniku oxidů v pevné fázi a nárůstu obsahu kyslíku v povlaku (tj. oxidy Co a W). Nicméně díky rychlému zahřátí a ochlazení prášku a povlaku během nástřiku je oxidace Co a W velmi omezená a přítomné oxidy jsou převážně detekovatelné pouze pomocí XPS. Navíc, oxidace je v případě WC-CoCr povlaků potlačena v důsledku přítomnosti Cr.



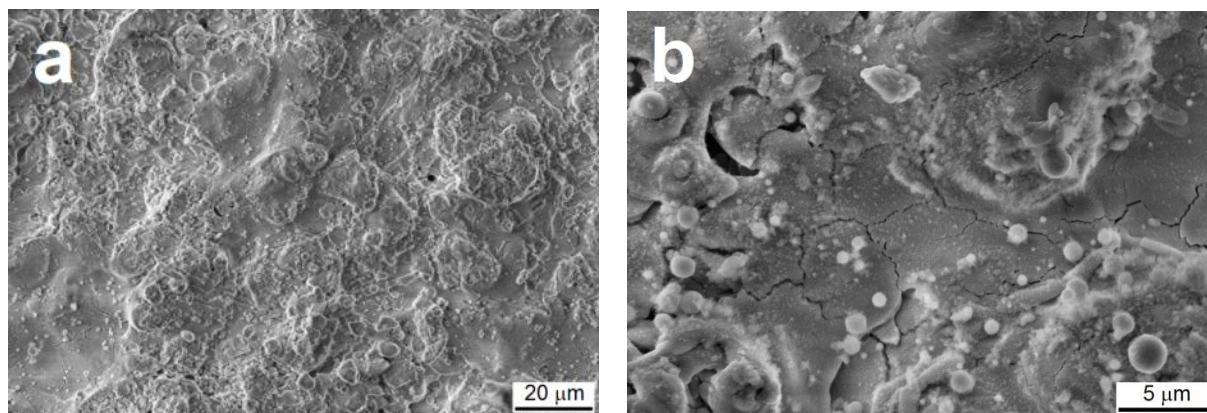
obr. 74: Richardsonův-Ellinghamův diagram, oxidy WC-CoCr povlaku [255]

6.5 Charakterizace povlaků na keramické bázi 8-YSZ

Morfologie povrchu 8-YSZ keramického povlaku

Morfologii povrchu 8-YSZ povlaku na hořčíkové slitině AZ31 dokumentuje obr. 75. Stejnou morfologii povrchu vykazoval i 8-YSZ povlak deponovaný na slitině AZ91. Povrch nastříkaného povlaku má poměrně vysokou drsnost, jelikož se na něm nacházejí nenatavené, částečně natavené částice a splaty vzniklé dopadem natavených částic. Na obr. 75b jsou pozorovatelné drobné rozptýlené kulovité částice 8-YSZ.

Jak uvádí literatura, [66], tyto částice vznikaly během vzniku splatu, kdy během dopadu zcela natavené částice došlo k rozstříknutí taveniny ve formě drobných kapek do okolí splatu (došlo k oddělení taveniny od zbytku splatu). Na obr. 75b je dále možné pozorovat, že v natavených oblastech je přítomna síť mikrotrhlin. Tyto trhliny vznikly v důsledku velkého pnutí během rychlého zatuhnutí povlaku během nástřiku. Splaty jsou navzájem volně spojeny a tvoří porézní mikrostrukturu (obr. 75b). Obdobná morfologie YSZ povlaku a mechanismus vzniku YSZ povlaku popisuje Yang a kol. ve svých studiích [256, 257].



obr. 75: Morfologie povrchu YSZ povlaků na slitině a) AZ31, b) AZ31 detail

Mikrostruktura 8-YSZ povlaku

Kolmý výbrus 8-YSZ povlaků připravených na hořčíkových slitinách AZ31 a AZ91 je zobrazen na *obr. 76*. Celý povlakovaný systém se skládá z Mg substrátu, NiCrAlY vazného povlaku a 8-YSZ svrchního povlaku (top coat). Tloušťka 8-YSZ povlaků na obou hořčíkových slitinách byla stanovena na $\sim 300 \mu\text{m}$. Na rozhraní mezi NiCrAlY a 8-YSZ je viditelná zvýšená drsnost. Ta podporuje lepší mechanické spojení keramiky a NiCrAlY vazné mezivrstvy. U deponovaných 8-YSZ povlaků nebyla pozorována žádná stratifikace struktury v důsledku nedokonalého nástřiku, což vede k lepší strukturní integraci systému. To se poté projeví na lepších výsledných vlastnostech povlaku. Na druhou stranu, jak je evidentní z *obr. 76*, 8-YSZ povlak zahrnoval ve svém objemu velké množství trhlin a pórů. Jak je vidět například na *obr. 76a*, u všech povlaků byly pozorovatelné vertikální trhliny, které se šířily skrz celý povlak. Od této vertikální trhliny se šířily podélné horizontální trhliny, a to převážně po hranicích splatů a přes přítomné póry.

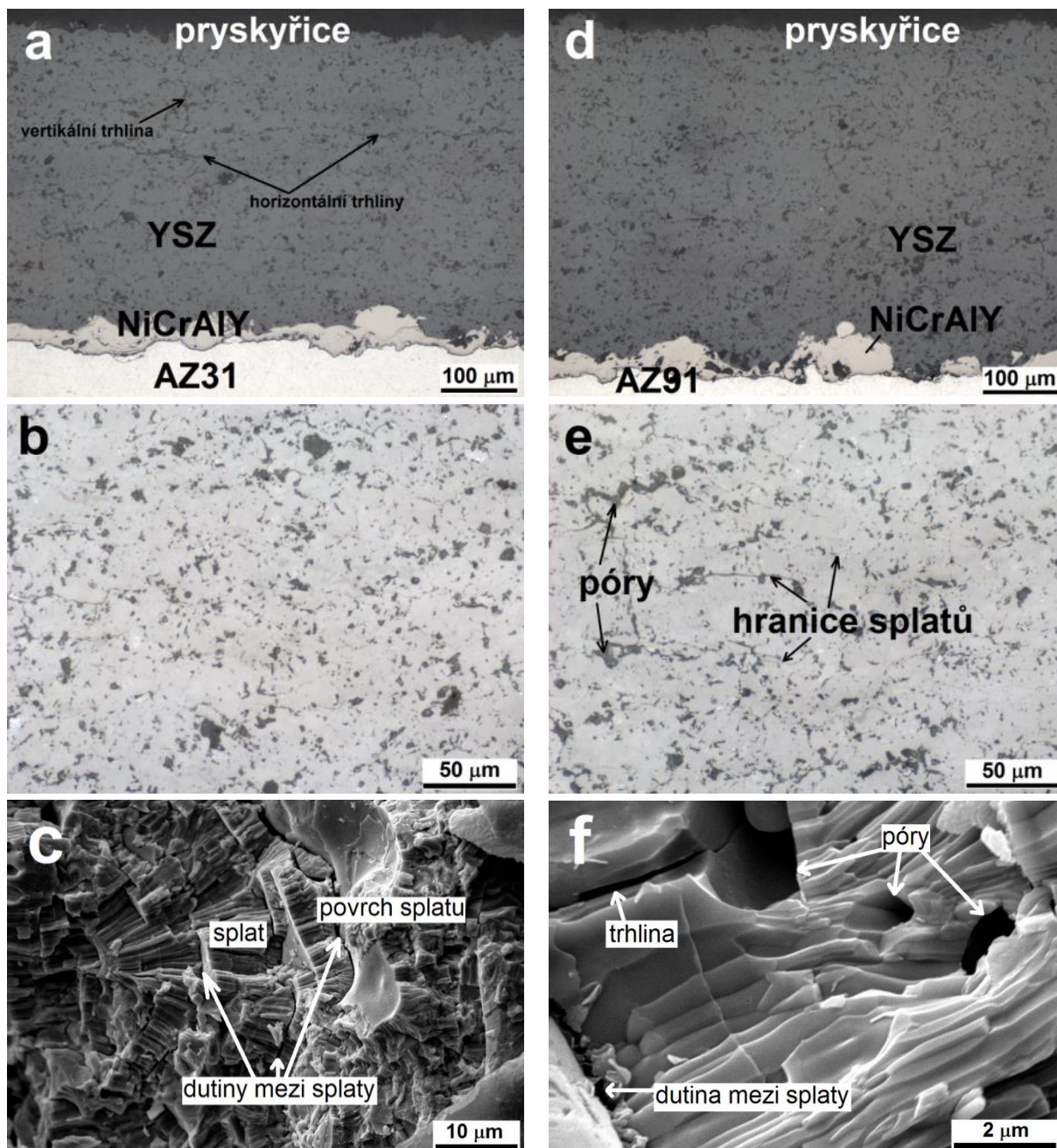
Porozita 8-YSZ povlaků byla $11,15 \pm 1,89 \%$ v případě 8-YSZ povlaku na slitině AZ31 a $11,63 \pm 2,24 \%$ v případě 8-YSZ povlaků na slitině AZ91 (*tab. 19*). Naměřená hodnota porozity zahrnovala také přítomné trhliny a dutiny mezi přítomnými splaty. Sobhanverdi [212] uvádí, že pro výpočet hustoty pórů by měly být právě zohledněny všechny typy vertikálních, horizontálních trhlin, dutin mezi splaty, trhlin skrz splaty a mikrotrhliny, jelikož všechny tyto strukturní nežádoucí prvky přispívají ke zhoršení vlastností povlaků [92].

Lamelární struktura 8-YSZ povlaku s kolumnárními zrny, včetně příčných trhlin, pórů, hranic splatů a dutin mezi splaty je nejlépe pozorovatelná na lomové ploše (*obr. 76c,f*). Proto byly vzorky s 8-YSZ povlaky definovaně ohnuty pomocí ohybového trnu.

V okamžiku dopadu natavené částice na povrch se vytváří čočkovitý útvar-lamela (splat). Tyto lamely jsou v ideálním případě rovnoběžné s podkladem. Sloupcová struktura zrn vzniká směrovým tuhnutím natavených částic při vysokých rychlostech ochlazování. Na *obr. 76f* je pozorovatelná trhlina skrz celý splat, póry a dutiny mezi jednotlivými splaty. Přítomnost dutin a pórů je způsobena nedostatečným překrytím dopadajících natavených částice na předešlé a zachytáváním vzduchu v povlaku během nástřiku. Vznik dutin a trhlin je také způsoben tím, že během procesu tuhnutí dochází ke kontrakci částic nezávisle na sousedících. Dalším důvodem je vysoké vnitřní pnutí [217, 258]. Přílnavost mezi jednotlivými splaty se výrazně liší od adheze mezi keramickým povlakem a kovovým podkladem, díky právě zmíněným trhlinám a dutinám [198, 217, 259].

tab. 19: Hodnota porozity YSZ na Mg slitinách AZ31 a AZ91

	YSZ/AZ31	YSZ/AZ91
Porozita [%]	$11,15 \pm 1,89$	$11,63 \pm 2,24$



obr. 76: Mikrostruktura 8-YSZ povlaků na a) AZ31, b) detail povlaku na AZ31, c) lomová plocha 8-YSZ povlaku na AZ31, d) AZ91, e) detail povlaku na AZ91, f) lomová plocha 8-YSZ povlaku - detail

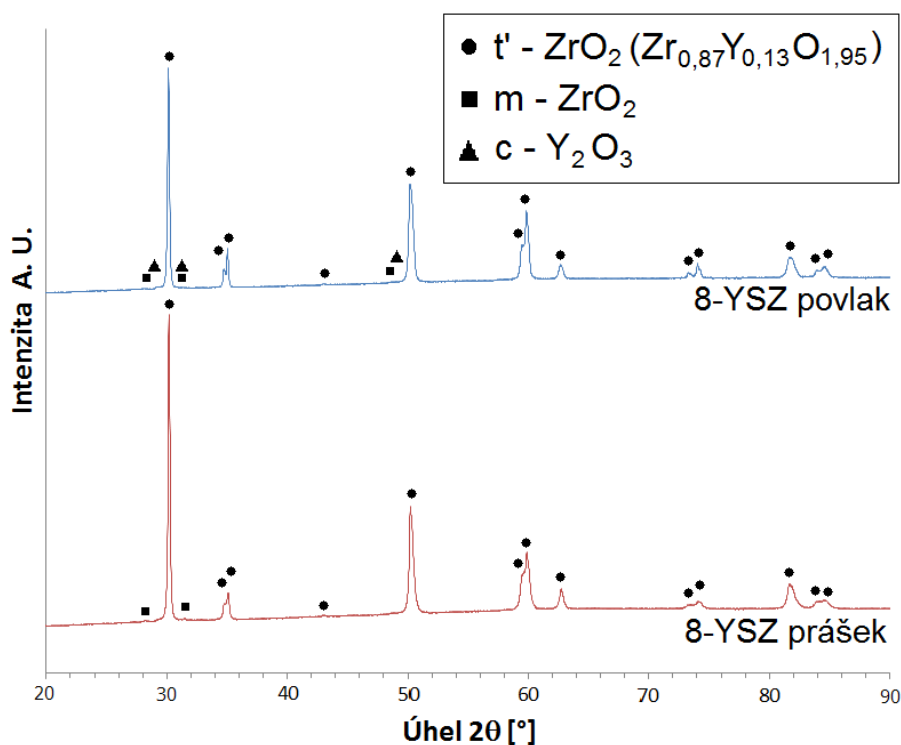
Fázové složení 8-YSZ povlaku

Na základě výsledků XRD analýzy (obr. 77) bylo možné pozorovat, že výsledná struktura YSZ prášku i povlaků byla tvořena netransformovatelnou fází t' -ZrO₂ (Zr_{0,87}Y_{0,13}O_{1,95}) s velmi malým množstvím monoklinické fáze m-ZrO₂. V deponovaném povlaku byly navíc detekovány i velmi slabé difrakční píky odpovídající čistému oxidu Y₂O₃.

Je třeba poznamenat, že t' fáze je typická pro plasmaticky stříkané ZrO₂ povlaky [194]. Tato fáze se utváří během prudkého ochlazení dopadajících částic na povrch substrátu. Netransformovatelná t' -ZrO₂ lze od transformovatelné odlišit díky tomu, že nedochází přímo k martenzitické přeměně na monoklinickou modifikaci. Je známo [196, 217],

že netransformovatelná t' - ZrO_2 je za běžné teploty přesycená Y_2O_3 . V případě rozkladu t' - ZrO_2 vzniká tetragonální modifikace chudší na Y_2O_3 . Tetragonální modifikace je poté náchylná na transformaci $t - ZrO_2 \rightarrow m - ZrO_2$ [194, 217, 231].

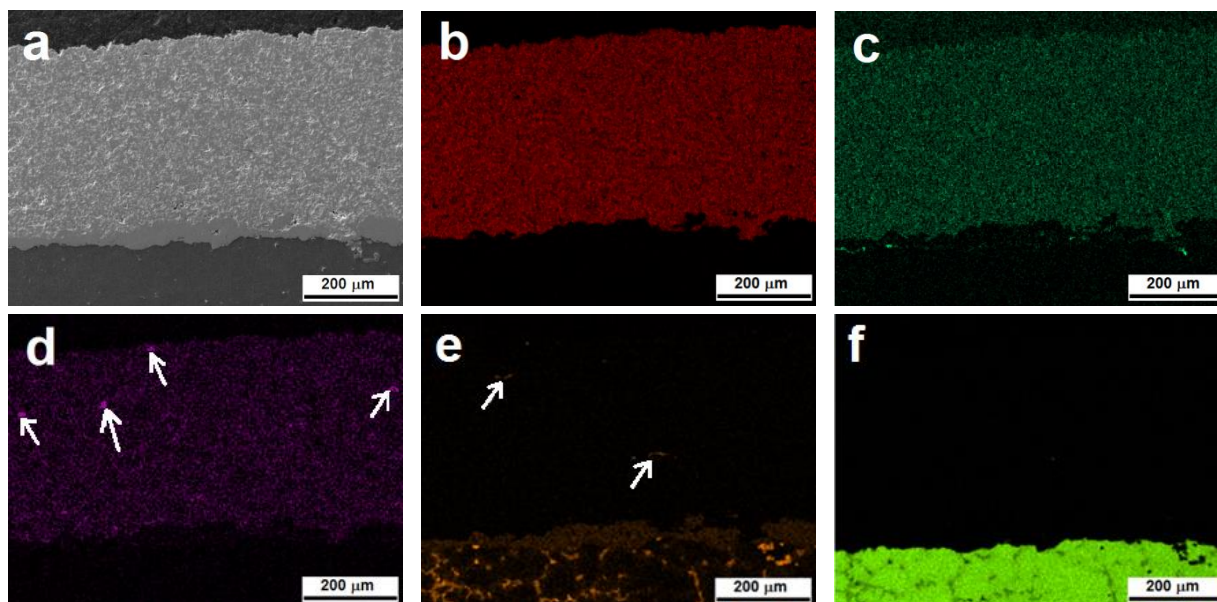
Stejně jako u všech předchozích povlaků bylo možné pozorovat, že u deponovaných 8-YSZ povlaků došlo k poklesu intenzity píků v porovnání s výchozími prášky v důsledku vzniku strukturních defektů v mřížce a dalšího nárůstu bodových poruch. Výchozí prášek 8-YSZ obsahuje sám o sobě velké množství bodových poruch, které jsou zodpovědné za sníženou tepelnou vodivost materiálu. Jak uvádí Clarke, [210], nízká vodivost je způsobena vysokou koncentrací bodových poruch spojených se substitucí Y^{3+} iontů za původní Zr^{4+} ionty a zavedením kyslíkové vakance do struktury YSZ, což způsobí pokles vzdáleností mezi bodovými defekty.



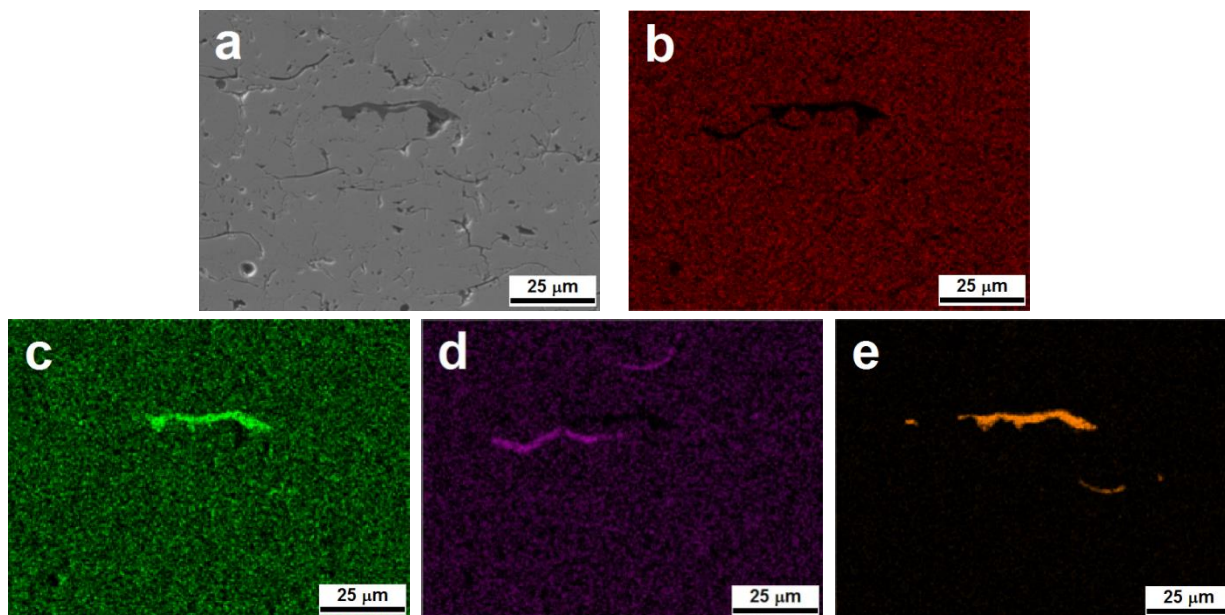
obr. 77: Výsledky XRD analýzy 8-YSZ prášku a povlaku

Provedením prvkové analýzy (obr. 78) bylo možné pozorovat, že přítomné Zr a kyslík byly v deponovaném 8-YSZ povlaku zastoupeny rovnoměrně. Na obr. 78d jsou zjevné malé oblasti s vyšší koncentrací Y, které lze přisoudit přítomnému Y_2O_3 . Na obr. 78e je dokonce pozorovatelná přítomnost Al.

Při větším zvětšení bylo možné rozeznat jednotlivé oblasti bohaté na Al (obr. 79e). Na základě provedené prvkové mapy lze konstatovat, že se jedná o oxid hlinitý Al_2O_3 . Jak uvádí výrobce, v původních prášcích 8-YSZ se může nacházet 0,06 hm. % Al_2O_3 jako nečistota (tab. 12). Z obr. 79d je patrná vyšší koncentrace Y. Superpozicí obr. 79a a obr. 79d je evidentní, že vyšší koncentrace Y se nachází na hranicích splatek. Patrně se tedy jedná o Y_2O_3 vzniklý rozpadem tetragonálního t' - ZrO_2 během nástřiku za vysokých teplot [260].



obr. 78: Prvkový mapping 8-YSZ povlaku na slitině AZ91, a) analyzovaná oblast, b) Zr, c) O, d) Y, e) Al, f) Mg



obr. 79: Detailnější prvkový mapping 8-YSZ povlaku, a) analyzovaná oblast, b) Zr, c) O, d) Y, e) Al

6.6 Tvrdosti deponovaných povlaků a hořčíkových slitin

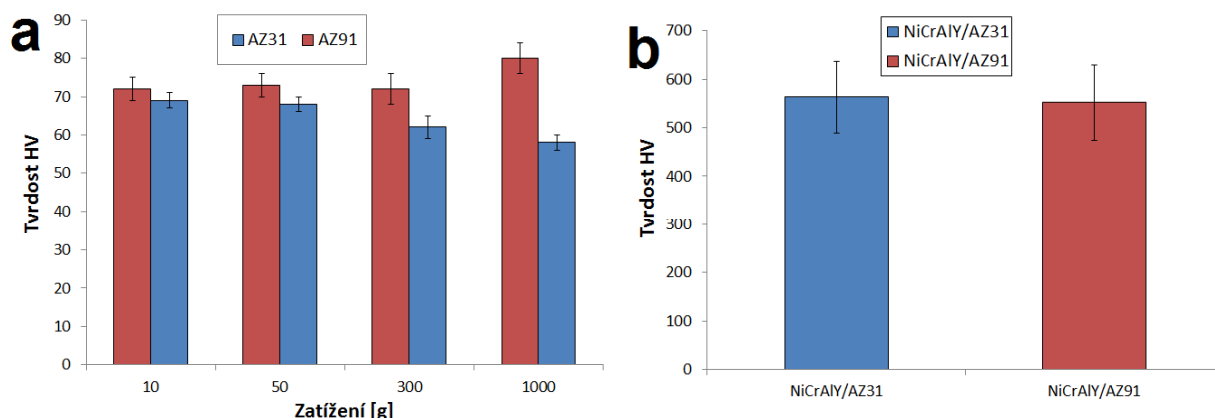
V tab. 20 jsou uvedené hodnoty tvrdostí podle Vickerse všech povlaků a hořčíkových substrátů pro zatížení 10, 50, 300 a 1000 g. Na základě grafů (obr. 80 a obr. 81) je možné porovnat tvrdosti hořčíkových slitin a povlaků na slitinách AZ31 a AZ91 pro jednotlivá měření. Z obr. 80a je možné pozorovat, že v případě samotné slitiny AZ31 docházelo s rostoucím zatížením k mírnému poklesu tvrdosti. Tento jev je pravděpodobně způsoben tím, že při nízkém zatížení docházelo k ovlivnění tvrdosti okolními hranicemi zrn a případnými fázemi Al_8Mn_5 . S rostoucím zatížením byly tyto vlivy potlačeny.

Na druhou stranu, v případě slitiny AZ91, docházelo s rostoucím zatížením k nárůstu tvrdosti. Hodnoty tvrdostí slitiny AZ91 byly měřeny na naleptané slitině v oblastech odpovídajících primárnímu tuhému roztoku α . S rostoucím zatížením docházelo k nárůstu rozměrů vtisku, čímž docházelo k ovlivnění tvrdosti okolním diskontinuálním precipitátem fáze $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$, eutektikem $\alpha + \beta$, případně jinými fázemi [1, 18, 261].

tab. 20: Průměrné hodnoty tvrdostí deponovaných povlaků a hořčičkových slitin

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

Co se týče měřené tvrdosti NiCrAlY povlaků (obr. 80b), ta byla provedena pouze při zatížení 10 g z důvodu nízké tloušťky povlaku (obr. 59). Tvrdost však byla do jisté míry ovlivněna póry přítomnými v povlaku a hranicemi mezi jednotlivými splatey. Bylo pozorováno, že měřením tvrdosti v oblasti nenatavených nebo částečně natavených částic byla získána nižší hodnota tvrdosti, než tomu bylo v místě zcela natavené a deformované částice – splate. Tento jev je pravděpodobně způsoben vyšší koncentrací mřížkových poruch v deformované oblasti a vyšším vnitřním pnutím [15, 16, 262].



obr. 80: Porovnání jednotlivých hodnot tvrdostí, a) substrátů AZ31 a AZ91, b) NiCrAlY povlaků na slitině AZ31 a AZ91

Jak je evidentní z obr. 81a-c, u všech povlaků docházelo s rostoucím zatížením při měření k poklesu hodnot naměřené tvrdosti. V případě $Fe_{48}Cr_{28}Ni_{16}Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75}$ povlaku docházelo

při vysokých zatíženích během měření k ovlivnění tvrdosti přítomnými hranicemi splatů, kdy docházelo k jejich delaminaci, štěpení a vzniku trhlin v okolí vtisku (*obr. 81d*). Stejně jako ve všech případech měření, došlo navíc k ovlivnění tvrdosti přítomnými póry. Při nízkých zatíženích byla tvrdost ovlivněna okolními hranicemi splatů minimálně. Zvýšená hodnota tvrdosti povlaku je spojena s přítomností M_7C_3 karbidů ve struktuře a vysokou koncentrací Cr a C v přesyceném austenitu [263–265].

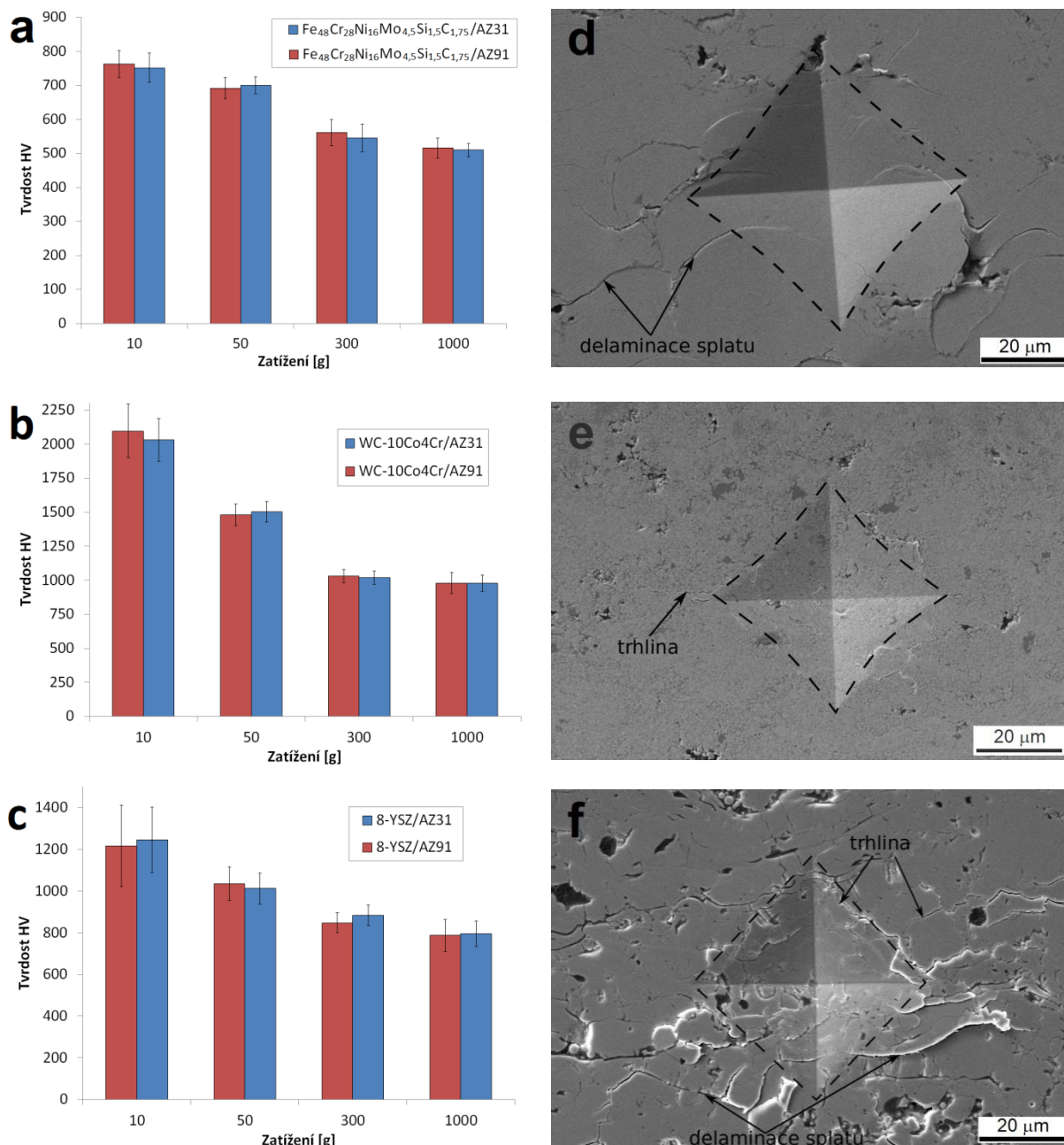
Co se týče kovo-keramického povlaku na bázi WC-CoCr, při zatíženích 300 a 1000 g se tvrdost pohybovala okolo 1000 HV (*obr. 81b*). Díky heterogenní struktuře povlaku byla hodnota tvrdosti negativně ovlivněna rozsáhlejšími oblastmi kovové CoCr matrice. Při zatížení 10 g docházelo k výraznému nárůstu mikrotvrdosti v důsledku vtisku v oblasti WC zrna anebo byl vtisk přílišně ovlivněn tvrdým WC. Při všech zatíženích však docházelo ke vzniku trhlin v okolí vtisku (*obr. 81e*). Jednalo se o povrchové trhliny šířící se po hranicích splatů, podél rozhraní WC/CoCr matrice, podél hrany vtiskua o radiální (Palmqvistovy) trhliny. Shetty a kol., [266], navrhli empirický model, který umožňuje stanovit hodnotu lomové houževnatosti K_{IC} [$MPa \cdot m^{1/2}$] slinutých karbidů z délky Palmqvistových trhlin při známé hodnotě zatížení (*Rovnice 19*).

$$K_{IC} = 0,0319 \cdot \left(\frac{P}{a \cdot \sqrt{l_a}} \right), \quad (19)$$

kde a je délka poloviny úhlopříčky Vickersova vtisku [m], l_a je průměrná délka radiální povrchové trhliny [m] a P je aplikované zatížení [N]. Při stanovení lomové houževnatosti se předpokládá, že materiál je na povrchu bez napětí, což je v případě HVOF povlaků složité dodržet z důvodu vždy přítomného pnutí v povlacích. Navíc další komplikací je nemožnost lokalizace konce trhliny, která se může šířit pod povrchem po hranici splatu.

U keramického povlaku došlo během měření tvrdosti k jeho silnému popraskání v okolí vtisku (*obr. 81f*) z důvodu velmi vysoké křehkosti materiálu a přítomnosti velkého množství strukturních defektů. Působením napětí během vtisku došlo k delaminaci a štěpení mezi jednotlivými splaty a vzniku sítě mikrotrhlin v jeho okolí.

Kromě použitého zatížení a přítomností nehomogenit ve struktuře, je tvrdost povlaků ovlivněna také zbytkovým pnutím [6, 8, 11]. Je-li v povlaku tahové pnutí, dochází k poklesu tvrdosti. Na druhou stranu, pokud je v povlaku tlakové pnutí, dochází ke zvýšení tvrdosti. Přítomné pnutí se totiž navenek projeví „prohnutím“ hrany vtisku [267]. Jak je ukázáno na *obr. 81d* a *obr. 81e*, v kovovém $Fe_{48}Cr_{28}Ni_{16}Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75}$ a kovo-keramickém WC-10Co4Cr povlaku byla přítomná zbytková tlaková pnutí, která se projevila konkávním zakřivením hrany vtisku. V případě 8-YSZ povlaku nebylo možné zbytkové pnutí ve smyslu deformace vtisku pozorovat z důvodu velkého množství trhlin na povrchu. Částečné zbytkové pnutí se mohlo uvolnit právě v důsledku vzniku trhlin [15, 262, 267, 268]. V práci [269] pozorovali Lima a kol., že v případě 8-YSZ povlaku bylo do vzdálenosti $\sim 50 \mu m$ od rozhraní NiCoCrAlY/8-YSZ mírné tahové pnutí a dále bylo pozorováno téměř nulové pnutí. Pokles zbytkového pnutí si autoři vysvětlují plastickou deformací materiálu během nástřiku a následného popraskání povlaku během tuhnutí.



obr. 81: Porovnání hodnot tvrdostí povlaků, a) $Fe_{48}Cr_{28}Ni_{16}Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75}$, b) WC-10Co4Cr, c) 8-YSZ, d) typický indent ve $Fe_{48}Cr_{28}Ni_{16}Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75}$ povlaku, zat. 1000 g, b) typický indent ve WC-10Co4Cr povlaku, zat. 1000 g, c) typický indent v 8-YSZ povlaku, zat. 1000 g

6.7 Tvrdosti hořčíkových slitin po tryskání a depozici povlaků

V rámci charakterizace hořčíkových slitin AZ31 a AZ91 byl stanoven tvrdostní profil povrchové vrstvy hořčíkových slitin po tryskání a depozici povlaků (obr. 82). Samotná slitina AZ31 měla v původním tvářeném stavu tvrdost 69 ± 2 HV 0,01 a tuhý roztok α u slitiny AZ91 měl tvrdost 72 ± 3 HV 0,01 (tab. 20).

