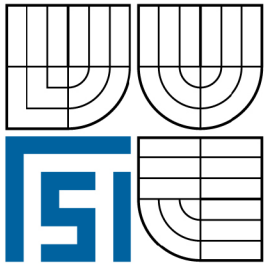


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

ZKŘEHNUTÍ TiAl INTERMETALIK INDUKOVANÉ OXIDACÍ POVRCHU

EMBRITTELEMENT OF TiAl INTERMETALLICS INDUCED BY SURFACE OXIDATION

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

BC. PAVLA FUKÁTKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

PROF. ING. IVO DLOUHÝ, CSC.

BRNO 2010

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Pavla Fukátková

který/která studuje v **magisterském navazujícím studijním programu**

obor: **Materiálové inženýrství (3911T011)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a kkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Zkřehnutí TiAl intermetalik indukované oxidací povrchu

v anglickém jazyce:

Embrittlement of TiAl intermetalics induced by surface oxidation

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Intermetalika na bázi TiAl jsou perspektivním konstrukčním materiálem pro vysokoteplotní aplikace. Jejich nevýhodou je limitovaná odolnost vůči oxidaci při teplotách převyšujících 700°C. Při delších prodlevách dochází navíc v důsledku vzniku napětí v oxidických vrstvách k jejich porušování. Vzniklé defekty vedou jednak k prohloubení oxidace prvků tvořících intermetalickou slitinu a jsou příčinou zkřehnutí základního materiálu v důsledku jeho vysoké vrubové citlivosti. Práce bude zaměřena na studium vlivu oxidace povrchu experimentální intermetalické slitiny na její lomové chování a na studium tvorby a stability vybraných povlaků, které by těmto jevům mohly zabránit.

Cíle diplomové práce:

Na základě literárních dat a vlastních poznatků detailně popsat vliv dlouhodobé teplotní expozice na strukturní a fázové složení povrchových vrstev intermetalika na bázi TiAl. Účinky změn povrchu hodnotit rovněž na základě analýzy mechanické odezvy materiálu s povlakem.

Diplomant zvládne hodnocení mikrostruktury studované slitiny ve výchozím stavu a ve stavu po dlouhodobém žíhání (světelná mikroskopie, rastrovací elektronová mikroskopie, konfokální mikroskopie). Bude dále studovat odolnost vůči lomu na základě chování intermetalika při ohybovém zatěžování a fraktografické analýzy lomových ploch.

Seznam odborné literatury:

- [1] Fiala, J., Kraus: I. Povrchy a rozhraní, ČVUT v Praze, Praha 2009.
- [2] Wu X., Huang A., Hu D. Lorreto MH: Oxidation induced embrittlement of TiAl alloys, Intermetallics, 17, 2009, pp. 540-552.
- [3] Froelich M., Ebach-Stahl A., Braun R., Leyens C: Oxidation protective coatings for TiAl – recent trends, Mat. Wiss. u. Werkstofftech., 2007, 38, No. 9, p. 667-673.

Vedoucí diplomové práce: prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2009/2010.

V Brně, dne 14.2.2010

L.S.

prof. RNDr. Jaroslav Cihlář, CSc.
Ředitel ústavu

doc. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
Děkan fakulty

Abstrakt

Tato práce je zaměřena na studium vlivu oxidace povrchu intermetalické slitiny TiAl, na její lomové chování a na studium tvorby a stability vybraných povlaků, které by těmto jevům mohly zabránit. Na γ -TiAl slitině (Ti46Al7Nb) byly zkoumány tři různé povlaky (AlCr, AlCrN a AlCrNAg). Nejdříve se provedla krátkodobá vysokoteplotní expozice v inertní atmosféře všech povlaků. Po té proběhly experimenty cyklické vysokoteplotní expozice v běžné atmosféře a izotermické vysokoteplotní expozice v běžné atmosféře. Během vysokoteplotních experimentů v běžném prostředí byl měřen hmotnostní přírůstek a byla sledována struktura povrchu. Na závěr byly vybrány nejperspektivnější povlaky a u těch byla hodnocena pevnost v ohybu.

Klíčová slova

Intermetalika γ -TiAl, odolnost vůči oxidaci, povlaky

Abstract

This work aimed to study the effect of surface oxidation of TiAl intermetallic alloys, its fracture behavior and study the formation and stability of picked coatings that could prevent these phenomena. γ -TiAl alloy (Ti46Al7Nb) was examined by three different coatings (AlCr, AlCrN and AlCrNAg). Firstly, it was carried out short-term exposure to high temperature in an inert atmosphere for all coatings. Secondly, there were experiments of cyclic exposure to high temperature in normal atmosphere and isothermal high-temperature exposure in a normal atmosphere. During high-temperature experiments in normal atmosphere mass gain was measured and it was monitored a surface texture. Finally, the most promising coatings were chosen, and those were evaluated in bending strength.

Key words

Intermetallics γ -TiAl, oxidation protection, coatings

Bibliografická citace

FUKÁTKOVÁ, P. *Zkřehnutí TiAl intermetalik indukované oxidací povrchu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 63 s. Vedoucí diplomové práce prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně s použitím podkladů uvedených v seznamu literatury na základě konzultací pod vedením prof. Ing. I. Dlouhého, Csc.

Brno, 28.5.2010

.....

Poděkování

Tímto děkuji panu prof. Ing. I. Dlouhému, Csc. za cenné připomínky a rady týkající se zpracování diplomové práce. Rovněž děkuji Ing. L. Čelkovi, Ph. D. a doc. Ing. V. Janovi, Ph. D. za stálý zájem a cenné rady a prof. RNDr. J. Vřešťálovi, DrSc. a doc. RNDr. P. Brožovi, Ph.D za pomoc při termodynamických výpočtech a za zapůjčení softwaru Thermo-calc. Děkuji D. Janové a P. Roupcové za pomoc při realizaci experimentů. V neposlední řadě patří toto poděkování mé rodině, která mě podporovala v průběhu celého studia. Tato práce vznikla díky projektu GAČR 101/09/1821.

Obsah

1. Úvod.....	8
2. Teoretická část.....	9
2.1. Charakteristika intermetalik.....	9
2.2. Podstata křehkosti v oblasti pokojových a zvýšených teplot.....	9
2.2.1. Struktura intermetalik na bázi Ti-Al.....	9
2.3. Vliv drsnosti povrchu na lomové chování.....	12
2.4. Odolnost intermetalik TiAl vůči oxidaci.....	13
2.5. Zlepšení odolnosti vůči oxidaci povlakováním.....	15
2.5.1. Vlivy použitých technologií.....	15
2.5.2. Vlivy použitých povlaků.....	16
3. Cíle práce.....	21
4. Experimentální část.....	22
4.1. Experimentální materiál.....	22
4.1.1. Řezný plán.....	22
4.1.2. Příprava vzorků.....	22
4.1.3. Nanášení povlaků.....	23
4.2. Experimentální metody.....	24
4.2.1. Tepelná expozice.....	24
4.2.2. Termogravimetrie.....	25
4.2.3. Konfokální mikroskopie.....	25
4.2.4. Struktura povrchu.....	26
4.2.5. Příprava metalografických výbrusů.....	27
4.2.6. Rastrovací elektronová mikroskopie a mikroanalýza.....	27
4.2.7. Obrazová analýza.....	27
4.2.8. Rentgenová analýza.....	27
4.2.9. Zkouška pevnosti v ohybu intermetalických materiálů.....	28
5. Výsledky a diskuse.....	31
5.1. Tepelné expozice.....	31
5.1.1. Difuzní žíhání (krátkodobá tepelná expozice) v inertní atmosféře.....	31
5.1.2. Vysokoteplotní expozice v běžném prostředí.....	45
5.2. Rentgenová analýza.....	55
5.3. Pevnost v ohybu.....	57
6. Závěry.....	59
Literatura.....	61
Seznam použitých zkratk a symbolů.....	63
Příloha 1.....	64

1. Úvod

V první dekádě minulého století se výzkum intermetalik zabýval zkoumáním mechanických vlastností, speciálně vlastností zahrnujících tažnost za nízkých teplot a pevnost za vysokých teplot. K prvním zjištěným mechanickým vlastnostem intermetalik patřila výjimečná tvrdost. Bohužel tato vlastnost je spojena s křehkostí za pokojových teplot, což zatím tyto materiály řadí mezi materiály s jistým aplikačním omezením. V posledních letech bylo prokázáno, že u některých intermetalik se dá křehkost vylepšit legováním jinými prvky, řízením parametrů mikrostruktury, či odléváním [51].

Rada intermetalik má velmi zajímavé fyzikální vlastnosti, jako je supravodivost nebo magnetické vlastnosti. Z tohoto důvodu byly první praktické aplikace intermetalik zaměřeny na tyto zvláštní magnetické vlastnosti a vedly k rozvoji např. intermetalika typu Sendust (slitina Fe-5at.%, Al-10at.%Si), kterých je využíváno pro výrobu magnetických hlav [52]. Další využití intermetalik bylo spojeno s vývojem nových supravodivých materiálů na bázi intermetalických sloučenin označovaných symbolem A_3B . Jedná se o skupinu intermetalik s obecným chemickým vzorcem A_3B , kde prvek A reprezentuje přechodný prvek, B může být buď přechodný či nepřechodný prvek. Tyto sloučeniny se vyznačují excelentní supravodivostí a používají se jako vinutí supravodivých magnetů. Další významnou skupinou funkčních materiálů na bázi intermetalik jsou slitiny s tvarovou pamětí, využívající martenzitické fázové přeměny (např. intermetalikum NiTi).

Tato diplomová práce je zaměřena na intermetalické sloučeniny na bázi titanu a hliníku. Intermetalické slitiny na bázi γ -TiAl jsou považovány za materiály s „pokrokovou“ strukturou. Jejich hlavní využití je pro vysokoteplotní aplikace v automobilovém průmyslu, letectví a energetice [1], [3-5]. Jejich nevýhodou je limitovaná odolnost vůči oxidaci při teplotách nad 700°C. Je nezbytné rovněž zdůraznit, že za těchto teplot a teplot vyšších se objevuje prudký pokles mechanických vlastností dokonce i po krátké expozici. Při dlouhodobé oxidaci dochází k porušení povrchové ochranné oxidační vrstvy, v důsledku vzniku interního napětí v těchto vrstvách.

Diplomová práce je rozdělena na teoretickou část, ve které jsou shrnuty dosud známé publikované poznatky. V experimentální části je pak studována odolnost intermetalika vůči vysokoteplotní oxidaci. V této části je snahou objasnit, jaký mají vliv nanosené ochranné povlaky na tuto odolnost a následně na mechanické vlastnosti experimentální intermetalické sloučeniny. Dosažené experimentální výsledky jsou dále diskutovány s relevantní literaturou.

Intermetalika díky svým velmi specifickým vlastnostem zaujímají mezi materiály velmi důležité místo. Jejich aplikační potenciál není dosud zcela znám, a proto jsou důležitým podnětem z hlediska základního i aplikovaného výzkumu v odvětví materiálových věd.

2. Teoretická část

2.1. Charakteristika intermetalik

Atraktivita γ -TiAl intermetalických materiálů spočívá především v jejich nízké specifické měrné hmotnosti ($3,7\text{--}3,9\text{ g/cm}^3$), vysoké čistotě (lze dosáhnout čistot až $>99,5\%$), zvýšené tuhosti (175 GPa při $20\text{ }^\circ\text{C}$, 150 GPa při $700\text{ }^\circ\text{C}$), vysoké pevnosti ($\sim 650\text{ MPa}$), dobrých oxidačních vlastnostech a stále se zlepšující odolnosti vůči creepu za vysokých teplot. Mají nízký koeficient teplotní roztažnosti ($8,5 \cdot 10^{-6}$ při $20\text{ }^\circ\text{C}$ a $13,75 \cdot 10^{-6}$ při $700\text{ }^\circ\text{C}$), vyšší tepelnou vodivost a vyšší teplotu tání ($\sim 1460\text{ }^\circ\text{C}$) v porovnání s běžně používanými superslitinami [1], [2]. V poslední době tyto materiály prodělaly intenzivní vývoj v oblasti zjemňování zrna a stabilizace lamelární mikrostruktury, modifikace legujícími prvky, mikrolegování, ale i rozvoje výrobních technologií.

Intermetalika však mají rovněž i vlastnosti, které jejich využití výrazně limitují. Jejich hlavní nevýhodou je slabá odolnost vůči difuzi vodíku a neadekvátní nízká odolnost vůči oxidaci za vysokých teplot ($>750\text{ }^\circ\text{C}$) [6-8]. Také odolnost vůči lomu, v rozsahu od pokojových až do mírně zvýšené teploty ($450\text{ }^\circ\text{C}$), představuje překážku pro jejich široké využití [9], [10]. Velmi významná je vysoká náchylnost na kvalitu povrchu a výslednou drsnost, která se týká především předčasných lomů [11], [12]. V podstatě můžeme uvážit tři přístupy, které mohou vést ke zlepšení těchto nedostatků:

- stanovení optimálního množství hliníku a optimalizace množství legujících prvků
- teplotní a mechanické zpracování
- tvorba povrchových antioxidačních bariér

Nejnovější typy γ -TiAl slitiny, využívající přídavku niobu, vykazují rozdílné výsledky oxidační odolnosti při vysokoteplotní expozici v rozmezí $700\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ a výdrži až 1000 h [14]. Je nezbytné zdůraznit, že se objevuje prudký pokles mechanických vlastností, dokonce i po krátké tepelné expozici na teplotě $700\text{ }^\circ\text{C}$ a za teplot vyšších [15]. Mechanické opracování povrchu pak vede k tomu, že materiál opět získá původní tažnost, což také potvrzuje, že tento problém je spojen s vlastnostmi volného povrchu materiálu. Mechanismy tohoto „povrchového efektu“ nebyly prozatím jednoznačně vysvětleny.

2.2. Podstata křehkosti v oblasti pokojových a zvýšených teplot

Současný výzkum intermetalik na bázi γ -TiAl staví na průkopnických pracích [7], [57], které zkoumají plastickou deformaci γ fáze v širokém intervalu teplot. Autoři přisuzují makroskopické deformace jednotlivým základním deformačním mikromechanismům. Výjimečné vlastnosti γ -TiAl intermetalik jsou tak přednostně předurčeny silnou kovalentní vazbou mezi atomy.

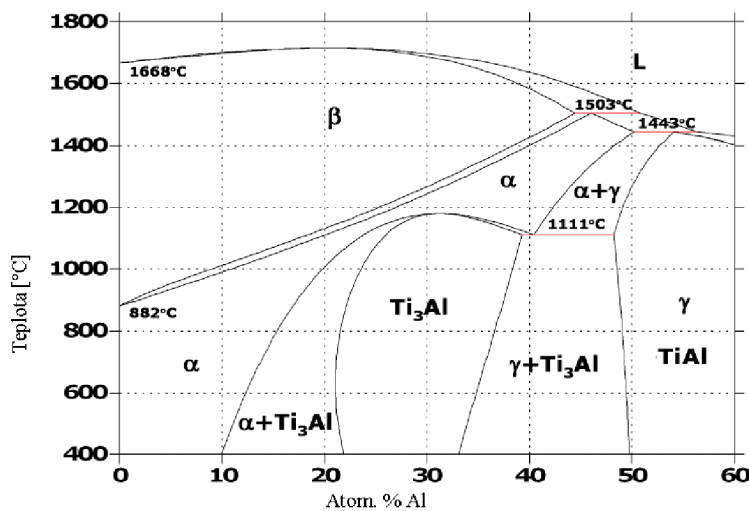
2.2.1. Struktura intermetalik na bázi Ti-Al

Aplikačně nejzajímavější jsou dvoufázové slitiny, kde hlavní podíl tvoří fáze γ -TiAl a menší část pak fáze α_2 -Ti₃Al, jejich morfologie je uvedena na obr. 1. Struktura γ -TiAl je tvořena plošně centrovanou tetragonální mřížkou $L1_0$ (obr. 2), jejíž parametry se výrazně neliší od mřížky kubické. Naopak struktura α_2 -Ti₃Al je tvořena hexagonální uspořádanou strukturou $D0_{19}$ (obr. 3).

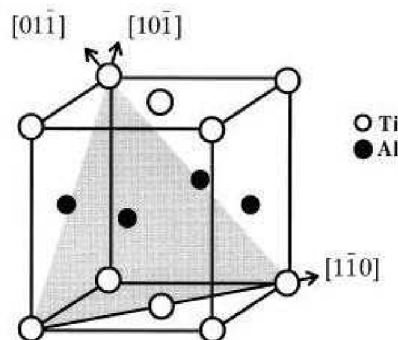
Z hlediska morfologie a odolnosti vůči lomu jsou zajímavé tři hlavní mikrostruktury:

- Struktura tvořená γ -fází s rovnoosými zrn o velikosti $\sim 50 \mu\text{m}$ (obr. 4). Tato struktura je typická pro slitiny s obsahem hliníku vyšším než 52 at.%.
- Duplexní struktura vyskytující se u slitin s obsahem hliníku 46-50 at.% (obr. 5) tvořená lamelární morfologií γ a α_2 fáze a rovnoosými zrn γ fáze. Tato struktura vzniká odléváním a následným vhodným tepelným zpracováním v oblasti $\alpha+\gamma$ s konečným ochlazením odlitku z této oblasti na pokojovou teplotu.
- Lamelární struktura u slitin s obsahem hliníku pod 48 at.%, která je tvořena lamelami α_2 - Ti_3Al a γ - TiAl (viz obr. 6)

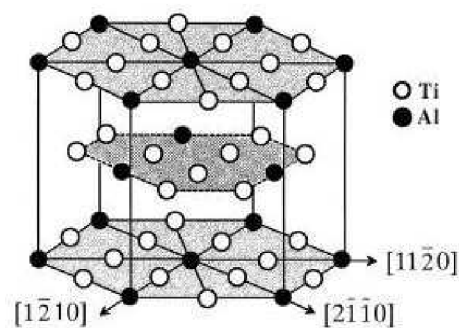
V literatuře se lze setkat i se čtvrtou mikrostrukturou – téměř γ , tvořenou malým objemovým podílem lamelárních kolonií a převažujícím výskytem γ zrn. Z hlediska lomového chování však tato struktura vykazuje analogické rysy jako čisté γ TiAl .



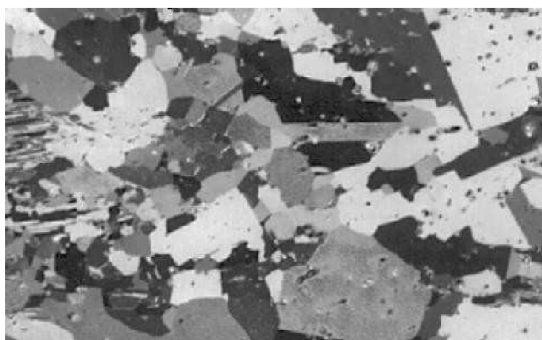
Obr. 1: Binární diagram Ti-Al [13].



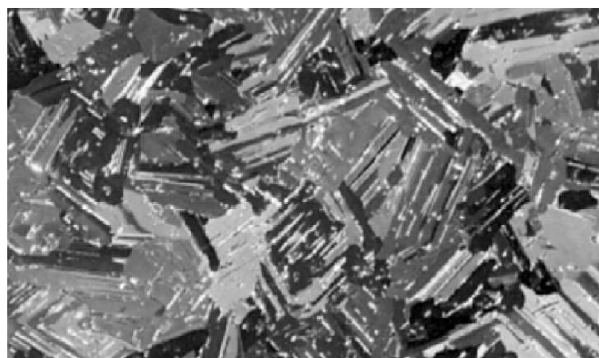
Obr. 2: Tetragonální mřížka fáze γ - TiAl $L1_0$ [50].



Obr. 3: Hexagonální mřížka fáze α_2 - Ti_3Al $D0_{19}$ [50].

Obr. 4: Struktura tvořená γ fází [46].

Obr. 5: Duplexní struktura [46].



Obr. 6: Polykrystalická lamelární struktura slitiny na bázi TiAl [46].

Nízká tažnost za pokojových teplot a teplot vyšších až do 450 °C je způsobena silnými meziatomovými vazbami, které způsobují uspořádání krystalu, a proto mají omezené množství skluzových systémů. K vylepšení tažnosti a houževnatosti mohou být využity vnitřní a vnější mechanismy. V prvním případě, jediná cesta, která vede ke zlepšení, je vhodné legování a tepelné zpracování společně s hlavním trendem snižovat obsah hliníku, ale zároveň zvyšovat obsah prvků, které podporují odolnost vůči creepu a oxidaci (Cr, W, Si, Nb) [9], [16]. Plastické vlastnosti za pokojové teploty jsou nejvíce efektivní, když materiál obsahuje určité množství Nb a malé množství příměsí Cr, Si a B [17]. Vnějšími mechanismy jsou míněny stínící účinky, tj. mikromechanismy, které umožňují disipaci deformační energie bez podílu plastické deformace. Jedná se např. o: možnosti odklonění čela trhliny, které může vést k nárůstu houževnatosti, přemostění trhliny a změnu šíření trhliny - ohyb trhliny (spojený se zvětšením reliéfu lomové plochy). Z toho vyplývá, že zde je možno hledat další potenciál ke zlepšení odolnosti vůči lomu za pokojových a zvýšených teplot.

Jsou známy tři mechanismy iniciace porušení typické pro uvedené mikrostruktury intermetalik:

1. U struktury s rovnoosými zrny γ -TiAl se objevuje inkompatibilita deformace na hranicích zrn, která způsobuje obvykle interkrystalickou dekohezi. Odolnost vůči nukleaci trhliny se snižuje vytvořením deformačních dvojčat. Tato dvojčata způsobují v kontaktu hranici dvou γ zrn silná lokální tahová napětí a tím přispívají ke vzniku transkrystalického lomu či interkrystalické dekoheze [4].
2. Duplexní struktura vykazuje defekty na rozhraní lamelární fáze a zrn fáze γ . Nukleaci

způsobují deformační dvojčata a nebo pásy lokalizované plastické deformace [3], [16].

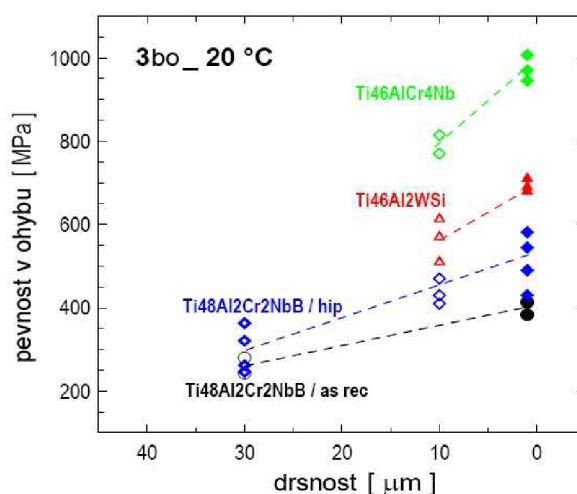
- U slitiny Ti-48Al-2Cr-2Nb s lamelární fází byla ve styku hranic lamel převážně s dvojčaty zjištěna nukleace trhlin na rozhraní γ - γ fází [4], [16]. Vlastní nukleaci trhliny nejvíce ovlivňuje Burgersův vektor a Schmidův faktor dvojčatového systému na obou stranách hranice zrna vzhledem k vnějšímu zatížení. Takto nukleované mikrotrhliny se propojují můstky mezi čelem trhliny a mikrotrhlinami, které nukleovaly před čelem trhliny. Bylo dokázáno, že lomová houževnatost vzrůstá s převrácenou hodnotou druhé odmocniny tloušťky lamely [27]. Defektnost struktury vzrůstá s mezilamelární vzdáleností a přispívá k významnému zhouževnatění slitiny. Čím je trhlina delší, tím je zhouževnatující mechanismus silnější.

Lamelární struktura je více odolná vůči lomu než struktura tvořená pouze fází γ či duplexní mikrostrukturou [18].

Klíčovým aspektem pro další vývoj intermetalik TiAl je zlepšení tažnosti a lomové houževnatosti za nízkých a mírně zvýšených teplot. Tyto vlastnosti jsou ty nejdůležitější pro výrobní operace jako tváření, obrábění a jiné; v principu jsou tyto operace limitující pro aplikace intermetalik na bázi TiAl z hlediska jejich struktury. Tyto charakteristiky spolupůsobí na odolnost vůči porušení v závislosti na prudkých změnách teploty a napětí [5], [19]. Odstranění křehkosti za nízkých (pokojoyových) teplot by mohlo přinést příznivé výsledky pro rozsáhlejší využití γ TiAl intermetalik.

2.3. Vliv drsnosti povrchu na lomové chování

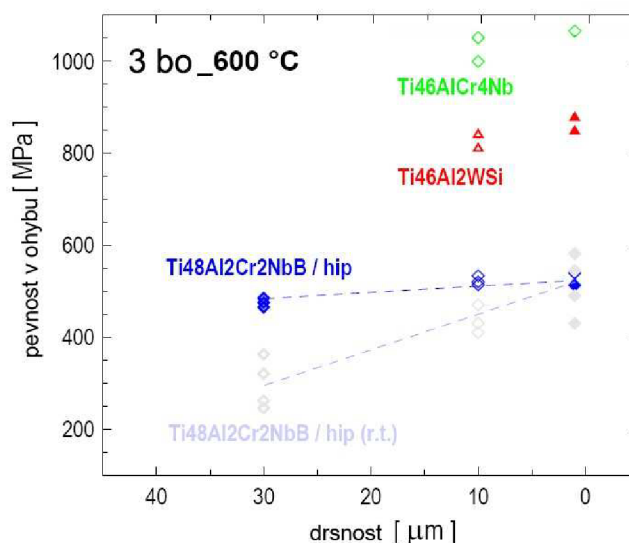
Jedním z klíčových problémů inherentně křehkých materiálů včetně TiAl intermetalik je vrubová citlivost. Lomové chování intermetalika za pokojoyových teplot je ovlivněno stopami (rýhami) po abrazivu. I samotné broušení abrazivem se zrnitostí v jednotkách μm silně snižuje pevnostní vlastnosti způsobené iniciací předčasných lomů na jejich povrchu. Vrubová citlivost je závislá na postupu obrábění a oxidaci povrchu součástí. Z obrázku 7 vyplývá, že s klesající drsností povrchu dochází k významnému nárůstu pevností v ohybu, která se pohybuje až v desítkách procent [11].



Obr. 7: Vliv drsnosti povrchu na pevnost v ohybu [46].

Při zkouškách pevnosti v ohybu na teplotě 600 °C nebyly pozorovány podobné efekty.

To je způsobeno výrazným nárůstem plasticity intermetalika. S rostoucí teplotou materiál ztrácí svoji typickou křehkost a vrubovou citlivost s ní spojenou (obr. 8) [11].



Obr. 8: Vliv drsnosti povrchu na pevnost v ohybu [46].

Je nezbytné, aby se zkoumaly jevy ovlivňující stav povrchu a abychom se do budoucna ubírali cestou, která by umožnila redukovat tento negativní účinek povrchu základního materiálu.