Jak je uvedeno na obr. 82a, v případě slitiny AZ31 byl u povrchu pozorován největší nárůst tvrdosti, a to z původních 69 HV 0,01 na 93 HV 0,01 a v případě slitiny AZ91 (obr. 82b) došlo k nárůstu z původních 72 HV 0,01 dokonce na 115 HV 0,01. Těsně na povrchu je tvrdost ještě vyšší. Nicméně kvůli rozměrům vtisků při aplikovaném zatížení bylo možné

měřit tvrdost nejméně $\sim 8 \mu\text{m}$ od povrchu. Z grafu na *obr. 82* je zřejmé, že s rostoucí vzdáleností od povrchu docházelo k poklesu tvrdosti. Ve vzdálenosti $\sim 300 - 400 \mu\text{m}$ od povrchu byla naměřená tvrdost stejná jako v případě neopracovaných slitin. Případné výkyvy tvrdosti u slitiny AZ91 byly s největší pravděpodobností způsobeny okolním diskontinuálním precipitátem fáze $\beta - \text{Mg}_{17}(\text{Al,Zn})_{12}$ a eutektikem $\alpha + \beta$ [261].

Deformační zpevnění povrchové vrstvy substrátu způsobené plastickou deformací spojenou s dopadem abraziva je spojeno s utvořením dislokační struktury, která vytváří napěťová pole, v nichž se musí dislokace pohybovat. S rostoucí deformací roste pnutí způsobené růstem hustoty dislokací [270]. Ábel, [75], uvádí, že proces plastické deformace se uskutečňuje pohybem dislokací jedním ze dvou mechanismů. Skluzem nebo dvojčatěním, kdy mechanismus závisí na krystalové struktuře materiálu a podmínkách plastické deformace. Vždy se však primárně uplatňuje ten mechanismus, který za daných podmínek vyžaduje menší napětí (energii).

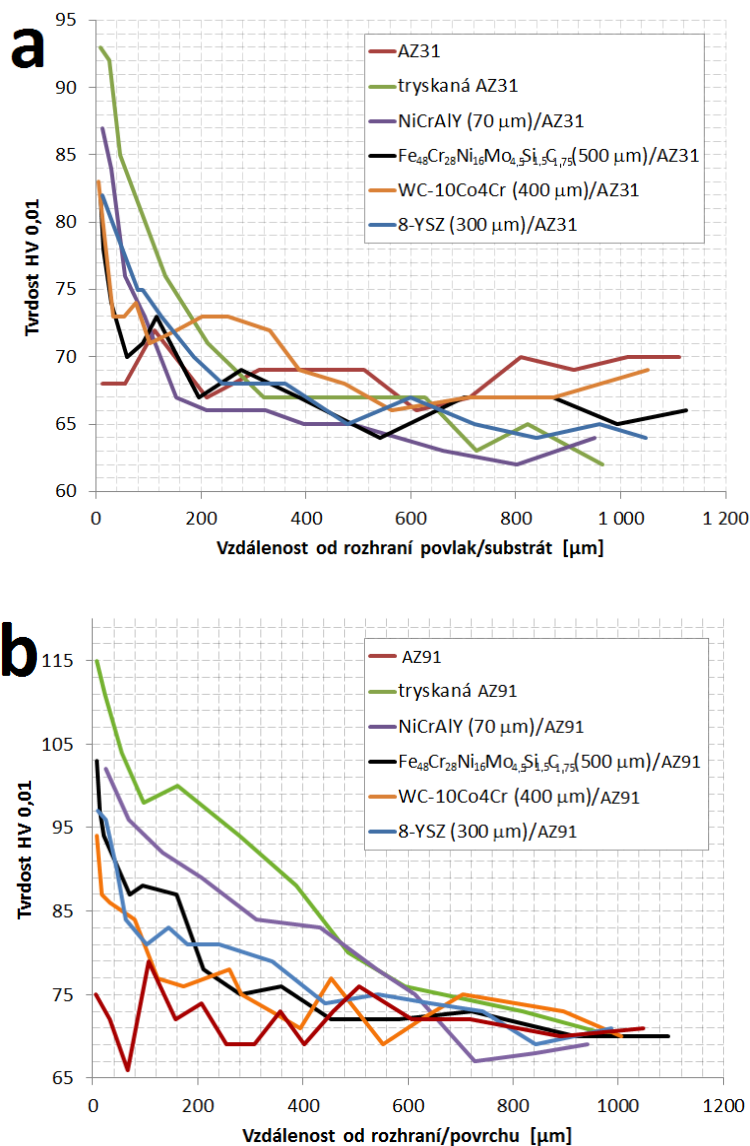
Následnou depozicí NiCrAlY povlaku na tryskaný substrát došlo v povrchové vrstvě substrátu k poklesu tvrdosti v porovnání s tryskaným povrchem (*obr. 82*). V případě slitiny AZ31 byla měřená tvrdost stanovená na 87 HV 0,01 a v případě slitiny AZ91 byla měřená tvrdost 106 HV 0,01. Při depozici top-coatů ($\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$, WC-10Co4Cr a 8-YSZ) byla výsledná mikrotvrdost substrátu pod povlaky v rámci téže slitiny srovnatelná, avšak tato hodnota mikrotvrdosti byla nižší než po depozici NiCrAlY povlaků (*obr. 82*). U slitiny AZ31 se tvrdost v povrchové vrstvě pod deponovanými povlaky ($\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$, WC-10Co4Cr anebo 8-YSZ/NiCrAlY) pohybovala okolo $\sim 82 \text{ HV } 0,01$ a u slitiny AZ91 byla tvrdost u povrchu v rozmezí $95 - 100 \text{ HV } 0,01$. Tento jev je pravděpodobně způsoben tím, že během depozice $70 \mu\text{m}$ tlustého vazného NiCrAlY povlaku nedošlo k tak výraznému tepelnému ovlivnění substrátu, jako tomu bylo v případě deponovaných top-coatů s tloušťkami $300 - 500 \mu\text{m}$ [15, 271].

Na *obr. 83a* a *obr. 84a* je uvedena mikrostruktura slitiny AZ31 a AZ91 u povrchu. Jak je možné pozorovat, u slitiny AZ31 (*obr. 83a*) je na povrchu vzorku bez opracování pozorovatelná vrstva s jemnějšími zrny. Ta byla na povrchu přítomna z toho důvodu, že se jednalo o tvářenou (válcovanou) a následně broušenou slitinu hořčíku. Takové úpravy vedly k tomu, že u povrchu došlo ke zjemnění zrna [15]. Průměrná velikost zrna neopracované slitiny AZ31 byla přibližně $10 \mu\text{m}$. U povrchu byla velikost zrna stanovena na $4 \mu\text{m}$, což bylo pravděpodobně způsobeno broušením. Velikost zrna slitiny AZ91 se pohybovala okolo $250 \mu\text{m}$.

Po tryskání (tváření za studena) hořčíkových slitin došlo v povrchové vrstvě v důsledku plastické deformace ke změně mikrostruktury (*obr. 83b* a *obr. 84b*). Jak dokumentuje *obr. 83* a *obr. 84* (respektive *obr. 56*), největší projev plastické deformace a s ní spojené mikrostrukturní změny bylo možné pozorovat těsně u povrchu vzorků, obdobně jako v předešlých studiích [43, 271, 272]. S rostoucí vzdáleností od povrchu míra deformace klesala. Mikrostrukturu povrchové vrstvy hořčíkové slitiny AZ31 a AZ91 po tryskání korundem zobrazují *obr. 83b* a *obr. 84b*. Na *obr. 83b* je možné pozorovat, že do hloubky $\sim 10 \mu\text{m}$ od povrchu je zjevná silně deformovaná oblast s deformačními dvojčaty a s velmi jemnými zrny, jejichž velikost nebylo možné přesně stanovit. Dle literatury, [43], se může v této oblasti vyskytovat totiž i určitý podíl amorfni složky. Přítomnost vyvinutých deformačních dvojčat lze pozorovat i pod touto vrstvou dále od povrchu, nicméně míra

plastické deformace nebyla dále od povrchu tak výrazná, což lze potvrdit i z výsledků měření tvrdostního profilu (*obr. 82a*).

V případě tryskané slitiny AZ91 nebylo možné jednoznačně určit tloušťku nejvíce plasticky deformované oblasti z důvodu větší velikosti zrna a přítomné fáze $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$. Stejný problém popisuje také ve své studii Liu a kol. [42]. Tato vzdálenost byla pouze odhadnuta z výsledků měření mikrotvrdosti na $\sim 20\text{-}30\ \mu\text{m}$.



obr. 82: Tvrdostní profil Mg slitin po tryskání a depozici povlaků, a) AZ31, b) AZ91

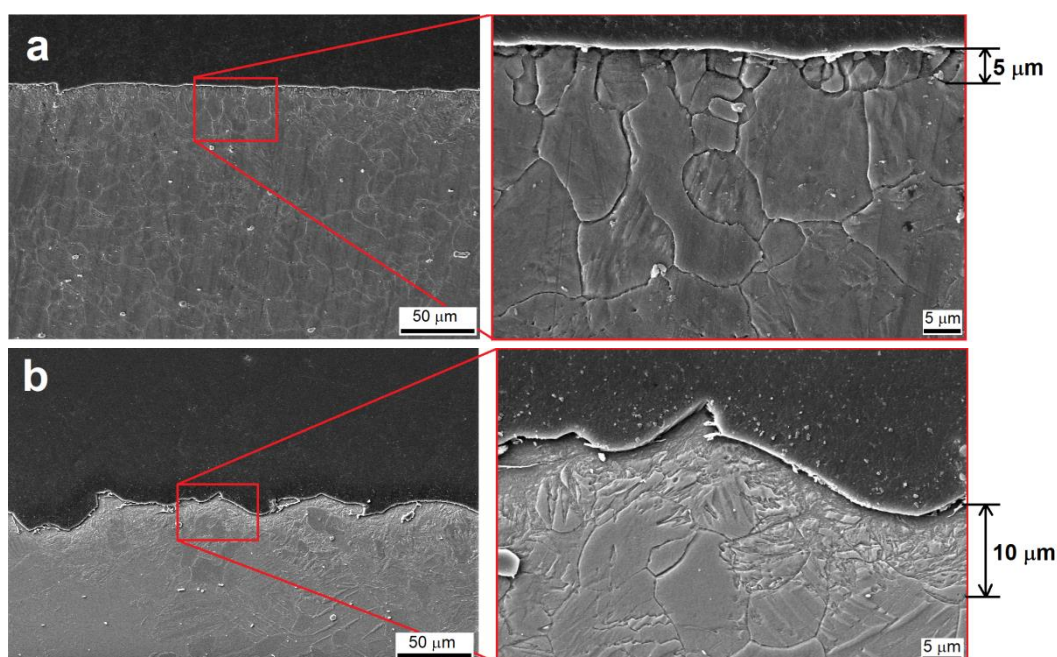
Jak je možné pozorovat na *obr. 83c*, mikrostruktura Mg slitiny AZ31 pod NiCrAlY povlakem do hloubky $\sim 20\ \mu\text{m}$ byla tvořena velmi jemnými zrny substitučního tuhého roztoku α , s velikostí zrna $\sim 0,5\text{-}1\ \mu\text{m}$. Ve větší vzdálenosti od povlaku byla pozorována zrna hrubší avšak s velkým množstvím mikrostrukturních defektů a deformačních dvojčat.

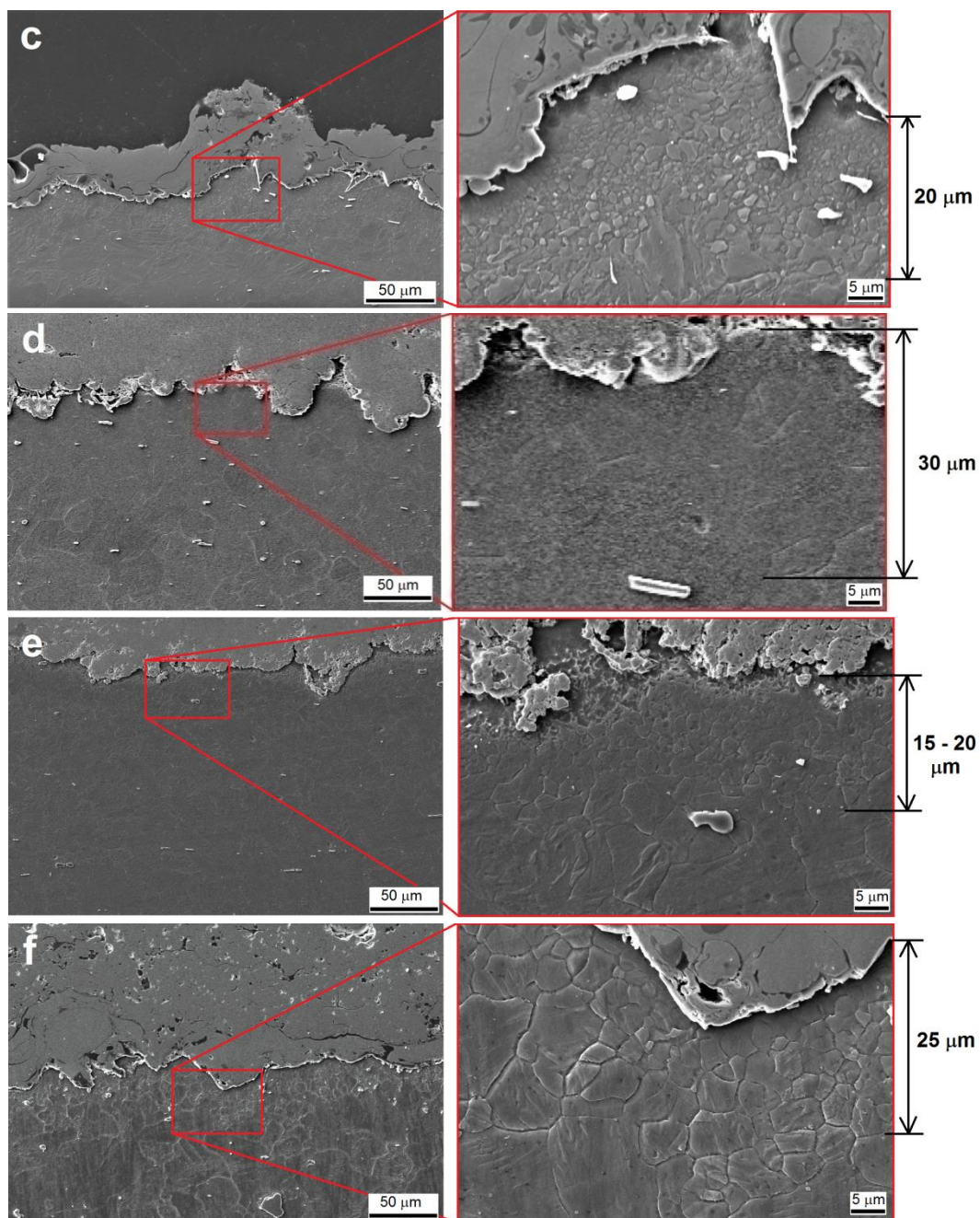
V případě slitiny AZ91 byla po depozici NiCrAlY povlaku (*obr. 84c*) pozorována v povrchové vrstvě slitiny v rámci jednotlivých zrn $\sim 20\ \mu\text{m}$ tlustá tepelně a deformačně ovlivněná oblast. V této oblasti byla pozorována, stejně jako v případě tryskané slitiny AZ91, hustá síť deformačních dvojčat. Hustota deformačních dvojčat však byla nižší v porovnání

s tryskanou slitinou AZ91 (*obr. 84c*). Je to způsobeno pravděpodobně tím, že během žárového stříkání povlaku docházelo k dopadu natavených částic NiCrAlY prášku na tryskaný silně deformovaný povrch Mg slitiny. Působením vysoké teploty natavených částic a přenosem tepla dopadajících natavených částic do Mg substrátu mohlo dojít k částečnému odpevnění substrátu snížením koncentrace mřížkových poruch v povrchové vrstvě slitiny AZ91 [270, 271, 273].

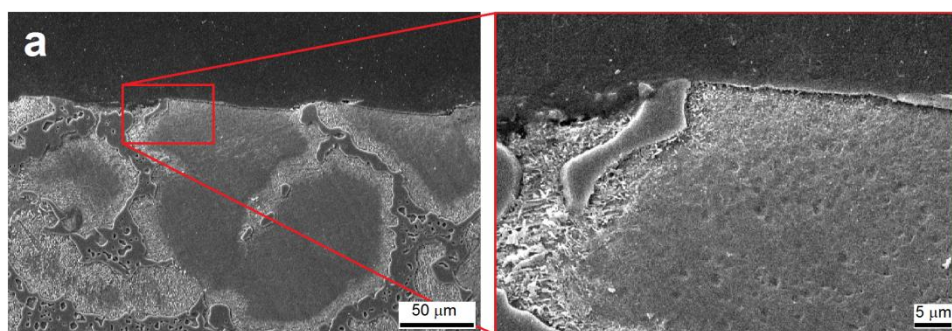
Co se týče vzorků slitiny AZ31 s deponovanými top coaty – $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$, WC-10Co4Cr a 8-YSZ, v povrchové vrstvě docházelo ke zhrubnutí zrna v porovnání s pouze tryskanou slitinou AZ31 a s tryskanou slitinou s deponovaným NiCrAlY povlakem (*obr. 83*). V případě vzorků slitiny AZ31 s deponovaným $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ povlakem, došlo k nárůstu tloušťky ovlivněné oblasti na $\sim 30 \mu\text{m}$. Průměrná velikost zrna v této ovlivněné oblasti byla stanovena na $4 \mu\text{m}$. V případě vzorků slitiny AZ31 s deponovaným WC-10Co4Cr povlakem byla tloušťka ovlivněné oblasti stanovena na $\sim 15\text{-}20 \mu\text{m}$. V této oblasti byla velikost zrna stanovena na $2 - 2,5 \mu\text{m}$. V případě vzorků slitiny AZ31 s deponovaným NiCrAlY/8-YSZ duplexním povlakem byla tloušťka ovlivněné vrstvy $\sim 25 \mu\text{m}$. Velikost zrna v této oblasti byla stanovena na $3 \mu\text{m}$. Růst zrna a s ním i spojený pokles koncentrace strukturních defektů v povrchové vrstvě v porovnání s tryskaným substrátem vedl v povrchové vrstvě k poklesu pnutí a tvrdosti (*obr. 82a*).

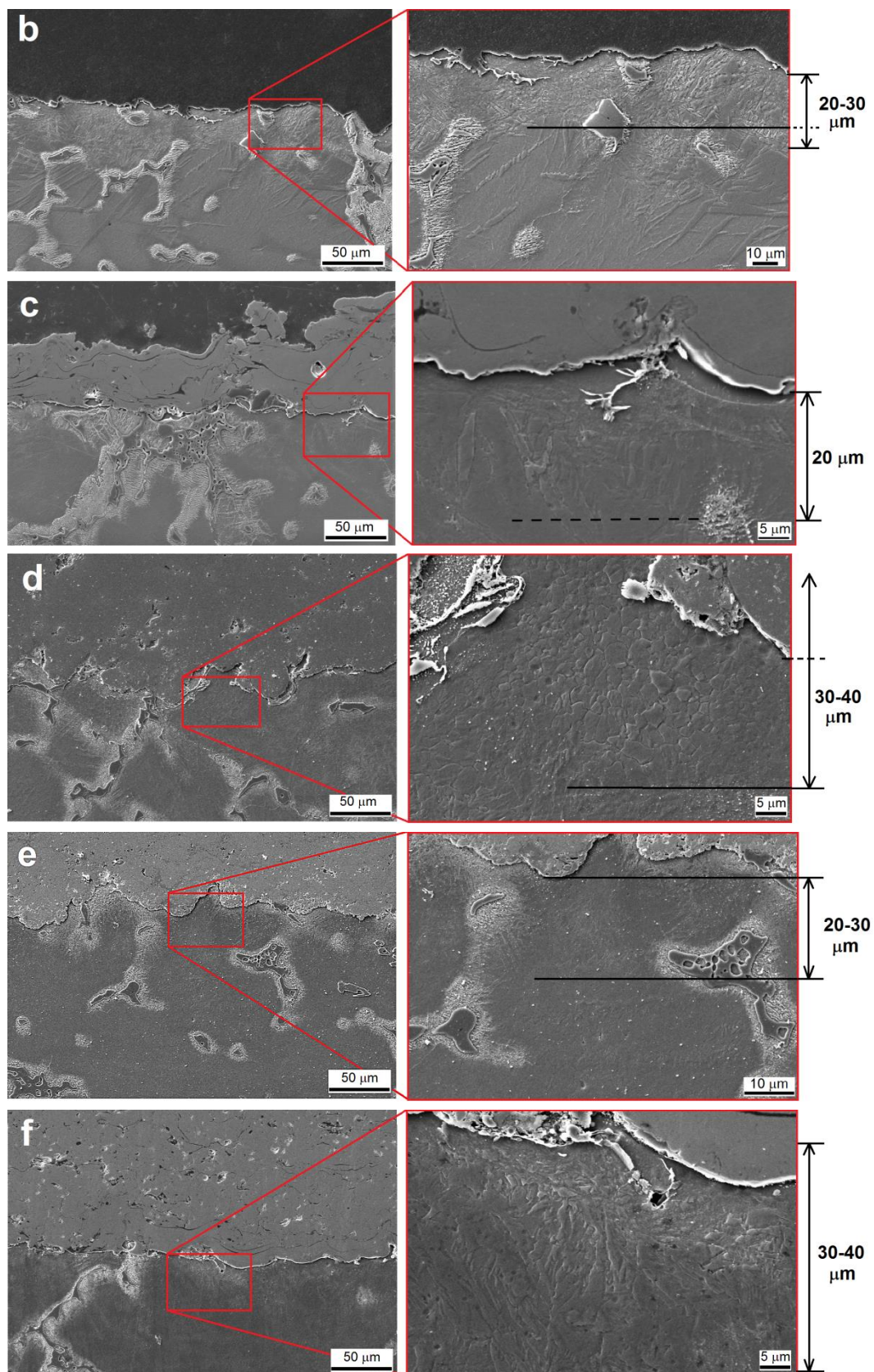
Co se týče deponovaných top coatů na Mg slitině AZ91, tak v případě $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ povlaku byla tloušťka ovlivněné oblasti stanovena na $30\text{-}40 \mu\text{m}$. Z detailu na *obr. 84d* je zjevné, že nástřikem povlaku na tryskaný Mg substrát došlo k výrazné změně mikrostruktury. V ovlivněné oblasti pod $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ povlakem došlo vlivem tryskání a následného tepelného ovlivnění během nástřiku k růstu zrn o průměrné velikosti $1,5 \mu\text{m}$. V případě vzorků slitiny AZ91 s povlakem WC-10Co4Cr a NiCrAlY/8-YSZ duplexního povlaku nebyl již tento jev pozorován. U těchto vzorků však bylo pozorováno, že v ovlivněných oblastech ($20\text{-}30 \mu\text{m}$ v případě WC-10Co4Cr na AZ91 a $30\text{-}40 \mu\text{m}$ v případě NiCrAlY/8-YSZ na AZ91) je stále přítomno velké množství deformačních dvojčat (*obr. 84e,f*).





obr. 83: Mikrostruktura povrchové vrstvy hořčíkové slitiny AZ31, a) bez opracování, b) po tryskání, c) tryskání s deponovaným NiCrAlY povlakem, d) tryskání s deponovaným $Fe_{48}Cr_{28}Ni_{16}Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75}$ povlakem, e) tryskání s deponovaným WC-10Co4Cr povlakem, f) tryskání s deponovaným NiCrAlY/ 8-YSZ duplexním povlakem





obr. 84: Mikrostruktura povrchové vrstvy hořčíkové slitiny AZ91, a) bez opracování, b) po tryskání, c) tryskání s deponovaným NiCrAlY povlakem, d) tryskání s deponovaným $Fe_{48}Cr_{28}Ni_{16}Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75}$ povlakem, e) tryskání s deponovaným WC-10Co4Cr povlakem, f) tryskání s deponovaným NiCrAlY/ 8-YSZ duplexním povlakem

tab. 21: Stanovené parametry Mg substrátů pod povlakem

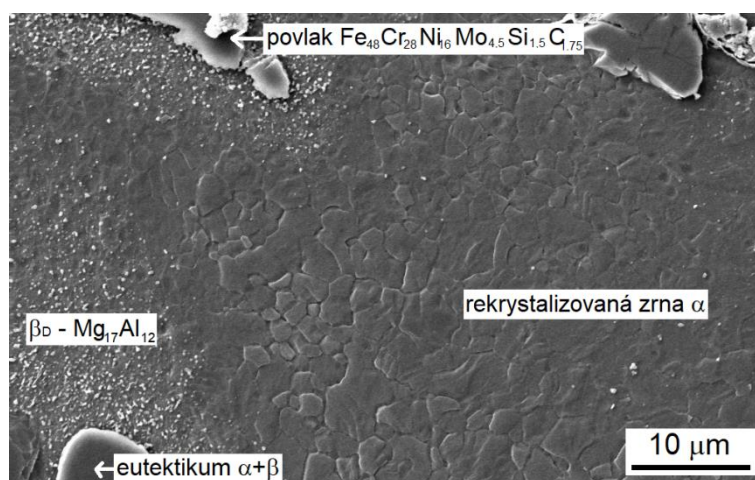
Úprava povrchu	AZ31			AZ91		
	Tl. def. vrstvy [μm]	Velikost zrna [μm]	HV 0,01	Tl. def. vrstvy [μm]	Velikost zrna [μm]	HV 0,01
Neovlivněný substrát	5	10 (4)	69	0	250	72
Tryskaný povrch	10	-	93	20-30	-	115
NiCrAlY	20	0,5-1	87	20	-	106
Fe ₄₈ Cr ₂₈ Ni ₁₆ Mo _{4,5} Si _{1,5} C _{1,75}	30	4	82	30-40	-	100
WC-10Co4Cr	15-20	2,5	83	20-30	1,5	95
NiCrAlY/8-YSZ	25	3	82	30-40	-	96

Shrnutím výše zmíněných poznatků (tj. tloušťka ovlivněné oblasti, velikost zrna u povrchu a mikrotvrdość – viz tab. 21) je pozorovatelné, že v případě neopracované slitiny AZ31 byla velikost zrna stanovena na 10 μm (s výjimkou 5 μm tlusté oblasti u povrchu způsobenou tvářením a broušením), čemuž odpovídá nejmenší hodnota tvrdosti, a to 69 HV 0,01. Po tryskání došlo k nárůstu tloušťky ovlivněné oblasti na ~ 300 μm. Do hloubky 10 μm byl však projev plastické deformace největší. To se projevilo na změně mikrostruktury (obr. 83b).

Do hloubky 10 μm od povrchu byla pozorována výrazná koncentrace deformačních dvojčat a strukturních defektů a nebylo zde možné stanovit velikost zrna. Wen a kol., [274], uvádí, že s rostoucí hustotou dvojčat narůstá současně i množství dislokací, a tím narůstá i tvrdost materiálu. Stejně jak popisuje ve své studii i Wen, [274], i v případě tryskání povrchu slitiny AZ31 docházelo po dopadu abraziva na povrch substrátu ke zjemnění zrna vedoucí k dalšímu nárůstu tvrdosti. Tyto změny v mikrostruktuře vedly k nárůstu tvrdosti na povrchu, a to až na hodnotu 93 HV 0,01. mikrotvrdośćního profilu (obr. 82a) však vyplývá, že mikrotvrdość dále od povrchu klesala až na hodnotu 69 HV 0,01, tj. mikrotvrdość základního materiálu v neovlivněném stavu.

Nástřikem povlaků docházelo k nárůstu tloušťky ovlivněné oblasti pod povrchem až na cca 30 μm v porovnání s neovlivněným a tryskaným substrátem. Po nástřiku povlaků na otryskaný povrch docházelo k rekrytalizaci a hrubnutí zrna Mg slitin pod povlakem (tab. 21). Tento nárůst se projevil vždy na hodnotě mikrotvrdośći povrchové vrstvy Mg slitiny. Velikost ovlivněné oblasti ve výsledku ovlivnil průběh mikrotvrdośćí (mikrotvrdośćní profil). Z tab. 21 je zjevné, že velikost zrna je nepřímou úměrnou hodnotě tvrdosti, jelikož u NiCrAlY byla stanovena velikost zrna na 0,5-1 μm, a tomu odpovídala mikrotvrdość 87 HV 0,01. V případě deponovaných top coatů se velikost zrna slitiny AZ31 pod povlakem pohybovala v rozmezí 3-4 μm. Zde byla naměřena hodnota tvrdosti cca 82 HV 0,01. Celkově si tento jev lze vysvětlit tím, že po dopadu natavených částic během nástřiku na tryskaný silně deformovaný povrch Mg slitiny došlo působením vysoké teploty natavených částic a přenosem tepla k částečnému odpevnění povrchu substrátu. Tato zvýšená teplota byla hnací silou odpevnění, kdy došlo k poklesu vnitřní energie materiálu. Díky přenosu tepla z natavených částic do substrátu došlo k částečnému uspořádání atomů kovu v deformované krystalické mřížce u povrchu a ke snížení koncentrace strukturních poruch a dislokací. U povrchu se z původní spleti dislokací a množství dvojčat tvořily dislokační buňky a docházelo k tvorbě a růstu nových zrn (rekrytalizace) [15, 275].

V případě slitiny AZ91 byla tloušťka nejvíce ovlivněné oblasti stanovena pouze orientačně na základě hustoty deformačních dvojčat a z naměřené hodnoty mikrotvrdomosti. Po tryskání byla tloušťka nejvíce ovlivněné vrstvy stanovena na 20-30 μm . Po nástřiku povlaků se tloušťka neměnila, resp. měnila pouze nepatrně (*tab. 21*). Pokles mikrotvrdomosti z původních 115 HV 0,01 (tj. po tryskání) až na hodnotu 95-100 HV 0,01 (po nástřiku povlaků) byl spojen, stejně jako u AZ31, s poklesem koncentrace mřížkových defektů (deformačních dvojčat a dislokací). Po nástřiku top coatů došlo v povrchové vrstvě slitiny k rekrystalizaci. Nejlépe pozorovatelné byly po nástřiku $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ povlaku, kdy bylo možné určit velikost jednotlivých zrn, a to cca 1,5 μm (*obr. 85*). V případě povlaků WC-10Co4Cr a NiCrAlY/8-YSZ byla rekrystalizovaná zrna pozorována také, pouze nebyla tak výrazná a nebylo možné stanovit jejich přesnou velikost.



obr. 85: Detail mikrostruktury rekrystalizované AZ91 po nástřiku $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ povlaku

6.8 Hodnocení tribologických vlastností

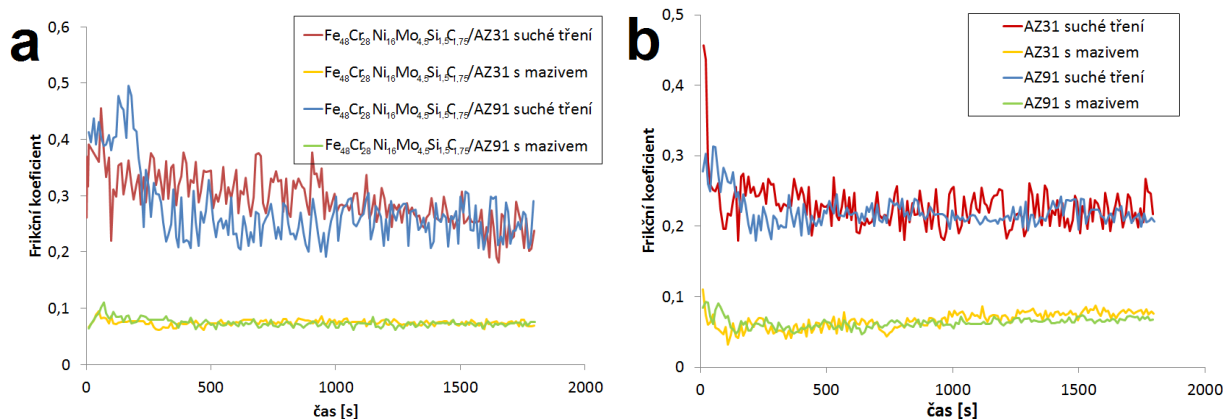
6.8.1 Tribologické vlastnosti $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ povlaků

Výsledky tribologických zkoušek $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ povlaků na Mg slitinách AZ31 a AZ91 provedených za sucha i pod olejem s Si_3N_4 protikusem jsou uvedeny na *obr. 86a*. Průběhy frikčních koeficientů (COF) v čase odpovídající Mg slitinám AZ31 i AZ91 bez povlaků při testování s Si_3N_4 protikusem jsou uvedeny na *obr. 86b*. V případě $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ povlaku na slitině AZ31 se koeficient tření za sucha pohyboval v rozmezí 0,25 až 0,35 a v případě $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ povlaku na slitině AZ91 se koeficient tření pohyboval v rozmezí 0,2 až 0,3.

Hodnoty COF povlaku a Mg slitin jsou velmi podobné, avšak míra opotřebení a hmotnostní úbytky jsou výrazně nižší v případě povlakovaných vzorků. Nižší naměřená hodnota COF povlaků je způsobena vyšší tvrdostí povlaků. Navíc, jak uvádí literatura, [60], přítomný Mo v povlacích může vést k poklesu COF. Wang, [159], popisuje, že přídavek Mo v FeCrNiBSiCoC povlacích vede ke zlepšení odolnosti proti opotřebení. Autor pozoroval, že s rostoucím obsahem Mo narůstá úměrně i odolnost proti opotřebení, a to do hodnoty 6,0 hm. %. Lze tedy předpokládat, že nízká hodnota COF v porovnání s nepovlakovanými slitinami a nižší míra opotřebení $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ povlaků na Mg slitinách

je způsobena právě přítomností molybdenu v povlacích a vyšší tvrdostí povlaků. Na *obr. 86a* je pozorovatelné, že hodnota COF je méně stabilní. Milanti, [60], tento efekt přisuzuje delaminačnímu a tribooxidačnímu opotřebení během testů opotřebení.

Na *obr. 86a* je možné pozorovat, že použitím maziva došlo v obou případech k poklesu frikčního koeficientu, a to na hodnotu ~ 0,07. Hodnoty COF pro nepovlakované slitiny byly srovnatelné se vzorky s povlakem (*tab. 22*). Po provedení testů za sucha byl u všech vzorků stanoven jejich hmotnostní úbytek (*tab. 22*). Aplikací povlaku na povrch hořčíkových slitin došlo k poklesu hmotnostního úbytku, a to na přibližně pětinu v porovnání s nepovlakovanými slitinami.



obr. 86: Závislost COF povlaku na čase měření a) Fe₄₈Cr₂₈Ni₁₆Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75} povlaků s protikusem Si₃N₄, b) Mg slitin AZ31 a AZ91 bez povlaků s protikusem Si₃N₄

tab. 22: Výsledky tribologického hodnocení Fe₄₈Cr₂₈Ni₁₆Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75} povlaků a Mg substrátů

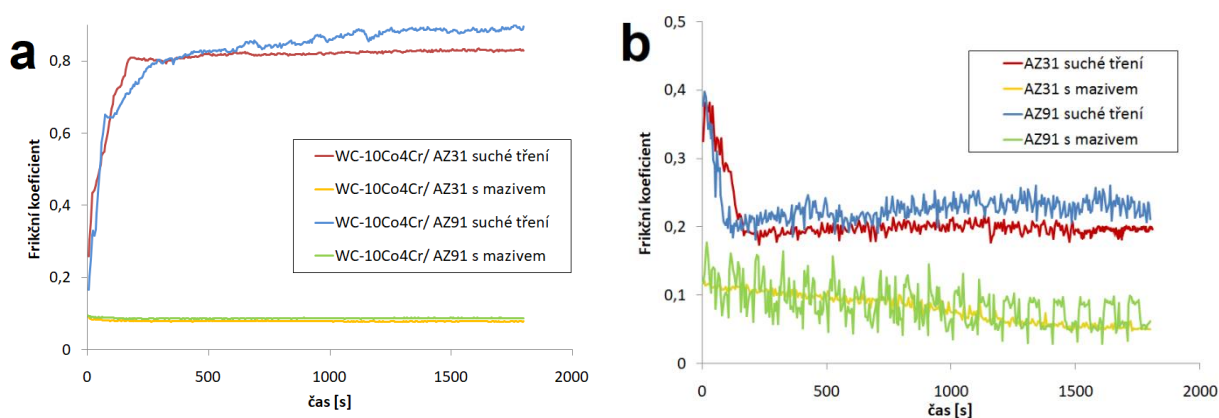
Vzorek	Suché tření		S mazivem
	COF	Hm. úbytek [mg]	COF
Fe₄₈Cr₂₈Ni₁₆Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75}/AZ31 vs. Si₃N₄	0,25-0,35	26,2	0,07-0,08
Fe₄₈Cr₂₈Ni₁₆Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75}/AZ91 vs. Si₃N₄	0,2-0,3	25,3	0,07
AZ31 vs. Si₃N₄	0,2-0,25	138,5	0,05-0,08
AZ91 vs. Si₃N₄	0,2-0,25	129,7	0,05-0,07

6.8.2 Tribologické vlastnosti WC-10Co4Cr povlaků

Výsledky tribologických zkoušek WC-10Co4Cr povlaků na Mg slitinách AZ31 a AZ91 provedených za sucha i pod olejem jsou uvedeny na *obr. 87*. Průběhy frikčních koeficientů v čase měření odpovídající Mg slitinám AZ31 i AZ91 při testování s WC-12Co protikusem jsou uvedeny na *obr. 87b*. V případě WC-10Co4Cr povlaku na slitině AZ31 se koeficient tření (COF) po ~ 250 s (po záběhu) zvýšil na hodnotu 0,8 a v případě WC-10Co4Cr povlaku na AZ91 narostla hodnota po přibližně 300 s na hodnotu 0,8 a pak docházelo k jejímu mírnému nárůstu až na hodnotu 0,9. Prudký nárůst hodnoty COF autoři, [177, 276], přisuzují přítomným částicím (produkty abrazivního a tribooxidačního opotřebení) mezi povrchem povlaku a třecím

protikusem. Ustálení COF odpovídající WC-CoCr povlakům pak literatura [177, 276] vysvětluje tím, že na povrchu dochází během tření ke vzniku rovnoměrné vrstvy oxidů Co, Cr a W, které mají kluzné vlastnosti.

Použitím maziva došlo k razantnímu poklesu frikčního koeficientu na hodnotu 0,08 v případě WC-10Co4Cr na AZ31 a v případě WC-10Co4Cr na AZ91 na hodnotu 0,09 (tab. 23). Hodnota COF nepovlakovaných Mg slitin byly při měření za sucha nižší (tab. 23) než u WC-10Co4Cr povlaků. Na druhou stranu, míra opotřebení a hmotnostní úbytek byl u nepovlakovaných Mg slitin znatelně vyšší než v případě WC-CoCr povlaků. Jak uvádí tab. 23, hmotnostní úbytek WC-10Co4Cr povlaků při měření za sucha byl cca 20× nižší, než tomu bylo u nepovlakovaných Mg slitin. Hmotnostní úbytek WC-10Co4Cr povlaků by byl ještě nižší při měření pod olejem, jelikož míra opotřebení byla při měření pod olejem taktéž nízká v porovnání se vzorky měřenými za sucha. Nicméně, z důvodu určité porozity povlaků nebylo možné tuto hodnotu správně stanovit, jelikož se v přítomných pórech nacházela rezidua maziva.



obr. 87: Závislost COF povlaku na čase měření a) WC-10Co4Cr povlaků s protikusem WC-12Co, b) Mg slitin AZ31 a AZ91 bez povlaků s protikusem WC-12Co

tab. 23: Výsledky tribologického hodnocení WC-10Co4Cr povlaků a Mg substrátů

Vzorek	Suché tření		S mazivem
	COF	Hm. úbytek [mg]	COF
WC-CoCr/AZ31 vs. WC-12Co	0,8	5,9	0,08
WC-CoCr/AZ91 vs. WC-12Co	0,8-0,9	6,6	0,09
AZ31 vs. WC-12Co	0,2-0,25	127,4	0,05-0,12
AZ91 vs. WC-12Co	0,2-0,25	120,0	0,1

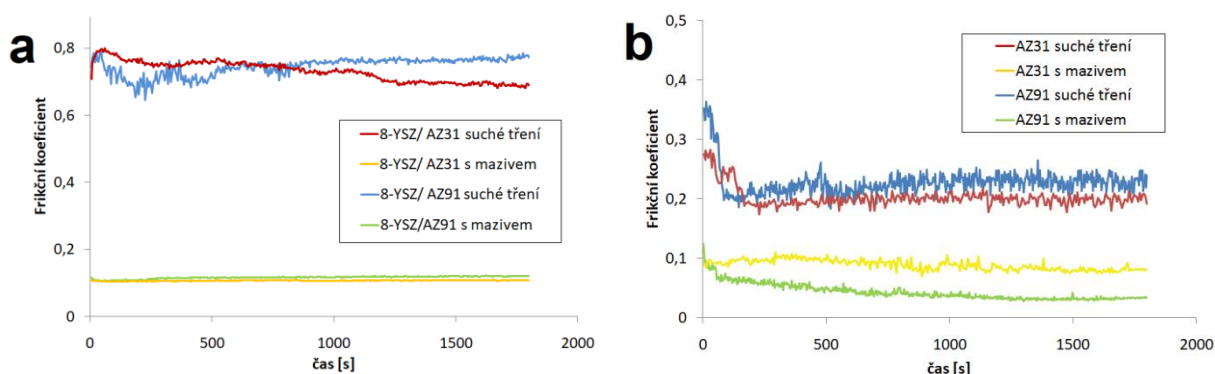
6.8.3 Tribologické vlastnosti 8-YSZ povlaků

Výsledky tribologických zkoušek 8-YSZ povlaků na Mg slitinách AZ31 a AZ91, které byly provedeny za sucha i pod olejem jsou uvedeny na obr. 88a. Pro porovnání byly stejně jako ve všech předchozích případech provedeny testy opotřebení na nepovlakované slitině AZ31 a AZ91 (obr. 88b). Z obr. 88a vyplývá, že během testu opotřebení za sucha byla v případě 8-YSZ povlaku na slitině AZ31 pozorována hodnota frikčního koeficientu okolo 0,8 a poté

mírně klesala po celou dobu až na hodnotu ~ 0,7. V případě 8-YSZ na slitině AZ91 byly do ~ 750 s pozorovány výrazné oscilace COF okolo 0,75. Po těchto 750 s došlo k ustálení COF na hodnotě 0,75. Byť se jedná o stejný povlak na různých Mg slitinách, chování těchto povlaků bylo mírně odlišné zejména v důsledku silné heterogenity struktury povlaku. Hmotnostní úbytek byl stanoven na 52,6 mg u 8-YSZ povlaku na AZ31 a 58,0 mg u 8-YSZ na AZ91 (tab. 24).

Provedením testů pod olejem došlo k výraznému poklesu COF pro obě povlakované slitiny až na hodnotu ~ 0,11 (tab. 24). Relativně shodné hodnoty COF naměřili u YSZ povlaků také Li a kol., [277], a Tao a kol., [278], kdy se naměřené hodnoty COF v obou případech pohybovali od 0,6 do 0,7. Krishnamurthy a kol. [279] uvádí, že vyšší hodnoty COF jsou způsobeny zvýšenou drsností povlaků v důsledku otevřených pórů na povrchu povlaků. Navíc díky tomu, že povlak je křehký a vazby mezi jednotlivými splanaty a částicemi v povlaku nejsou příliš vysoké (síly mechanického zakotvení) mezi povrchem povlaku a protikusem se mohou vyskytovat částice povlaku odlomené v důsledku opotřebení.

Měřením nepovlakovaných Mg slitin za sucha se ZrO₂ protikusem se u obou slitin pohybovala hodnota COF okolo 0,2-0,25 a křivky vykazovaly obdobný trend jako u protikusu WC-12Co. Měřením opotřebení s mazivem došlo k poklesu COF. Hodnoty COF u AZ31 se pohybovaly v rozsahu 0,08-0,1 a u AZ91 v rozsahu 0,04-0,06.



obr. 88: Závislost COF povlaku na čase měření a) 8-YSZ povlaků s protikusem ZrO₂, b) Mg slitin AZ31 a AZ91 bez povlaků s protikusem ZrO₂

tab. 24: Výsledky tribologického hodnocení 8-YSZ povlaků a Mg substrátů

Vzorek	Suché tření		S mazivem
	COF	Hm. úbytek [mg]	COF
8-YSZ/AZ31 vs. ZrO₂	0,7-0,8	52,6	0,11
8-YSZ/AZ91 vs. ZrO₂	0,75	58,0	0,11
AZ31 vs. ZrO₂	0,2	157,9	0,08-0,1
AZ91 vs. ZrO₂	0,2-0,25	148,0	0,05

6.9 Chování při opotřebení – Mg slitiny

Shrnutí výsledků otěrových zkoušek Mg slitin (tj. hmotnostní úbytek, COF a mechanismus opotřebení) s různými protikusy je uvedeno v *tab. 25*. Hmotnostní úbytky po provedení tribologických zkoušek jsou pro obě Mg slitiny v případě Si_3N_4 a WC-12Co protikusů velmi podobné. Největší hmotnostní úbytky byly zaznamenány v případě protikusu ze ZrO_2 . Jak v případě slitiny AZ31, tak i AZ91, hodnoty COF byly při suchém tření se všemi protikusy v rozsahu 0,2-0,25 a průběhy COF byly taktéž velmi podobné (*obr. 86-88*). Na *obr. 89* až *obr. 94* jsou uvedeny stopy po zkoušce opotřebení s protikusy Si_3N_4 , WC-12Co a ZrO_2 . U vzorků, kde byly provedeny tribologické zkoušky za sucha (*obr. 89-94a,b*) je možné pozorovat vyšší míru opotřebení, než tomu bylo u vzorků měřených pod olejem (*obr. 89-94c,d*). U vzorků měřených za sucha je ve všech případech možno pozorovat podélné rýhy způsobené abrazivním opotřebením a plastickou deformací povrchu. Působením napětí a vyčerpáním plasticity Mg slitiny docházelo u všech vzorků u povrchu ke vzniku trhlin. Na *obr. 89-obr. 94a,b* je možno pozorovat trhliny a delaminaci tenké vrstvy materiálu na povrchu vzorku, která vede až ke vzniku důlků.

Feng, [280], a další autoři, [281, 282], popisují, že během tření a testů opotřebení je v případě Mg slitin na bázi AZ rozhraní tuhého roztoku α /intermetalická fáze snadným zdrojem trhlin z toho důvodu, že intermetalické fáze (zejména fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ a Al_8Mn_5) jsou křehčí než okolní matrice. Navíc, u slitiny AZ91 se fáze β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ během plastické deformace ztrácí přilnavost k okolní matici α . To může nepříznivě ovlivnit mechanické vlastnosti slitiny. Předchozí studie, [282, 283], prokázaly, že tepelným zpracováním lze v matici α rozpustit fázi $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, čímž se výrazně zlepší odolnost proti opotřebení.

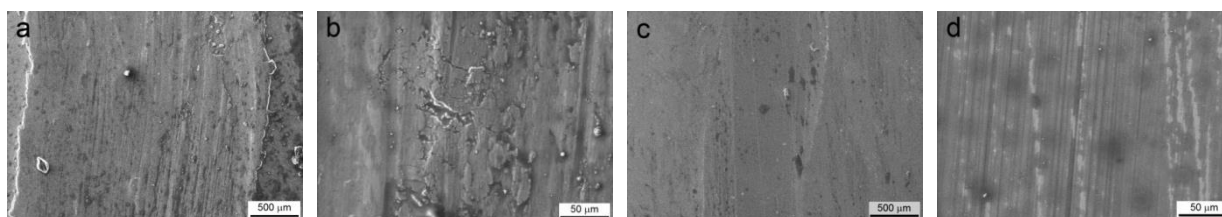
V případě vzorků měřených pod olejem jsou podélné rýhy více plýtké a výše zmíněné strukturní defekty (trhliny a delaminace) na povrchu nejsou pozorovány v takové míře, někdy vůbec. U vzorků měřených s mazivem docházelo pouze k abrazivnímu opotřebení.

tab. 25: Shrnutí výsledků otěrových zkoušek Mg slitin, M.O._s - mechanismus opotřebení při suchém tření, M.O._M - mechanismus opotřebení při tření s mazivem, A - abrazivní opotřebení, D - delaminace, T - vznik trhlin, O - oxidace

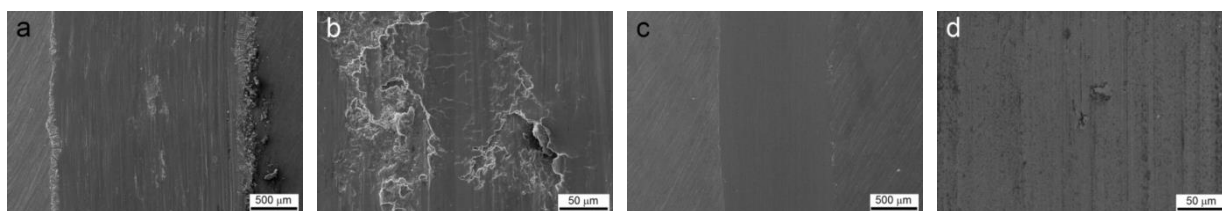
AZ31										
Hmotnostní úbytek [mg]			COF za sucha			M.O. _s	COF s mazivem			M.O. _M
Si_3N_4	WC-12Co	ZrO_2	Si_3N_4	WC-12Co	ZrO_2		Si_3N_4	WC-12Co	ZrO_2	
138,5	127,4	157,9	0,2-0,25	0,2-0,25	0,2	A,D,T,O	0,05-0,08	0,05-0,12	0,08-0,1	A
AZ91										
Hmotnostní úbytek [mg]			COF za sucha			M.O. _s	COF s mazivem			M.O. _M
Si_3N_4	WC-12Co	ZrO_2	Si_3N_4	WC-12Co	ZrO_2		Si_3N_4	WC-12Co	ZrO_2	
129,7	120,0	148,0	0,2-0,25	0,2-0,25	0,2-0,25	A,D,T,O	0,05-0,07	0,1	0,05	A

Dle literatury [284] je hlavním důvodem opotřebení slitiny AZ31 abraze, vznik trhlin a následná delaminace. Na rozhraní matrice α a přítomné intermetalické fáze AlMn může docházet ke vzniku trhlin, které se poté šíří k povrchu slitiny. Trhliny mohou vznikat rovněž ztrátou plasticity materiálu. Tyto trhliny se mohou šířit povrchovou vrstvou slitiny a nakonec mohou vést vlivem neustálé plastické deformace k delaminaci povrchových vrstev slitiny a vzniku důlků na povrchu [284].

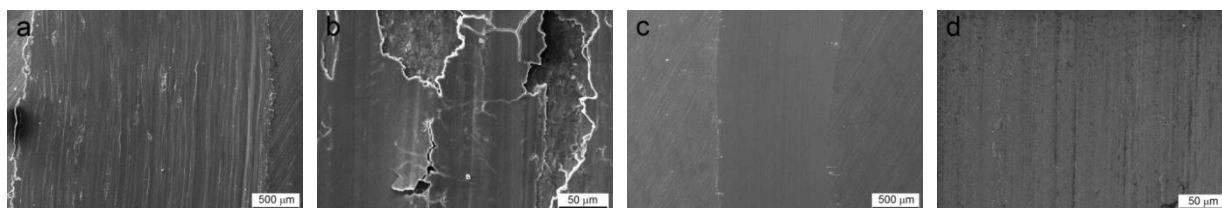
Zvýšená teplota vyvolaná fricí usnadňuje plastickou deformaci Mg substrátu v povrchové vrstvě, v důsledku čehož byl silně deformovaný materiál vytlačován mimo oblast kontaktu protikusů (kuličky) a Mg slitiny [281, 285, 286]. Vlivem tření docházelo k nárůstu teploty povrchu, což vedlo ke vzniku oxidů na povrchu. Tyto oxidy mohou být vlivem dalšího tření odloupnuty a mohou způsobovat další abrazivní opotřebení povrchu (tribooxidační opotřebení).



obr. 89: Snímek tribologické stopy na slitině AZ31 s Si_3N_4 protikusem, a) suché tření – pohled na celou stopu, b) suché tření – detail, c) tření s mazivem – pohled na celou stopu, d) tření s mazivem – detail



obr. 90: Snímek tribologické stopy na slitině AZ31 s WC-12Co protikusem, a) suché tření – pohled na celou stopu, b) suché tření – detail, c) tření s mazivem – pohled na celou stopu, d) tření s mazivem – detail

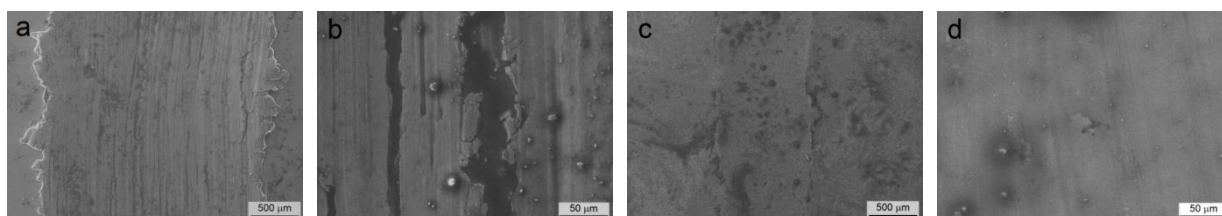


obr. 91: Snímek tribologické stopy na slitině AZ31 se ZrO_2 protikusem, a) suché tření – pohledna celou stopu, b) suché tření – detail, c) tření s mazivem – pohledna celou stopu, d) tření s mazivem - detail

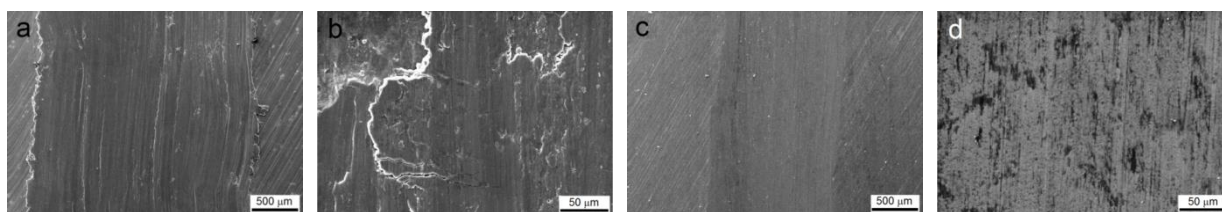
V souladu s literaturou, [280–284, 287], je mechanismus opotřebení slitiny AZ91 obdobný jako v případě slitiny AZ31. Spočívá v tom, že na rozhraní fází $\alpha/\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ iniciuje trhlinka, která se dále šíří substrátem k povrchu. To poté vede ke vzniku makrotrhlin, odlupování povrchu kovu a tím se tvoří v povrchu následně důlky zvyšující povrchovou drsnost, jak dokumentuje obr. 92-obr. 94a,b. Na styčné ploše kulička/vzorek během opotřebení a tření vzniká velké množství třecího tepla. Studie, [1, 287], prokázaly, že fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ nemá

během suchého tření výrazný zpevňující efekt na hranicích zrn. Navíc, fáze $Mg_{17}Al_{12}$ se během tření může odlupovat a může být až zcela vytržena do prostoru mezi povrch a protikus a působit abrazivně [281]. Chen, [281], uvádí, že s rostoucí rychlostí posuvu protikusu roste i uvolněné třecí teplo a tím narůstá i plasticita Mg slitiny a v materiálu se netvoří tolik trhlin. Nicméně, vlivem tření na vzduchu (v závislosti na rychlosti a zatížení) se na povrchu Mg substrátu tvoří tenká vrstva oxidu MgO, což vede k výraznému oxidačnímu opotřebení povrchu. Při tření se vrstva MgO rozpadá, odlupuje se a odhaluje se tak nový povrch, který může dále oxidovat. Održené zbytky MgO mohou nadále abrazivně rozrušovat povrch (tribooxidační opotřebení). Tento jev se neustále opakuje a narůstá tím i oxidační opotřebení, což zvyšuje plochu povrchu. Tím narůstá hodnota drsnosti a hodnota COF. Abrazivní zbytky se hromadí po okrajích otěrové stopy a nakonec se odloupnou.

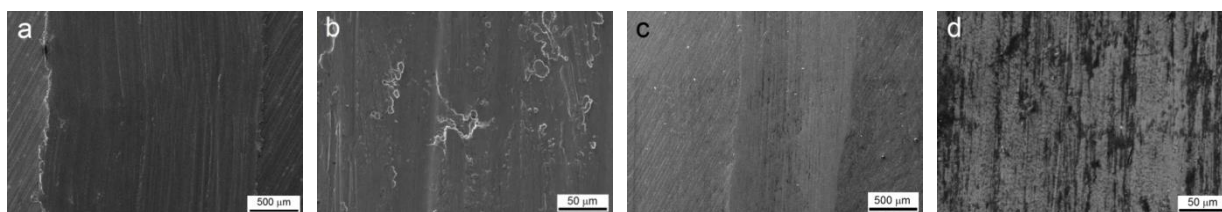
Jak je zjevné z obr. 89-obr. 94c,d, použitím maziva na styčné ploše kulička/vzorek vedlo ve všech případech ke snížení míry opotřebení. U všech vzorků jsou ve stopách viditelné pouze plýtké rýhy ve směru pohybu protikusu (abrazivní opotřebení). Ve všech stopách vzorků měřených s mazivem je možné na detailu pozorovat kromě podélných rýh právě také rezidua (znečištění) oleje.



obr. 92: Snímek tribologické stopy na slitině AZ91 s Si_3N_4 protikusem, a) suché tření – pohled na celou stopu, b) suché tření – detail, c) tření s mazivem – pohled na celou stopu, d) tření s mazivem – detail



obr. 93: Snímek tribologické stopy na slitině AZ91 s WC-12Co protikusem, a) suché tření – pohled na celou stopu, b) suché tření – detail, c) tření s mazivem – pohled na celou stopu, d) tření s mazivem – detail



obr. 94: Snímek tribologické stopy na slitině AZ91 se ZrO_2 protikusem, a) suché tření – pohled na celou stopu, b) suché tření – detail, c) tření s mazivem – pohled na celou stopu, d) tření s mazivem - detail

6.10 Chování při opotřebení – povlaky

Shrnutí výsledků otěrových zkoušek povlaků s příslušnými protikusy - $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ vs. Si_3N_4 , WC-10Co4Cr vs. WC-12Co, 8-YSZ vs. ZrO_2 je uvedeno v tab. 26. Jak je z výsledků patrné, hodnoty COF i hmotnostní úbytky se pro jednotlivé povlaky lišily. Nejnižší hodnoty hmotnostního úbytku po provedené otěrové zkoušce byly zjištěny v případě WC-10Co4Cr povlaků, a to 5,9 a 6,6 mg. Nicméně, u těchto povlaků byla během suchého tření naměřena nejvyšší hodnota COF, a to ~ 0,8 (tab. 26). Jak popisují ve své studii Liu a Bolleli, [57, 288, 289], vyšší tvrdost karbidu WC výrazně znesnadňuje tření a odbrušování povrchu. Nejvyšší hodnoty hmotnostního úbytku byly získány v případě povlaků na bázi ZrO_2 . Zde byly naměřené hodnoty hmotnostního úbytku přibližně 9× vyšší v porovnání s WC-10Co4Cr povlaky, a to 52,6 a 58,0 mg. Hodnoty COF během suchého tření byly taktéž vysoké (0,7-0,8). Nejnižší hodnoty COF během suchého tření byly zjištěny u $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ povlaků, které byly srovnatelné s hodnotami nepovlakovaných Mg slitin (tab. 25), a to 0,2 až 0,35. Na druhou stranu, hodnoty hmotnostních úbytků byly přibližně 4× vyšší v porovnání s WC-10Co4Cr povlaky.

tab. 26: Shrnutí výsledků otěrových zkoušek povlaků, M.O.s - mechanismus opotřebení při suchém tření, M.O.M - mechanismus opotřebení při tření s mazivem, A - abrazivní opotřebení, D - delaminace, T - vznik trhlin, O - oxidace, K - křehký lom

AZ31/povlaky										
Hmotnostní úbytek [mg]			COF za sucha			M.O.s	COF s mazivem			M.O.M
Si_3N_4	WC-12Co	ZrO_2	Si_3N_4	WC-12Co	ZrO_2		Si_3N_4	WC-12Co	ZrO_2	
26,2	5,9	52,6	0,25-0,35	0,8	0,7-0,8	A,D,T,O,(K)	0,07-0,08	0,08	0,11	A,(K)
AZ91/povlaky										
Hmotnostní úbytek [mg]			COF za sucha			M.O.s	COF s mazivem			M.O.M
Si_3N_4	WC-12Co	ZrO_2	Si_3N_4	WC-12Co	ZrO_2		Si_3N_4	WC-12Co	ZrO_2	
25,3	6,6	58,0	0,2-0,3	0,8-0,9	0,75	A,D,T,O,(K)	0,07	0,09	0,11	A,(K)

Na obr. 95-obr. 97 jsou uvedeny stopy po zkoušce opotřebení $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$, WC-10Co4Cr a 8-YSZ povlaků s protikusy Si_3N_4 , WC-12Co a ZrO_2 . U vzorků, kde byly provedeny tribologické zkoušky za sucha (obr. 95-obr. 97a,b) je možné pozorovat vyšší míru opotřebení, než tomu bylo u vzorků měřených pod olejem (obr. 95-obr. 97c,d). U všech deponovaných povlaků byly na povrchu povlaků po provedení otěrových testů pozorovatelné hluboké rýhy ve směru pohybu protikusu, které jsou charakteristické pro abrazivní opotřebení.

U $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ a WC-10Co4Cr povlaků byl pozorován vznik trhlin, delaminace a vznik důlků v důsledku vyčerpání plasticity matrice povlaku. U obou těchto povlaků docházelo navíc k tribooxidačnímu opotřebení (obr. 95-obr. 96). V případě WC-10Co4Cr povlaků navíc docházelo k fragmentaci a vytrhávání zrn karbidů WC (obr. 96a,b). U 8-YSZ povlaků docházelo kromě abrazivního opotřebení k fragmentaci a vzniku trhlin křehkým

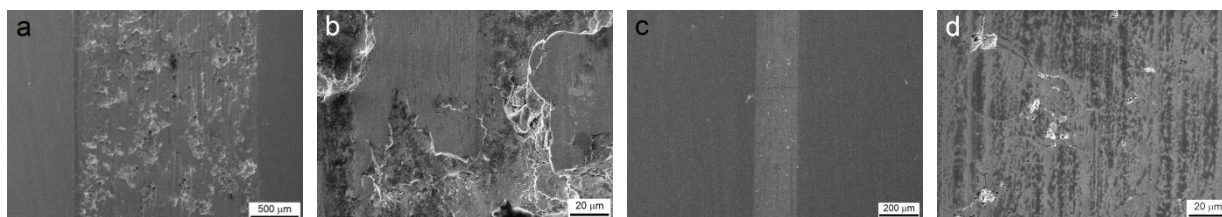
lomem a k vytrhávání částí splatek a částí povlaku (*obr. 97a,b*), což bylo popsáno i v několika předešlých pracích, [278, 290].

Hodnoty COF a míra opotřebení výrazně klesly po použití maziva (*tab. 25*). U všech povlaků docházelo k poklesu šířky stopy opotřebení (*obr. 95-obr. 97c,d*). U $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ a WC-10Co4Cr povlaků bylo pozorováno pouze abrazivní opotřebení, v případě 8-YSZ povlaků bylo pozorováno abrazivní opotřebení v kombinaci křehkého lomu povrchových částí povlaku. Docházelo k odhalení uzavřených pórů a odkrývání hranic splatek (*obr. 95-obr. 96d*). Je nutné si však uvědomit, že maziva výrazně snižují tření, avšak když teplota maziva během tření stoupá, jeho viskozita klesá a tím se mění nejen koeficient tření, ale i míra opotřebení [291].

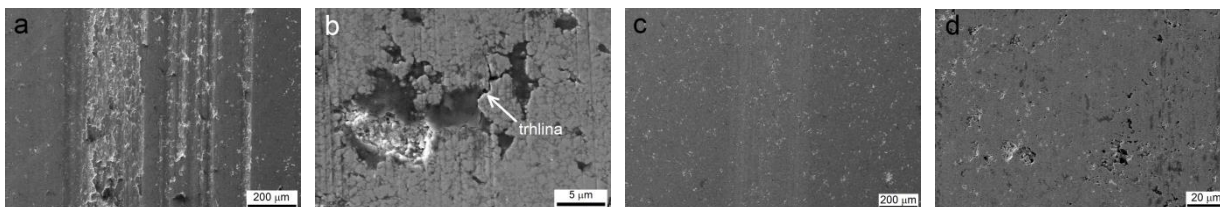
Co se týče mechanismu opotřebení $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ povlaků, na základě poznatků z literatury [292] bylo zjištěno, že na fázovém rozhraní karbid/matrice nebo na hranicích splatek iniciuje v důsledku tření trhlinka, která se následně šíří povrchovou vrstvou materiálu. To poté v plasticky deformovaných oblastech vede ke vzniku makrotrhlin v důsledku lokálního vyčerpání plasticity [293]. Následně při dalším opotřebení dochází k delaminaci a vzniku důlků na povrchu nebo vytrhávání částí jednotlivých splatek [80].

Bolelli, [177], ve své studii zmiňuje, že během cyklického namáhání povlaků dochází k únavovému porušení materiálu. Vzniklé důlky na povrchu povlaku jsou výsledkem únavových trhlin, které iniciují a šíří se podél hranic splatek a nenatavených částic. Povrch stopy opotřebení může být současně pokrytý diskontinuální vrstvou obroušených částic a oxidů vzniklých během tření, kdy docházelo k uvolňování třecího tepla. Přítomnost těchto odbroušených a zoxidovaných částic byla rovněž pozorována na povrchu $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ povlaků (*obr. 95a,b*).

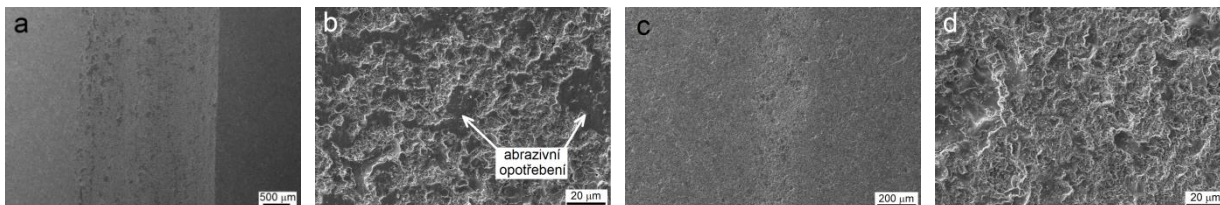
Tabrett, [294], a jiní autoři, [228, 265, 295], uvádí, že karbidy přítomné ve struktuře povlaku mohou do jisté míry působit díky své tvrdosti jako ochrana proti opotřebení. Austenitická matrice má dobrou tažnost a plasticitu. Úlohou matrice je poskytnutí mechanické podpory karbidům a naopak karbidy chrání matici před opotřebením. Pokud je ve struktuře povlaku málo karbidů, matrice není dostatečně chráněna proti opotřebení a je přednostně deformována a odstraněna během opotřebení. Očekává se, že odolnost proti opotřebení vzrůstá s rostoucím objemem karbidů ve struktuře povlaku [141, 177, 294].



obr. 95: Snímek tribologické stopy na $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ povlaku s Si_3N_4 protikusem, a) suché tření – pohledna celou stopu, b) suché tření - detail, c) tření s mazivem – pohled na celou stopu, d) tření s mazivem – detail



obr. 96: Snímek tribologické stopy na povlaku WC-10Co4Cr s WC-12Co protikusem, a) suché tření – pohledna celou stopu, b) suché tření - detail, c) tření s mazivem – pohled na celou stopu, d) tření s mazivem - detail



obr. 97: Snímek tribologické stopy na 8-YSZ povlaku se ZrO₂ protikusem, a) suché tření – pohledna celou stopu, b) suché tření – detail, c) tření s mazivem - pohledna celou stopu, d) tření s mazivem - detail

Mechanismus opotřebení WC-10Co4Cr povlaků je do jisté míry podobný jako je tomu v případě Fe₄₈Cr₂₈Ni₁₆Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75} povlaků. Dle literatury bylo stanoveno, že v případě WC-10Co-4Cr povlaků probíhá opotřebení simultánně třemi odlišnými mechanismy [289, 296], a to 1.) abrazivním opotřebením spojeným se vznikem podélných rýh na povrchu (obr. 96a), kdy jsou ovlivněny jak matrice, tak i zrna karbidu WC. Rýhy jsou utvořeny tvrdou kuličkou slinutého WC-12Co a/nebo vzniklými úlomky a vytrženými částicemi povlaku během opotřebení, které se mohou volně pohybovat mezi povrchem povlaku a WC-12Co kuličkou [289]. Dále dochází ke 2.) vzniku trhlin (až delaminaci), fragmentaci a vytrháváním zrn karbidů. Z detailu obr. 96b je zjevné, že se trhliny šířily především podél rozhraní matrice/karbid a skrz rozsáhlejší oblasti matrice.

V důsledku rozdílných vlastností karbidů a matrice vzniká po nástřiku v okolí částic karbidů pnutí. Tato pnutí mohou vést ke vzniku mikrotrhlin, které se bez vnějšího napětí dále nešíří. Působením napětí v důsledku tření však dochází k šíření těchto trhlin a vzniku makrotrhlin, delaminaci a dále ke vzniku důlků [289]. Během tření dochází navíc k 3.) oxidaci povrchu vlivem uvolněného třecího tepla. Na povrchu tak mohou vznikat lamelární oxidy Co, Cr a W [296].