2.4. Odolnost intermetalik TiAl vůči oxidaci

Teploty, při kterých se dají intermetalika využívat, leží v rozmezí 700-800 °C. Již po krátké časové expozici v oxidační atmosféře při ~700 °C začne materiál vykazovat silný pokles mechanických charakteristik [14], [15]. Odebrání materiálu z povrchové vrstvy vede k obnovení původních hodnot mechanických vlastností [20]. Je evidentní, že toto chování je spojeno s vlastnostmi povrchu a může být zapříčiněno reakcí mezi kovovým povrchem a atomy atmosferického kyslíku.

Oxidace TiAl intermetalik závisí na poměru Al a Ti ve slitině. S rostoucím obsahem hliníku se tvoří 4 typické fáze: AlTi_3 , AlTi , TiAl_2 a TiAl_3 [21], [22]. γ - TiAl se nejlépe hodí pro vysokoteplotní aplikace, protože má výborné vysokoteplotní mechanické vlastnosti. Bohužel intermetalikum o tomto složení neumožňuje vytvoření stabilní ochranné souvislé vrstvy vrstvy oxidu na bázi Al, která měla ochránit materiál vůči oxidaci [23], [24].

Po té, co je slitina TiAl vystavena atmosféře za vysokých teplot [25], jak hliník, tak titan tvoří oxidy. Stabilita obou typů oxidů je velice podobná. Tvorba Al_2O_3 má nižší Gibbsovu energii než oxidy TiO_2 , a proto by měly být považovány za termodynamicky stabilnější a měly by se snáze tvořit. Je-li materiál vystaven oxidační atmosféře, jsou oba typy oxidů (Al_2O_3 , TiO_2) tvořeny již v počátečním stádiu oxidace [26]. Protože povrch tvořený substrátem je ochuzený o Al, jakmile začne oxidace, a atomy Ti difundují rychleji než Al, jsou-li oba v kovovém substrátu, oxidy TiO_2 rostou rychleji díky difuzi na povrchu. Al_2O_3 rostou pomaleji díky difuzi kyslíku materiálem a na rozhraní substrát vlastní materiál [28]. Z tohoto chování vyplývá, že povrchové oxidy jsou tvořeny hlavně TiO_2 a ne homogenním Al_2O_3 . Je-li materiál vystaven na vzduchu, Ti tvoří nitridy, což by mohlo být považováno za ochranu povrchu, ale většinou tyto nitridy ničí souvislou hliníkovou vrstvičku [24].

Aby se vytvořila kvalitní souvislá ochranná oxidační vrstva, musí být zaručeny

následující kritéria [25]:

- Vznikající oxid by měl být termodynamicky nejstabilnější, aby mohl bránit tvorbě dalších nežádoucích fází v jejím okolí.
- Růst vrstvy by měl být řízen difuzí a měl by se řídit podle pravidla parabolického růstu. Substrát by měl být také schopný dodávat kovové atomy pro tvorbu oxidů, aniž by jevil nápadné změny mechanických vlastností v závislosti na jejich fázových přeměnách.
- Vrstva by měla mít dobrou přilnavost k substrátu i při cyklickém tepelném namáhání, kde se vytváří smyková napětí mezi vrstvou a fázovým rozhraním a namáhání mezifázového rozhraní v důsledku rozdílné tepelné roztažnosti.
- Vrstvička by se měla snadno vytvářet i na komplikovaných površích a při odprýsknutí by se měla sama obnovit a léčit jakékoliv velké poškození substrátu, které by se mohlo vyskytnout.

Intermetalikum TiAl nesplňuje většinu zmíněných kritérií. TiAl₂ může tvořit vrstvičku oxidu hlinitého pouze do určitého rozsahu. V této souvislosti byly popsány experimenty na teplotě do 800 °C, kde se povrch substrátu velmi rychle ochuzuje o hliník a na povrchu substrátu dochází ke tvorbě TiAl jako důsledek nežádoucí oxidace [29]. TiAl₃ je doporučován jako materiál vhodný pro tvorbu Al₂O₃, ale z hlediska praktické aplikace je velmi křehký za pokojových teplot [25].

Slitiny s obsahem niobu vykazují hmotnostní přírůstky a odlupování během oxidace při výdrži až 1000 h [14]. Ke zlepšení odolnosti vůči oxidaci u materiálů na bázi TiAl dále přispívá legování slitiny prvky. Obvyklé hypotézy týkající se efektu přídavných prvků jsou založeny na nárůstu aktivity hliníku nebo poklesu aktivity titanu, redukci rozpustnosti kyslíku v kovovém materiálu a nebo redukci difuze oxidickou vrstvou. Niob se často přidává pro vylepšení deformačních charakteristik materiálu [23]. Rovněž se uvádí, že niob má významný vliv na podporu tvorby Al₂O₃ tím, že zlepšuje difuzi hliníku v intermetaliku. Chrom v koncentraci do 4 hm% zvyšuje aktivitu hliníku a také na povrchu tvoří Lavesovy fáze, které se chovají jako difuzní bariéry pro kyslík, a snižují tak aktivitu titanu [21]. Wolfram dopuje oxidickou vrstvičku nebo snižuje rozpustnost kyslíku ve slitině. Křemík umožňuje časově omezenou ochranu tím, že vytváří křemičitany titanu nebo křemičitany titanu-hliníku, ty se však postupně mění na částice SiO₂ a již materiál nechrání. Přidání stříbra velmi silně podporuje tvorbu metastabilního Θ -Al₂O₃, který se časem mění na stabilní α -Al₂O₃ vrstvičku chránící materiál [30]. Mechanismy, kterými tyto prvky zlepšují či zhoršují oxidační charakteristiky, nejsou v současnosti úplně známy.

Vliv legujících prvků

Chování slitin γ TiAl vůči oxidaci je výrazně ovlivněno množstvím legujících prvků. Vliv těchto prvků je shrnut v periodické tabulce na obr. 9. Obecně nejvíce prospěšný je niob. Kromě výrazného zlepšení odolnosti vůči oxidaci TiAlNb slitin, je niob schopný kompenzovat negativní vlivy dalších přísad (chromu nebo manganu). Dalšími prospěšnými prvky jsou wolfram, křemík, stříbro, chlor a velké množství chromu. Avšak chování slitin TiAl vůči oxidaci je poměrně složité ovlivněné různorodými faktory, jako jsou interakce legujících prvků, množství nečistot, mikrostruktura, praskání, pórovitost, povrchové úpravy a předúpravy povrchu aj., které významně ovlivňují její výsledné oxidační chování [55].

Binární soustavy prvků Ti, Al a Cr z hlediska termodynamického a řez ternárním diagramem Ti-Al-Cr při teplotě 900 °C jsou podrobně popsány v příloze 1. Příloha obsahuje také vybrané namodelované soustavy pomocí programu Thermo-calc.

1																	2						
3	4																	5	6	7	8	9	10
11	12																	B -/+	C +/=	N - (+)	O		
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36						
		III B	IV B	VB	VIB	VII B	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	Al +	Si ++	P +	S +	Cl ++	Br +						
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54						
		Y -/+	Zr - (+)	Nb ++	Mo +/=				Pd -	Ag ++			Sn =	Sb +									
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81		83	84	85	86						
			Hf +	Ta +	W ++				Pt -	Au -/=													

Obr. 9: Vliv legujících prvků na chování vůči oxidaci u slitin TiAl. (+) prospěšný, (-) škodlivý, (=) neutrální [55].

2.5. Zlepšení odolnosti vůči oxidaci povlakováním

Dobrým předpokladem pro povlakování jsou obecně velmi nízká permeabilita kyslíku, dobrá adheze, chemická a mechanická kompatibilita, výborná tepelná stabilita, tepelná roztažnost a tepelná vodivost substrátu [31]. Musí být také uvažováno, že výsledek povlakování je závislý na použitých technologiích.

2.5.1. Vlivy použitých technologií

- **Saturace difuze**

na povrchu substrátu γ -TiAl čistým Al nebo Al kombinovaným s malým množstvím Cr pomocí jednokrokového a nebo dvoukrokového cementačního procesu. Vrstvy Al_2O_3 bohaté na Al mohou být tvořeny, směrem od volného povrchu: $TiAl_3 \rightarrow TiAl_2$ až k TiAl substrátu [32]. Bylo uvedeno, že ochranné vrstvy oxidů hliníku, niklu, které byly připraveny bezproudovým pokovením niklem kombinovaným s aluminizačním procesem vedly k vytvoření multivrstvenatého systému tvořeného intermetaliky ve směru od volného povrchu: $NiAl \rightarrow Ni_3AlTi \rightarrow Ni_2AlTi \rightarrow AlNiTi \rightarrow Al_2NiTi \rightarrow Ti_3Al$ a substrát γ -TiAl [33].

- **PVD, EB-PVD nebo metody magnetronového nanášení**

byly použity, aby vytvořily povlaky typu MCrAlY a jejich modifikace. Speciálně povlakování, které obsahuje dusík, představuje zajímavou možnost ochrany vůči oxidaci během tepelných cyklů při teplotách vyšších než 750 °C. Povlaky TiAlN, CrAlYN, TiAlNY + 8%YN a CrAlNY + 2%YN poskytují odolnost vůči oxidaci během teplotních cyklů v intervalu od 750 °C do 900 °C [24]. Místo yttria bylo rovněž použito stříbra, křemíku a hafnia. V počátečním stadiu teplotní expozice stříbro zaručuje tvorbu Z-fáze [34]. Křemík a hafnium mění povlak TiAlCr na kubickou Lavesovu fázi typu B2, která stabilizuje ochranou vrstvičku Al_2O_3 [35]. EB-PVD proces byl také použit k vytvoření oxidické difuzní bariéry na bázi Al+Y. Nejlepší odolnost vůči izotermické oxidaci byla stanovena pro vrstvy v poměru Al:Y jako 1:2, kde byla v konečném důsledku vytvořena na povrchu intermetalika pouze ochranná vrstvička Al_2O_3 . Při oxidaci za teplotních rázů se oxidická vrstva ničí praskáním a odlupováním [36].

- **Laserové plátování a metody EB-PVD**

byly použity k vytvoření kompozitních a gradientních typů povlaků. NiCrAl/W₂C/TiC kompozitní povlak na slitině γ -TiAl vedl k tomu, že v mikrostruktuře tohoto povlaku byly pozorovány karbidy W₂C, TiC a M₂₃C₆ matrici tuhého roztokem NiCr. Tento povlak odolává izotermické vysokoteplotní oxidaci více než 50 h na teplotě 1000 °C. Vytvoření oxidu WO₃ z karbidu W₂C je uváděno jako pouze ochrana částečná [37]. Dále byly zkoumány aplikace gradientním povlakování ze směsi TiAl-SiC. Nejnižší váhový přírůstek po 100 cyklech při 900 °C byl pozorován u TiAl:SiC v poměru 8:3, zatímco v poměru 8:4 povlak vykazoval výrazně odlišné a nežádoucí charakteristiky.

- **Metody CVD, IBED**

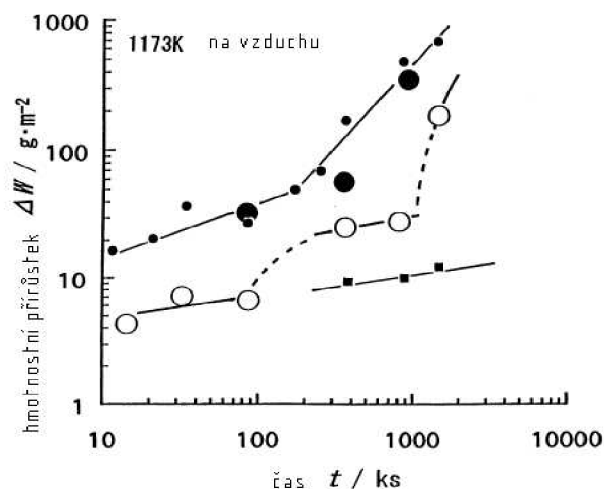
Napařování s využitím chemických procesů CVD (Chemical Vapour Deposition), vylepšená depozice iontovým svazkem IBED (Ion-Beam Enhanced Deposition), nástřik pomocí plasmy, reaktivní nanášení, sol-gel deriváty, namáčecí/nanášecí procesy a některé další techniky, které se používají u keramických materiálů pro tvorbu amorfních sklokeramických povlaků. Keramické povlaky (Al₂O₃, Si₃N₄) mají příznivý účinek na odolnost vůči oxidaci slitiny γ -TiAl na 1000 °C. Tvorba tenkých keramických filmů vede k podstatnému snížení míry oxidace a zamezení odlupování vznikajících oxidů pod touto vrstvou během výdrže na teplotě do doby, dokud není vytvořena trhлина naneseným keramickým povlakem směrem k samotné slitině [31]. Mg-Al-Ti (ABK 13), Ba-Mg-Si (ABK 103) a Zn-Al-Si (ARDB) povlaky na bázi sklokeramiky poskytují ochranu substrátu slitiny na teplotách 800 °C až do 100 h výdrže na teplotě. Za vysokých teplot (1000 °C) je difuze iontů kyslíku povlakem velmi prudká, což je způsobeno krystalizací sklokeramického povlaku. Dostačující ochrana za této extrémně vysoké teploty byla zajištěna do 25 h [31].

Musí být zdůrazněno, že většina prací vykazuje komplikovanost této problematiky více než její úspěšné řešení. V současnosti je zcela nedostatečné množství dat reagujících na mechanické vlastnosti povlaků a jsou-li tyto skutečnosti známy, pak se převládající poznatky zabývají pouze vadami oxidických vrstev způsobených praskáním a odlupováním v průběhu krátkodobé oxidace.