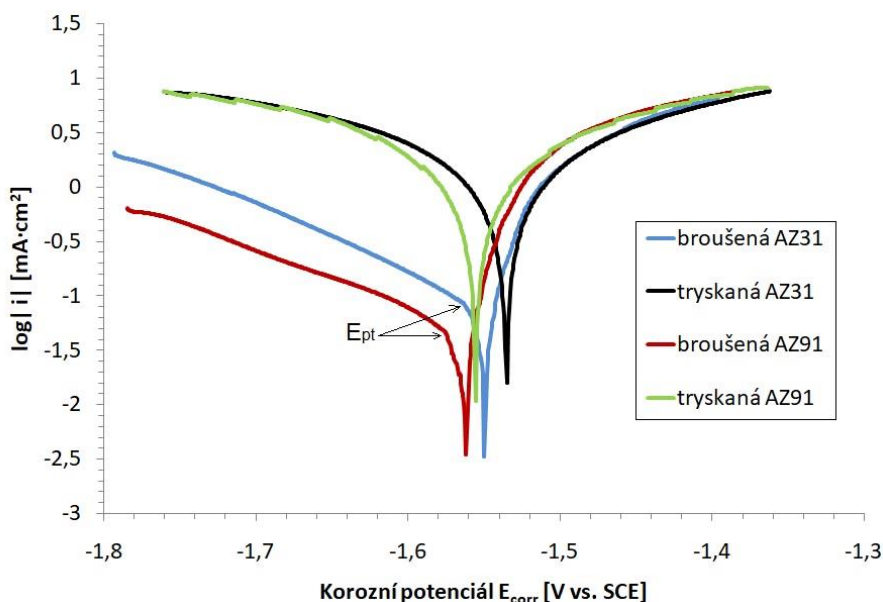
V případě konvenčních částečně stabilizovaných YSZ povlaků je dle literatury mechanismus opotřebení dán kombinací křehkého lomu a abrazivního opotřebení (podporovaný delaminací splatů a malých fragmentů z povrchu) [278, 290]. Krishnamurthy, [279], uvádí, že mechanismus opotřebení YSZ povlaků spočívá v iniciaci trhliny a delaminaci mezi dvěma splaty. Během cyklického namáhání dochází k šíření trhliny podél hranic splatů, což má za následek konečné odloupení splatu z povrchu. Napěťová pole vzniklá během tření vedou k iniciaci trhlin kolmých na rozhraní povlak/substrát a dochází k jejich šíření skrz celý povlak po hranicích splatů. V případě YSZ povlaků stříkaných metodou APS bylo zjištěno, že mezi splaty jsou slabé soudržné síly a dochází k jejich delaminaci. Tento degradační mechanismus vede k silnému opotřebení keramického materiálu [277, 278].

6.11 Hodnocení elektrochemických vlastností

6.11.1 Elektrochemické korozní chování Mg slitin

Na obr. 98 jsou vykresleny typické potenciodynamické polarizační křivky broušených a tryskaných Mg slitin AZ31 a AZ91 v 3,5% roztoku NaCl. Stanovené hodnoty korozního potenciálu, E_{corr} , a korozní proudové hustoty, i_{corr} , jsou uvedeny v tab. 27. Jak je možné pozorovat, hodnoty E_{corr} broušených slitin AZ31 i AZ91 jsou téměř totožné, avšak lze pozorovat, že po tryskání došlo u obou slitin k mírnému posuvu k více pozitivním hodnotám. Na druhou stranu, tryskáním Mg slitin došlo v porovnání s broušenými slitinami k výraznému nárůstu korozní proudové hustoty, i_{corr} , a tím i korozní rychlosti, která je mírou i_{corr} . Tento jev nastal pravděpodobně v důsledku plastické deformace povrchu, zvýšení drsnosti a nárůstu kontaktní plochy s roztokem NaCl a nárůstu elektrochemické aktivity. Zhang a kol., [297], tento jev navíc zdůvodňují tím, že u tryskané slitiny AZ vzniklo po tryskání v povrchové vrstvě velké množství rekrystalizované fáze β -Mg₁₇Al₁₂ o velikosti několika desítek nm, což vede k mikrogalvanické korozi a zhoršení korozních vlastností vzorku.

Jak je možné pozorovat z křivek odpovídající broušeným slitinám, v katodické oblasti ~ 50 mV od E_{corr} došlo k prudkému poklesu i_{corr} . Song, [4, 5], uvádí, že u slitin na bázi AZ dochází k lokální korozi (pittingu) v roztocích solí při potenciálu negativnějším než E_{corr} (tj. v katodické oblasti). Na polarizační křivce získané potenciodynamicky se tento potenciál označuje jako E_{pt} . Při hodnotě E_{pt} je lokální koroze doprovázena výrazným vývojem vodíku vzniklým rozpouštěním povrchu Mg substrátu. V anodické oblasti je pozorován prudký nárůst korozní proudové hustoty v důsledku rozpouštění Mg slitiny a rychlého průběhu koroze bez tvorby pasivační vrstvy.



obr. 98: Výsledky potenciodynamických zkoušek Mg slitin AZ31 a AZ91

tab. 27: Získané hodnoty korozního potenciálu a korozní proudové hustoty broušených a tryskaných Mg slitin AZ31 a AZ91

	Korozní potenciál E_{corr} [mV]	Korozní proudová hustota i_{corr} [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]
broušená AZ31	-1546 ± 13	64 ± 8
tryskaná AZ31	-1534 ± 3	928 ± 153
broušená AZ91	-1558 ± 3	32 ± 7
tryskaná AZ91	-1539 ± 4	1104 ± 86

Povrch broušené a tryskané Mg slitiny AZ31 zobrazuje *obr. 99* a *obr. 100* a povrch broušené a tryskané slitiny AZ91 po provedení potenciodynamického měření v 3,5% roztoku NaCl zobrazuje *obr. 102* a *obr. 103*. U obou broušených slitin jsou na povrchu viditelné oblasti s výrazným korozním napadením. Jedná se o bodovou korozi (pitting) [298], která nastala v důsledku mikrogalvanické koroze mezi přítomným tuhým roztokem α a intermetalickou fází. V případě slitiny AZ31 nastala mikrogalvanická koroze mezi přítomným tuhým roztokem α a intermetalickými fázemi Al_8Mn_5^6 , Mg_2Si [1, 299, 300] nebo přítomnými hranicemi zrn (*obr. 99b*). V případě broušené slitiny AZ91 se převážně jednalo o mikrogalvanickou korozi mezi tuhým roztokem α a fází $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ (*obr. 102b*). Jak je pozorovatelné na *obr. 99* a *obr. 102*, korozní napadení slitiny AZ31 i AZ91 nastalo na více místech.

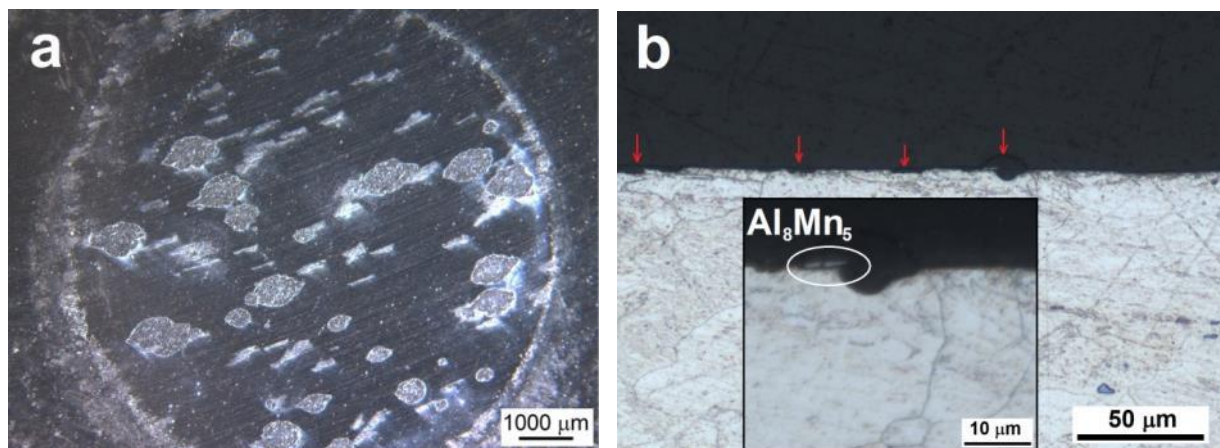
Na *obr. 100a* je zobrazen povrch tryskané slitiny AZ31 po provedení potenciodynamického měření v 3,5% roztoku NaCl. Zde došlo k výraznějšímu koroznímu napadení v porovnání s broušenou slitinou AZ31. Z *obr. 100b* je navíc možno pozorovat, že koroze prostoupila do větší hloubky materiálu v porovnání s broušenou slitinou (*obr. 99*) díky přítomnosti deformačně ovlivněné vrstvy. Argade, [301], Birbilis, [302], a Liu, [42], ve svých studiích předpokládali, že zjemněním zrna by mohlo dojít ke zlepšení korozní odolnosti tryskané slitiny AZ31 zlepšením pasivačního efektu a snížením míry galvanické koroze mezi středem a hranicemi zrna. U testovaných vzorků v experimentální části však byl pozorován opačný efekt, který zaznamenali také Zhang a kol., [297]. Podle Zhanga totiž může v povrchové vrstvě po tryskání dojít k rekrystalizaci, zjemnění zrna a případně až k precipitaci fáze $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ o velikosti několika desítek nm, což může vést k mikrogalvanické korozi a výraznému zhoršení korozních vlastností slitiny.

Na *obr. 100b* a *obr. 101* je možné pozorovat, že k iniciaci korozního napadení s největší pravděpodobností došlo právě na výše zmíněném rozhraní přítomné intermetalické fáze Al_8Mn_5 a Mg_2Si (případně rekrystalizované fáze β , jak uvádí Zhang) na povrchu a na hranicích zrna. Stejnou iniciaci koroze Mg slitiny AZ31 zaznamenali také Pawar a kol. [303]. Ti však navíc pozorovali, že po vytvoření počátečních korozních důlků v okolí intermetalických fází došlo dlouhodobou expozicí k vývoji nitkové koroze, kdy čelo koroze se pohybuje podél ramen dendritů tuhého roztoku α . Tyto „korozní fronty“ jsou zastaveny

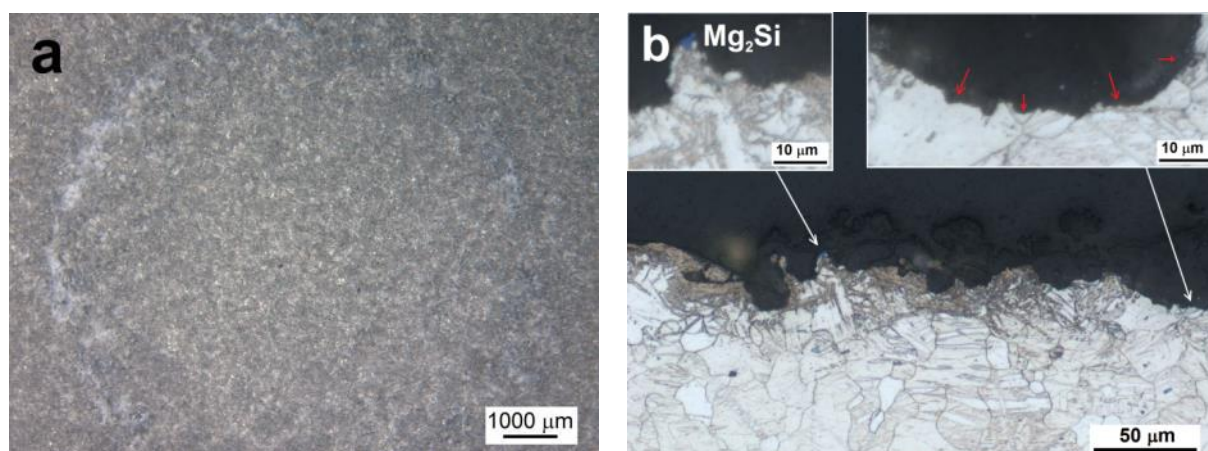
⁶ Dle Cao a kol. se u slitiny AZ31 mohou vyskytovat 4 typy aluminidů manganu – Al_8Mn_5 (největší podíl), $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$, $\epsilon\text{-AlMn}$ (pravděpodobně $\text{Al}_9\text{Mn}_{11}$) a $\beta\text{-Mn(Al)}$ [318]

hranicemi zrna, kde je pozorována vyšší koncentrace Al, Zn a Mn, a slouží tudíž jako korozní bariéra.

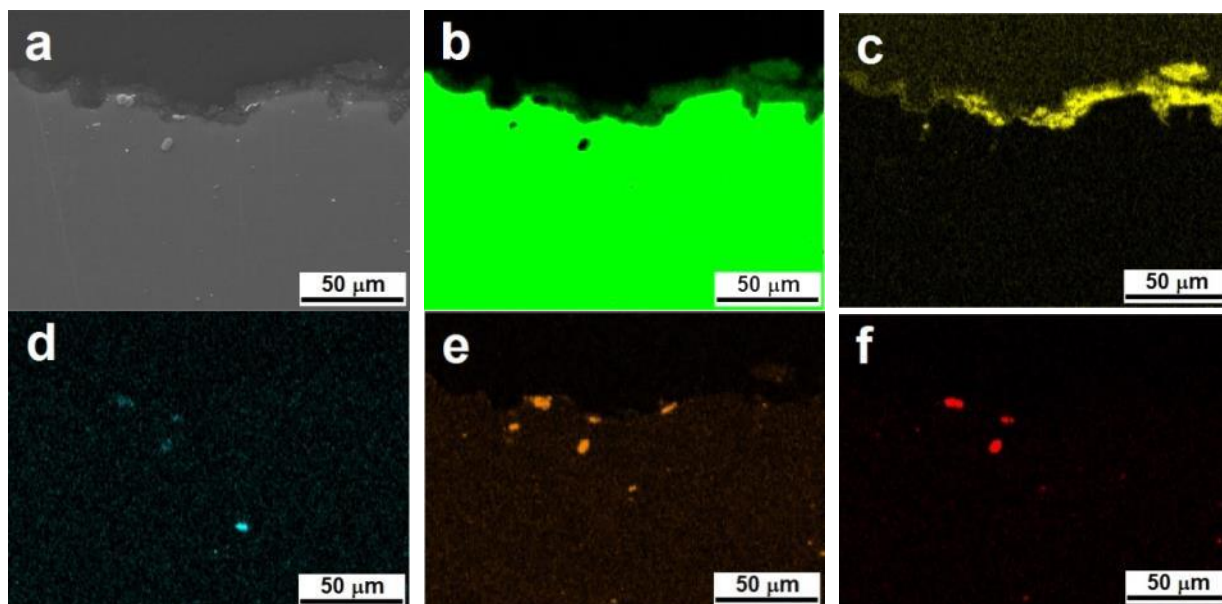
Koroze slitiny AZ31 tedy dle těchto autorů postupuje hlavně po zrnech a nikoliv po hranicích zrn, což je v souladu s experimentálními výsledky této práce. Jak je totiž uvedeno na detailu obr. 100b, po odkorodování oblasti s výraznou deformací byl pozorován stejný jev, kdy hranice zrna brání prostupu koroze. Výrazný vliv na propagaci koroze má dle literatury [303] i orientace zrna. U zrna s nebazální orientací byl zaznamenán vyšší projev koroze než u zrna s bazální orientací. Koroze u zrna s nebazální orientací prostoupila až do dvojnásobné hloubky než tomu bylo u zrna s bazální orientací.



obr. 99: Broušená AZ31 po vystavení roztoku NaCl, a) povrch, b) kolmý výbrus



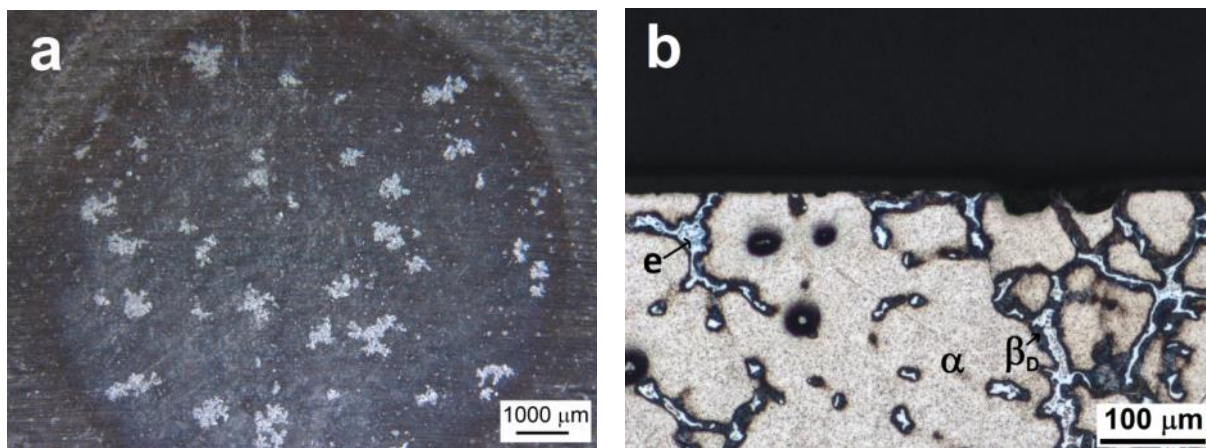
obr. 100: Tryskaná AZ31 po vystavení roztoku NaCl, a) povrch, b) kolmý výbrus



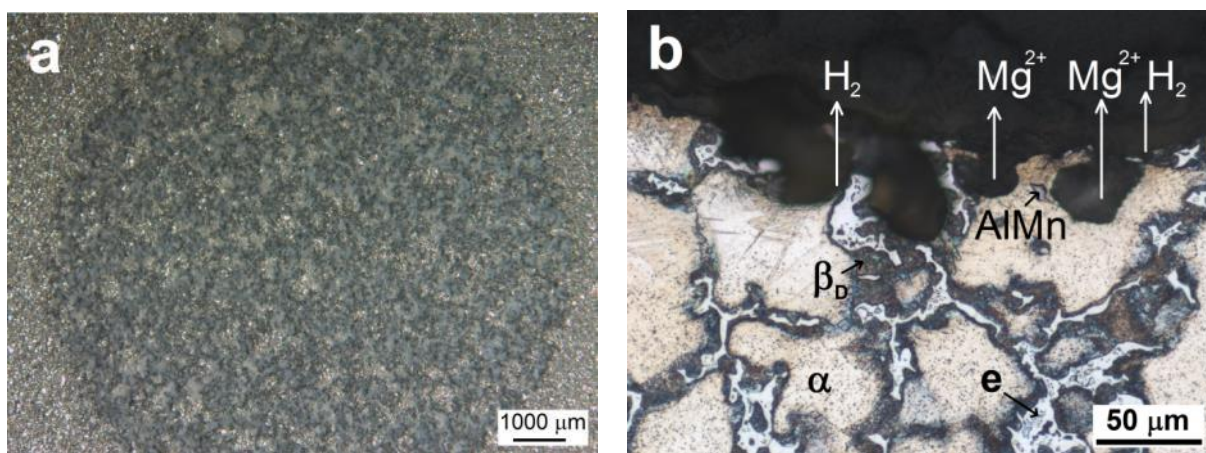
obr. 101: Prvkový mapping tryskané slitiny AZ31 po provedení potenciodynamických testů, a) analyzovaná oblast, b) Mg, c) O, d) Si, e) Al, f) Mn

Na obr. 103a je zobrazen povrch tryskané slitiny AZ91. Jak je možné pozorovat, porovnáním tryskané AZ91 s broušenou AZ91 docházelo ke stejnému projevu koroze, pouze ve větší míře. U tryskané slitiny je patrný výrazný projev koroze povrchu v důsledku zvýšené drsnosti povrchu slitiny a zvýšené elektrochemické aktivity. Provedením prvkové analýzy slitiny tryskané AZ91 po vystavení roztoku NaCl (obr. 104) bylo prokázáno, že přednostně dochází k rozpouštění fáze α (anoda, -1,642 V) a fáze β -Mg₁₇Al₁₂ je v roztoku NaCl katodou (-1,35 V) [304]. Abbasi, [305], uvádí, že fáze β -Mg₁₇Al₁₂ přítomná v Mg slitinách má výrazný vliv na jejich korozní chování. Obecně tato intermetalická fáze působí jako katoda a dobře se pasivuje díky vyšší koncentraci Al. Autor uvádí, že po rozpuštění anody (tuhý roztok α) může fáze β -Mg₁₇Al₁₂ zastat roli bariéry. Avšak korozní chování závisí na velikosti fáze β -Mg₁₇Al₁₂ a její distribuci ve slitině. Je-li velikost fáze β dostatečná a fáze je homogenně dispergována v matici α může hrát roli bariéry proti korozi. Pokud je vzdálenost mezi částicemi fáze β -Mg₁₇Al₁₂ velká, dochází ke vzniku galvanického článku a poklesu korozní odolnosti slitiny.

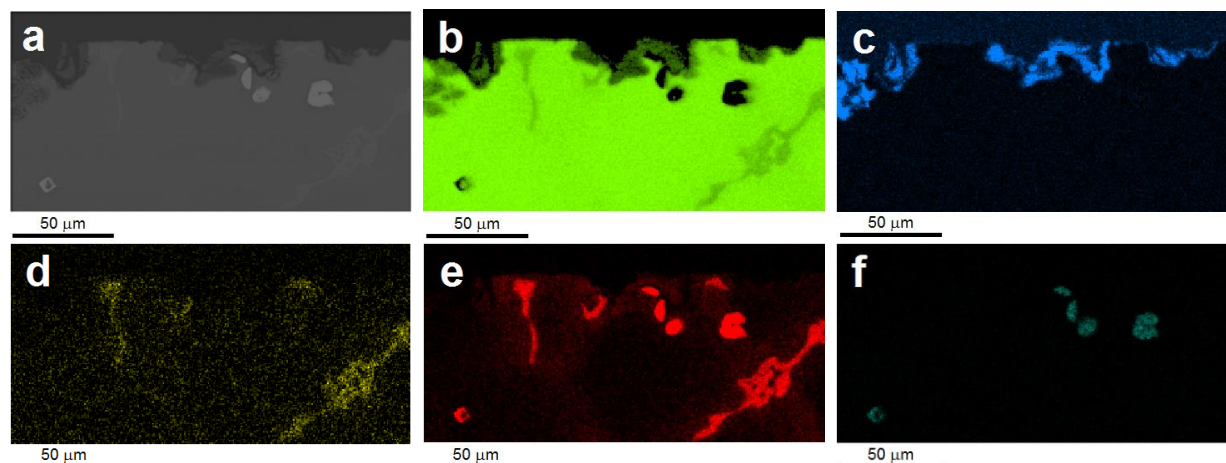
Song, [4, 299, 306], uvádí, že pokud je katodou nečistota nebo menší částice, může dojít k jejímu podkorodování. Typickým případem jsou také částice Al₈Mn₅ s vyšší hodnotou potenciálu, které jsou vůči tuhému roztoku α taktéž katodou. Na obr. 104 je možné pozorovat, že přítomné korozní produkty se hromadí na povrchu. EDS analýza prokázala, že se jedná o MgO (resp. Mg(OH)₂).



obr. 102: Broušená AZ91 po vystavení roztoku NaCl, a) z povrchu, b) kolmý výbrus



obr. 103: Trysaná AZ91 po vystavení roztoku NaCl, a) z povrchu, b) kolmý výbrus

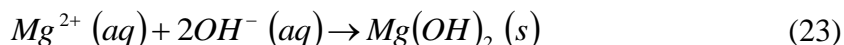


obr. 104: Prvkový mapping trysané slitiny AZ91 po vystavení roztoku NaCl, a) analyzovaná oblast, b) Mg, c) O, d) Zn, e) Al, f) Mn

Přítomnost $Mg(OH)_2$ na povrchu si mnozí autoři [4, 299, 306] vysvětlují tím, že ve vodném prostředí se fáze α (jak v případě slitiny AZ31, tak i AZ91) rozpouští dle Rovnice 20(20):



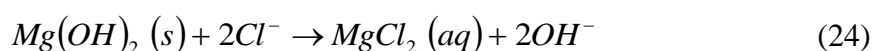
V kyselém prostředí dochází na katodě ke spotřebování elektronů vzniklých během reakce na anodě za vzniku plynného vodíku (*Rovnice 21*). V neutrálním nebo zásaditém prostředí dochází na katodě k reakci za vzniku plynného vodíku a OH⁻ iontů (*Rovnice 22*). Rozpuštěný Mg ve vodném prostředí reaguje se vzniklými OH⁻ ionty za vzniku Mg(OH)₂ (*Rovnice 23*), jak popisuje Pourbaixův diagram.



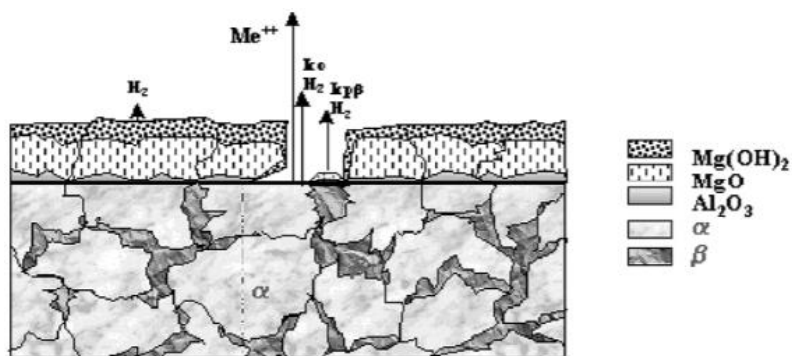
Anodická reakce zahrnuje nestabilní meziproduct, kterým je monovalentní Mg⁺ s krátkou životností. Proces redukce vodíku (*Rovnice 21* a *22*) a vodíkové přepětí na katodě hraje důležitou roli v korozi Mg. Korozní reakce Mg slitin nebyla systematicky a zcela uspokojivě popsána. Je však rozumné očekávat, že koroze Mg slitiny je podobná čistému Mg, kde Mg je hlavní složkou během anodického rozpouštění. Bylo pozorováno, [307], že Al se rozpouštěl v menší míře také, nicméně analýzy prokázaly, že k rozpouštění Zn nedocházelo.

Hoey a Cohen, [308], popisují, že se vrstva MgO a na ní vnější vrstva Mg(OH)₂ tvoří na povrchu při pH > 9. Vrstva Mg(OH)₂ by měla být podle Pourbaixova diagramu stabilní a tvořit ochranu Mg při vyšším pH. Pourbaixův diagram však neuvažuje existenci monovalentního Mg⁺ a hydridů MgH₂. Existenci těchto dvou stavů zohlednil ve své studii Perrault, [309]. Perrault však navíc uvedl, že čistý Mg není ve vodném prostředí nikdy v rovnováze a na povrchu probíhají různé reakce v závislosti na stavu a na prvkovém složení Mg slitiny.

Ve vzniklé vrstvě Mg(OH)₂ však vznikají trhliny, kterými prochází médium k povrchu Mg a to umožňuje další korozi. V přítomnosti Cl⁻ iontů dochází k dalšímu narušování Mg(OH)₂, kdy vzniká ve vodě rozpustný MgCl₂ (*Rovnice 24*). Tím dochází k dalšímu rozrušení pasivační vrstvy na povrchu kovu. Vzniklé OH⁻ ionty přechází do roztoku a zvyšují jeho pH.



Pomocí XPS bylo prokázáno, [299], že na povrchu slitiny AZ91 se vytváří celkem 3 vrstvy korozních produktů (*obr. 105*). Vnitřní vrstva sestává z Al₂O₃, prostřední vrstva je tvořena hlavně MgO a vnější vrstva je tvořena Mg(OH)₂. Loose, [310, 311], uvádí, že na povrchu fáze β se nachází více stabilní pasivační vrstva Al₂O₃ než na fázi α, a to z důvodu vyššího obsahu Al. Wang, [312], pomocí XRD analýzy prokázal, že na povrchu slitiny AZ91 se nachází kromě MgO, Mg(OH)₂ a Al₂O₃ také komplexní sůl Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·8H₂O.



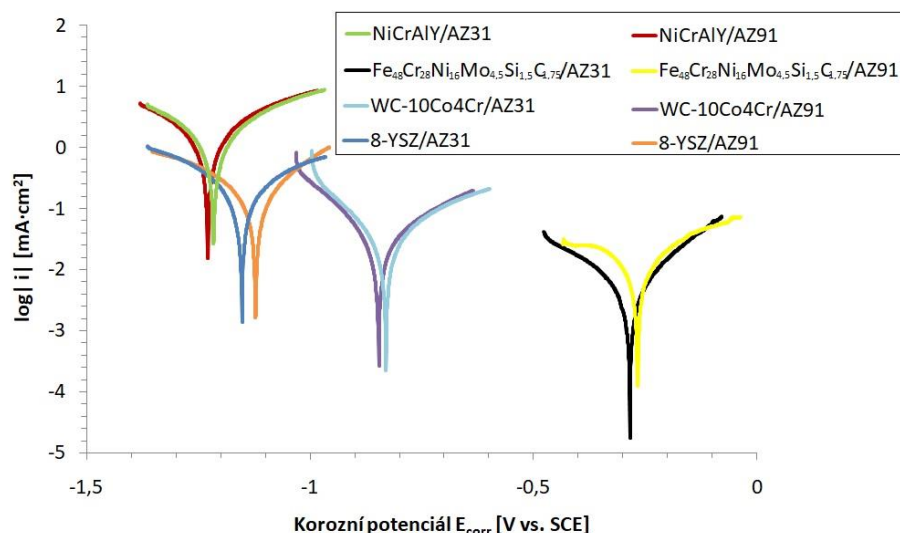
obr. 105: Povrch slitiny AZ91 po vystavení koroznímu prostředí [299]

6.11.2 Elektrochemické korozní chování povlakovaných Mg slitin

Na obr. 106 jsou vykresleny typické potenciodynamické polarizační křivky Mg slitiny AZ31 a AZ91 s žárově stříkanými povlaky v 3,5% roztoku NaCl. Stanovené hodnoty korozního potenciálu, E_{corr} , a korozní proudové hustoty, i_{corr} , jsou uvedeny v tab. 28. Jak je možné pozorovat z tab. 28, po nástřiku povlaků došlo k nárůstu hodnoty E_{corr} v porovnání s nepovlakovanými Mg slitinami. Nicméně, v porovnání se slitinou AZ91 je v případě NiCrAlY povlaku a NiCrAlY/8-YSZ duplexního povlaku hodnota i_{corr} o řád vyšší v porovnání s Mg slitinami, a tudíž i koroze ve vodném roztoku NaCl probíhá podstatně rychleji.

Vysoké hodnoty i_{corr} si lze vysvětlit tím, že NiCrAlY povlak a NiCrAlY/8-YSZ duplexní povlak je nehomogenní, obsahuje trhliny a póry a v případě samotného NiCrAlY povlaku nedochází ani k celkovému pokrytí povrchu substrátu. Vystavením vzorku koroznímu prostředí, elektrolyt (NaCl) snadno prostoupí na rozhraní NiCrAlY/AZ91, kde dojde k vytvoření galvanického článku. Song a Atrens uvádí, [299], že Mg slitiny jsou náchylné na galvanickou korozi. Galvanická koroze je dobře pozorovatelná u Mg přiléhajícího ke katodě. Katodou mohou být jiné (ušlechtilejší) kovy v kontaktu s Mg nebo se jedná o přítomné nečistoty anebo jiné fáze v Mg slitinách. Kovy s nízkým vodíkovým přepětím, jakými jsou kovy a slitiny na bázi Fe, Ni a Cu představují příčiny galvanické koroze Mg slitin [4, 299]. Kovy kombinující pozitivnější potenciál s vysokým přepětím vodíku, jako např. Al, Zn a Sn jsou méně škodlivé. Pokud je však Mg slitina v kontaktu s jiným kovem, není schopna se proti galvanické korozi efektivně chránit.

Nižších hodnot i_{corr} bylo dosaženo v případě WC-10Co4Cr a $Fe_{48}Cr_{28}Ni_{16}Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75}$ povlaků. Tyto povlaky tak mohou krátkodobě chránit Mg substráty proti korozi. V případě, že by u těchto dvou typů povlaků došlo k prostupu roztoku NaCl na rozhraní povlak/substrát, bude mechanismus koroze probíhat stejně jako v případě NiCrAlY povlaku. Mg substrát se stane obětovanou anodou a povlak bude katodou.



obr. 106: Výsledky potenciodynamické analýzy povlakovaných Mg slitin AZ31 a AZ91

tab. 28: Získané hodnoty korozního potenciálu a korozní proudové hustoty broušených a tryskaných Mg slitin AZ31 a AZ91

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

Charakterizace NiCrAlY a 8-YSZ/NiCrAlY povlaků na Mg slitinách

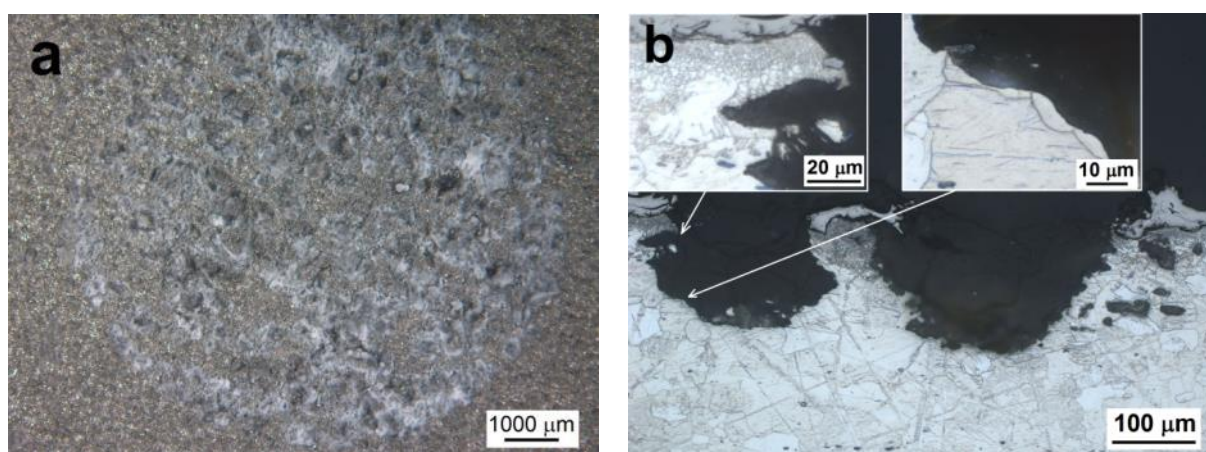
Povrch NiCrAlY povlaku na povrchu tryskané Mg slitiny AZ31 zobrazuje obr. 107 a povrch NiCrAlY povlaku na povrchu tryskané Mg slitiny AZ91 po provedení potenciodynamického měření v 3,5% NaCl zobrazuje obr. 108. Z obr. 107-obr. 108a je pozorovatelné, že po provedení potenciodynamických měření došlo ke korozi Mg substrátu, kdy vzniklý $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (šedé a bílé oblasti) vystupuje na povrch povlaku. Deponovaný NiCrAlY povlak není totiž vlivem přítomných prasklin, pórů, hranic splatů a nedokonalého pokrytí schopen chránit Mg substrát proti korozi a dochází k proniknutí elektrolytu k jeho povrchu a na rozhraní NiCrAlY/Mg substrát a vzniká galvanický článok. NiCrAlY je katodou a Mg slitina anodou. Rozpouštění substrátu poté probíhá podle Rovnic 20-23.