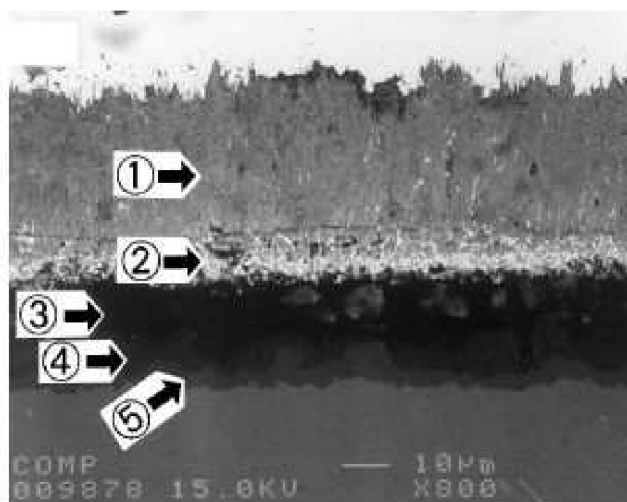
2.5.2. Vlivy použitých povlaků

Procesy sulfidace a přidání chromu

Při vysokoteplotní sulfidaci slitiny TiAl Yoshioka et al. [40] uvádí, že docházelo ke tvorbě vrstvy Ti₃Al (zahrnující vrstvu TiAl₂) na povrchu slitiny po sulfidaci Ti. Oxidační experimenty ukazují, že by slitina po sulfidaci mohla být udržována na vzduchu dlouhou dobu i na teplotě až 1173 K, oproti běžným slitinám TiAl, které rapidně oxidují (obr. 10). Tato odolnost vůči vysokoteplotní oxidaci byla způsobena vrstvou bohatou na Al₂O₃, která byla udržována, zatímco se měnilo TiAl₃ na TiAl₂ [41].



Obr. 10: Změny v oxidačních poměrech v závislosti na čase pro TiAl slitinu (●) a pro tutéž slitinu po sulfidačním procesu (○) na teplotě 1173 K (vzduch). Shida et al. [41] publikuje data pro materiál TiAl (●) a TiAl₃ (■), jenž jsou také přiložena [42]



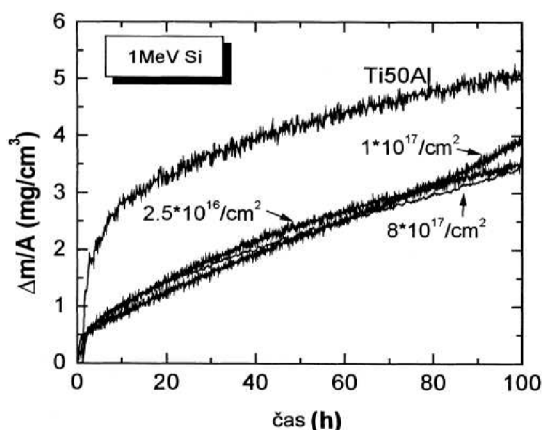
Obr. 11: Mikrostruktura slitiny TiAl-Cr po sulfidaci při 1173 K. (1) Ti₃S₄ a Al₂S₃ vnější vrstva, (2) vnitřní vrstva bohatá na TiS, (3) trhлина, (4) vrstva TiAl₃ a (5) TiAl₂ vrstva [41].

Poměry sulfidace u slitiny TiAlCr vzrůstaly s rostoucím obsahem Cr, zatímco celková tloušťka vrstvy Al₂Cr/TiAl₃/TiAl₂ klesala. Sulfidy udržovaly dobrou odolnost vůči oxidaci při dlouhých časech oxidace a při tepelném cyklickém namáhání byla odolnost vůči oxidaci excelentní. Dobrá odolnost vůči oxidaci u slitin TiAlCr byla způsobena výbornou adhezí vrstvy bohaté na Al₂O₃ na vrstvě TiAlCr, která vznikla z CrAl₂ během sulfidace [42].

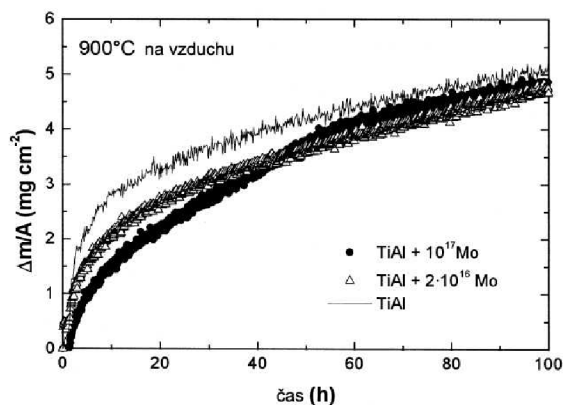
Povlaky využívající křemíku a molybdenu

Křemík přispívá k ochrannému efektu v průběhu vysokoteplotní oxidace [41]. Tento efekt je vysvětlován tvorbou Ti₅Si₃ vrstvy (obr. 14), která se chová jako difuzní bariéra pro kyslík, a proto během oxidace při teplotě 900 °C klesá hodnota hmotnostního přírůstku. Ze začátku je hmotnostní přírůstek nižší, po té je růst srovnatelný s TiAl bez povlaku Si. Avšak při dlouhodobé oxidaci je hmotnostní přírůstek o 30% nižší (viz obr. 12) [43].

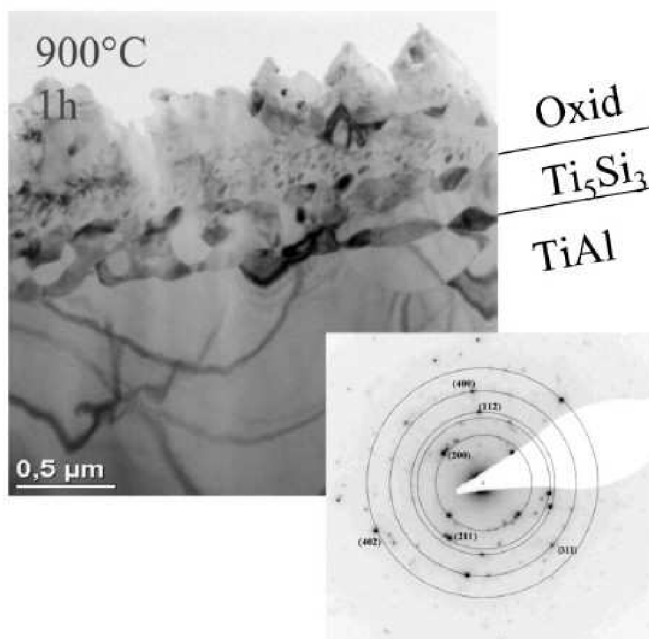
Po povlakování molybdenem nebylo prokázáno zlepšení odolnosti vůči oxidaci (viz obr. 13) [43].



Obr. 12: Test dlouhodobé oxidace na 900°C pro vzorky s povlakem Si a bez povlaku [43].



Obr. 13: Test dlouhodobé oxidace na 900°C na vzduchu pro vzorky s povlakem Mo a bez povlaku [43].



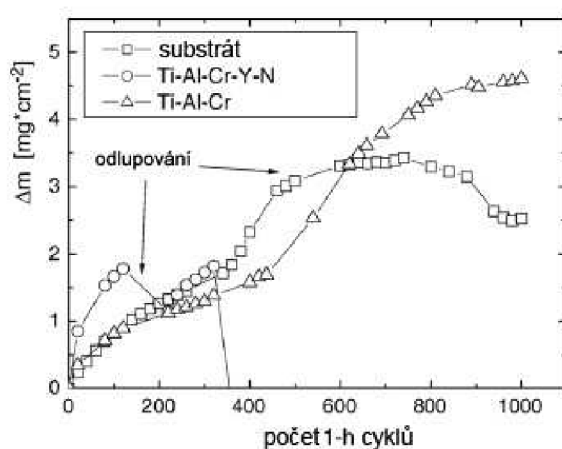
Obr. 14: Příklad struktury povrchu slitiny TiAl povlakované křemíkem [43].

Tepelné bariéry (TBC)

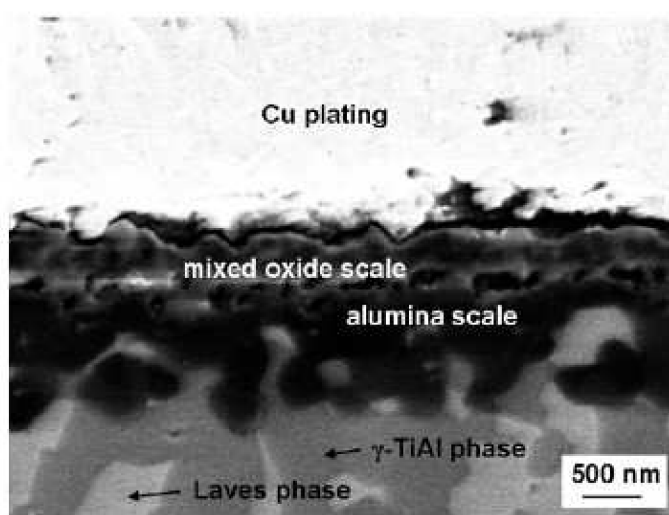
Systémy povlaků byly vyvinuty, aby tvořily a udržovaly kontinuální pomalý růst Al_2O_3 vrstev. Primárním cílem povlaků typu TBC bylo vytvoření tepelné izolace struktury materiálu. Typické jsou tepelné bariéry používané pro niklové superslitiny, zde umožňují snížení teploty povrchu a v kombinaci s chlazením komponenty dosažení extrémních pracovních teplot. U TiAl slitin připadají v úvahu zejména povlaky na bázi Al_2O_3 , nicméně pouze za

předpokladu, že se v kombinaci s dalšími prvky udrží pomalý růst Al_2O_3 (zabránění epitaxiálního růstu).

Obr. 15 ukazuje oxidaci vzorku Ti-45Al-8Nb nepovlakovaného a povlakovaného Ti-Al-Cr-Y-N povlakem a Ti-Al-Cr povlakem exponovaným při 900 °C za podmínek cyklické oxidace. Vzorek s povlakem obsahujícím dusík selhal při 320 cyklech kvůli odlupování oxidické vrstvy, zatímco nepovlakovaný materiál vykazoval odlupování po 500 cyklech. Povlak Ti-Al-Cr poskytuje intermetalikům ochranu vůči oxidaci na teplotách 900 °C a 950 °C díky tvorbě vrstvičky Al_2O_3 . Dlouhodobá expozice vede k tvorbě Lavesových fází a k transformaci γ -fáze na α_2 - Ti_3Al fázi, výsledkem je zhoršení odolnosti vůči oxidaci (obr. 16) [44].



Obr. 15: Hmotnostní přírůstek v závislosti na počtu 1-h cyklů při cyklické expozici na 900 °C slitiny Ti-45Al-8Nb a vzorků povlakovaných Ti-Al-Cr-Y-N a Ti-Al-Cr [44].

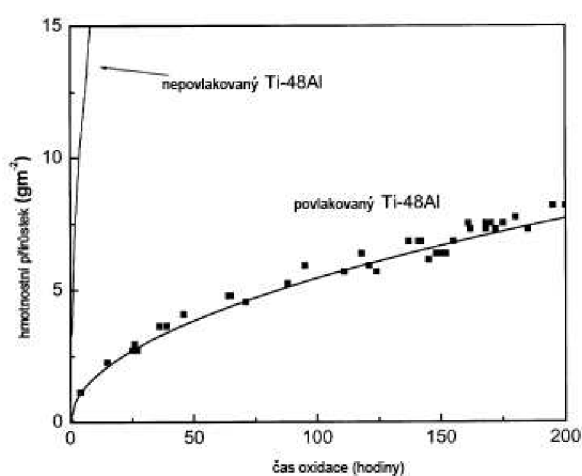


Obr. 16: Vrstva oxidů vytvořená po 10 tepelných cyklech na 900 °C, vrstvička Al_2O_3 , γ -TiAl fáze, Lavesova fáze a intermetalická fáze. [Cu plating=pokovení mědi, mixed oxide scale= směsná oxidická vrstva, alumina scale= vrstvička Al_2O_3 , γ -TiAl phase=fáze γ -TiAl, Laves phase=Lavesova fáze].

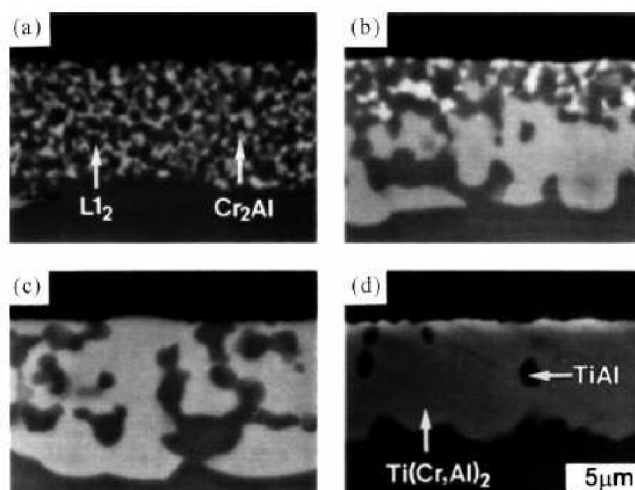
Povlak Al-21Ti-23Cr

Křivky izotermické a cyklické oxidace ukazují, že povlak Al-21Ti-23Cr na slitině Ti-48Al vykazuje výrazné zvýšení odolnosti vůči oxidaci na teplotě 1000 °C. Tato výborná odolnost vůči oxidaci je způsobena vznikem ochranné vrstvy Al_2O_3 na povrchu Al-21Ti-23Cr. Ačkoliv bylo zjištěno rozsáhlé praskání v transversálním směru, delaminace povlaku a substrátu ani odlupování vrstvičky Al_2O_3 nebylo pozorováno.