Na rozhraní NiCrAlY/AZ31 dochází k rozpouštění slitiny AZ31 v důsledku galvanická koroze (NiCrAlY je katodou) a ke vzniku důlků. Dále od povrchu dochází k rozpouštění tuhého roztoku α díky přítomnosti intermetalických fází Al_8Mn_5 a Mg_2Si (detail obr. 107b). Z druhého detailu na obr. 107b je současně pozorovatelný jev zmíněný výše, kdy hranice zrn

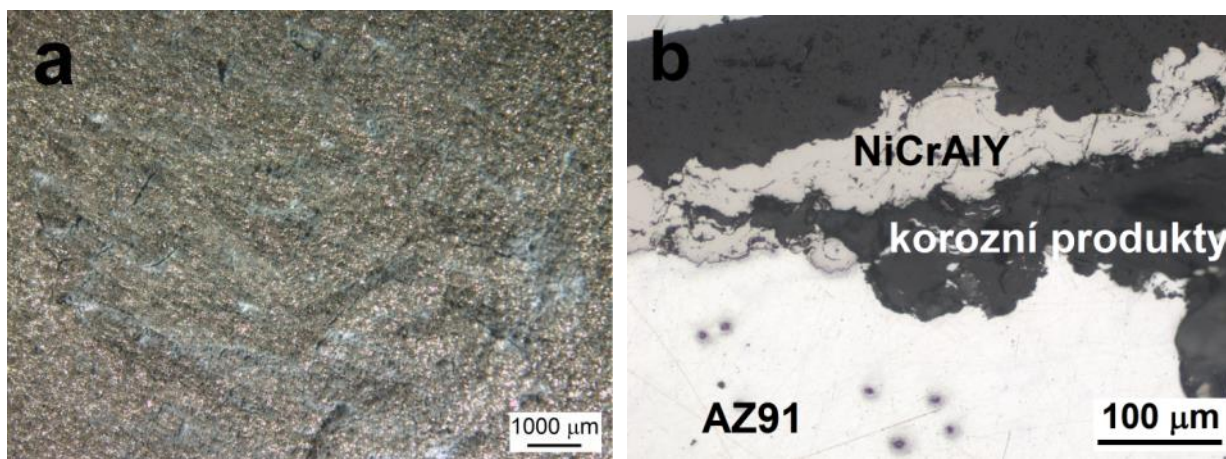
s vyšší koncentrací legujících prvků brání prostoupení koroze a tvoří částečně korozní bariéru [298, 303]. V případě NiCrAlY na AZ91 dochází k rozpuštění slitiny rovněž v důsledku galvanické koroze a ke vzniku důlků. Dále od rozhraní NiCrAlY povlak/slitina AZ91 probíhá galvanická koroze mezi tuhým roztokem α a intermetalickou fází β -Mg₁₇Al₁₂.

Literatura, [298, 303], uvádí, že ve vzniklých důlcích blízko rozhraní povlak/substrát je vysoká koncentrace Mg²⁺ a OH⁻. Po překročení rozpustnosti se tvoří Mg(OH)₂ a hodnota pH se zde stabilizuje okolo 10,5. Z prvkové mapy-ukázka povlaku na AZ91 (*obr. 109*) je vidět, že velké množství kyslíku se nachází v oblasti korozních produktů Mg substrátu, kdy dominantní zastoupení tvoří právě hexagonální Mg(OH)₂. Malé množství kyslíku je také pozorováno v oblasti NiCrAlY povlaku, kdy během nástřiku došlo ke vzniku Al₂O₃.

V korozní mezivrstvě se také vyskytuje chlór (*obr. 109g*). Může se jednat o zbytky NaCl nebo případně o neodplavený MgCl₂ vzniklý dle *Rovnice (24)*. Wang, [312], ve své studii uvádí, že u slitiny AZ91 se může jednat o komplexní sloučeninu Mg_w(OH)_xCl_y·zH₂O, která vzniká v zóně koroze ve zředěných roztocích obsahující chloridy. NiCrAlY povlak zadržuje elektrolyt proniklý na rozhraní a zabraňuje odplavení korozních produktů [86]. Vzniklé korozní produkty se tak hromadí pod povlakem. Díky velké objemové expanzi vyvolané vznikem korozních produktů dojde ke vzniku pnutí v NiCrAlY povlaku a dochází k jeho mechanickému poškození (*obr. 108*) [86]. Oddělení povlaku od Mg mezivrstvou korozních produktů Mg zachycuje *obr. 108*.



obr. 107: Tryskaná AZ31 s následně deponovanou vrstvou NiCrAlY (APS), a) povrch, b) kolmý výbrus



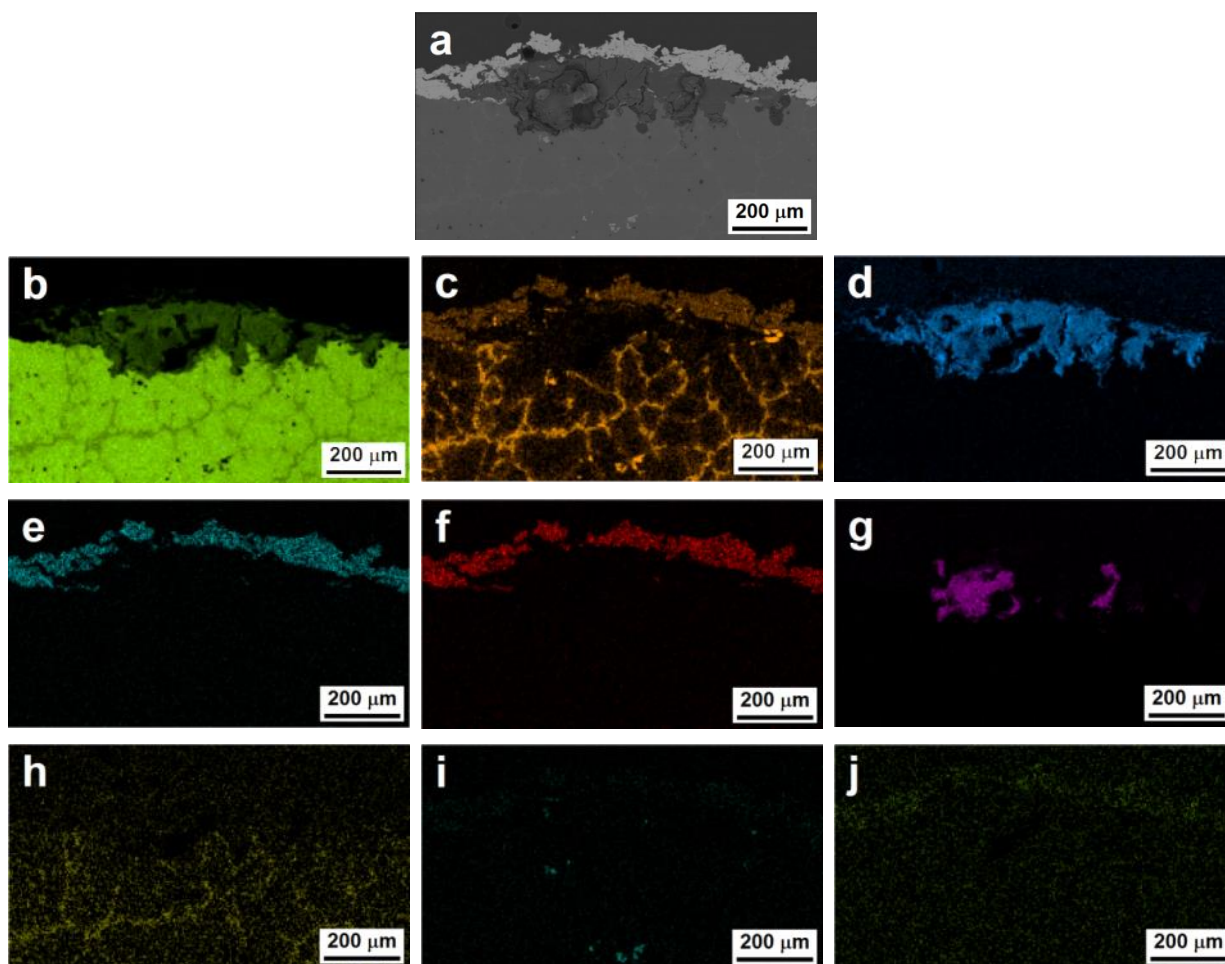
obr. 108: Tryskaná AZ91 s následně deponovanou vrstvou NiCrAlY (APS), a) povrch, b) kolmý výbrus

Z obr. 107-obr. 109 je možné pozorovat, že na NiCrAlY povlaku nejsou viditelné stopy koroze, pouze došlo k mechanickému poškození vlivem vzniku korozních produktů Mg pod povlakem. Sadeghimeresht, [313], uvádí, že MCrAlY povlaky jsou tvořeny především dvěma fázemi – fází γ -Ni a fází β -NiAl, které mají hodnoty korozních potenciálů velmi blízko sebe. Padilla, [314], uvádí, že hodnota E_{corr} pro β -NiAl je - 0,326 V, hodnota E_{corr} pro γ' -Ni₃Al je - 0,339 V a E_{corr} fáze γ -Ni je okolo -0,3 V v závislosti na typu a množství legujících prvků. Fan a kol., [218], usuzují, že NiCrAlY (resp. CoNiCrAlY) povlaky mají výbornou odolnost proti korozi díky přítomnému Al, Cr a Co a „elektrochemické homogenitě“ povlaku. U takto relativně elektrochemicky homogenního materiálu nedochází k tvorbě galvanického článku a koroze běží nejvýše po hranici splatů.

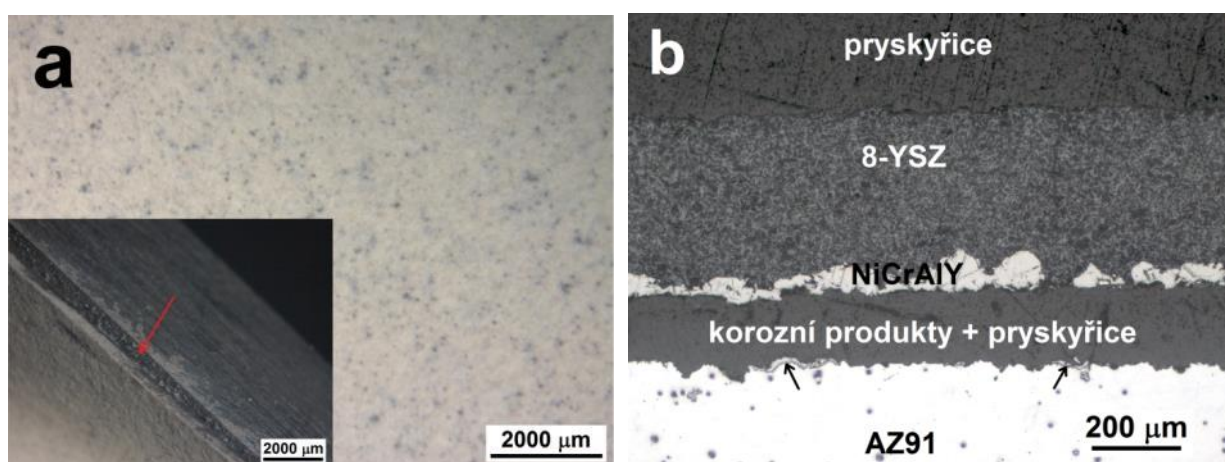
Smišený potenciál povlaku je posunutý k pozitivním hodnotám. Na povrchu dochází k vytvoření produktů oxidace, Al₂O₃, CrO_x (Cr₂O₃) a NiO_y, které tvoří tenkou pasivační vrstvu bránící korozi.

Hlavním ochranným mechanismem proti korozi je u NiCrAlY/8-YSZ duplexního povlaku vytvoření semi-fyzické bariéry mezi elektrolytem a substrátem. Díky přítomným pórům ve struktuře keramického top coatu je ochrana proti korozi nedostačující a dochází k proniknutí roztoku NaCl až k vaznému NiCrAlY povlaku, a tím pádem i k Mg substrátu. Přítomné korozní produkty vznikaly na rozhraní Mg/NiCrAlY (obr. 110b). Na rozhraní 8-YSZ/NiCrAlY nebyly pozorovány žádné nově vzniklé sloučeniny. Zároveň nedocházelo k vystoupení korozních produktů Mg na povrch 8-YSZ povlaku. Jelikož na rozhraní Mg/NiCrAlY docházelo ke galvanické korozi, došlo zde k převážně adheznímu porušení mezi Mg substrátem a NiCrAlY povlakem, což vedlo k celkovému oddělení povlaku od Mg substrátu (obr. 110a detail).

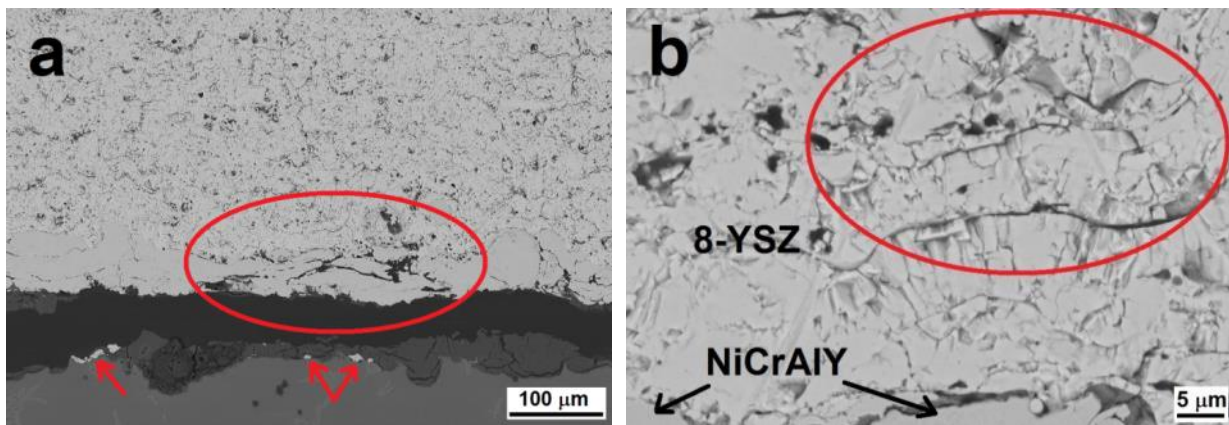
Na obr. 110 a obr. 111a jsou pozorovatelná místa (šipky), kde se vyskytují rezidua NiCrAlY povlaku přiléhající k povrchu slitiny AZ91. Z obr. 111a je vidět, že během korozní degradace Mg substrátu došlo i k mechanickému porušení NiCrAlY povlaku (vyznačená oblast). V těsné blízkosti vazného NiCrAlY povlaku došlo také k porušení keramického povlaku (obr. 111b), ve kterém bylo pozorováno zvýšené množství trhlin a docházelo k výrazné delaminaci mezi jednotlivými splaty. V povlaku bylo pozorováno velké množství trhlin vzniklých v důsledku pnutí spojeným s nahromaděním korozních produktů Mg pod duplexním povlakem.



obr. 109: Prvkový mapping tryskané AZ91 s deponovanou vrstvou NiCrAlY expozici v NaCl, a) analyzovaná oblast, b) Mg, c) Al, d) O, e) Ni, f) Cr, g) Cl, h) Zn, i) Mn, j) Y



obr. 110: Tryskaná AZ91 s deponovaným NiCrAlY/8-YSZ duplexním povlakem po vystavení NaCl, a) povrch, b) kolmý výbrus



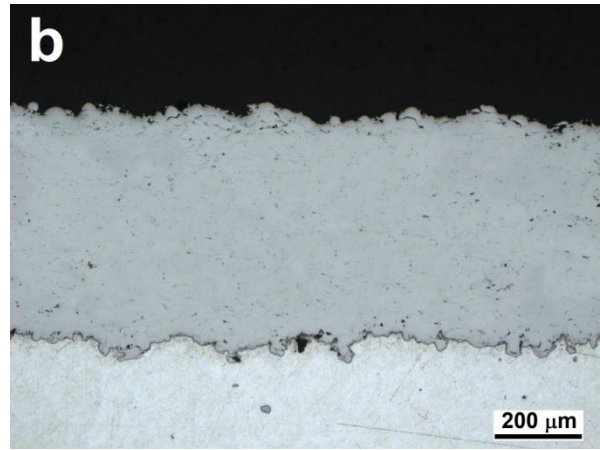
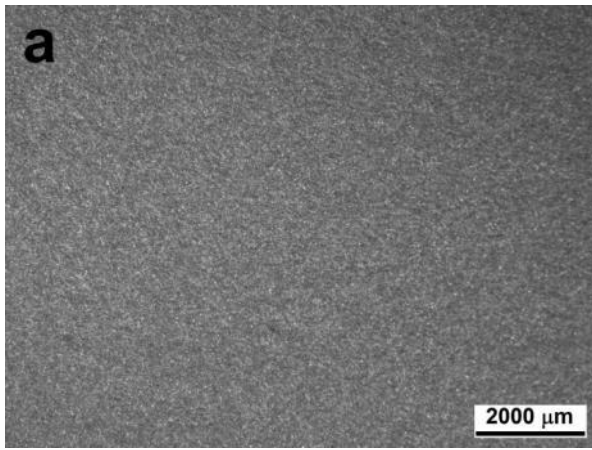
obr. 111: Mikrostruktura NiCrAlY/8-YSZ duplexního povlaku na AZ91 po vystavení NaCl, a) rozhraní NiCrAlY /AZ91, b) 8-YSZ povlak v blízkosti NiCrAlY

Charakterizace $Fe_{48}Cr_{28}Ni_{16}Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75}$ povlaku na Mg slitinách AZ31 a AZ91

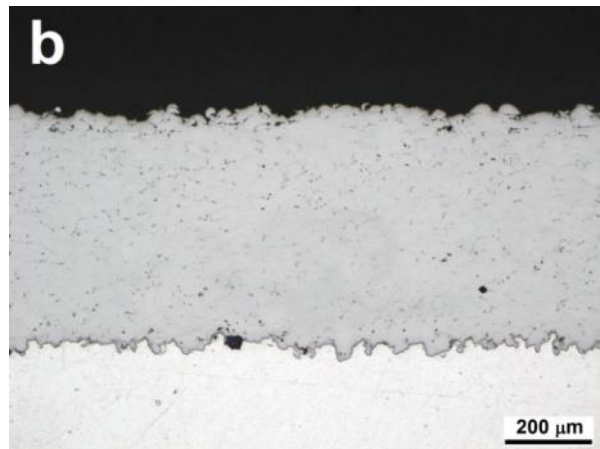
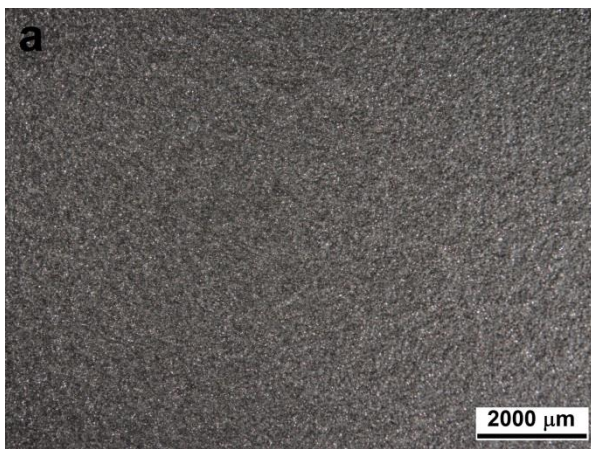
Morfologii povrchu $Fe_{48}Cr_{28}Ni_{16}Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75}$ povlaku na Mg slitině AZ31 ukazuje obr. 112a a obr. 113a ukazuje morfologii povrchu $Fe_{48}Cr_{28}Ni_{16}Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75}$ povlaku na Mg slitině AZ91 po provedení potenciodynamického měření v 3,5% NaCl. Na vzorcích nebyl pozorován žádný projev korozního napadení. Případné bílé oblasti svým složením dle EDS analýzy odpovídaly reziduům vykrystalizovaného NaCl. Z kolmému výbrusu (obr. 112b a obr. 113b) je zjevné, že na rozhraní substrát/povlak nebyly zaznamenány žádné projevy korozního napadení. Vyšší obsah kyslíku na rozhraní povlak/substrát byl způsoben přítomností zaseknutých částic korundu, zoxidováním povrchu po tryskání a oxidací povrchu během nástřiku první vrstvy povlaku (obr. 114).

Vzhledem k nízké porozitě povlaku pravděpodobně neprošel roztok NaCl na povrch substrátu pod povlakem. Během expozice v roztoku NaCl nebyly na povrchu přítomné žádné oxidy železa (povlak se na povrchu nezbarvil do oranžova, jak uvádí v práci García-Rodríguez, [54]). Povlak svým složením odpovídá austenitické korozivzdorné oceli a očekává se u něj i vysoká korozní odolnost díky přítomnosti Cr, Ni a Mo. Možné korozní napadení substrátu by nastalo při dlouhodobější expozici přes případné propojené póry, před hranice splatů anebo nedostatečným lokálním zhutněním povlaku. Následnou přítomností elektrolytu na rozhraní substrát/povlak by došlo k depolarizační reakci jako v případě NiCrAlY povlaků na Mg substrátu. Koga, [161], uvádí, že případné korozní napadení HVOF FeCrMnCoSi povlaku vede k vytvoření malých důlků poblíž nebo na hranicích splatů.

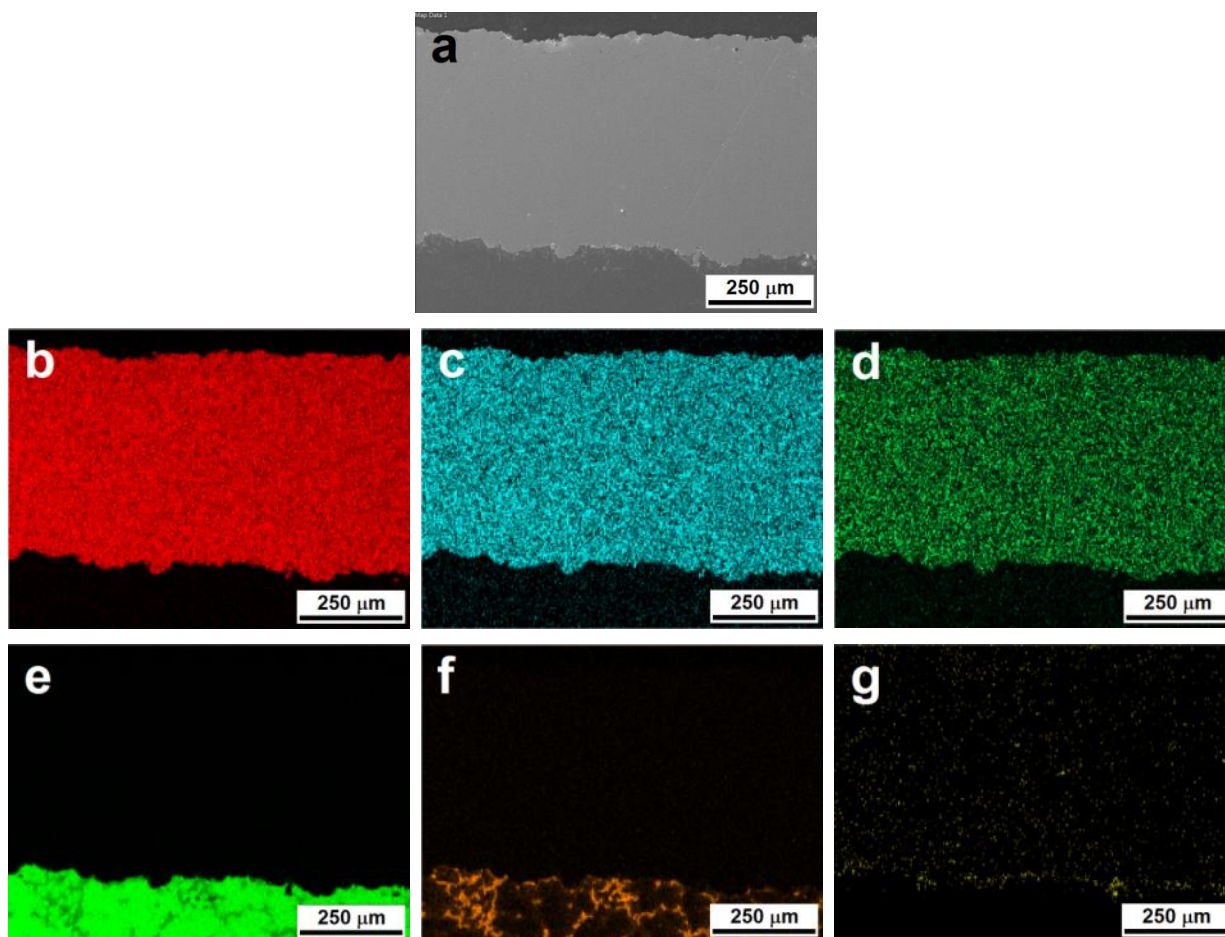
Studie, [315–317], prokazují, že tyto oblasti jsou bohaté na oxidy a strukturní defekty a jsou náchylnější ke vzniku koroze. Zhang, [316], dokázal, že oblasti mezi splaty jsou tvořeny oxidy bohatými na Cr a může tak zde docházet ke vzniku mikro-galvanického článku, kde koroze iniciuje v oblastech chudších na chrom (depletiční oblasti). V oblasti mezi splaty, kde se vyskytují oxidy Fe a Cr je vysoký poměr Cr:Fe a toto místo slouží jako katoda. V těsné blízkosti hranice splatů je zase poměr Cr:Fe velmi nízký. Tyto tzv. ochuzené oblasti se chovají jako anoda a jsou náchylné ke koroznímu napadení, jelikož Cr se z těchto oblastí spotřeboval na tvorbu oxidů.



obr. 112: Tryskaná AZ31 s deponovaným $Fe_{48}Cr_{28}Ni_{16}Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75}$ povlakem po vystavení NaCl a) povrch, b) kolmý výbrus



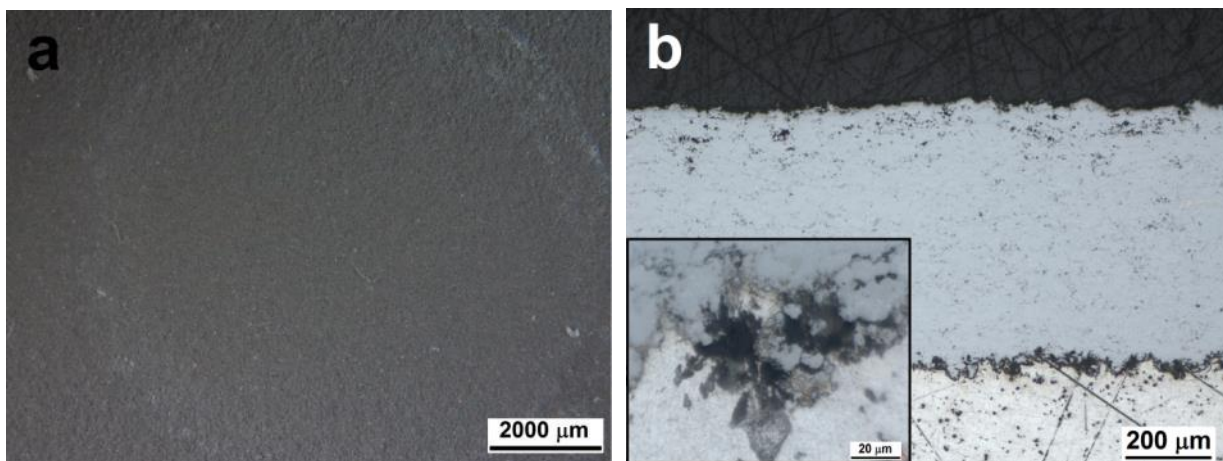
obr. 113: Tryskaná AZ91 s deponovaným $Fe_{48}Cr_{28}Ni_{16}Mo_{4,5}Si_{1,5}C_{1,75}$ povlakem po vystavení NaCl a) povrch, b) kolmý výbrus



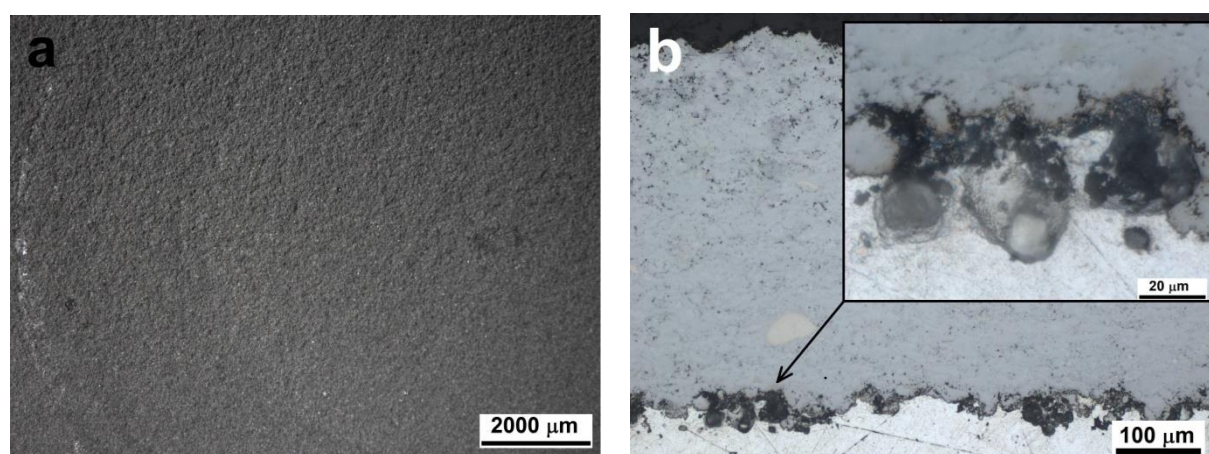
obr. 114: Prvkový mapping $Fe_{48}Cr_{28}Ni_{16}Mo_{4.5}Si_{1.5}C_{1.75}$ povlaku na AZ91 po vystavení roztoku NaCl, a) analyzovaná oblast, b) Fe, c) Ni, d) Mo, e) Mg, f) Al, g) O

Charakterizace WC-10Co4Cr povlaku na Mg slitinách AZ31 a AZ91

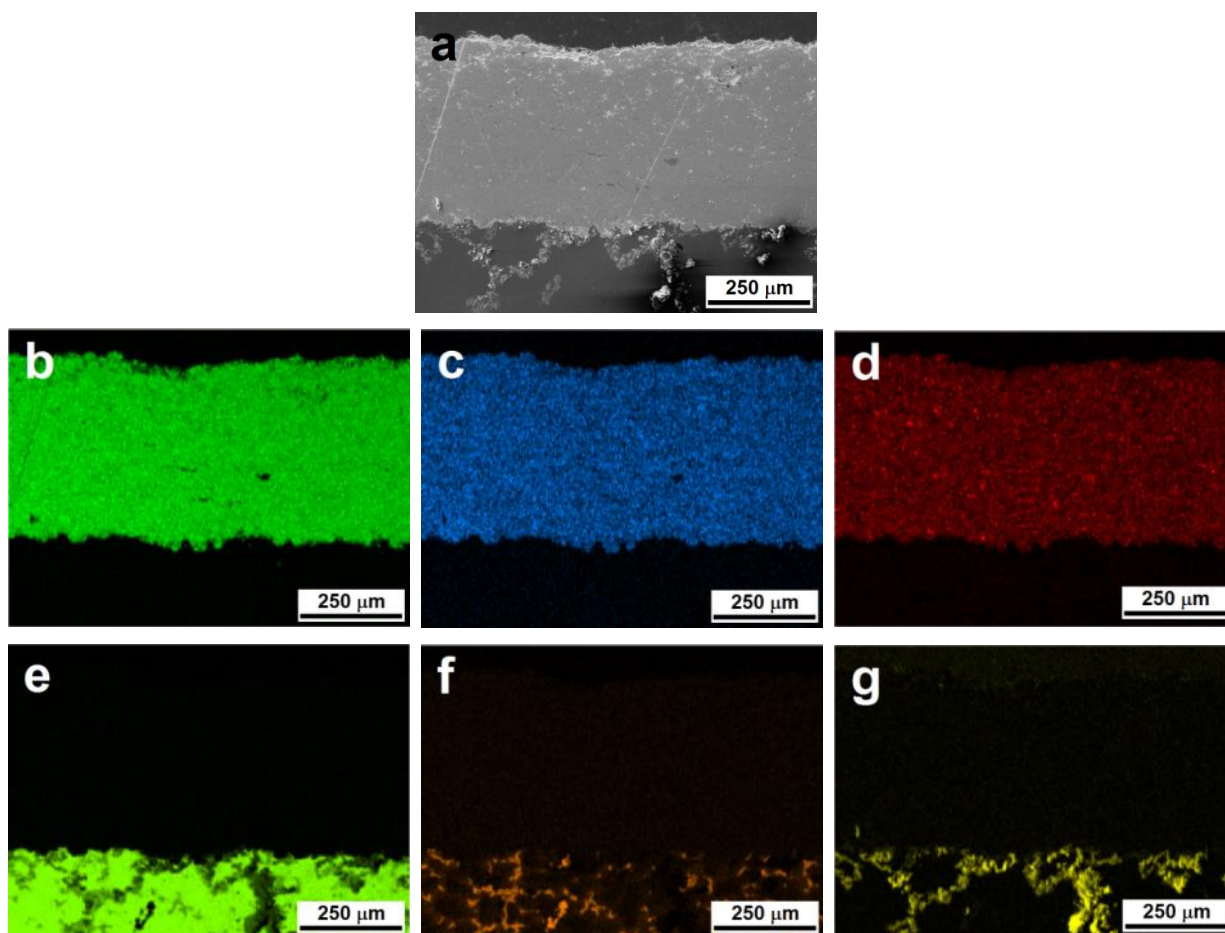
Povrch WC-10Co4Cr povlaku na slitině AZ31 dokumentuje obr. 115a a obr. 116a dokumentuje povrch WC-10Co4Cr povlaku na Mg slitině AZ91 po expozici v 3,5% roztoku NaCl. Na površích je možné pozorovat bílé skvrny. Dle EDS analýzy se zde jedná o vykrystalizovaný NaCl, nikoliv $Mg(OH)_2$. Na rozhraní WC-10Co4Cr/Mg substrát došlo k částečnému koroznímu napadení substrátu galvanickou korozí, kdy WC-10Co4Cr povlak byl katodou a Mg substrát anodou a docházelo k jeho rozpouštění, jak dokumentuje obr. 115b a obr. 116b. Ke koroznímu napadení došlo pravděpodobně tím, že elektrolyt prostoupil přes přítomné póry a případné strukturní defekty v povlaku. Vysoká koncentrace kyslíku na rozhraní povlak/Mg substrát byla prokázána pomocí EDS analýzy (obr. 117g).