Nepovlakovaný vzorek měl prudký nárůst hmotnostního přírůstku, zatímco povlakovaný vzorek ukazoval stabilní oxidační chování až po dobu 200 h a malý hmotnostní přírůstek v porovnání s nepovlakovaným Ti-48Al (obr. 17). Výsledkem je potlačení difuze kyslíku z okolního prostředí dovnitř slitiny v důsledku vzniku vrstvy Al_2O_3 [45].



Obr. 17: Křivka izotermické oxidace slitiny Ti-48Al s povlakem Al-21Ti-23Cr a bez povlaku na teplotě 1000 °C [45].



Obr. 18: Příčný průřez povlakem Al-21Ti-23Cr po oxidaci na teplotě 1000 °C po dobu: (a) 2 h (tmavá fáze: $L1_2$, světlá fáze: Cr_2Al); (b) 20 h (tmavá fáze: $L1_2$, světlá fáze: Cr_2Al , šedá fáze: $\text{Ti}(\text{Cr},\text{Al})_2$); (c) 50 h (tmavá fáze: γ , šedá fáze: $\text{Ti}(\text{Cr},\text{Al})_2$); (d) 100 h (tmavá fáze: γ , šedá fáze: $\text{Ti}(\text{Cr},\text{Al})_2$).

3. Cíle práce

Z rozboru literatury lze odvodit dva hlavní směry vývoje antioxidačních povlaků: Jsou to jednak (i) povlaky na bázi oxidových sloučenin vznikající na povrchu při dlouhodobé tepelné expozici a rovněž (ii) povlaky na bázi neoxidových sloučenin využívající prvky s vysokou afinitou k atomům základní legující báze TiAl intermetalické slitiny. V první oblasti je nosnou ideou kombinace prvků potlačujících difuzi atomů Ti ze substrátu (a zabránění tvorbě TiO_2) a podporující pomalé (podle parabolického zákona) narůstání Al_2O_3 . Nejjednodušším systémem se v tomto směru jeví zejména povlaky na bázi CrAl. Ve druhé oblasti se kromě systémů tvořících na povrchu karbidy, silicidy, sklokeramiky apod. jako perspektivní jeví povlaky na bázi nitridů stabilních při aplikačních teplotách. Technologicky nejschůdnější jsou v tomto směru povlaky vznikající v dusíkové atmosféře s využitím prvků jako Cr a Al, příp. i dalších.

Dalším poznatkem, vyplývajícím ze studia literatury, je téměř absence hodnocení vlivu povlaků na mechanické vlastnosti substrátu, tj. nejen vlastní chování povlaku např. při ochlazení či šokové změně teploty, ale např. i vliv mikrotrhlin přítomných v povlaku na mechanickou (lomovou) odezvu celého vzorku. Lze v tomto směru očekávat příznivý účinek atomů Ag, jehož shluky rozptýlené ve struktuře povlaku usnadňují relaxaci tepelných residuálních napětí.

Pro experimentální studium byla vybrána TiAl slitina legovaná Nb, jehož vliv je z hlediska antioxidační odolnosti považován za příznivý. Na základě výše uvedených výstupů ze studia literatury byly pro vlastní práci formulovány následující cíle:

1. Provést analýzu doposud testovaných povlaků a na základě zobecněných poznatků specifikovat perspektivní alternativní řešení a navrhnout jejich ověření.
2. V případě povlaku tvořeného Cr a Al provést mikrostrukturní analýzu fází vznikajících při difúzním žíhání v atmosféře bez kyslíku.
3. U povlaku na bázi CrAlN provést analýzy vlivu cyklické expozice na 900 (950) °C na jeho chování a strukturu povlaku.
4. Provést analýzu vlivu Ag na vlastnosti povlaku na bázi CrAlN při cyklické expozici na 900 (950) °C.
5. U vybraných povlaků stanovit vliv tepelné expozice na 900 °C na mechanické vlastnosti TiAl intermetalika.

4. Experimentální část

4.1. Experimentální materiál

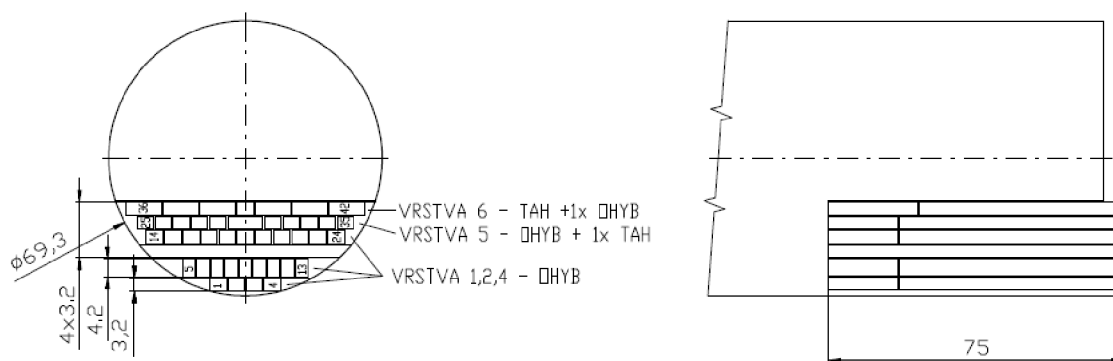
Materiál, litá γ -TiAl slitina (Ti46Al7Nb), byl pořízen od firmy Flowserve Corporation, Dayton. Materiál byl dodán v podobě ingotu průměru 70 cm. Složení materiálu je uvedeno v tab. 1.

Tab. 1: Složení použitého materiálu lité γ -TiAl slitiny

prvek	Ti	Al	Nb	Cr	Ni	Si	O	C	N	H
hm.%	53,13	29,8	15,9	0,7	0,3	0,07	0,08	0,01	0,01	0
at.%	45,97	45,8	7,1	0,56	0,21	0,1	0,19	0,03	0,03	0,01

4.1.1. Řezný plán

První fází přípravy zkušebních vzorků bylo sestavení řezného plánu (viz obr. 19). Vzorky pro vysokoteplotní experimenty a zkoušku pevnosti v ohybu byly vyrobeny elektrojiskrovým řezáním.



Obr. 19: Řezný plán

4.1.2. Příprava vzorků

Elektrolytické leštění

Povrch vzorků ve tvaru trámečků 3,2x4,2x55 byl dále upraven elektrolytickým leštěním. Vzorek je zapojen jako anoda a je ponořen do elektrolytu. Při průchodu proudu mezi vzorkem a katodou se vytvoří na povrchu vybroušeného vzorku film produktů (tzv. anodický film), který má velmi nízkou elektrickou vodivost. Tloušťka anodického filmu není všude stejná, nejsilnější je v prohlubních vzorku a naopak nejslabší na výstupcích. Proudová hustota je největší v těch místech, kde je tloušťka filmu nejmenší (tam vrstva produktů klade elektrickému proudu nejmenší odpor). Proto se výstupky na vzorku při správných pracovních podmínkách rozpouštějí a povrch kovu se postupně uhlazuje [47].

Elektrolytické leštění ovlivňují následující faktory: složení elektrolytu a jeho teplota, proudové podmínky a rychlost proudění elektrolytu.

Pro elektrolytické leštění intermetalik TiAl byla použita katoda z platiny (Fisherova elektroda), elektrolytem byl roztok kyseliny dusičné, kyseliny chloristé a etylalkoholu. Proudové podmínky byly 3A, napětí 20V. Vzorek byl leštěn po dobu 2 minut, po té vyčištěn ve vodě, otočen a leštěn po dobu 4 minut. Na závěr byl vzorek omyt v lihu a osušen.

4.1.3. Nanášení povlaků

Pro nanášení povlaků bylo použito zařízení Flexicoat® 850 od firmy Hauzer (viz obr. 20). Toto zařízení pracuje na principu magnetronu [48].

Byly nanášeny tři různé povlaky:

- **CrAl**
- **CrAlN**
- **CrAlNAg**

Magnetronové naprašování je formou povlakování PVD technologií. Díky bombardování ionty, je naprašovaný materiál vstřelován na povrch substrátu. Vakuová komora stroje je vyplněna inertním plynem, jako je na příklad argon. Použitím vysokého napětí je vytvořen doutnavý výboj, což vede k urychlení iontů na povrch a plasmovému povlakování. Ionty argonu vyrazí naprašovaný materiál z terče, to vede k naprašování vrstvy povlaku na produkt. Často se používá přídavného plynu, jako je dusík či acetylen, který reaguje s vystřeleným materiálem. Magnetronové naprašování je poněkud odlišné od obecné technologie naprašování. Rozdíl je v tom, že magnetronové naprašování využívá technologie magnetického pole, aby se plazma držela před terčem a zintenzivnilo se iontové bombardování [48].

Vlastní proces povlakování spočíval v několika krocích (evakuace, předohřev, ohřev, čištění terčů, povlakování, ochlazení).

V evakuované komoře proběhl nejprve postupný ohřev na 350 °C, poté na 450 °C, poté v atmosféře iontů Ar proběhlo čištění terčů (AlCr) po dobu 30 min. Vlastní povlakování proběhlo v případě povlaku AlCrN při 450 °C po dobu 6 h v atmosféře cca 40% N a 60% Ar při tlaku 0,15 mbar a napětí 100 V. Pro povlakování byl zapojen jediný slitinový terč 50% Cr+50% Al. V případě AlCrNAg byly do povlakování zapojeny 2 terče (slitina AlCr a terč z Ag), rovněž v tomto případě byl při povlakování zachován poměr N a Ar uvedený pro povlak AlCrN. Analogické podmínky byly zvoleny pro nanášení povlaku AlCr s tím, že do komory byl při tlaku 0,15 mbar vpouštěn pouze argon.



Obr. 20: Zařízení pro magnetronové naprašování (Flexicoat® 850, Hauzer, FS ČVUT Praha)

4.2. Experimentální metody

Byla provedena sada experimentů, jejichž cílem bylo zjištění, který ze zkoumaných povlaků chrání vlastní substrát před oxidací, je stálý a při tom nedegraduje mechanické vlastnosti. Nejdříve se provedla krátkodobá vysokoteplotní expozice v inertní atmosféře všech povlaků. Po té proběhly experimenty cyklické vysokoteplotní expozice v běžné atmosféře a izotermické vysokoteplotní expozice v běžné atmosféře. Během oxidačních žíhání byl měřen hmotnostní přírůstek a struktura povrchu. Na závěr byly vybrány nejperspektivnější povlaky a u těch byly hodnoceny mechanické vlastnosti, konkrétně pevnost v ohybu.

4.2.1. Tepelná expozice

- **Difuzní žíhání v inertní atmosféře**

Vzorky byly tepelně exponovány v atmosféře argonu po dobu 2 hodiny na teplotách 450 °C, 700 °C a 900 °C.

- **Cyklická vysokoteplotní expozice v běžném prostředí**

Byly prováděny cyklické vysokoteplotní experimenty v běžném prostředí na teplotě 900 °C a na teplotě 950 °C po dobu 100 cyklů. Jeden cyklus se skládal z 1-h expozice, po té se vzorek vyjmul z pece, ochlazoval na vzduchu a zvažil se na vahách, tzn. vzorek byl zhruba 15 min při pokojové teplotě.

- **Izotermická vysokoteplotní expozice v běžném prostředí**

Na vzorcích určených pro měření pevnosti v ohybu byla realizována izotermická

vysokoteplotní expozice v běžném prostředí s různou prodlevou do 500 hodin na teplotě 900 °C.

4.2.2. Termogravimetrie

Termogravimetrie je metoda, která umožňuje sledovat procesy spojené se změnou hmotnosti vzorku buď při kontinuálním zvyšování teploty (dynamický způsob) nebo v izotermickém režimu (statický způsob). V prvním případě se sledují závislosti aktuální hmotnosti na teplotě nebo čase, tedy

$$m = m(T) \tag{1}$$

resp. $m = m(t)$, (2)

tzv. termogravimetrické křivky. Vlastní měření se provádí v prostředí zařízení, ve kterém probíhá žihání, nebo mimo toto zařízení. Z velikosti hmotnostních změn Δm a příslušných teplotních intervalů lze soudit na složení, případně kvantitativní zastoupení určitých složek ve vzorku [49].

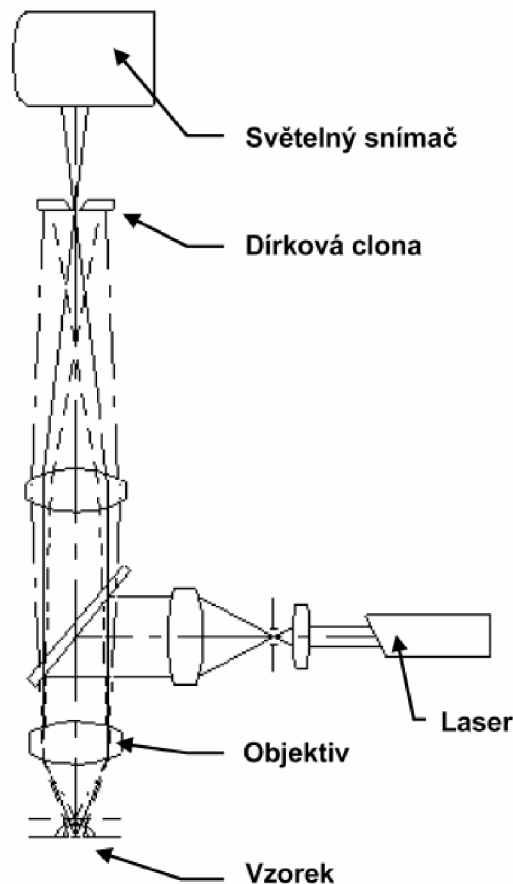
Změna hmotnosti způsobená cyklickou a izotermickou vysokoteplotní expozicí v běžném prostředí byla sledována mimo žihací komoru na váze Sartorius (R300S) s přesností 10^{-4} g.

4.2.3. Konfokální mikroskopie

Princip

Laserový mikroskop rastrovacího typu zaměřuje svým objektivem laserový paprsek na velmi malý bod a pohybuje jím po vzorku ve směru X-Y. Poté detektorem zachycuje světlo od vzorku a vysílá obraz vzorku na monitor. U konfokální optiky je v místě, které je opticky sdružené s polohou zaostření (v konfokální rovině) umístěna clona s dírkou, která odstraňuje světlo přicházející z míst mimo polohu zaostření. Díky tomu se část, kde bylo světlo odstraněno, na vzorku zcela zatemní, a je možné prostorový vzorek rozdělit na optické řezy [53]. Princip konfokálního mikroskopu je znázorněn na obrázku 21.

Pro pozorování vzorků během cyklické vysokoteplotní expozice v běžném prostředí byl použit konfokální mikroskop LEXT OLS3100.

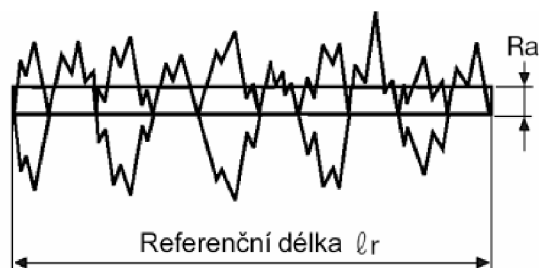


Obr. 21: Princip konfokálního mikroskopu [53]

4.2.4. Struktura povrchu

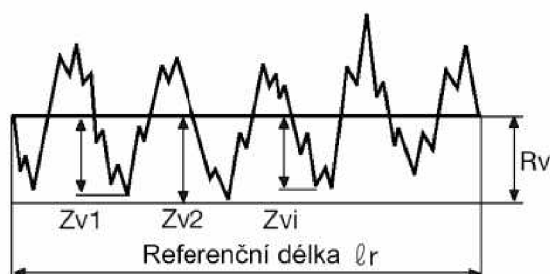
V průběhu cyklické vysokoteplotní expozice v běžném prostředí byla sledována struktura povrchu. Měření bylo provedeno po každých 10ti tepelných cyklech. Na vzorku byly vybrány vždy 3 místa, kde byla provedena plošná analýza struktury povrchu. Byly měřeny dva parametry povrchu: R_a a R_v . Průměrná aritmetická úchylka posuzovaného profilu R_a je nejužívanějším parametrem hodnocení struktury povrchu. Představuje průměrnou hodnotu drsnosti na základní délce, u které je podle definice potlačen vliv výrazných a netypických výstupků nebo prohlubní. R_a nedává žádné informace o tvaru nerovností povrchu (viz rovnice (3)). Z definice vyplývá, že R_a nerozlišuje mezi výstupky a prohlubněmi. Schématické znázornění je uvedeno na obr. 22.

$$R_a = \frac{1}{l_r} \int_0^{l_r} |Z(x)| dx \quad (3)$$



Obr. 22: Geometrická interpretace parametru povrchu R_a [53]

Maximální hloubka sedla R_v (obr. 23) je charakteristika, která odráží přítomnost nejhlubších prohlubní. Dá se z ní usuzovat, zda se v průběhu tepelného zatěžování nezačínají tvořit defekty v povlaku.



Obr. 23: Geometrická interpretace parametru povrchu R_v [53]

4.2.5. Příprava metalografických výbrusů

Výbrusy difuzně žíhaných vzorků byly připraveny standardním způsobem. Nejdříve byly broušeny na standardních (SiC) kotoučích o zrnitosti od 200 do 4000. Následovalo leštění 1 μm diamantovou pastou a nakonec leštění suspenzí OPS.

4.2.6. Rastrovací elektronová mikroskopie a mikroanalýza

Povlaky byly sledovány rastrovacím mikroskopem PHILIPS XL 30 při urychlovacím napětí 20 kV. Bylo využito obou metod získání obrazu a to v sekundárních (SE) a zpětně odražených (BSE) elektronech.

K lokální chemické analýze bylo použito mikroanalyzátoru EDAX na rastrovacím elektronovém mikroskopu PHILIPS XL 30.

4.2.7. Obrazová analýza

Pro vyhodnocování tloušťky povlaků byla použita obrazová analýza NIS Elements - AR 2.3 aplikovaná na snímcích.

4.2.8. Rentgenová analýza

Rentgenovou analýzou jsme získali detailní rozbor přítomných fází. Identifikace fází v jednotlivých povlácích byla provedena na rentgenu X'Pert od fy PANAnalytical s využitím $\text{CoK}\alpha$ záření. Přístroj pracoval s napětím $V = 30 \text{ kV}$ a proudem $A = 20 \text{ mA}$. Jako detektor byl zvolen X'Cellerátor s β -filtrem v primárním svazku. Pro kvantitativní i kvalitativní analýzu

byl použit software od firmy PANAnalytical – High Score Plus s využitím databází pdf4 a ICSD. Kvantitativní analýza byla provedena pomocí Rietveldovy metody s využitím vnějšího standardu LaB₆. Chyba metody +/-1 hm%. Detekční limit 2 hm%.

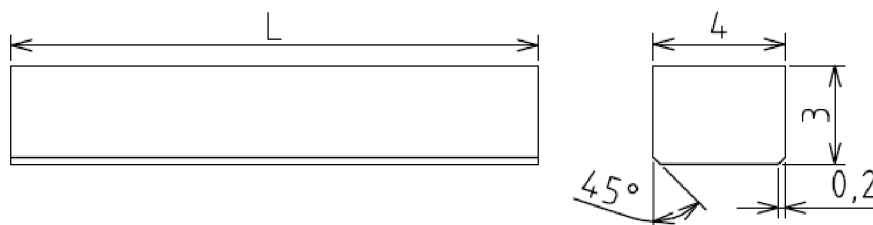
4.2.9. Zkouška pevnosti v ohybu intermetalických materiálů

Z hlediska mechanických vlastností jsou u povlaků vnímány parametry jako přilnavost vrstev, resp. jejich odlupování. U intermetalik však hraje roli, s ohledem na jejich křehkost, i drsnost povrchu, v případě povlaků i přítomnost trhlin napříč povlakem (kolmo k původnímu povrchu).

Pro hodnocení vlivu drsnosti povrchu je nejvýhodnější použití zkoušky ohybem. Při zkoušce ohybem se zkušební tyč položí na dvě opory (zpravidla válečky) a je zatěžována dalšími dvěma podporami. Účelem zkoušky, je získat závislost síla - průhyb tyče. Tato zkouška patří k základním zkouškám umožňujícím stanovit mechanické vlastnosti intermetalických materiálů.

Vzhled a příprava vzorku

Zkouška se provádí dle doporučených norem pro zkoušení ohybové pevnosti keramik [38]. Je tak zaručena opakovatelnost a srovnatelnost měření. Tvar zkušební vzorku je uveden na obr 24. Délka vzorku L závisí na typu ohybové zkoušky (třibodový ohyb, čtyřbodový ohyb). V našem případě bylo $L = 55$ mm. Rozměry vzorku jsou uvedeny v mm. Povrch je broušen a leštěn v přesně stanovených krocích. Hrany na tahové straně vzorku jsou zaobleny, či zkoseny pod úhlem 45° .



Obr. 24: Rozměry ohybového vzorku doporučenou normou [38]

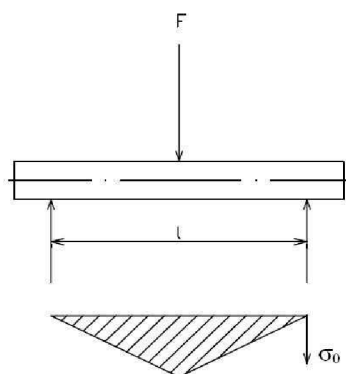
U většiny TiAl slitin jsou pro výrobu uvedených zkušebních vzorků aplikovány techniky elektrojiskrového obrábění, po kterém je vzorky nezbytné mechanicky případně elektrolyticky leštit.

Provedení zkoušky pevnosti v ohybu

Tato zkouška se provádí pomocí dvou základních geometrií zatěžování:

- Třibodový ohyb
- Čtyřbodový ohyb

V prvním případě (třibodový ohyb) je zkušební těleso podepřeno jako nosník dvěma podpěrami a konstantní rychlostí zatěžováno v ohybu trnem působícím uprostřed rozpětí podpěr. Rozložení napětí na povrchu vzorku je uvedeno na obr. 25. Ohybové napětí zatěžovaného tělesa lineárně roste od nulových hodnot (místo, kde je vzorek podpírán) až do maximálního ohybového napětí (místo, které je uprostřed vzorku), tato maximální hodnota je závislá na aktuální zatěžovací síle F .



Obr. 25: Schéma třibodového zatěžování se znázorněným rozložením ohybového napětí

Výpočet maximálního ohybového napětí je uveden ve vztahu (4) [39]:

$$\sigma_0 = \frac{(F \cdot l)}{(4W_0)} \quad (4)$$

Ve druhém případě (čtyřbodový ohyb) je zkušební těleso prohýbáno dvěma trny. Hodnoty pevností v ohybu jsou nižší než u třibodového systému, jak ukazuje obr. 26, je i jiné rozložení ohybového napětí. Místo maximálního ohybového napětí σ_0 není lokalizováno pouze do jednoho místa na povrchu vzorku, ale je rozloženo v určité délce vzorku.

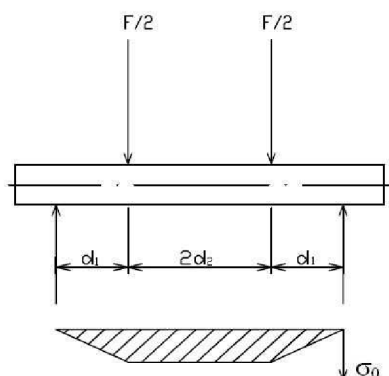
V rovnici (5) je uveden výpočet maximálního ohybového napětí dosaženého na povrchu tahové části vzorku pro zkoušku čtyřbodovým ohybem [39].

$$\sigma_0 = \frac{(F \cdot d_1)}{(2W_0)} \quad (5)$$

Kde d_1 [mm] je vzdálenost vnějšího a vnitřního válečku, $2d_2$ [mm] je rozteč vnitřních válečků, F [N] zatěžující síla a W_0 [mm³] je modul průřezu vzorku v ohybu. Pro obdélníkový průřez vypočítáme W_0 dle rovnice (6), kde h [mm] je výška vzorku a b [mm] je šířka vzorku.

$$W_0 = \frac{(h^2 \cdot b)}{6} \quad (6)$$

Z uvedených průběhů ohybového napětí (obr. 25 a 26) je zřejmé, že pro hodnocení vlivu jakosti povrchu (drsnoti, kvality povrchu apod.) je výhodnější použití čtyřbodového ohybu. Oblast mezi vnitřními válečky je zatěžována homogenně ohybovým napětím, zkouška v okamžiku lomu odhalí nejslabší místo povrchu. V případě třibodového ohybu je iniciace lomu lokalizována do oblasti zatížené maximálním ohybovým napětím.



Obr. 26: Schéma čtyřbodového zatěžování se znázorněným rozložením ohybového napětí

Pro zkoušky ohybem pro účely určení pevnosti v ohybu byl použit univerzální přípravek vyvinutý laboratoří Ústavu fyziky materiálů pro zkoušky keramik při vysokých teplotách obr. 27. Vzorky byly zkoušeny ve 4 bodovém ohybu se vzdáleností zatěžovacích válečků 40 a 20 mm, při zatěžování $100 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ na zkušební stroji Zwick TC-FR050SN.

V průběhu zkoušky byl měřen průhyb vzorků pomocí přenosové tyče umístěné uvnitř prodloužení upínací tyče v zatěžovací ose stroje. Vlastní vysoce přesný indukční snímač s příslušnou mechanikou je na konci tohoto prodloužení, rovněž v zatěžovací ose, a umožňuje tak nastavit přítlačnou sílu na vzorek.



Obr. 27: Zařízení pro zkoušku pevnosti v ohybu

5. Výsledky a diskuse

V souladu s cíli byla provedena série žhacích experimentů, které měly vést k specifikaci změn při difuzním žhání a stanovení kvality nanesených povlaků. Byla realizována difuzní žhání v inertní atmosféře, termogravimetrické měření v průběhu cyklického a izotermického vysokoteplotního tepelného zatížení v běžné atmosféře. Během oxidačního žhání byl sledován průběh změn struktury povrchu. U vybraných vzorků byla provedena analýza jednotlivých fází pomocí rtg difrakční analýzy a realizováno měření pevností v ohybu.

5.1. Tepelné expozice

5.1.1. Difuzní žhání (krátkodobá tepelná expozice) v inertní atmosféře

Difuzní žhání mělo ukázat možné změny struktury, které by poskytly stabilní povlak, na kterém by bylo posléze provedeno oxidační žhání.