*obr. 115: Tryskaná AZ31 s deponovaným WC-10Co4Cr povlakem po vystavení NaCl
a) povrch, b) kolmý výbrus*



*obr. 116: Tryskaná AZ91 s deponovaným WC-10Co4Cr povlakem po vystavení NaCl a)
povrch, b) kolmý výbrus*



obr. 117: Prvkový mapping povlaku WC-10Co4Cr na AZ91 po vystavení roztoku NaCl, a) analyzovaná oblast, b) WC, c) Co, d) Cr, e) Mg, f) Al, g) O

7 SHRNUTÍ A ZÁVĚRY

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

Ze strukturní a mikrostrukturní analýzy povlaků bylo stanoveno následující:

- U všech typů povlaků nebyly na rozhraní povlak/Mg substrát pozorovány žádné defekty ani oxidické mezivrstvy.
- V případě NiCrAlY povlaku (APS) s tloušťkou $\sim 70 \mu\text{m}$ byla pozorována zvýšená drsnost povlaku díky přítomnosti nenatavených částic většího průměru. Struktura povlaku byla lamelární se zvýšenou porozitou. Fázová analýza povlaku prokázala přítomnost fáze $\gamma\text{-Ni}/\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$, tj. přesycený tuhý roztok legujících prvků (Cr, Al) v Ni zahrnující koherentní precipitáty $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$, dále fázi $\beta\text{-NiAl}$ v mezidendritickém prostoru a fázi na bázi M_5Y . V důsledku nástřiku na vzduchu docházelo k částečné oxidaci povlaku, kdy docházelo převážně ke vzniku Al_2O_3 . Bylo navíc prokázáno, že v okolí těchto zoxidovaných oblastí se nezoxidovaná místa obohacovala o Ni. Kvůli ochuzení těchto nezoxidovaných míst o Al, přecházela fáze $\beta\text{-NiAl}$ na $\gamma\text{-Ni}$.
- $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ povlaky o tloušťce $\sim 500 \mu\text{m}$ vykazovaly porozitu nižší než 1 %. Povlak byl tvořen natavenými a částečně natavenými částicemi tvořící povlak. Tyto částice měly dendritickou mikrostrukturu. Dendrity byly tvořeny přesyceným tuhým roztokem legujících prvků v $\gamma\text{-Fe}$ (austenitem) a v mezidendritickém prostoru se nacházely směsné karbidy typu M_7C_3 . V mikrostruktuře bylo přítomno také malé množství oxidů (převážně na hranicích splatek). XRD analýza prokázala zvýšenou míru neuspořádanost mřížky povlaku, což naznačuje, že povlak byl do jisté míry tvořen amorfní fází. Tyto amorfní oblasti bylo možné rozeznat i na mikrostruktuře. Jednalo se o oblasti, kde došlo ke kompletnímu natavení prášku v plamenu a při dopadu na povrch došlo k deformaci natavených částic a prudkému zatuhnutí.
- Co se týče kovokeramických WC-10Co4Cr povlaků o tloušťce $\sim 400 \mu\text{m}$, zde se hodnota pórovitosti pohybovala okolo 5,5 %. Rovnoměrně deponované WC-10Co4Cr povlaky (HVOF) byly tvořeny částicemi WC o velikosti 0,5-2 μm (ale i menšími) rozptýlenými v CoCr matrici. Tyto částice se během nástřiku rozkládaly na W_2C , případně docházelo až ke vzniku elementárního C, o který se povlak ochuzoval (dekarburizace). Nejvyšší míra dekarburizace a nejvyšší projevy interakce WC s matricí byly pozorovány na hranicích splatek a v oblastech, kde došlo ke kompletnímu natavení prášku. Během nástřiku došlo u povlaků k rozpouštění WC a W_2C v kovové matrici a docházelo k tepelně aktivovaným reakcím za vzniku přesycené matrice W a C, vzniku nanokrystalických fází a vzniku η fáze M_6C . XRD analýza prokázala, že se jedná převážně o fázi $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, resp. $(\text{Co,Cr})_3\text{W}_3\text{C}$. Všechny

výše zmíněné jevy vedly k nárůstu křehkosti povlaku a docházelo ke vzniku mikrotrhlin v povlaku.

- Oproti předešlým povlakům měly 8-YSZ povlaky o tloušťce $\sim 300 \mu\text{m}$ zvýšenou pórovitost (11-12 %) a na povrchu byly nejvíce pokryty sítí mikrotrhlin vzniklých v důsledku prudkého ochlazení a uvolnění zbytkového pnutí. Bylo možné pozorovat přítomnost lamelární struktury, hranic splatek a trhlin. Na lomové ploše povlaku bylo pozorováno, že jednotlivé lamely jsou tvořeny kolumnárními zrny. Tato zrna byla tvořena převážně netrasformovatelnou tetragonální t' - ZrO_2 fází. V povlacích byla prokázána také přítomnost monoklinické m - ZrO_2 fáze a oxidu c - Y_2O_3 . Tyto dvě fáze vyskytující se převážně na hranicích splatek vznikly transformací a rozkladem během nástřiku.

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

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

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

- Hodnoty frikčních koeficientů obou Mg slitin se všemi protikusy (Si_3N_4 , WC-12Co i ZrO_2) jsou téměř shodné. Hodnoty frikčních koeficientů při suchém tření byly u Mg slitin v rozsahu 0,2-0,25 a při tření s mazivem byly hodnoty frikčních koeficientů v rozsahu 0,05-0,10. Hmotnostní úbytky Mg slitin s jednotlivými protikusy se pohyboval v rozsahu 120-150 mg.
- U povlakovaných vzorků byly nejnižší hodnoty frikčních koeficientů při suchém tření získány v případě $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ povlaků, a to 0,2-0,3. U ostatních povlaků byly hodnoty frikčních koeficientů při suchém tření podstatně vyšší (0,7-0,9).

Při tření pod olejem byly hodnoty frikčních koeficientů opět nejnižší v případě $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ povlaků, a to 0,05-0,08.

- Nejnižší hmotnostní úbytky byly zjištěny v případě WC-10Co4Cr povlaků, a to 5,9-6,6 mg, což je přibližně 4× méně než v případě $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ povlaků a dokonce 9× méně než v případě keramických 8-YSZ povlaků.
- V případě všech testovaných vzorků, tj. samostatných Mg slitin i slitin s povlaky docházelo během suchého tření i tření pod olejem k abrazivnímu opotřebení. U suchého tření docházelo navíc v případě všech vzorků ke vzniku trhlin a delaminaci povrchových vrstev. Třením docházelo u Mg slitin, kovových a kovokeramických povlaků k oxidaci opotřebovávaného povrchu (tribooxidací opotřebení). U keramických 8-YSZ povlaků docházelo během tření k porušení povrchu povlaků křehkým lomem.

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

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

Závěrem lze tedy konstatovat, že z hlediska mechanických vlastností a tribologických vlastností se nejlépe jevil povlak na bázi WC-10Co4Cr. Na druhou stranu, povlak typu $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ vykazoval taktéž dobré tribologické výsledky v kombinaci dobrými elektrochemickými korozními vlastnostmi. Na rozdíl od WC-10Co4Cr povlaku bylo

prokázáno, že $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{28}\text{Ni}_{16}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{C}_{1,75}$ dosahoval podstatně lepších výsledků během korozních zkoušek a během krátkodobých měření je schopen chránit Mg slitiny proti korozi. Keramický 8-YSZ povlak dosahoval vyšších hodnot tvrdosti, nicméně na základě výsledků tribologických zkoušek dopadl ze všech testovaných povlaků nejhůře v důsledku vysoké hodnoty frikčního koeficientu a vysoké míry opotřebení. Na základě výsledků elektrochemických korozních zkoušek je zcela nevyhovující z důvodu vysoké porozity a není tak schopen chránit Mg slitiny proti korozi.

8 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] FRIEDRICH, Horst E. a Barry L. MORDIKE. *Magnesium technology: Metallurgy, design data, applications* [online]. 2006. ISBN 3540205993.
- [2] DROSSOU-AGAKIDOU, V., F. KANAKOUDI-TSAKALIDOU, K. SARAFIDIS, A. TAPARKOU, V. TZIMOULI, H. TSANDALI a G. KREMEPOULOS. Administration of recombinant human granulocyte colony stimulating factor to septic neonates induces neutrophilia and enhances the neutrophil respiratory burst and $\beta 2$ integrin expression results of a randomized controlled trial. *European Journal of Pediatrics* [online]. 1998, **157**(7), 583–588. ISSN 03406199.
- [3] SHAO, Zhongcai, Zhiqiang CAI, Rong HU a Shouqiang WEI. The study of electroless nickel plating directly on magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2014, **249**, 42–47 [vid. 2018-10-29]. ISSN 0257-8972.
- [4] SONG, Guang-Ling. *Corrosion of magnesium alloys*. B.m.: Woodhead Publishing, 2011. ISBN 9780857091413.
- [5] SONG, Guang-Ling. *Corrosion prevention of magnesium alloys*. B.m.: Woodhead Publishing, 2013. ISBN 9780857098962.
- [6] FAUCHAIS, Pierre L., Joachim V.R. HEBERLEIN a Maher I. BOULOS. *Thermal spray fundamentals: From powder to part* [online]. 2014. ISBN 9780387689913.
- [7] HEIMANN, R. B. (Robert Bertram) a WILEY INTERSCIENCE (ONLINE SERVICE). *Plasma-spray coating: principles and applications*. B.m.: VCH, 1996. ISBN 9783527294305.
- [8] KRAUS, Václav. *Povrchy a jejich úpravy*. B.m.: Západočeská univerzita, Strojní fakulta, 2000. ISBN 8070826681.
- [9] ISO, S T N, Farbenie KOVOV a C H H M. *doc. Ing. Milan Olšovský, Ph D* . nedatováno. ISBN 9788097192990.
- [10] GUZANOVÁ ANNA. *Nové poznatky v tryskání při aplikácii ekologických druhov tryskacích prostriedkov*. B.m., 2003. TUKE Košice.
- [11] ESPALLARGAS, Nuria. *Future Development of Thermal Spray Coatings: Types, Designs, Manufacture and Applications* [online]. 2015. ISBN 9780857097743.
- [12] JIANG, Chen, Eric H. JORDAN, Alan B. HARRIS, Maurice GELL a Jeffrey ROTH. Double-Layer Gadolinium Zirconate/Yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings Deposited by the Solution Precursor Plasma Spray Process. *Journal of Thermal Spray Technology* [online]. 2015, **24**(6), 895–906 [vid. 2018-10-29]. ISSN 1059-9630.
- [13] OF, Faculty a Mechanical ENGINEERING. *Vysoké učení technické v brně*. 2016. ISBN 8023878492.
- [14] CZERWINSKI, Frank. *Magnesium Alloys - Design, Processing and Properties* [online]. 2011. ISBN 978-953-307-520-4.
- [15] DALIBOR, Vojtěch. *Kovové materiály* [online]. 1. vyd. 2006. ISBN 80-7080-600-1.
- [16] POKLUDA, JAROSLAV KROUPA FRANTIŠEK a OBDRŽÁLEK LADISLAV. *Mechanické vlastnosti a struktura pevných látek :kovy, keramika, plasty*. 1. vyd. Brno: PC-DIR - Nakladatelství, 1994. ISBN 80-214-0575-9.
- [17] AVEDESIAN, M. M., Hugh. BAKER a ASM INTERNATIONAL. HANDBOOK COMMITTEE. *Magnesium and magnesium alloys* [online]. B.m.: ASM International, 1999 [vid. 2018-11-01]. ISBN 9780871706577.
- [18] DRÁPALA, Jaromír a rafinace a recyklace. VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ - TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA. KATEDRA NEŽELEZNÝCH KOVŮ. *Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík - příměs = Magnesium, its alloys and Mg - admixture binary systems* [online]. B.m.: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2004 [vid. 2018-11-01]. ISBN 8024805790.

- [19] BRASZCZYŃSKA-MALIK, K.N. Discontinuous and continuous precipitation in magnesium–aluminium type alloys. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2009, **477**(1–2), 870–876 [vid. 2018-11-01]. ISSN 0925-8388.
- [20] TOLOUIE, Ebrahim a Roohollah JAMAATI. Effect of β -Mg₁₇Al₁₂ phase on microstructure, texture and mechanical properties of AZ91 alloy processed by asymmetric hot rolling. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2018, **738**, 81–89 [vid. 2018-11-01]. ISSN 0921-5093.
- [21] KLEINER, S, O BEFFORT, A WAHLEN a P.J UGGOWITZER. Microstructure and mechanical properties of squeeze cast and semi-solid cast Mg–Al alloys. *Journal of Light Metals* [online]. 2002, **2**(4), 277–280 [vid. 2018-11-01]. ISSN 1471-5317.
- [22] OHNO, M., D. MIRKOVIC a R. SCHMID-FETZER. Liquidus and solidus temperatures of Mg-rich Mg–Al–Mn–Zn alloys. *Acta Materialia* [online]. 2006, **54**(15), 3883–3891 [vid. 2018-11-01]. ISSN 1359-6454.
- [23] ULRICH, Karl T a Steven D EPPINGER. Summary „Product Design and Development". *Economic Analysis*. nedatováno.
- [24] CELOTTO, S. TEM study of continuous precipitation in Mg–9 wt% Al–1 wt% Zn alloy. *Acta Materialia* [online]. 2000, **48**(8), 1775–1787 [vid. 2018-11-01]. ISSN 1359-6454.
- [25] SRINIVASAN, A., K.K. AJITHKUMAR, J. SWAMINATHAN, U.T.S. PILLAI a B.C. PAI. Creep Behavior of AZ91 Magnesium Alloy. *Procedia Engineering* [online]. 2013, **55**, 109–113 [vid. 2018-11-01]. ISSN 18777058.
- [26] BURSSÍK, Jiří a Milan SVOBODA. A HREM and Analytical STEM Study of Precipitates in an AZ91 Magnesium Alloy. *Microchimica Acta* [online]. 2002, **139**(1–4), 39–42 [vid. 2018-11-01]. ISSN 0026-3672.
- [27] ASTM INTERNATIONAL, WEST CONSHOHOCKEN, PA. *ASTM B94 - 18 Standard Specification for Magnesium-Alloy Die Castings* [online]. 2018.
- [28] MAKEITFROM.COM. *Material Properties Database* [online]. [vid. 2018-11-01].
- [29] DZIUBIŃSKA, Anna, Andrzej GONTARZ, Karina HORZELSKA a Paweł PIEŚKO. The Microstructure and Mechanical Properties of AZ31 Magnesium Alloy Aircraft Brackets Produced by a New Forging Technology. *Procedia Manufacturing* [online]. 2015, **2**, 337–341 [vid. 2018-11-01]. ISSN 2351-9789.
- [30] XIA, Weijun, Zhenhua CHEN, Ding CHEN a Suqing ZHU. Microstructure and mechanical properties of AZ31 magnesium alloy sheets produced by differential speed rolling. *Journal of Materials Processing Technology* [online]. 2009, **209**(1), 26–31 [vid. 2018-11-01]. ISSN 0924-0136.
- [31] AUNG, Naing Naing a Wei ZHOU. Effect of grain size and twins on corrosion behaviour of AZ31B magnesium alloy. *Corrosion Science* [online]. 2010, **52**(2), 589–594 [vid. 2018-11-01]. ISSN 0010-938X.
- [32] ROUČKA, Jaromír a VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ. FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ. *Metalurgie neželezných slitin* [online]. B.m.: Akademické nakladatelství CERM, 2004 [vid. 2018-11-01]. ISBN 8021427906.
- [33] ASTM INTERNATIONAL, WEST CONSHOHOCKEN, PA. *ASTM B90 / B90M - 15 Standard Specification for Magnesium-Alloy Sheet and Plate* [online]. 2015 [vid. 2018-11-01].
- [34] SONG, Y L, A E YAO, Hui LIU, Ae S R YU, Ae X Y ZHU a Ae S H WANG. Effect of neodymium on microstructure and corrosion resistance of AZ91 magnesium alloy [online].
- [35] LING, Wang. Effect of Neodymium on Microstructure and Mechanical Properties of Mg-Sb Alloy. *Journal of Rare Earths* [online]. 2006, **24**(1 SUPPL. 1), 376–378. ISSN 10020721.
- [36] LIN, Han, Mingbo YANG, Hong TANG a Fusheng PAN. Effect of minor Sc on the microstructure and mechanical properties of AZ91 Magnesium Alloy. *Progress in*

- Natural Science: Materials International* [online]. 2018, **28**(1), 66–73. ISSN 10020071.
- [37] BONNAH, Redeemina Comfort, Yu FU a Hai HAO. Microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy with minor additions of Sm, Si and Ca elements [online]. 2019, **16**(5) [vid. 2020-01-20].
- [38] AUNG, N. N. a W. ZHOU. Effect of heat treatment on corrosion and electrochemical behaviour of AZ91D magnesium alloy. *Journal of Applied Electrochemistry* [online]. 2002, **32**(12), 1397–1401. ISSN 0021891X.
- [39] ZHAO, Ming Chun, Ming LIU, Guang Ling SONG a Andrej ATRENS. Influence of homogenization annealing of AZ91 on mechanical properties and corrosion behavior. *Advanced Engineering Materials* [online]. 2008, **10**(1–2), 93–103. ISSN 14381656.
- [40] V, Swetha Chowdary, Ravikumar DUMPALA, Anand Kumar S, Kondaiah VV a Ratna Sunil B. Influence of heat treatment on the machinability and corrosion behavior of AZ91 Mg alloy. *Journal of Magnesium and Alloys* [online]. 2018, **6**(1), 52–58. ISSN 22139567.
- [41] TAN, Ming, Zhaoming LIU a Gaofeng QUAN. Effects of Hot Extrusion and Heat Treatment on Mechanical Properties and Microstructures of AZ91 Magnesium Alloy. In: *Energy Procedia* [online]. B.m.: Elsevier Ltd, 2012, s. 457–460. ISSN 18766102.
- [42] LIU, Cancan, Hui ZHENG, Xin GU, Bailing JIANG a Jun LIANG. Effect of severe shot peening on corrosion behavior of AZ31 and AZ91 magnesium alloys. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2019, **770**, 500–506 [vid. 2018-11-02]. ISSN 0925-8388.
- [43] BAGHERIFARD, Sara, Daniel J. HICKEY, Stanislava FINTOVÁ, Filip PASTOREK, Ines FERNANDEZ-PARIENTE, Michele BANDINI, Thomas J. WEBSTER a Mario GUAGLIANO. Effects of nanofeatures induced by severe shot peening (SSP) on mechanical, corrosion and cytocompatibility properties of magnesium alloy AZ31. *Acta Biomaterialia* [online]. 2018, **66**, 93–108 [vid. 2018-11-02]. ISSN 1742-7061.
- [44] WAGNER, Lothar, ed. *Shot Peening* [online]. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003 [vid. 2018-11-02]. ISBN 9783527606580.
- [45] LIU, Huabing, Chuanhai JIANG, Ming CHEN, Lianbo WANG a Vincent JI. Surface layer microstructures and wear properties modifications of Mg-8Gd-3Y alloy treated by shot peening. *Materials Characterization* [online]. 2019, **158**. ISSN 10445803.
- [46] SCHULZE, Volker. a J. K. SCHWING. *Modern mechanical surface treatment : states, stability, effects* [online]. B.m.: Wiley-VCH, 2006 [vid. 2018-11-02]. ISBN 9783527607167.
- [47] SCHNEIDER, Klaus Erich. *Thermal spraying for power generation components*. B.m.: Wiley-VCH, 2006. ISBN 9783527313372.
- [48] WANG, Q, N BIRBILIS a M.-X ZHANG. Process optimisation of cold spray Al coating on AZ91 alloy. *Surface Engineering* [online]. 2014, **30**(5), 323–328 [vid. 2020-01-22]. ISSN 1743-2944.
- [49] PARCO, Maria, Lidong ZHAO, Jochen ZWICK, Kirsten BOBZIN a Erich LUGSCHEIDER. Investigation of HVOF spraying on magnesium alloys. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2006, **201**(6), 3269–3274 [vid. 2018-12-07]. ISSN 02578972.
- [50] TALTAVULL, C., A. J. LOPEZ, B. TORRES, A. ATRENS a J. RAMS. Optimisation of the high velocity oxygen fuel (HVOF) parameters to produce effective corrosion control coatings on AZ91 magnesium alloy. *Materials and Corrosion* [online]. 2015, **66**(5), 423–433 [vid. 2020-01-22]. ISSN 09475117.
- [51] BU, Hengyong, Mohammed YANDOUZI, Chen LU, Daniel MACDONALD a Bertrand JODOIN. Cold spray blended Al+Mg 17Al 12 coating for corrosion protection of AZ91D magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology* [online].

- 2012, **207**, 155–162. ISSN 02578972.
- [52] POKHMURSKA, Hanna, Bernhard WIELAGE, Thomas LAMPKE, Thomas GRUND, Mykhajlo STUDENT a Natalia CHERVINSKA. Post-treatment of thermal spray coatings on magnesium. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2008, **202**(18), 4515–4524. ISSN 02578972.
- [53] KUBATÍK, T. F., Z. PALA, K. NEUFUSS, M. VILÉMOVÁ, R. MUŠÁLEK, J. STOULIL, P. SLEPIČKA a T. CHRÁSKA. Metallurgical bond between magnesium AZ91 alloy and aluminium plasma sprayed coatings. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2015, **282**, 163–170. ISSN 02578972.
- [54] GARCÍA-RODRÍGUEZ, S., A.J. LÓPEZ, B. TORRES a J. RAMS. 316L stainless steel coatings on ZE41 magnesium alloy using HVOF thermal spray for corrosion protection. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2016, **287**, 9–19 [vid. 2019-01-24]. ISSN 0257-8972.
- [55] ECONOMOU, S, M DE BONTE, J.P CELIS, R.W SMITH a E LUGSCHEIDER. Tribological behaviour at room temperature and at 550°C of TiC-based plasma sprayed coatings in fretting gross slip conditions. *Wear* [online]. 2000, **244**(1–2), 165–179 [vid. 2018-11-17]. ISSN 0043-1648.
- [56] ALEXEY S. KURLOV • ALEKSANDR I. GUSEV. *Tungsten Carbides Structure* [online]. 2013. ISBN 978-3-642-33847-2.
- [57] BOLELLI, Giovanni, Lutz-Michael BERGER, Matteo BONETTI a Luca LUSVARGHI. Comparative study of the dry sliding wear behaviour of HVOF-sprayed WC-(W,Cr)2C-Ni and WC-CoCr hardmetal coatings. *Wear* [online]. 2014, **309**(1–2), 96–111 [vid. 2018-11-17]. ISSN 0043-1648.
- [58] TORRES, B., C. TALTAVULL, A. J. LÓPEZ, M. CAMPO a J. RAMS. Al/SiCp and Al11Si/SiCp coatings on AZ91 magnesium alloy by HVOF. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2015, **261**, 130–140. ISSN 02578972.
- [59] OKADA, Hironari, Yoshihiko UEMATSU a Keiro TOKAJI. Fatigue behaviour in AZ80A magnesium alloy with DLC/thermally splayed WC-12Co hybrid coating. *Procedia Engineering* [online]. 2010, **2**(1), 283–290 [vid. 2018-12-07]. ISSN 1877-7058.
- [60] MILANTI, A., V. MATIKAINEN, G. BOLELLI, H. KOIVULUOTO, L. LUSVARGHI a P. VUORISTO. Microstructure and Sliding Wear Behavior of Fe-Based Coatings Manufactured with HVOF and HVOF Thermal Spray Processes. *Journal of Thermal Spray Technology* [online]. 2016, **25**(5), 1040–1055 [vid. 2019-01-24]. ISSN 1059-9630.
- [61] SAREMI, Mohsen, Abbas AFRASIABI a Akira KOBAYASHI. Microstructural analysis of YSZ and YSZ/Al2O3 plasma sprayed thermal barrier coatings after high temperature oxidation. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2008, **202**(14), 3233–3238. ISSN 02578972.
- [62] AMBROŽ, Oldřich, Jiří. KAŠPAR a TISK 1). *Žárové nástřiky a jejich průmyslové využití* [online]. B.m.: SNTL, 1990 [vid. 2018-11-02]. ISBN 8003003474.
- [63] SEDLÁČEK, Vladimír. *Povrchy a povlaky kovů: určeno pro stud. fak. jaderné a fyzikálně inž.* [online]. B.m.: ČVUT, 1992 [vid. 2018-11-02]. ISBN 8001007995.
- [64] MOHYLA, Miroslav. a VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ - TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA. STROJNÍ FAKULTA. *Technologie povrchových úprav kovů* [online]. B.m.: VŠB - Technická univerzita, 2006 [vid. 2018-11-02]. ISBN 8024812177.
- [65] TECHNOLOGIES, FST-Flame Spray. *Thermal Spray Process* [online]. [vid. 2018-11-02].
- [66] YANG, Kun, Min LIU, Kesong ZHOU a Changguang DENG. Recent Developments in the Research of Splat Formation Process in Thermal Spraying. *Journal of Materials* [online]. 2013, **2013**, 1–14 [vid. 2018-11-02]. ISSN 2314-4866.

- [67] SIMUSPRAY. *Impact on Rough Substrate* [online]. [vid. 2018-11-02].
- [68] KAZAKOV, N. F. (Nikolaï Fedotovitch). *Diffusion bonding of materials*. nedatováno. ISBN 9781483150550.
- [69] XU, Huibin. a Hongbo. GUO. *Thermal barrier coatings*. B.m.: Woodhead Pub Ltd, 2011. ISBN 9780857090829.
- [70] WATANABE, M., S. KURODA, K. YOKOYAMA, T. INOUE a Y. GOTOH. Modified tensile adhesion test for evaluation of interfacial toughness of HVOF sprayed coatings. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2008, **202**(9), 1746–1752 [vid. 2018-11-03]. ISSN 0257-8972.
- [71] JANETTE BREZINOVÁ, EMIL SPIŠÁK, Dagmar Draganovská. Aplikácia nekonvenčných tryskacích prostriedkov v strojárskkej praxi. In: *Povrchári ISSN 1802-9833*. 2010, s. 6–11.
- [72] 11126-1:1993:, ISO. Preparation of steel substrates before application of paints and related products -- Specifications for non-metallic blast-cleaning abrasives -- Part 1: General introduction and classification. *ISO/TC 35/SC 12 Preparation of steel substrates before application of paints and related products*. 2018.
- [73] GUZANOVÁ ANNA, Janette Brezinová. Netradičné tryskacie prostredky v mechanickej predúprave povrchov. In: . B.m.: Povrchári ISSN: 1802-9833, 2008, s. 3–6.
- [74] JOZEF MALEJČÍK, Janette Brezinová. CLEANBLAST - KRYOGÉNNE ČISTENIE SUCHÝM ĽADOM. In: *Transfer inovácií 20/2011*. 2011, s. 108–112.
- [75] MILAN ÁBEL, JANETTE BREZINOVÁ, Dagmar Draganovská. VLASTNOSTI POVRCHU PREDUPRAVENÉHO TRYSKANÍM. In: . B.m.: Transfer inovácií, 2003, s. 84–87.
- [76] GUZANOVÁ ANNA, Brezinová Janette. TECHNOLOGIA TRYSKANIA PRI PREDÚPRAVÁCH POVRCHOV. In: . B.m.: Strojárstvo/strojírenství, Engineering magazine, 2013, s. 26–28.
- [77] BME, Inc. ABRASIVE-CHARACTERISTIC-COMPARISON. *Blasting Materials + Equipment Rentals* [online]. 2018.
- [78] GARCÍA-RODRÍGUEZ, S., B. TORRES, A.J. LÓPEZ, E. OTERO a J. RAMS. Characterization and mechanical properties of stainless steel coatings deposited by HVOF on ZE41 magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2019, **359**, 73–84 [vid. 2019-01-24]. ISSN 0257-8972.
- [79] GARCÍA-RODRÍGUEZ, S., A.J. LÓPEZ, B. TORRES a J. RAMS. 316L stainless steel coatings on ZE41 magnesium alloy using HVOF thermal spray for corrosion protection. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2016, **287**, 9–19. ISSN 0257-8972.
- [80] GARCÍA-RODRÍGUEZ, S., B. TORRES, A. J. LOPEZ, W. M. RAINFORTH, E. OTERO, M. MUÑOZ a J. RAMS. Wear Resistance of Stainless Steel Coatings on ZE41 Magnesium Alloy. *Journal of Thermal Spray Technology* [online]. 2018, **27**(8), 1615–1631. ISSN 10599630.
- [81] DEFORCE, Brian S., Timothy J. EDEN a John K. POTTER. *Cold spray Al-5% Mg coatings for the corrosion protection of magnesium alloys* [online]. prosinec 2011. ISSN 10599630.
- [82] TAO, Yongshan, Tianying XIONG, Chao SUN, Huazi JIN, Hao DU a Tiefan LI. Effect of α -Al₂O₃ on the properties of cold sprayed Al/ α -Al₂O₃ composite coatings on AZ91D magnesium alloy. *Applied Surface Science* [online]. 2009, **256**(1), 261–266. ISSN 01694332.
- [83] YILDIZ, F. Tribological Properties of WC-12Co Coating on AZ91 Magnesium Alloy Fabricated by High Velocity Oxy-Fuel Spray. *High Temperature Materials and Processes* [online]. 2014, **33**(1), 41–48 [vid. 2018-12-07]. ISSN 2191-0324.

- [84] MEHRJOU, B, R SOLTANI, M H SOHI, M J TORKAMANY, Z VALEFI a H GHORBANI. Laser surface treatment of AZ91 magnesium alloy presprayed with WC–Co [online]. 2016 [vid. 2018-12-07].
- [85] AULAKH, S S a G KAUSHAL. Transactions of the IMF The International Journal of Surface Engineering and Coatings Laser texturing as an alternative to grit blasting for improved coating adhesion on AZ91D magnesium alloy Laser texturing as an alternative to grit blasting for improved coating adhesion on AZ91D magnesium alloy [online]. 2019 [vid. 2020-01-25]. ISSN 1745-9192.
- [86] BAKHSHESHI-RAD, H.R., E. HAMZAH, A.F. ISMAIL, M. DAROONPARVAR, M.A.M. YAJID a M. MEDRAJ. Preparation and characterization of NiCrAlY/nano-YSZ/PCL composite coatings obtained by combination of atmospheric plasma spraying and dip coating on Mg–Ca alloy. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2016, **658**(658), 440–452 [vid. 2018-12-06]. ISSN 09258388.
- [87] BAKHSHESHI-RAD, H.R., E. HAMZAH, A.F. ISMAIL, M. DAROONPARVAR, M. KASIRI-ASGARANI, S. JABBARZARE a M. MEDRAJ. Microstructural, mechanical properties and corrosion behavior of plasma sprayed NiCrAlY/nano-YSZ duplex coating on Mg–1.2Ca–3Zn alloy. *Ceramics International* [online]. 2015, **41**(10), 15272–15277 [vid. 2018-12-06]. ISSN 0272-8842.
- [88] FAN, Xizhi, Yangjia LIU, Zhenhua XU, Ying WANG, Binglin ZOU, Lijian GU, Chunjie WANG, Xiaolong CHEN, Zuhair S. KHAN, Daowu YANG a Xueqiang CAO. Preparation and Characterization of 8YSZ Thermal Barrier Coatings on Rare Earth-Magnesium Alloy. *Journal of Thermal Spray Technology* [online]. 2011, **20**(4), 948–957 [vid. 2018-12-06]. ISSN 1059-9630.
- [89] FRANTIEK KUBATÍK, Tomá, Pavel CTIBOR, Radek MUÁLEK a Marek JANATA. MECHANICAL PROPERTIES OF PLASMA-SPRAYED LAYERS OF ALUMINIUM AND ALUMINIUM ALLOY ON AZ 91 MEHANSKE LASTNOSTI S PLAZMO NANE[ENIH PLASTI ALUMINIJA IN ALUMINIJEVE ZLITINE NA AZ 91 [online]. nedatováno.
- [90] BLÁHOVÁ, Olga. *Nanoindentation Measurement of HVOF Sprayed Coatings* [online]. 2016 [vid. 2018-11-03].
- [91] CHAN, Tai L., Stephen W. ROUHANA, Patricia A. MULAWA a Reinhold J. REUTER. Occupational Health Assessment of the High Velocity Oxy-Fuel Thermal Metal Spray Process. *Applied Occupational and Environmental Hygiene* [online]. 1995, **10**(5), 482–487 [vid. 2018-11-03]. ISSN 1047-322X.
- [92] BAI, M., H. MAHER, Z. PALA a T. HUSSAIN. Microstructure and phase stability of suspension high velocity oxy-fuel sprayed yttria stabilised zirconia coatings from aqueous and ethanol based suspensions. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2018, **38**(4), 1878–1887 [vid. 2018-11-03]. ISSN 0955-2219.
- [93] ISLAK, Serkan, Cihan ÖZORAK, Özkan KÜÇÜK, Mehmet AKKAŞ a Cihangir SEZGİN. Microstructure and Hardness Properties of high velocity oxygen fuel (HVOF) Sprayed WCCo-SiC Coatings. *Kastamonu Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi* [online]. 2015, **1**(1), 1–7 [vid. 2018-11-03].
- [94] SOBOLEV, V. V. (Viktor Veniaminovich), J. M. GUILMANY, Jack NUTTING, Shrikant JOSHI a Minerals INSTITUTE OF MATERIALS. *High velocity oxy-fuel spraying: theory, structure-property relationships and applications* [online]. B.m.: Maney, 2004 [vid. 2018-11-03]. ISBN 1902653726.
- [95] BOLELLI, G., L. LUSVARGHI a M. BARLETTA. HVOF-sprayed WC-CoCr coatings on Al alloy: Effect of the coating thickness on the tribological properties. *Wear* [online]. 2009, **267**(5–8), 944–953. ISSN 00431648.
- [96] PICAS, J. A., M. PUNSET, S. MENARGUES, E. MARTÍN a M. T. BAILE. Microstructural and tribological studies of as-sprayed and heat-treated HVOF Cr3C2-

- CoNiCrAlY coatings with a CoNiCrAlY bond coat. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2015, **268**, 317–324. ISSN 02578972.
- [97] SINGH, Hazoor. a Buta Singh. SIDHU. *HVOF Coatings in Improving Resistance to Surface Degradation*. B.m.: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. ISBN 3659472603.
- [98] J.R. DAVIS & ASSOCIATES. a ASM INTERNATIONAL. THERMAL SPRAY SOCIETY TRAINING COMMITTEE. *Handbook of thermal spray technology* [online]. B.m.: ASM International, 2004 [vid. 2018-11-03]. ISBN 0871707950.
- [99] ALDOSARI, Marouf. Comparative study of two nozzle assemblies for high velocity oxy fuel (HVOF) thermal spray coating process [online]. 2017 [vid. 2018-11-04].
- [100] TOMAN JOSEF. *Povrchové úpravy součástí spalovacích motorů* [online]. 2012 [vid. 2018-11-04].
- [101] FAUCHAIS, P. Understanding plasma spraying. *Journal of Physics D: Applied* [online]. 2004, **37**, 86–108 [vid. 2018-11-04].
- [102] BOULOS, Maher I., Pierre FAUCHAIS a Emil PFENDER. The Plasma State. In: *Thermal Plasmas* [online]. Boston, MA: Springer US, 1994 [vid. 2018-11-04], s. 1–47.
- [103] CHOUDHURY, T.A., N. HOSSEINZADEH a C.C. BERNDT. Artificial Neural Network application for predicting in-flight particle characteristics of an atmospheric plasma spray process. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2011, **205**(21–22), 4886–4895 [vid. 2018-11-04]. ISSN 0257-8972.
- [104] YULE, Andrew J. a John J. DUNKLEY. *Atomization of melts for powder production and spray deposition*. B.m.: Clarendon Press, 1994. ISBN 0198562586.
- [105] PAWŁOWSKI, Lech. *The science and engineering of thermal spray coatings* [online]. B.m.: Wiley, 2008 [vid. 2018-11-03]. ISBN 0470754079.
- [106] FAN, Xizhi, Ying WANG, Binglin ZOU, Lijian GU, Wenzhi HUANG a Xueqiang CAO. *Preparation and bond properties of thermal barrier coatings on Mg alloy with sprayed Al or diffused Mg-Al intermetallic interlayer* [online]. únor 2014. ISSN 10599630.
- [107] MOROŃCZYK, B., E. URA-BIŃCZYK, S. KURODA, J. JAROSZEWICZ a R. M. MOLAK. Microstructure and corrosion resistance of warm sprayed titanium coatings with polymer sealing for corrosion protection of AZ91E magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2019, **363**, 142–151. ISSN 02578972.
- [108] PARCO, Maria, Lidong ZHAO, Jochen ZWICK, Kirsten BOBZIN a Erich LUGSCHEIDER. Investigation of particle flattening behaviour and bonding mechanisms of APS sprayed coatings on magnesium alloys. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2007, **201**(14), 6290–6296 [vid. 2018-12-06]. ISSN 0257-8972.
- [109] FAN, Xizhi, Ling ZHU a Wenzhi HUANG. Investigation of NiAl intermetallic compound as bond coat for thermal barrier coatings on Mg alloy. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2017, **729**, 617–626. ISSN 09258388.
- [110] GUO, S. F., F. S. PAN, H. J. ZHANG, D. F. ZHANG, J. F. WANG, J. MIAO, C. SU a C. ZHANG. Fe-based amorphous coating for corrosion protection of magnesium alloy. *Materials and Design* [online]. 2016, **108**, 624–631. ISSN 18734197.
- [111] LÓPEZ, A. J., B. TORRES, C. TALTAVULL a J. RAMS. Influence of high velocity oxygen-fuel spraying parameters on the wear resistance of Al-SiC composite coatings deposited on ZE41A magnesium alloy. *Materials and Design* [online]. 2013, **43**, 144–152. ISSN 02641275.
- [112] DAROONPARVAR, Mohammadreza, Muhamad Azizi Mat YAJID, Noordin Mohd YUSOF a Hamid Reza BAKHSHESHI-RAD. Fabrication and properties of triplex NiCrAlY/nano Al₂O₃·13%TiO₂/nano TiO₂ coatings on a magnesium alloy by atmospheric plasma spraying method. *Journal of Alloys and Compounds* [online].