Na substrát intermetalické slitiny Ti46Al7Nb byly nanесeny tři typy povlaků:

AlCr

AlCrN

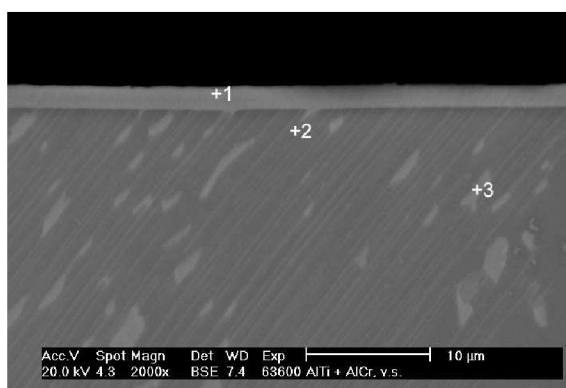
AlCrNAg

Na každém povlaku bylo provedeno difuzní žhání při teplotě 450°C, 700°C a 950°C. Tyto výsledky jsou vzájemně diskutovány v porovnání s výchozím stavem, bez tepelné expozice. Čísla jsou na obr. 28 až 65 znázorněna místa, kde byla provedena chemická mikroanalýza.

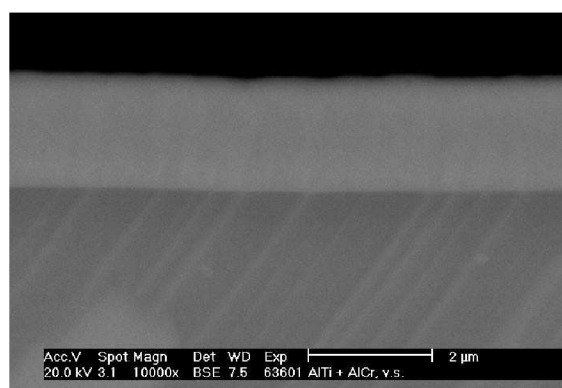
Bylo prokázáno, že tyto typy povlaků jsou krátkodobě strukturně stabilní za teploty 450 a 700 °C. Nedocházelo k výrazným interakcím mezi povlakem a substrátem. Změny probíhající v jednotlivých typech povlaků jsou diskutovány v následujícím textu.

Povlak AlCr

Výchozí stav



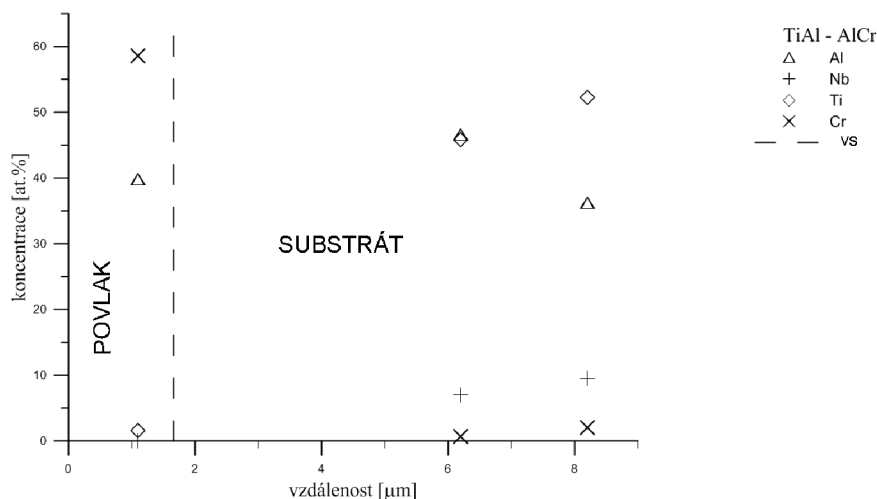
Obr. 28: Materiál TiAl s povlakem AlCr, výchozí stav.



Obr. 29: Detail povlaku AlCr, výchozí stav.

Na obrázku č. 28, 29 je materiál TiAl s povlakem AlCr ve výchozím stavu, tzn. po

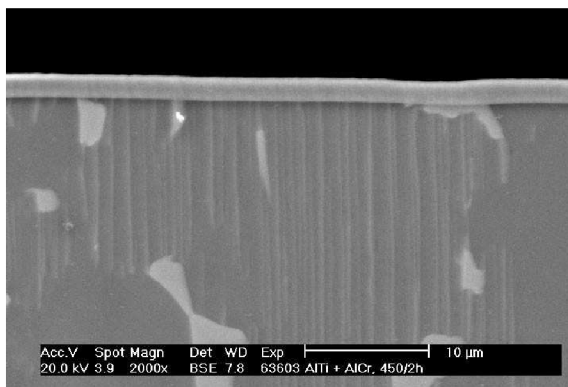
depozici. Z obrázku lze zaznamenat, že povlak byl na povrch substrátu nanesen rovnoměrně. Na obr. 30 jsou pak graficky znázorněny výsledky jednotlivých EDS analýz v závislosti na vzdálenosti od deponovaného povrchu.



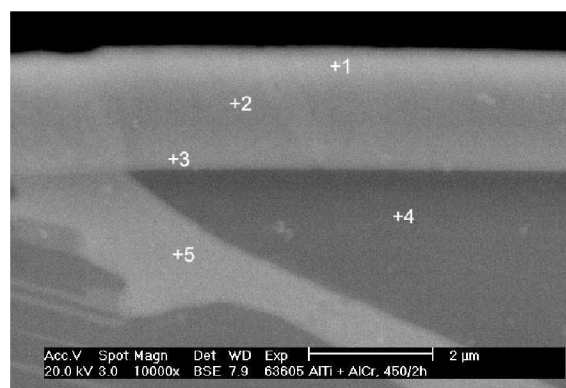
Obr. 30: AlCr, výchozí stav. Závislost chemického složení jednotlivých prvků na vzdálenosti od volného povrchu.

450 °C/2 h

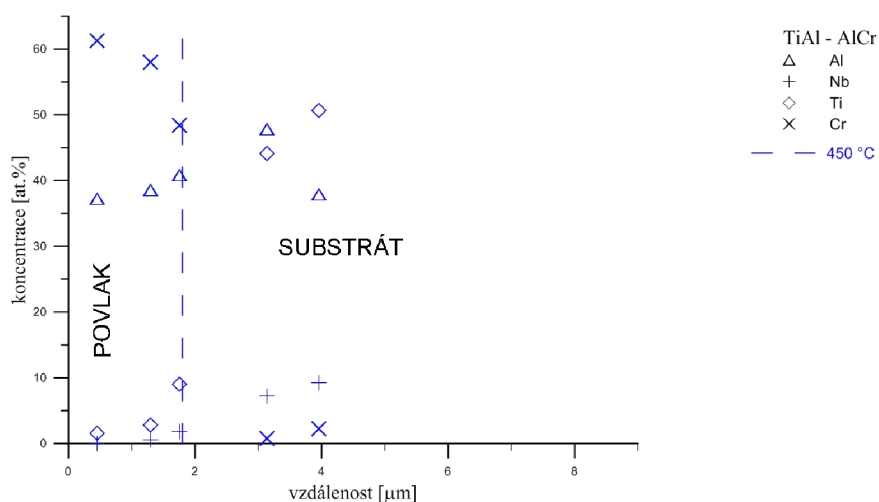
Vzorek, který byl difuzně žíhán na 450 °C po dobu 2 hodin nevykazuje žádné změny ve struktuře (obr. 31, 32) v porovnání se vzorkem ve výchozím stavu. Výsledky z chemické analýzy EDS jsou uvedeny na obr. 33.



Obr. 31: Povlak AlCr, 450 °C/2 h (Ar)



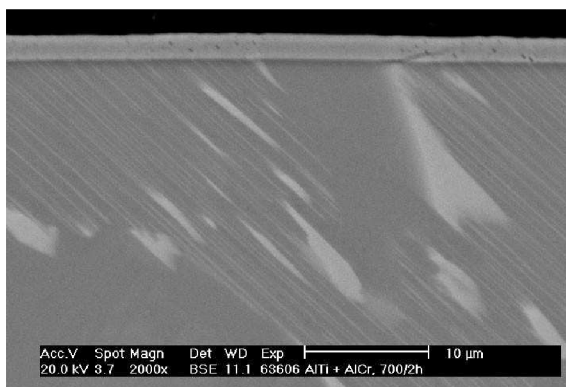
Obr. 32: Detail povlaku AlCr, 450 °C/2 h (Ar).



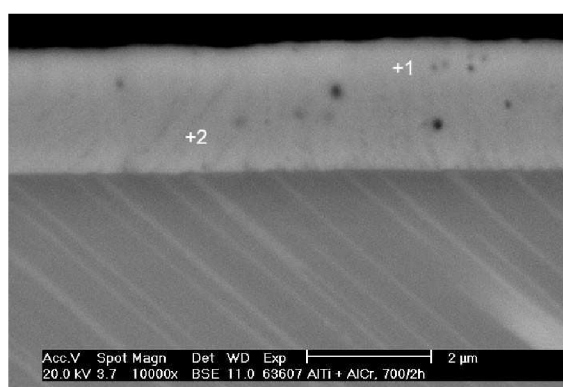
Obr. 33: AlCr/450 °C/2 h (Ar). Závislost chemického složení jednotlivých prvků na vzdálenosti od volného povrchu.

700 °C/2 h

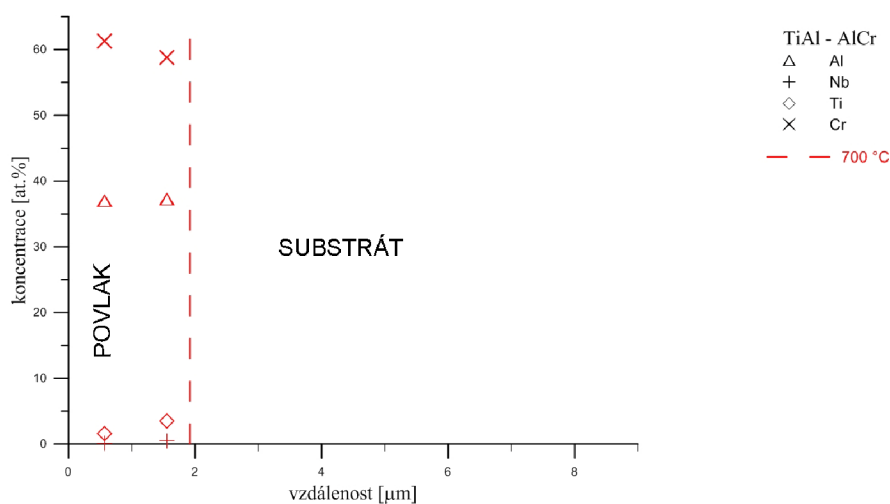
Z obr. 34 a 35 je patrné, že u vzorku, který byl žíhán na teplotě 700 °C 2 hodiny (Ar), nebyly pozorovány výrazné změny chemického složení povlaku oproti výchozímu stavu a 450 °C/2 h. Již po 2 h žíhání lze v povlaku zaznamenat vznik porozity o velikosti do 0,5 μm. Obr. 36 uvádí hodnoty chemického složení prvků.



Obr. 34: Povlak AlCr, 700 °C/2h (Ar)



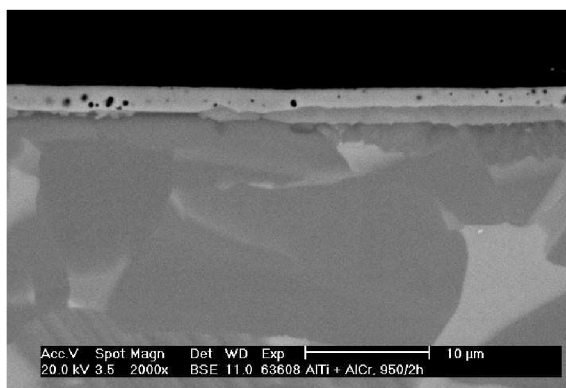
Obr. 35: Detail povlaku AlCr, 700 °C/2h (Ar).



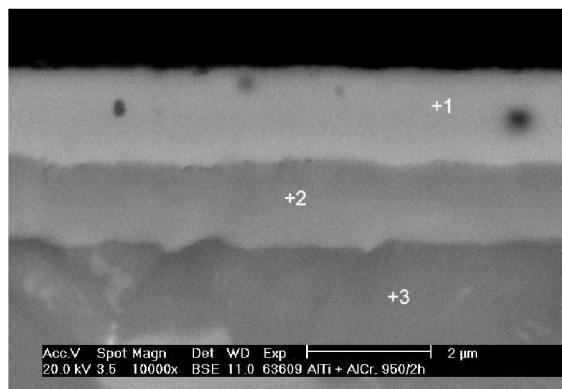
Obr. 36: AlCr/700 °C/2 h (Ar). Závislost koncentrace jednotlivých prvků na vzdálenosti od povrchu

950 °C/2 h

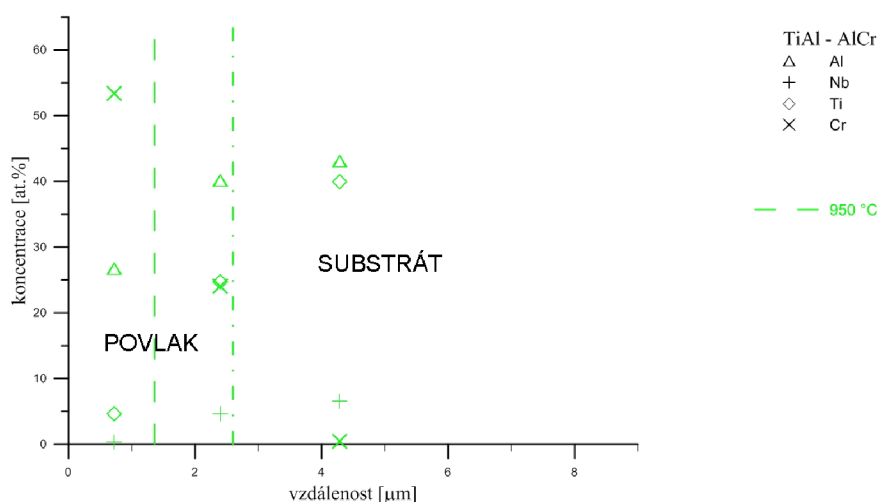
Na obr. 37 a 38 lze po žíhání na teplotě 950 °C/2 h pozorovat v oblasti původního povlaku dvě intermetalické oblasti. Vznikající oblast nového intermetalika roste nesouvisle na úkor původního povlaku i substrátu. Pomocí obrazové analýzy byly naměřeny tloušťky těchto oblastí. V porovnání se vzorkem žíhaným na 700 °C se u tohoto vzorku objevuje výraznější a pravidelnější porozita.