- 2015, **645**, 450–466. ISSN 09258388.
- [113] DAROONPARVAR, Mohammadreza, Muhamad Azizi Mat YAJID, Noordin Mohd YUSOF, Hamid Reza BAKHSHESHI-RAD a Esah HAMZAH. Microstructural characterisation of air plasma sprayed nanostructure ceramic coatings on Mg–1%Ca alloys (bonded by NiCoCrAlYTa alloy). *Ceramics International* [online]. 2016, **42**(1PartA), 357–371. ISSN 02728842.
- [114] KUMAR, Sanjeet, Arun KUMAR, Deepak KUMAR a Jayant JAIN. Thermally sprayed alumina and ceria-doped-alumina coatings on AZ91 Mg alloy. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2017, **332**, 533–541. ISSN 02578972.
- [115] MARDALI, Marzieh, Hamidreza SALIMIJAZI, Fathallah KARIMZADEH, Berengere J.C. LUTHRINGER-FEYERABEND, Carsten BLAWERT a Sheyda LABBAF. Fabrication and characterization of nanostructured hydroxyapatite coating on Mg-based alloy by high-velocity oxygen fuel spraying. *Ceramics International* [online]. 2018, **44**(12), 14667–14676. ISSN 02728842.
- [116] YAO, Hai Long, Zhi Hai YI, Chao YAO, Meng Xian ZHANG, Hong Tao WANG, Shi Bin LI, Xiao Bo BAI, Qing Yu CHEN a Gang Chang JI. Improved corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy coated by novel cold-sprayed Zn-HA/Zn double-layer coatings. *Ceramics International* [online]. 2019. ISSN 02728842.
- [117] POLLOCK, Tresa M a Sammy TIN. *Nickel-Based Superalloys for Advanced Turbine Engines: Chemistry, Microstructure, and Properties* [online]. nedatováno [vid. 2018-11-28].
- [118] NOWOTNIK, A. Nickel-Based Superalloys. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* [online]. 2016 [vid. 2018-11-28].
- [119] LOSERTOVÁ, Monika. *ADVANCED MATERIALS textbook Monika Losertová Ostrava 2014* [online].
- [120] REED, Roger C. *The Superalloys* [online]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006 [vid. 2018-11-28]. ISBN 9780511541285.
- [121] SOMMITSCH, C., R. RADIS, A. KRUMPHALS, M. STOCKINGER a D. HUBER. Microstructure control in processing nickel, titanium and other special alloys. *Microstructure Evolution in Metal Forming Processes* [online]. 2012, 337–383 [vid. 2018-11-28].
- [122] KASSNER, Michael E., M.E. KASSNER a J.S. TILEY. γ/γ' Nickel-Based Superalloys. *Fundamentals of Creep in Metals and Alloys* [online]. 2008, 247–259 [vid. 2018-11-28].
- [123] MIGNANELLI, P.M., N.G. JONES, E.J. PICKERING, O.M.D.M. MESSÉ, C.M.F. RAE, M.C. HARDY a H.J. STONE. Gamma-gamma prime-gamma double prime dual-superlattice superalloys. *Scripta Materialia* [online]. 2017, **136**, 136–140 [vid. 2018-11-28]. ISSN 1359-6462.
- [124] NAKA, Shigeharu, D G MORRIS, P CARON, DEUTSCHE GESELLSCHAFT FÜR MATERIALKUNDE. a FEDERATION OF EUROPEAN MATERIALS SOCIETIES. *Intermetallics and superalloys* [online]. 2000. ISBN 9783527607280.
- [125] BLOBAUM, K.J., D. VAN HEERDEN, A.J. GAVENS a T.P. WEIHS. Al/Ni formation reactions: characterization of the metastable Al₉Ni₂ phase and analysis of its formation. *Acta Materialia* [online]. 2003, **51**(13), 3871–3884 [vid. 2018-11-28]. ISSN 1359-6454.
- [126] XIONG, Y, J E SMUGERESKY, E J LAVERNIA a J M SCHOENUNG. *PROCESSING AND MICROSTRUCTURE OF WC-CO CERMETS BY LASER ENGINEERED NET SHAPING* [online]. nedatováno [vid. 2018-11-17].
- [127] MOSKAL, Grzegorz a Anna JASIK. Thermal diffusivity characterization of bond-coat materials used for thermal barrier coatings. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2016, **126**(1), 9–17 [vid. 2018-11-28]. ISSN 1388-6150.

- [128] MA, Kaka a Julie M. SCHOENUNG. Influence of cryomilling on the microstructural features in HVOF-sprayed NiCrAlY bond coats for thermal barrier coatings: Creation of a homogeneous distribution of nanoscale dispersoids. *Philosophical Magazine Letters* [online]. 2010, **90**(10), 739–751 [vid. 2018-11-28]. ISSN 0950-0839.
- [129] ZHANG, Yu-Juan, Xiao-Feng SUN, Heng-Rong GUAN a Zhuang-Qi HU. 1050 °C isothermal oxidation behavior of detonation gun sprayed NiCrAlY coating. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2002, **161**(2–3), 302–305 [vid. 2018-11-28]. ISSN 0257-8972.
- [130] ZHANG, Y.J., X.F. SUN, Y.C. ZHANG, T. JIN, C.G. DENG, H.R. GUAN a Z.Q. HU. A comparative study of DS NiCrAlY coating and LPPS NiCrAlY coating. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2003, **360**(1–2), 65–69 [vid. 2018-11-18]. ISSN 0921-5093.
- [131] NICOLL, A.R. a G. WAHL. The effect of alloying additions on M□Cr□Al□Y systems—An experimental study. *Thin Solid Films* [online]. 1982, **95**(1), 21–34 [vid. 2018-11-28]. ISSN 00406090.
- [132] SMEGGIL, J.G. Some comments on the role of yttrium in protective oxide scale adherence. *Materials Science and Engineering* [online]. 1987, **87**, 261–265 [vid. 2018-11-28]. ISSN 00255416.
- [133] LEE, C.H., H.K. KIM, H.S. CHOI a H.S. AHN. Phase transformation and bond coat oxidation behavior of plasma-sprayed zirconia thermal barrier coating. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2000, **124**(1), 1–12 [vid. 2018-11-28]. ISSN 0257-8972.
- [134] ZHANG, Pimin, Kang YUAN, Ru Lin PENG, Xin-Hai LI a Sten JOHANSSON. Long-term oxidation of MCrAlY coatings at 1000 °C and an Al-activity based coating life criterion. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2017, **332**, 12–21 [vid. 2018-11-28]. ISSN 02578972.
- [135] PACE, M T, R C THOMSON a J WELLS. *OXIDATION OF MCRALY COATINGS ON NI-BASED SUPERALLOYS* [online]. 2008 [vid. 2018-11-28].
- [136] SACRÉ, S., U. WIENSTROTH, H. -G. FELLER a L. K. THOMAS. Influence of the phase compositions on the transient-stage high-temperature oxidation behaviour of an NiCoCrAlY coating material. *Journal of Materials Science* [online]. 1993, **28**(7), 1843–1848 [vid. 2019-02-21]. ISSN 0022-2461.
- [137] IŽDINSKÝ, K., IVAN, J., ZEMÁNKOVÁ, M., KOLENČIAK, V. The structure of NiCrAlY metal powders plasma sprayed and captured in water. *Kovové Materiály*. 1997, **35**(5), 322–331.
- [138] HAUFFE, Karl, Gundula JÄNSCH-KAISER a David H. SHARP. Heat-resistant and scaling-resistant alloys. In: *Corrosion Handbook* [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011 [vid. 2018-11-28].
- [139] YANCHESHMEH, D. Azimi, M. ESMAILIAN a K. SHIRVANI. Microstructural and oxidation behavior of Ni Cr Al super alloy containing hafnium at high temperature. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2018, **43**(10), 5365–5373 [vid. 2018-11-28]. ISSN 03603199.
- [140] ANJOS, M.A., R. VILAR, R. LI, M.G. FERREIRA, W.M. STEEN a K. WATKINS. Fe□Cr□Ni□Mo□C alloys produced by laser surface alloying. *Surface and Coatings Technology* [online]. 1995, **70**(2–3), 235–242. ISSN 0257-8972.
- [141] WIECZERZAK, K., P. BALA, M. STEPIEN, G. CIOS a T. KOZIEL. Formation of eutectic carbides in Fe–Cr–Mo–C alloy during non-equilibrium crystallization. *Materials & Design* [online]. 2016, **94**, 61–68 [vid. 2019-01-18]. ISSN 0264-1275.
- [142] ANJOS, M.A., R. VILAR, R. LI, M.G. FERREIRA, W.M. STEEN a K. WATKINS. Fe□Cr□Ni□Mo□C alloys produced by laser surface alloying. *Surface and Coatings Technology* [online]. 1995, **70**(2–3), 235–242 [vid. 2019-01-17]. ISSN 0257-8972.
- [143] SCHÜRMAN, Eberhard a Jürgen BRAUCKMANN. Untersuchungen über die

- Schmelzgleichgewichte in der Eisenecke des Dreistoffsystems Eisen-Chrom-Nickel. *Archiv für das Eisenhüttenwesen* [online]. 1977, **48**(1), 3–7 [vid. 2019-01-17]. ISSN 00038962.
- [144] KARL, Andreas. Laserauftragschweißen hochlegierter Duplexstähle. In: *Werkstofftechnik Aktuell, Band 10*. B.m.: Universitätsverlag Ilmenau, 2014, s. 231. ISBN 978-3-86360-089-1.
- [145] FRITSCHÉ, Eric. *Vorhersage von Gefügebestandteilen und mechanischen Eigenschaften von austenitischem Stahlguss über die Thermische Analyse* [online]. nedatováno [vid. 2019-01-17].
- [146] ANSARA, I; CHART, T. G. ET AL; CHEVALIER, P. Y. *Phase Diagrams for Fe-Cr-Ni Based Alloys: Phase diagrams for binary and ternary alloys of Fe Cr and Ni with C and with Si, Part 1*. 1996.
- [147] TOOZANDEHJANI, Meysam, Khamirul Amin MATORI, Farhad OSTOVAN, Faizal MUSTAPHA, Nur Ismarrubie ZAHARI a Arshin OSKOUEIAN. On the correlation between microstructural evolution and ultrasonic properties: a review. *Journal of Materials Science* [online]. 2015, **50**(7), 2643–2665 [vid. 2019-01-17]. ISSN 0022-2461.
- [148] SEDRIKS, A. J. Corrosion resistance of austenitic Fe-Cr-Ni-Mo alloys in marine environments. *International Metals Reviews* [online]. 1982, **27**(1), 321–353 [vid. 2019-01-17]. ISSN 0308-4590.
- [149] KNYAZEVA, Marina a Michael POHL. Duplex Steels: Part I: Genesis, Formation, Structure. *Metallography, Microstructure, and Analysis* [online]. 2013, **2**(2), 113–121 [vid. 2019-01-17]. ISSN 2192-9262.
- [150] GUNN, Robert N. *Duplex stainless steels: Microstructure, properties and applications*. B.m.: Woodhead Publishing, 2010. ISBN 1-85573-318-8.
- [151] KONDRAT'EV, Sergey Yu., Valentin S. KRAPOSHIN, Grigoriy P. ANASTASIADI a Alexander L. TALIS. Experimental observation and crystallographic description of M7C3 carbide transformation in Fe–Cr–Ni–C HP type alloy. *Acta Materialia* [online]. 2015, **100**, 275–281 [vid. 2019-01-18]. ISSN 1359-6454.
- [152] LIU, X.Q., Y.G. ZHENG, X.C. CHANG, W.L. HOU, J.Q. WANG, Z. TANG a A. BURGESS. Microstructure and properties of Fe-based amorphous metallic coating produced by high velocity axial plasma spraying. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2009, **484**(1–2), 300–307 [vid. 2019-01-24]. ISSN 09258388.
- [153] FAN, Li, Haiyan CHEN, Yaohua DONG, Xueying LI, Lihua DONG a Yansheng YIN. Corrosion Behavior of Fe-Based Laser Cladding Coating in Hydrochloric Acid Solutions. *Jinshu Xuebao/Acta Metallurgica Sinica* [online]. 2018, **54**(7), 1019–1030. ISSN 04121961.
- [154] DWARS, A a A EMMEL. Funktionale Oberflächen auf Duplex-Stahl durch Laserfeinbeschichten Functional surfaces on duplex stainless steel by lasercladding [online]. nedatováno [vid. 2019-01-17].
- [155] WRÓBEL, Jan S., Duc NGUYEN-MANH, Mikhail Yu. LAVRENTIEV, Marek MUZYK a Sergei L. DUDAREV. Phase stability of ternary fcc and bcc Fe-Cr-Ni alloys. *Physical Review B* [online]. 2015, **91**(2), 024108 [vid. 2019-01-17]. ISSN 1098-0121.
- [156] HILLERT, Mats a Caian QIU. A thermodynamic assessment of the Fe-Cr-Ni-C system. *Metallurgical Transactions A* [online]. 1991, **22**(10), 2187–2198 [vid. 2019-01-18]. ISSN 0360-2133.
- [157] DI V.CUPPARI, M.G., R.M. SOUZA a A. SINATORA. Effect of hard second phase on cavitation erosion of Fe–Cr–Ni–C alloys. *Wear* [online]. 2005, **258**(1–4), 596–603 [vid. 2019-01-18]. ISSN 0043-1648.
- [158] PADILHA, A. F. a P. R. RIOS. Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless

- Steels. *ISIJ International* [online]. 2002, **42**(4), 325–327 [vid. 2019-01-18]. ISSN 0915-1559.
- [159] WANG, Kaiming, Baohua CHANG, Jiongshen CHEN, Hanguang FU, Yinghua LIN, Yongping LEI, Kaiming WANG, Baohua CHANG, Jiongshen CHEN, Hanguang FU, Yinghua LIN a Yongping LEI. Effect of Molybdenum on the Microstructures and Properties of Stainless Steel Coatings by Laser Cladding. *Applied Sciences* [online]. 2017, **7**(10), 1065 [vid. 2019-02-18]. ISSN 2076-3417.
- [160] KAWAKITA, Jin, Takeshi FUKUSHIMA, Seiji KURODA a Toshiaki KODAMA. Corrosion behaviour of HVOF sprayed SUS316L stainless steel in seawater. *Corrosion Science* [online]. 2002, **44**(11), 2561–2581. ISSN 0010938X.
- [161] KOGA, G. Y., W. WOLF, R. SCHULZ, S. SAVOIE, C. BOLFARINI, C. S. KIMINAMI a W. J. BOTTA. Corrosion and wear properties of FeCrMnCoSi HVOF coatings. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2019, **357**, 993–1003. ISSN 02578972.
- [162] CHEN, Jie, Bing MA, Shengqiang FENG, Yu DAI, Guang LIU, Hui SONG a Li JIA. Preparation and application of 420 martensitic stainless steel wear resistant coating on magnesium alloy by cold spraying. *Surface Engineering* [online]. 2019, **35**(4), 351–359 [vid. 2020-02-03]. ISSN 0267-0844.
- [163] HWANG, Jong-Hyun, Myoung-Seoup HAN, Dae-Young KIM a Joong-Geun YOUN. Tribological Behavior of Plasma Spray Coatings for Marine Diesel Engine Piston Ring and Cylinder Liner. *Journal of Materials Engineering and Performance* [online]. 2006, **15**(3), 328–335 [vid. 2018-11-17]. ISSN 10599495.
- [164] KURLOV, A. S. a A. I. GUSEV. Tungsten carbides and W-C phase diagram. *Inorganic Materials* [online]. 2006, **42**(2), 121–127 [vid. 2018-11-17]. ISSN 0020-1685.
- [165] UPADHYAYA, G. S. *Cemented tungsten carbides: production, properties, and testing* [online]. B.m.: Noyes Publications, 1998 [vid. 2018-11-17]. ISBN 0815516304.
- [166] RUŽBARSKÝ, Juraj a Anton PANDA. Basic Properties of Plasma Coatings. In: [online]. B.m.: Springer, Cham, 2017 [vid. 2018-11-03], s. 25–30.
- [167] UPADHYAYA, G.S. Materials science of cemented carbides — an overview. *Materials & Design* [online]. 2001, **22**(6), 483–489 [vid. 2018-11-17]. ISSN 02613069.
- [168] BERGER, L. M. Binary WC- and Cr₃C₂-containing hardmetal compositions for thermally sprayed coatings. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* [online]. 2016, **118**(1). ISSN 1757899X.
- [169] SCHWETZKE, R. a H. KREYE. Microstructure and properties of tungsten carbide coatings sprayed with various high-velocity oxygen fuel spray systems. *Journal of Thermal Spray Technology* [online]. 1999, **8**(3), 433–439. ISSN 10599630.
- [170] BERGER, Lutz-Michael. Application of hardmetals as thermal spray coatings. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [online]. 2015, **49**, 350–364 [vid. 2018-11-17]. ISSN 0263-4368.
- [171] DING, Xiang, Du KE, Chengqing YUAN, Zhangxiong DING a Xudong CHENG. Microstructure and Cavitation Erosion Resistance of HVOF Deposited WC-Co Coatings with Different Sized WC. *Coatings* [online]. 2018, **8**(9), 307. ISSN 2079-6412.
- [172] BERGER, L. M., P. ETTMAYER, P. VUORISTO, T. MÄNTYLÄ a W. KUNERT. Microstructure and properties of WC-10%Co-4% Cr spray powders and coatings: Part 1. Powder characterization. *Journal of Thermal Spray Technology* [online]. 2001, **10**(2), 311–325. ISSN 10599630.
- [173] NURMINEN, Janne, Jonne NÄKKI a Petri VUORISTO. Microstructure and properties of hard and wear resistant MMC coatings deposited by laser cladding. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [online]. 2009, **27**(2), 472–478

- [vid. 2018-11-17]. ISSN 0263-4368.
- [174] NIEMINEN, R., P. VUORISTO, K. NIEMI, T. MÄNTYLÄ a G. BARBEZAT. Rolling contact fatigue failure mechanisms in plasma and HVOF sprayed WC-Co coatings. *Wear* [online]. 1997, **212**(1), 66–77 [vid. 2018-11-17]. ISSN 0043-1648.
- [175] VUORISTO, P. Thermal Spray Coating Processes. *Comprehensive Materials Processing* [online]. 2014, 229–276 [vid. 2018-11-17].
- [176] PRATHABRAO, M, Sri Yulis M AMIN a M H I IBRAHIM. Review on Sintering Process of WC-Co Cemented Carbide in Metal Injection Molding Technology. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* [online]. 2017, **165**, 012017 [vid. 2018-11-17]. ISSN 1757-8981.
- [177] BOLELLI, G., L.-M. BERGER, T. BÖRNER, H. KOIVULUOTO, L. LUSVARGHI, C. LYPHOUT, N. MARKOCSAN, V. MATIKAINEN, P. NYLÉN, P. SASSATELLI, R. TRACHE a P. VUORISTO. Tribology of HVOF- and HVOF-sprayed WC–10Co4Cr hardmetal coatings: A comparative assessment. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2015, **265**, 125–144 [vid. 2018-11-17]. ISSN 0257-8972.
- [178] J. HINNÜBER, O. Rüdiger. *Arch. Eisenhüttenwes.* 1953, **24**(5–6), 267–274.
- [179] MÉNDEZ-MEDRANO, Karla Ofelia, Cecilio Jesús MARTÍNEZ-GONZÁLEZ, Francisco ALVARADO-HERNÁNDEZ, Omar JIMÉNEZ, Víctor Hugo BALTAZAR-HERNÁNDEZ a Haideé RUIZ-LUNA. Microstructure and Properties Characterization of WC-Co-Cr Thermal Spray Coatings. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* [online]. 2018, **06**(04), 482–497 [vid. 2018-11-17]. ISSN 2327-4077.
- [180] BERGER, Lutz-Michael, Sabine SAARO, Tobias NAUMANN, Michaela KAŠPAROVA a František ZAHÁLKA. Microstructure and Properties of HVOF-Sprayed WC-(W,Cr)2C-Ni Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology* [online]. 2008, **17**(3), 395–403 [vid. 2018-11-17]. ISSN 1059-9630.
- [181] HOLLECK, H. *Binary and ternary carbides and nitrides of the transition metals and their phase relations* [online]. 1981 [vid. 2018-11-17].
- [182] SARIN, Vinod. *Comprehensive Hard Materials*. B.m.: Elsevier, 2014. ISBN 008096527X.
- [183] W. KÖSTER, F. Sperner. *Arch. Eisenhüttenwes.* 1955, **26**(9), 555–559.
- [184] O. KNOTEK, H. SEIFAHRT, R. Kieffer. *Arch. Eisenhüttenwes.* 1968, **39**(11), 869–875.
- [185] PICAS, J. A., S. MENARGUES, E. MARTIN, C. COLOMINAS a M. T. BAILE. Characterization of duplex coating system (HVOF + PVD) on light alloy substrates. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2017, **318**, 326–331. ISSN 02578972.
- [186] GADOW, R. a D. SCHERER. Composite coatings with dry lubrication ability on light metal substrates. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2002, **151**(152), 471–477. ISSN 02578972.
- [187] TAŃSKI, Tomasz. Characteristics of Hard Coatings on AZ61 Magnesium Alloys. *Strojnicki vestnik – Journal of Mechanical Engineering* [online]. 2013, **59**(3), 165–174 [vid. 2020-02-01]. ISSN 00392480.
- [188] WU, Guosong, Wei DAI, He ZHENG a Aiyang WANG. Improving wear resistance and corrosion resistance of AZ31 magnesium alloy by DLC/AlN/Al coating. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2010, **205**(7), 2067–2073. ISSN 02578972.
- [189] VASHISHTHA, Nitesh, R.K. KHATIRKAR a S.G. SAPATE. Tribological behaviour of HVOF sprayed WC-12Co, WC-10Co-4Cr and Cr3C2–25NiCr coatings. *Tribology International* [online]. 2017, **105**, 55–68 [vid. 2018-12-07]. ISSN 0301-679X.
- [190] LEKATOU, A., D. SIOULAS, A.E. KARANTZALIS a D. GRIMANELIS. A comparative study on the microstructure and surface property evaluation of coatings produced from nanostructured and conventional WC–Co powders HVOF-sprayed on

- Al7075. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2015, **276**, 539–556 [vid. 2018-12-07]. ISSN 0257-8972.
- [191] ŠESTÁK, Jaroslav, Zdeněk. STRNAD a A. (Aleš) TRÍSKA. *Speciální technologie a materiály*. B.m.: Academia, 1993. ISBN 8020001484.
- [192] HEIMANN, R. B. (Robert Bertram). *Classic and advanced ceramics: from fundamentals to applications*. B.m.: Wiley-VCH, 2010. ISBN 352763018X.
- [193] BARSOUM, M. W. *Fundamentals of ceramics* [online]. B.m.: Institute of Physics Pub, 2003 [vid. 2018-11-18]. ISBN 0750309024.
- [194] JAMALI, HOSSEIN, MOZAFARINIA, REZA , RAZAVI, REZA SHOJA, PIDANI, Raheleh Ahmadi-. Comparison of thermal shock resistances of plasma-sprayed nanostructured and conventional yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings. *Ceramics International* [online]. 2012, **38**(8), 6705–6712.
- [195] VŠCHT. *Keramika/Ceramic Technology - lec_8c* [online]. 2013.
- [196] LIMA, R.S. a B.R. MARPLE. Nanostructured YSZ thermal barrier coatings engineered to counteract sintering effects. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2008, **485**(1–2), 182–193 [vid. 2018-11-18]. ISSN 0921-5093.
- [197] RUH, ROBERT a THOMAS J. ROCKETT. Proposed Phase Diagram for the System ZrO_2 . *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1970, **53**(6), 360–360 [vid. 2018-11-18]. ISSN 00027820.
- [198] GHASEMI, Reza a Hamideh VAKILIFARD. Plasma-sprayed nanostructured YSZ thermal barrier coatings: Thermal insulation capability and adhesion strength. *Ceramics International* [online]. 2017, **43**(12), 8556–8563 [vid. 2018-12-06]. ISSN 0272-8842.
- [199] BOSE, Sudhangshu. *High Temperature Coatings* [online]. B.m.: Elsevier Inc., 2007. ISBN 9780750682527.
- [200] LIMA, R. S., A. KUCUK a C. C. BERNDT. Integrity of nanostructured partially stabilized zirconia after plasma spray processing. *Materials Science and Engineering A* [online]. 2001, **313**(1–2), 75–82. ISSN 09215093.
- [201] MCPHERSON, R. A review of microstructure and properties of plasma sprayed ceramic coatings. *Surface and Coatings Technology* [online]. 1989, **39–40**(C), 173–181. ISSN 02578972.
- [202] LIPKIN, Don M., Jessica A. KROGSTAD, Yan GAO, Curtis A. JOHNSON, Warren A. NELSON a Carlos G. LEVI. Phase Evolution upon Aging of Air-Plasma Sprayed t' -Zirconia Coatings: I-Synchrotron X-Ray Diffraction. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2013, **96**(1), 290–298 [vid. 2018-11-18]. ISSN 00027820.
- [203] KROGSTAD, Jessica A., Maren LEPPLE, Yan GAO, Don M. LIPKIN a Carlos G. LEVI. Effect of Yttria Content on the Zirconia Unit Cell Parameters. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2011, **94**(12), 4548–4555 [vid. 2018-11-18]. ISSN 00027820.
- [204] STEELE, D a E F FENDER. *The structure of cubic ZrO_2 : $YO_{.5}$ solid solutions by neutron scattering* [online]. 1974 [vid. 2018-11-18].
- [205] SMIALEK, James a Robert MILLER. Revisiting the Birth of 7YSZ Thermal Barrier Coatings: Stephan Stecura †. *Coatings* [online]. 2018, **8**(7), 255 [vid. 2020-01-26]. ISSN 2079-6412.
- [206] STUBICAN, V. S., R. C. HINK a S. P. RAY. Phase Equilibria and Ordering in the System ZrO_2 - Y_2O_3 . *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1978, **61**(1–2), 17–21 [vid. 2018-11-21]. ISSN 0002-7820.
- [207] BENNETT, A. Properties of thermal barrier coatings. *Materials Science and Technology* [online]. 1986, **2**(3), 257–261 [vid. 2018-11-21]. ISSN 0267-0836.
- [208] FERGUS, Jeffrey W. Zirconia and Pyrochlore Oxides for Thermal Barrier Coatings in Gas Turbine Engines. *Metallurgical and Materials Transactions E* [online]. 2014, **1**(2),

- 118–131 [vid. 2018-11-18]. ISSN 2196-2936. doi:10.1007/s40553-014-0012-y
- [209] HU, Yao, Canying CAI, Yanguo WANG, Hongchun YU, Yichun ZHOU a Guangwen ZHOU. YSZ/NiCrAlY interface oxidation of APS thermal barrier coatings. *Corrosion Science* [online]. 2018, **142**, 22–30 [vid. 2018-11-18]. ISSN 0010-938X.
- [210] CLARKE, David R. a Simon R. PHILLPOT. Thermal barrier coating materials. *Materials Today* [online]. 2005, **8**(6), 22–29. ISSN 13697021.
- [211] DOLEKER, Kadir Mert, Yasin OZGURLUK a Abdullah Cahit KARAOGLANLI. Isothermal oxidation and thermal cyclic behaviors of YSZ and double-layered YSZ/La₂Zr₂O₇ thermal barrier coatings (TBCs). *Surface and Coatings Technology* [online]. 2018, **351**, 78–88 [vid. 2018-11-18]. ISSN 0257-8972.
- [212] SOBHANVERDI, Ramazan a Alireza AKBARI. Porosity and microstructural features of plasma sprayed Ytria stabilized Zirconia thermal barrier coatings. *Ceramics International* [online]. 2015, **41**(10), 14517–14528. ISSN 02728842.
- [213] OLIKER, V E, A A PRITULYAK, V L SYROVATKA, E F GRECHISHKIN a T YA GRIDASOVA. *FORMATION AND HIGH-TEMPERATURE OXIDATION OF THERMAL-BARRIER COATINGS WITH TI-AL-Cr BINDING LAYER* [online]. 2007 [vid. 2018-11-18].
- [214] ALPERINE, S a L LELAIT. Microstructural Investigations of Plasma Sprayed Ytria Partially Stabilized Zirconia TBC. ????????? 2018.
- [215] LIU, Y.Z., S.J. ZHENG, Y.L. ZHU, H. WEI a X.L. MA. Microstructural evolution at interfaces of thermal barrier coatings during isothermal oxidation. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2016, **36**(7), 1765–1774 [vid. 2018-11-21]. ISSN 0955-2219.
- [216] GANVIR, Ashish, Nicholas CURRY, Nicolaie MARKOCSAN, Per NYLÉN a Filofteia-Laura TOMA. Comparative study of suspension plasma sprayed and suspension high velocity oxy-fuel sprayed YSZ thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2015, **268**, 70–76 [vid. 2018-12-06]. ISSN 0257-8972.
- [217] GHASEMI, Reza, Reza SHOJA-RAZAVI, Reza MOZAFARINIA a Hossein JAMALI. Comparison of microstructure and mechanical properties of plasma-sprayed nanostructured and conventional yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings. *Ceramics International* [online]. 2013, **39**(8), 8805–8813 [vid. 2018-11-18]. ISSN 0272-8842.
- [218] FAN, Xizhi, Binglin ZOU, Lijian GU, Chunjie WANG, Ying WANG, Wenzhi HUANG, Ling ZHU a Xueqiang CAO. Investigation of the bond coats for thermal barrier coatings on Mg alloy. *Applied Surface Science* [online]. 2013, **265**, 264–273. ISSN 01694332.
- [219] YANG, Shan, Binglin ZOU, Jiagen SHEN, Xiaolong CAI, Ying WANG, Xueqiang CAO a Ling ZHU. Thermal shock behavior of YSZ thermal barrier coatings with a Ni-P/Al/Ni-P sandwich interlayer on AZ91D magnesium alloy substrate at 400 °C. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2019, **367**, 278–287. ISSN 02578972.
- [220] ZENG, G., J. W. XIAN a C. M. GOURLAY. Growth of Al₈Mn₅ Intermetallic in AZ91. In: [online]. B.m.: Springer, Cham, 2017 [vid. 2019-02-06], s. 85–92.
- [221] BRASZCZYŃSKA-MALIK, K.N. Spherical shape of γ -Mg₁₇Al₁₂ precipitates in AZ91 magnesium alloy processed by equal-channel angular pressing. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2009, **487**(1–2), 263–268 [vid. 2019-02-06]. ISSN 0925-8388.
- [222] NAKAURA, Yusuke, Akira WATANABE a Koichi OHORI. Microstructure and Mechanical Properties of AZ31 Magnesium Alloy Strip Produced by Twin Roll Casting [online]. nedatováno [vid. 2019-02-06].
- [223] KAPLAN, Howard I., John N. HRYN a Byron B. CLOW, ed. *Magnesium Technology 2000* [online]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2000 [vid. 2019-02-06].

ISBN 9781118808962.

- [224] ABRANOVA. *ABRANOVA-Převodní tabulka FEPA "F" a ČSN 22 4012* [online].
- [225] (224012), ČSN ISO 8486-1. Pojená brusiva - Stanovení a označování zrnitostního složení - Část 1: Hrubá zrna F4 až F220. 2005.
- [226] ASTM B214 - 16. Standard Test Method for Sieve Analysis of Metal Powders [online]. [vid. 2019-02-12].
- [227] FISCHMEISTER, H. F., A. D. OZERSKII a L. OLSSON. Solidification Structure of Gas-Atomized High-Speed Steel Powders. *Powder Metallurgy* [online]. 1982, **25**(1), 1–9 [vid. 2019-02-18]. ISSN 0032-5899.
- [228] WIECZERZAK, K., P. BALA, R. DZIURKA, T. TOKARSKI, G. CIOS, T. KOZIEL a L. GONDEK. The effect of temperature on the evolution of eutectic carbides and M7C3 → M23C6 carbides reaction in the rapidly solidified Fe-Cr-C alloy. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2017, **698**, 673–684 [vid. 2019-02-20]. ISSN 0925-8388.
- [229] VARIS, T., T. SUHONEN, A. GHABCHI, A. VALAREZO, S. SAMPATH, X. LIU a S.-P. HANNULA. Formation Mechanisms, Structure, and Properties of HVOF-Sprayed WC-CoCr Coatings: An Approach Toward Process Maps. *Journal of Thermal Spray Technology* [online]. 2014, **23**(6), 1009–1018 [vid. 2019-02-13]. ISSN 1059-9630.
- [230] FRISK, Karin a Andreas MARKSTRÖM. Effect of Cr and V on phase equilibria in Co–WC based hardmetals. *International Journal of Materials Research* [online]. 2008, **99**(3), 287–293 [vid. 2019-02-13]. ISSN 1862-5282.
- [231] HADJICHARALAMBOUS, Chrystalleni, Oleg PRYMAK, Kateryna LOZA, Ales BUYAKOV, Sergei KULKOV a Maria CHATZINIKOLAIDOU. Effect of Porosity of Alumina and Zirconia Ceramics toward Pre-Osteoblast Response. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* [online]. 2015, **3** [vid. 2019-02-19]. ISSN 2296-4185.
- [232] VANDER VOORT, George F. *Metallography, principles and practice* [online]. B.m.: ASM International, 1999 [vid. 2019-02-19]. ISBN 9780871706720.
- [233] KURODA, S. a T.W. CLYNE. The quenching stress in thermally sprayed coatings. *Thin Solid Films* [online]. 1991, **200**(1), 49–66 [vid. 2019-02-20]. ISSN 00406090.
- [234] VOJTĚCH, D., M. NOVÁK, M. ZELINKOVÁ, P. NOVÁK, A. MICHALCOVÁ a T. FABIÁN. Structural evolution of electroless Ni–P coating on Al–12 wt.% Si alloy during heat treatment at high temperatures. *Applied Surface Science* [online]. 2009, **255**(6), 3745–3751 [vid. 2019-02-20]. ISSN 0169-4332.
- [235] NOVÁK, M., D. VOJTĚCH, P. NOVÁK a T. VÍTŮ. Tribological properties of heat-treated electroless Ni–P coatings on AZ91 alloy. *Applied Surface Science* [online]. 2011, **257**(23), 9982–9985 [vid. 2019-02-20]. ISSN 0169-4332.
- [236] CHEN, W.R., X. WU, B.R. MARPLE a P.C. PATNAIK. Oxidation and crack nucleation/growth in an air-plasma-sprayed thermal barrier coating with NiCrAlY bond coat. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2005, **197**(1), 109–115 [vid. 2019-02-21]. ISSN 0257-8972.
- [237] LIU, Y Z, X B HU, S J ZHENG, Y L ZHU, H WEI a X L MA. Microstructural evolution of the interface between NiCrAlY coating and superalloy during isothermal oxidation. *JOURNAL OF MATERIALS&DESIGN* [online]. 2015, **80**, 63–69 [vid. 2019-02-21].
- [238] COVINO, B. S. JR., BULLARD, S. J., CRAMER, S. D. HOLCOMB, G. R., ZIOMEK-MOROZ, M. Corrosion behaviour of an HVOF-sprayed Fe3Al coating in a high-temperature oxidizing/sulfidizing environment. *TWI* [online]. 2004 [vid. 2019-03-28].
- [239] GÉRARD, Barbezat. Application of thermal spraying in the automobile industry. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2006, **201**(5), 2028–2031 [vid. 2019-03-

- 29]. ISSN 0257-8972.
- [240] ZELIČ, Klemen, Jaka BURJA, Paul John MCGUINNESS a Matjaž GODEC. Effect of Rare Earth Elements on the Morphology of Eutectic Carbides in AISI D2 Tool Steels: Experimental and Modelling Approaches. *Scientific Reports* [online]. 2018, **8**(1). ISSN 20452322.
- [241] JURČI, Peter. *Nástrojové oceli ledeburitického typu*. Praha: ČVUT Praha, 2009. ISBN 9788001044391.
- [242] ZHOU, Y F, Y L YANG, J YANG, P F ZHANG, X W QI, X J REN a Q X YANG. Wear resistance of hypereutectic Fe–Cr–C hardfacing coatings with *in situ* formed TiC. *Surface Engineering* [online]. 2013, **29**(5), 366–373 [vid. 2020-02-12]. ISSN 0267-0844.
- [243] RÖTTGER, A, S WEBER, W THEISEN, B RAJASEKERAN a R VASSEN. Materials Science and Technology Mechanical properties of thermally sprayed Fe based coatings Mechanical properties of thermally sprayed Fe based coatings [online]. nedatováno [vid. 2020-02-12]. ISSN 1743-2847.
- [244] CHICCO, B. a W. R. THORPE. On the Solidification of Pure C-Cr-Fe Alloys. *Cast Metals* [online]. 1992, **5**(4), 203–211. ISSN 0953-4962.
- [245] REN, Bo, Min ZHANG, Changjun CHEN, Xiaonan WANG, Tao ZOU a Zengrong HU. Effect of Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of Stellite 12 Fabricated by Laser Additive Manufacturing. *Journal of Materials Engineering and Performance* [online]. 2017, **26**(11), 5404–5413. ISSN 15441024.
- [246] DING, Xiang, Xu-Dong CHENG, Cheng-Qing YUAN, Jin SHI a Zhang-Xiong DING. Structure of Micro-nano WC-10Co4Cr Coating and Cavitation Erosion Resistance in NaCl Solution. *Chinese Journal of Mechanical Engineering* [online]. nedatováno, **30** [vid. 2019-03-21].
- [247] REDDY, K. Raghu Ram Mohan, N. RAMANAIAH a M.M.M. SARCAR. Microstructural Evolution of the WC-Co/NiCrAlY Duplex Coating System on Ti6Al4V and its Influence on Mechanical Properties. *Procedia Materials Science* [online]. 2014, **5**, 326–334 [vid. 2019-03-21]. ISSN 2211-8128.
- [248] GUILLEMANY, J M, S DOSTA, J NIN a J R MIGUEL. Study of the Properties of WC-Co Nanostructured Coatings Sprayed by High-Velocity Oxyfuel [online]. nedatováno [vid. 2019-03-06].
- [249] VERDON, C, A KARIMI a J.-L MARTIN. A study of high velocity oxy-fuel thermally sprayed tungsten carbide based coatings. Part 1: Microstructures. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 1998, **246**(1–2), 11–24 [vid. 2019-03-21]. ISSN 0921-5093.
- [250] KATRANIDIS, Vasileios, Sai GU, Tomas Ramirez REINA, Esat ALPAY, Bryan ALLCOCK a Spyros KAMNIS. Experimental study of high velocity oxy-fuel sprayed WC-17Co coatings applied on complex geometries. Part B: Influence of kinematic spray parameters on microstructure, phase composition and decarburization of the coatings. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2017, **328**, 499–512 [vid. 2019-03-21]. ISSN 0257-8972.
- [251] BERGER, L.-M., SAARO, S., WOYDT, M. WC-(W,Cr)2C-Ni – the Unknown Hardmetal Coating ; WC-(W,Cr)2C-Ni – die unbekannte Hartmetallschicht. *Thermal Spray Bulletin*. 2008, **1**, 39–42.
- [252] DE GRAEF, M., MCHENRY, M. E. *Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction and ... - Marc De Graef, Michael E. McHenry - Knihy Google* [online]. Cambridge: Cambridge University Press, 2007 [vid. 2019-03-21].
- [253] MARK HADFIELD, Ying Wang. *Tribology in Environmental Design 2003* [online]. 2003 [vid. 2020-02-18].
- [254] CONFERENCE, Proceedings of the International Thermal Spray. *Thermal Spray 2004*:

- Advances in Technology and Application* [online]. 2004 [vid. 2020-02-18].
- [255] BARIN, Ihsan. *Thermochemical data of pure substances* [online]. 3rd ed. Weinheim ; New York: VCH, 1995 [vid. 2019-03-21]. ISBN 9783527287451.
- [256] LI, Chang-Jiu, Cheng-Xin LI, Guan-Jun YANG a Yu-Yue WANG. Examination of Substrate Surface Melting-Induced Splashing During Splat Formation in Plasma Spraying [online]. nedatováno [vid. 2019-03-27].
- [257] FUKUMOTO, M, K YANG, K TANAKA, T USAMI, T YASUI a M YAMADA. Effect of Substrate Temperature and Ambient Pressure on Heat Transfer at Interface Between Molten Droplet and Substrate Surface [online]. nedatováno [vid. 2019-03-27].
- [258] AHMADI-PIDANI, Raheleh, Reza SHOJA-RAZAVI, Reza MOZAFARINIA a Hossein JAMALI. Improving the thermal shock resistance of plasma sprayed CYSZ thermal barrier coatings by laser surface modification. *Optics and Lasers in Engineering* [online]. 2012, **50**(5), 780–786 [vid. 2019-03-26]. ISSN 0143-8166.
- [259] CHEN, L. B. YTTRIA-STABILIZED ZIRCONIA THERMAL BARRIER COATINGS — A REVIEW. *Surface Review and Letters* [online]. 2006, **13**(05), 535–544 [vid. 2019-03-26]. ISSN 0218-625X.
- [260] LEVI, C. G., HUTCHINSON, J. W., VIDAL-SÉTIF, M.-H., & JOHNSON, C. A. Environmental degradation of thermal-barrier coatings by molten deposits. *MRS Bulletin* [online]. 2012, **37**(10), 932–941 [vid. 2019-03-27].
- [261] CÁCERES, C.H., J.R. GRIFFITHS, A.R. PAKDEL a C.J. DAVIDSON. Microhardness mapping and the hardness-yield strength relationship in high-pressure diecast magnesium alloy AZ91. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2005, **402**(1–2), 258–268 [vid. 2019-04-01]. ISSN 0921-5093.
- [262] KETTUNEN, P. O. (Pentti O.) a Veli-Tapani. KUOKKALA. *Plastic deformation and strain hardening*. B.m.: Trans Tech, 2002. ISBN 0878499067.
- [263] BUYTOZ, Soner. Microstructural properties of M7C3 eutectic carbides in a Fe–Cr–C alloy. *Materials Letters* [online]. 2006, **60**(5), 605–608 [vid. 2019-04-01]. ISSN 0167-577X.
- [264] FAN, Chieh, Ming-Che CHEN, Chia-Ming CHANG a Weite WU. Microstructure change caused by (Cr,Fe)23C6 carbides in high chromium Fe–Cr–C hardfacing alloys. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2006, **201**(3–4), 908–912 [vid. 2019-04-01]. ISSN 0257-8972.
- [265] WANG, Kaiming, Baohua CHANG, Yongping LEI, Hanguang FU a Yinghua LIN. Effect of cobalt on microstructure and wear resistance of Ni-based alloy coating fabricated by laser cladding. *Metals* [online]. 2017, **7**(12). ISSN 20754701.
- [266] SHETTY, D. K., I. G. WRIGHT, P. N. MINCER a A. H. CLAUER. Indentation fracture of WC-Co cermets. *Journal of Materials Science* [online]. 1985, **20**(5), 1873–1882 [vid. 2019-04-01]. ISSN 0022-2461.
- [267] TOSHA, Katsuji. *2 nd P Asia-Pacific Forum on Precision Surface Finishing and Deburring Technology* [online]. 2002 [vid. 2019-04-01].
- [268] FAISAL, N H a R AHMED. Acoustic emission analysis of Vickers indentation fracture of cermet and ceramic coatings. *Measurement Science and Technology* [online]. 2011, **22**(12), 125704 [vid. 2019-04-01]. ISSN 0957-0233.
- [269] LIMA, C.R.C., J. NIN a J.M. GUILLEMANY. Evaluation of residual stresses of thermal barrier coatings with HVOF thermally sprayed bond coats using the Modified Layer Removal Method (MLRM). *Surface and Coatings Technology* [online]. 2006, **200**(20–21), 5963–5972 [vid. 2019-04-01]. ISSN 0257-8972.
- [270] HASSANI-GANGARAJ, S.M., K.S. CHO, H.-J.L. VOIGT, M. GUAGLIANO a C.A. SCHUH. Experimental assessment and simulation of surface nanocrystallization by severe shot peening. *Acta Materialia* [online]. 2015, **97**, 105–115 [vid. 2018-11-02]. ISSN 1359-6454.

- [271] OH, J. S., CHA, H., KIM, T.-H., JO, K. Recrystallization behavior of shot peened pure nickel investigated by backscattered electron techniques. *Science of Advanced Materials* [online]. 2016, **8**, 2103–2107.
- [272] LI, Kejian, Yinsheng HE, Chao FANG, Houyu MA, Jaeyong KIM, Han-sang LEE, Jung-il SONG, Cheol-Woong YANG, Je-Hyun LEE a Keesam SHIN. Surface Nanocrystallization of Pure Cu Induced by Ultrasonic Shot Peening. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* [online]. 2014, **14**(12), 9637–9643 [vid. 2018-11-02]. ISSN 15334880.
- [273] VUPPULURI, Amol a Srikanth VEDANTAM. Simulation of grain growth under simultaneous grain boundary migration and grain rotation using multi-order parameter phase-field model. *Journal of Materials Science* [online]. 2019, **54**(1), 506–514 [vid. 2019-04-04]. ISSN 0022-2461.
- [274] YANG, Lu, Cheng BO, Wang JUNWEI, Wang ZHIPING a Li WENSHENG. Corrosion Behavior of Cr, Fe and Ni Based Superalloy in Molten NaCl. *Rare Metal Materials and Engineering* [online]. 2014, **43**(1), 17–23 [vid. 2019-01-17]. ISSN 1875-5372.
- [275] HE, Yinsheng, Kejian LI, In Shik CHO, Chang Soon LEE, In Gyu PARK, Jung-il SONG, Cheol-Woong YANG, Je-Hyun LEE a Keesam SHIN. Microstructural Characterization of SS304 upon Various Shot Peening Treatments. *Applied Microscopy* [online]. 2015, **45**(3), 155–169 [vid. 2018-11-02]. ISSN 2287-5123.
- [276] HONG, Sheng, Yuping WU, Bo WANG a Jinran LIN. Improvement in tribological properties of Cr12MoV cold work die steel by HVOF sprayed WC-CoCr cermet coatings. *Coatings* [online]. 2019, **9**(12). ISSN 20796412.
- [277] LI, J. F., H. LIAO, X. Y. WANG, B. NORMAND, V. JI, C. X. DING a C. CODDET. Improvement in wear resistance of plasma sprayed yttria stabilized zirconia coating using nanostructured powder. *Tribology International* [online]. 2004, **37**(1), 77–84. ISSN 0301679X.
- [278] TAO, Shunyan, Bo LIANG, Chuanxian DING, Hanlin LIAO a Christian CODDET. Wear Characteristics of Plasma-Sprayed Nanostructured Yttria Partially Stabilized Zirconia Coatings [online]. nedatováno.
- [279] KRISHNAMURTHY, N., M. S. PRASHANTHAREDDY, H. P. RAJU a H. S. MANOHAR. A Study of Parameters Affecting Wear Resistance of Alumina and Yttria Stabilized Zirconia Composite Coatings on Al-6061 Substrate. *ISRN Ceramics* [online]. 2012, **2012**, 1–13. ISSN 2090-7508.
- [280] FENG, A. H. a Z. Y. MA. Enhanced mechanical properties of Mg-Al-Zn cast alloy via friction stir processing. *Scripta Materialia* [online]. 2007, **56**(5), 397–400. ISSN 13596462.
- [281] CHEN, Qingqiang, Zhihao ZHAO, Qingfeng ZHU, Gaosong WANG a Kai TAO. Cerium addition improved the dry slidingwear resistance of surface welding AZ91 alloy. *Materials* [online]. 2018, **11**(2). ISSN 19961944.
- [282] LIT, Y. Z., Q. D. WANG, W. J. DING, X. Q. ZENG a Y. P. ZHU. Fracture behavior of AZ91 magnesium alloy. *Materials Letters* [online]. 2000, **44**(5), 265–268. ISSN 0167577X.
- [283] CHEN, Qingqiang, Kaiyue LI, Yuyang LIU, Zhihao ZHAO, Kai TAO a Qingfeng ZHU. Effects of heat treatment on the wear behavior of surfacing AZ91 magnesium alloy. *Journal of Materials Research* [online]. 2017, **32**(11), 2161–2168. ISSN 20445326.
- [284] XIA, Shuangwu, Yong LIU, Dongming FU, Bin JIN a Jian LU. Effect of Surface Mechanical Attrition Treatment on Tribological Behavior of the AZ31 Alloy. *Journal of Materials Science and Technology* [online]. 2016, **32**(12), 1245–1252. ISSN 10050302.

- [285] LIANG, C., C. LI, X. X. LV a J. AN. Correlation between friction-induced microstructural evolution, strain hardening in subsurface and tribological properties of AZ31 magnesium alloy. *Wear* [online]. 2014, **312**(1–2), 29–39. ISSN 00431648.
- [286] LIANG, C, X HAN, T F SU, C LI, & J AN a J AN. Tribology Transactions Sliding Wear Map for AZ31 Magnesium Alloy Sliding Wear Map for AZ31 Magnesium Alloy. *Tribology Transactions* [online]. 2014, **57**, 1077–1085 [vid. 2019-10-22]. ISSN 1040-2004.
- [287] ZAFARI, A., H. M. GHASEMI a R. MAHMUDI. An investigation on the tribological behavior of AZ91 and AZ91+3wt% RE magnesium alloys at elevated temperatures. *Materials and Design* [online]. 2014, **54**, 544–552. ISSN 18734197.
- [288] LIU, Y, W LIU, Y MA, S MENG, C LIU, L LONG a S TANG. Surface Engineering A comparative study on wear and corrosion behaviour of HVOF-and HVAF-sprayed WC-10Co-4Cr coatings A comparative study on wear and corrosion behaviour of HVOF-and HVAF-sprayed WC-10Co-4Cr coatings [online]. 2016 [vid. 2019-10-23]. ISSN 1743-2944.
- [289] BOLELLI, G, L.-M BERGER, T BÖRNER, H KOIVULUOTO, V MATIKAINEN, L LUSVARGHI, C LYPHOUT, N MARKOCSAN, P NYLÉN, P SASSATELLI, R TRACHE a P VUORISTO. Sliding and abrasive wear behaviour of HVOF-and HVAF-sprayed Cr 3 C 2-NiCr hardmetal coatings [online]. 2016 [vid. 2019-03-21].
- [290] LAMUTA, C., G. DI GIROLAMO a L. PAGNOTTA. Microstructural, mechanical and tribological properties of nanostructured YSZ coatings produced with different APS process parameters. *Ceramics International* [online]. 2015, **41**(7), 8904–8914. ISSN 02728842.
- [291] UZUN, Abdullah, Ekrem ALTUNCU, Fatih USTEL, Ahmet TURK a Savas OZTURK. Investigation of wear behaviour of HVOF sprayed WC-Co coatings for automotive parts in different working conditions. *International Journal of Surface Science and Engineering* [online]. 2011, **5**(2–3), 180–192. ISSN 1749785X.
- [292] MYSHKIN, N. K. a A. Ya GRIGORIEV. Scale factor in tribology: Roughness and texture. In: *2015 IFToMM World Congress Proceedings, IFToMM 2015* [online]. B.m.: National Taiwan University, 2015. ISBN 9789860460988.
- [293] HIROSHI KASAMA, Alexander, Regis DANIEL CAVA, Aroldo MOURISCO, Claudio SHYINTI KIMINAMI a Claudemiro BOLFARINI. *MICROSTRUCTURE OF SPRAY FORMED 2.9%C-22%Cr HIGH CHROMIUM WHITE CAST IRON*.
- [294] TABRETT, C. P., I. R. SARE a M. R. GHOMASHCHI. Microstructure-property relationships in high chromium white iron alloys. *International Materials Reviews* [online]. 1996, **41**(2), 59–82. ISSN 09506608.
- [295] ZHANG, Dekun, Ruoqi YU, Kai CHEN, Xuehui YANG, Yuan LIU a Yan YIN. Corrosion and corrosion-friction properties of plasma cladding wear-resistant layer on Fe-based alloy. *Materials Research Express* [online]. 2018, **5**(2). ISSN 20531591.
- [296] WOOD, Robert J.K. Tribology of thermal sprayed WC-Co coatings. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [online]. 2010, **28**(1), 82–94. ISSN 02634368.
- [297] ZHANG, Chunyan, Bin LIU, Baoxing YU, Xiaopeng LU, Yong WEI, Tao ZHANG, J. M.C. MOL a Fuhui WANG. Influence of surface pretreatment on phosphate conversion coating on AZ91 Mg alloy. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2019, **359**, 414–425. ISSN 02578972.
- [298] ZENG, Rong-Chang, Zheng-Zheng YIN, Xiao-Bo CHEN a Dao-Kui XU. Corrosion Types of Magnesium Alloys. In: *Magnesium Alloys - Selected Issue* [online]. B.m.: IntechOpen, 2018.
- [299] GUANG LING SONG, Andrej Atrens. Corrosion Mechanism of Magnesium Alloys. *Advanced Engineering Materials*. 1999, **1**, 23.

- [300] PAWAR, S., X. ZHOU, G. E. THOMPSON, G. SCAMANS a Z. FAN. The role of intermetallics on the corrosion initiation of twin roll cast AZ31 Mg alloy. *Journal of the Electrochemical Society* [online]. 2015, **162**(9), C442–C448. ISSN 19457111.
- [301] ARGADE, G. R., S. K. PANIGRAHI a R. S. MISHRA. Effects of grain size on the corrosion resistance of wrought magnesium alloys containing neodymium. *Corrosion Science* [online]. 2012, **58**, 145–151. ISSN 0010938X.
- [302] BIRBILIS, N., K. D. RALSTON, S. VIRTANEN, H. L. FRASER a C. H.J. DAVIES. Grain character influences on corrosion of ECAPed pure magnesium. *Corrosion Engineering Science and Technology* [online]. 2010, **45**(3), 224–230. ISSN 1478422X.
- [303] PAWAR, S., T. J.A. SLATER, T. L. BURNETT, X. ZHOU, G. M. SCAMANS, Z. FAN, G. E. THOMPSON a P. J. WITHERS. Crystallographic effects on the corrosion of twin roll cast AZ31 Mg alloy sheet. *Acta Materialia* [online]. 2017, **133**, 90–99. ISSN 13596454.
- [304] VINEET V. JOSHI, JAMES BRIAN JORDON, DMYTRO ORLOV, Neal Ramaswami Neelameggham. *Magnesium Technology*. B.m.: Springer, 2019. ISBN 978-3-030-05789-3.
- [305] ABBASI, Somayyeh, Mahmoud ALIOFKHAZRAEI, Hedayat MOJIRI, Mina AMINI, Mohammad AHMADZADEH a Masoud SHOURGESHTY. Corrosion behavior of pure Mg and AZ31 magnesium alloy. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* [online]. 2017, **53**(3), 573–578. ISSN 2070206X.
- [306] SONG, Guang Ling. Corrosion and Protection of Magnesium Alloys: An Overview of Research Undertaken by CAST. *Materials Science Forum* [online]. 2005, **488–489**, 649–652 [vid. 2019-09-16]. ISSN 1662-9752.
- [307] FONTANA, Mars G. (Mars Guy) a R. W. STAEHLE. *Advances in corrosion science and technology. Volume 6*. B.m.: Plenum Press, 1976. ISBN 0306395061.
- [308] HOEY, G. R. a M. COHEN. Corrosion of Anodically and Cathodically Polarized Magnesium in Aqueous Media. *Journal of the Electrochemical Society* [online]. 1958, **105**(5), 245–250. ISSN 19457111.
- [309] BARD, Allen J. Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 1976, **123**(10), 348C [vid. 2019-09-12]. ISSN 00134651.
- [310] GUPTA, Manoj a Nai Mui Ling SHARON. *Magnesium, Magnesium Alloys, and Magnesium Composites* [online]. B.m.: John Wiley and Sons, 2010. ISBN 9780470494172.
- [311] LOOSE, W. S. *Corrosion and Protection of Magnesium*. B.m.: ASM Int. Materials Park, 1946.
- [312] WANG, Lei, Bo Ping ZHANG a Tadashi SHINOHARA. Corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy in dilute NaCl solutions. *Materials and Design* [online]. 2010, **31**(2), 857–863. ISSN 02641275.
- [313] SADEGHIMERESHT, Esmaeil a Nicolaie MARKOCSAN. Electrochemical behavior of bilayer thermal-spray coatings in low-temperature corrosion protection. *Coatings* [online]. 2017, **7**(10). ISSN 20796412.
- [314] PADILLA, Engelbert Huape, Ariosto Medina FLORES, Claudio Aguilar RAMÍREZ, Ismeli Alfonso LÓPEZ a Luis Béjar GÓMEZ. Electrochemical corrosion characterization of nickel aluminides in acid rain. *Revista Materia* [online]. 2018, **23**(2). ISSN 15177076.
- [315] BAKARE, M. S., K. T. VOISEY, K. CHOKETHAWAI a D. G. MCCARTNEY. Corrosion behaviour of crystalline and amorphous forms of the glass forming alloy Fe 43Cr 16Mo 16C 15B 10. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2012, **527**, 210–218. ISSN 09258388.
- [316] ZHANG, C., R. Q. GUO, Y. YANG, Y. WU a L. LIU. Influence of the size of spraying

- powders on the microstructure and corrosion resistance of Fe-based amorphous coating. *Electrochimica Acta* [online]. 2011, **56**(18), 6380–6388. ISSN 00134686.
- [317] WU, J., S. D. ZHANG, W. H. SUN, Y. GAO a J. Q. WANG. Enhanced corrosion resistance in Fe-based amorphous coatings through eliminating Cr-depleted zones. *Corrosion Science* [online]. 2018, **136**, 161–173. ISSN 0010938X.
- [318] CAO, Peng, David H. STJOHN a Ma QIAN. The Effect of Manganese on the Grain Size of Commercial AZ31 Alloy. *Materials Science Forum* [online]. 2005, **488–489**, 139–142 [vid. 2019-09-16]. ISSN 1662-9752.

9 Dosažené výsledky, jejich zhodnocení a jejich významu pro praxi nebo rozvoj vědního oboru

9.1 Publikační činnost

2020

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

2019

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

2018

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

2017

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

2016

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

2015

- WASSERBAUER, J.; DOLEŽAL, P.; KOSÁR, P.; BUCHTÍK, M. Electroless Deposition of Ni-P Coating on Wrought Mg-3Al- 1Zn Magnesium Alloys. Programme and The Book of Abstracts / Seventeenth Annual Conference YUCOMAT 205, Herceg Novi, August 31–September 4, 2015. Dragan P. Uskoković, Velimir R. Radmilović. Belgrade: Materials Research Society of Serbia, 2015. s. 58-58. ISBN: 978-86-919111-0- 2.
- WASSERBAUER, J.; MINDA, J.; BŘEZINA, M.; DRÁBIKOVÁ, J.; TKACZ, J.; DOSKOČIL, L.; KOSÁR, P.; BUCHTÍK, M. Výzkum vlivu prostředí na materiály používané pro kolejová vozidla. 2015. s. 1-193.
- WASSERBAUER, J.; BŘEZINA, M.; DRÁBIKOVÁ, J.; BUCHTÍK, M. Vývoj metodiky hodnocení žárových nástřiků. 2015. s. 1-30.

2014

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

2013

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

2012

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

9.2 Projektová činnost

2020: Junior projekt - Testovanie klzných vlastností pri kontakte heterogénnych materiálov používaných v zdravotníctve

2020: FV40229 – Výzkum a vývoj adaptabilního procesu výroby valivých ložisek

2020: FW01010459 – Zpracování fotovoltaických panelů se zaměřením na využití vzácných kovů a křemíku

2019: FV40232 – Výzkum a vývoj indukčního kalení bez přechodového pásma

2019-2020: TH04010207 - Zvýšení trvanlivosti cementobetonových krytů (CBK) pozemních komunikací omezením vlivu alkalicko křemičité reakce (ASR)

2017: Výzkum a vývoj povrchových úprav na bázi Ni základních komponent ložisek pro offshore větrné elektrárny

2016-2018: LO1211 - CMV FCH VUT v Brně – Udržitelnost a rozvoj

10 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

8-YSZ	-	Z angl. 8% Ytria Stabilized Zirconia, jedná se o ZrO_2 stabilizovaný 8 hm. % Y_2O_3
AE42	-	Hořčíková slitina obsahující majoritní prvky Al (4 hm. %) a prvky vzácných zemin (2 hm. %)
APS	-	Z angl. Atmospheric Plasma Spraying, jedná se o metodu plazmatického stříkání povlaků na vzduchu
AZ31	-	Hořčíková slitina obsahující majoritní prvky Al (3 hm. %) a Zn (1 hm. %)
AZ61	-	Hořčíková slitina obsahující majoritní prvky Al (6 hm. %) a Zn (1 hm. %)
AZ63	-	Hořčíková slitina obsahující majoritní prvky Al (6 hm. %) a Zn (3 hm. %)
AZ80A	-	Hořčíková slitina obsahující majoritní prvky Al (8 hm. %) a Zn (max. 1 hm. %) s vysokým stupněm čistoty (A)
AZ91	-	Litá hořčíková slitina obsahující majoritní prvky Al (9 hm. %) a Zn (1 hm. %)
BCC	-	Z angl. Body Centered Cubic, Tělesově středěná kubická mřížka
CMC	-	karboxymethylcelulóza
COF	-	Z angl. Coefficient Of Friction, frikční koeficient
CVD	-	Z angl. Chemical Vapour Deposition, Chemická depozice z plynné fáze je metoda pro přípravu tenkých filmů
DLC	-	Z angl. Diamond-like Carbon, amorfni uhlíkový materiál, který vykazuje některé typické vlastnosti diamantu
EBS	-	Electron Back-Scattered Diffraction, Difrakce zpětně odražených elektronů
EDS	-	Z angl. Energy-dispersive (X-ray) Spectroscopy, Energiově disperzní spektroskopie je technika používaná pro prvkovou nebo chemickou analýzu
EIS	-	Z angl. Electrochemical Impedance Spectroscopy, Elektrochemická impedanční spektroskopie je elektrochemická technika k měření impedance systému v závislosti na frekvenci střídavého potenciálu. Lze jí charakterizovat dynamiku elektrochemických procesů.
FCC	-	Z angl. Face Centered Cubic, Plošně středěná kubická mřížka
FSZ	-	Z angl. Fully Stabilized Zirconia, jedná se o plně stabilizovaný ZrO_2 v kubické formě
GDOES	-	Z angl. Glow-Discharge Optical Emission Spectroscopy, optická emisní spektroskopie s doutnavým výbojem je spektroskopická metoda pro kvantitativní analýzu kovů a nekovových pevných látek
HCP	-	Z angl. Hexagonal Close Packed, šesterečná těsně uspořádaná mřížka
HV	-	Z angl. Hardness Vickers, je označení tvrdosti v jednotkách dle Vickerse
HVAF	-	Z angl. High Velocity Air-Fuel, metoda žárového stříkání povlaků využívající hoření směsi paliva a vzduchu
HVOF	-	Z angl. High Velocity Oxygen-Fuel, metoda žárového stříkání povlaků využívající hoření směsi paliva a kyslíku
MB26	-	Hořčíková slitina obsahující majoritní prvky Zn (6 hm. %) a Zr a Y (2 hm. %)
MCrAlY	-	Slitina obsahující prvky Cr, Al, Y a M, kde M = Co a/nebo Ni
MSZ	-	Z angl. Magnesia Stabilized Zirconia, jedná se o ZrO_2 stabilizovaný

		MgO
OCP	-	Z angl. Open Circuit Potential, získaný potenciál na pracovní elektrodě při nezátíženém obvodu
PCL	-	Polykaprolakton
PEEK	-	Polyether ether keton
PEG	-	Polyethylenglykol
PSZ	-	Z angl. Partially Stabilized Zirconia, částečně stabilizovaný ZrO ₂
PTFE	-	Polytetrafluorethylen
PVD	-	Z angl. Physical Vapour Deposition, fyzikální depozice povlaků z plynné fáze
RT	-	Z angl. Room Temperature, pokojová teplota
RTG	-	Rentgenové záření
SEM	-	Z angl. Scanning Electron Microscopy, rastrovací elektronová mikroskopie je metoda analýzy povrchu materiálů využívající pohyblivého svazku elektronů
SEM-BSE	-	Z angl. Scanning Electron Microscopy-Back-Scattered electrons, rastrovací elektronová mikroskopie využívající k analýze zpětně odražených elektronů
TBC	-	Z angl. Thermal Barrier Coatings, povlaky tvořící tepelnou bariéru
TEM	-	Z angl. Transmission Electron Microscopy, transmisní elektronová mikroskopie je metoda analýzy tenkých materiálů
TGO	-	Z angl. Thermally Grown Oxide, oxid vzniklý za vyšších teplot na rozhraní bond coatu a top coatu
TTT	-	Time-Temperature- Transformation diagram, diagram typu čas-teplota-transformace
TZP	-	Z angl. Tetragonal zirconia polykrystal, transformačně zpevněná keramika
UPS	-	Z angl. Underwater Plasma Spraying, jedná se o metodu plazmatického stříkání povlaků pod vodou
VPS	-	Z angl. Vacuum Plasma Spraying, jedná se o metodu plazmatického stříkání povlaků ve vakuu
WS	-	Z angl. Warm Spraying, modifikace metody HVOF
XPS	-	Z angl. X-ray Photoelectron Spectroscopy, rentgenová fotoelektronová spektroskopie je kvantitativní spektroskopická technika, která měří prvkové složení, určuje typy vazeb, empirický vzorec, chemický stav a elektronový stav prvků existující na povrchu materiálu
XRD	-	Z angl. X-ray Diffraction, metoda rentgenové difrakce určuje fázové složení materiálu
XRF	-	Z angl. X-ray Fluorescence, Rentgenová fluorescence je spektroskopická metoda pro stanovení prvkového složení materiálu
YAG (laser)	-	Nd:YAG (neodymium-doped yttrium aluminum garnet; Nd:Y ₃ Al ₅ O ₁₂)
YAG (struktura)	-	Z angl. yttrium aluminum garnet, granát tvořený oxidy Y a Al
YSZ	-	Z angl. Yttria Stabilized Zirconia, ZrO ₂ stabilizovaný pomocí Y ₂ O ₃
ZTC	-	Z angl. Zirconia Toughened Ceramics, transformačně zpevněná ZrO ₂ keramika s přídavkem Y ₂ O ₃
ZE41	-	Hořčiková slitina obsahující majoritní prvky Zn (4 hm. %) a prvky vzácných zemin (1 hm. %)