Obr. 37: Povlak AlCr, 950 °C/2 h (Ar)



Obr. 38: Detail povlaku AlCr, 950 °C/2 h (Ar).



Obr. 39: AlCr/950 °C/2 h (Ar). Závislost chemického složení jednotlivých prvků na vzdálenosti od volného povrchu.

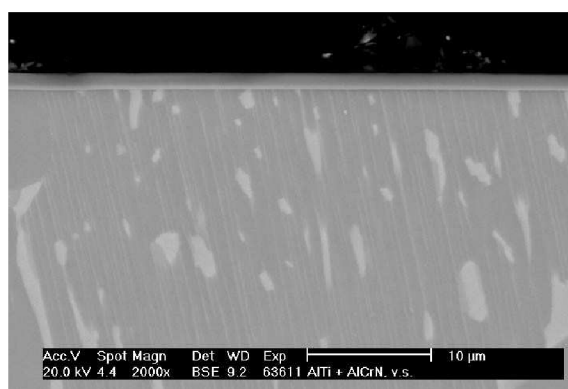
Shrnutí (pro povlak AlCr)

Po difuzním žhání na 450 °C nebyly pozorovány žádné změny vůči výchozímu stavu (viz obr. 33). I po žhání na 700 °C je povlak stále stabilní (obr. 36). Po žhání na 950 °C byl zjištěn pokles množství Al v povlaku na úkor Ti (obr. 39). Titan se objevuje v povlaku a difunduje do zóny (cca 4,5 at.%).

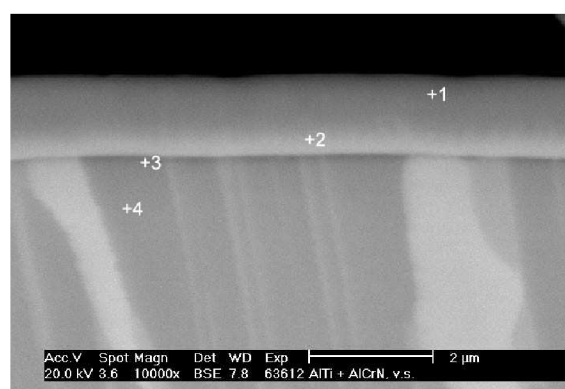
Povlak AlCrN

Výchozí stav

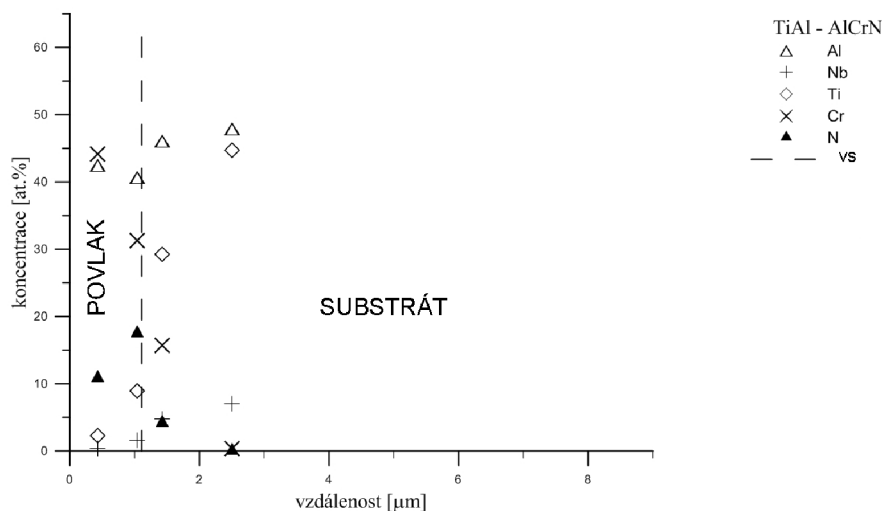
Ve výchozím stavu povlaku AlCrN (obr. 40, 41) na substrátu TiAl lze pozorovat dvě rozlišitelné oblasti. Nelze přesně posoudit koncentraci dusíku, ale v oblasti přiléhající k substrátu byla detekována jeho koncentrace cca 2x vyšší (obr. 42). Povlak je souvislý o rovnoměrné tloušťce 1,11 μm.



Obr. 40: Povlak AlCrN, výchozí stav



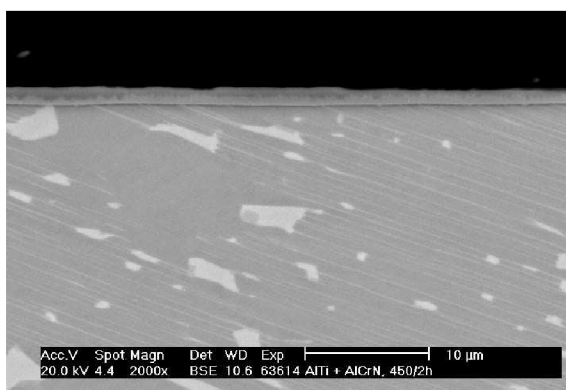
Obr. 41: Detail povlaku AlCrN, výchozí stav.



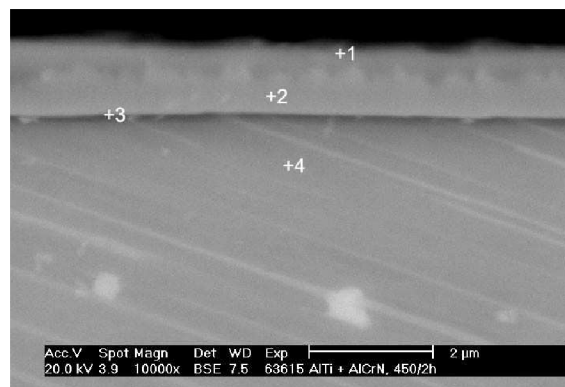
Obr. 42: AlCrN, výchozí stav. Závislost chemického složení jednotlivých prvků na vzdálenosti od volného povrchu.

450 °C/2 h

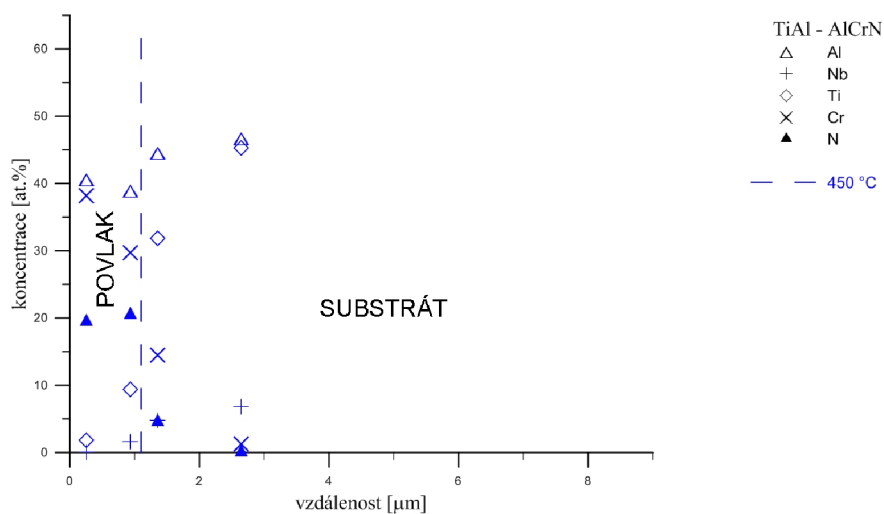
Po žíhání na teplotě 450 °C/2 h v argonové atmosféře je povlak ve stejném stavu jako výchozí stav (obr. 43 a 44). Snaha dosáhnout většího zvětšení za účelem sledování rozdílů mikrostruktury mezi výchozím stavem a 450 °C byla omezena rozlišovací schopností mikroskopu. Výsledky chemického složení jsou na obr. 45.



Obr. 43: Povlak AlCrN, 450 °C/2 h (Ar)



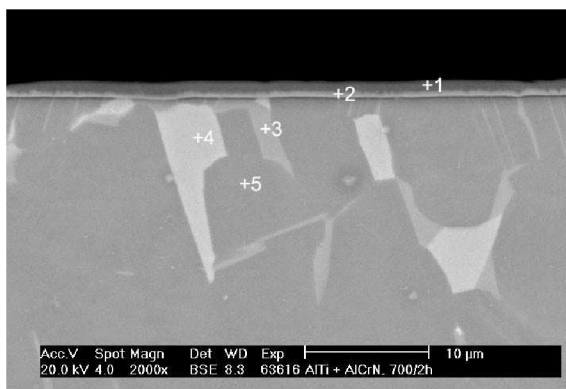
Obr. 44: Detail povlaku AlCrN, 450 °C/2 h (Ar).



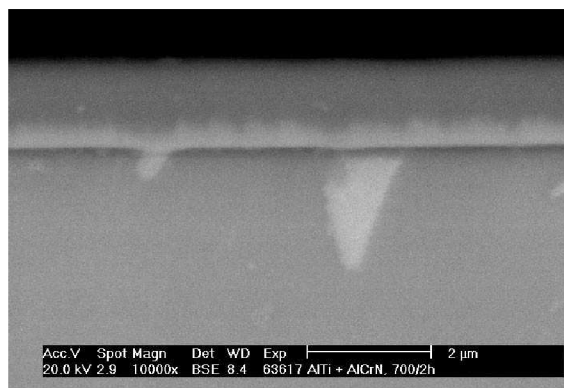
Obr. 45: AlCrN/450 °C/2 h (Ar). Závislost chemického složení jednotlivých prvků na vzdálenosti od volného povrchu.

700 °C/2 h

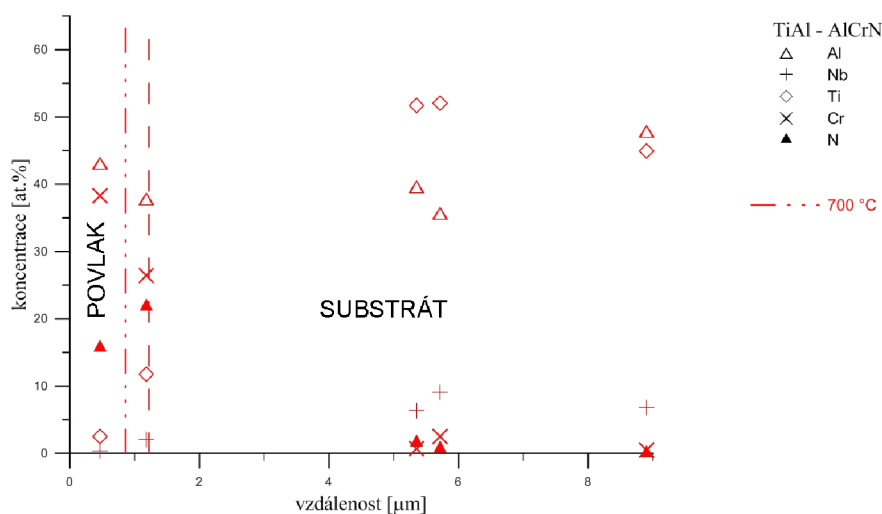
Po žíhání na teplotě 700 °C/2 h je zřetelně rozlišitelná vrstva (obr. 46 a 47). Opět se ukazuje i přes problém detekce N nárůst jeho koncentrace v oblasti přiléhající k substrátu (obr. 48).



Obr. 46: Povlak AlCrN, 700 °C/2 h (Ar).



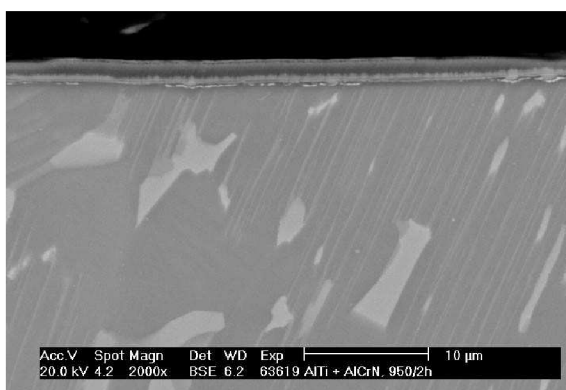
Obr. 47: Detail povlaku AlCrN, 700 °C/2 h (Ar).



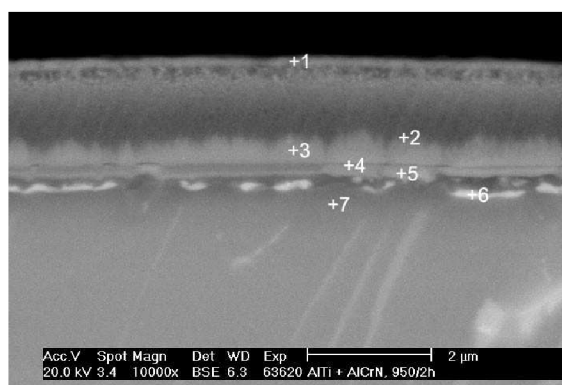
Obr. 48: AlCrN/700 °C/2 h (Ar). Závislost chemického složení jednotlivých prvků na vzdálenosti od volného povrchu.

950 °C/2 h

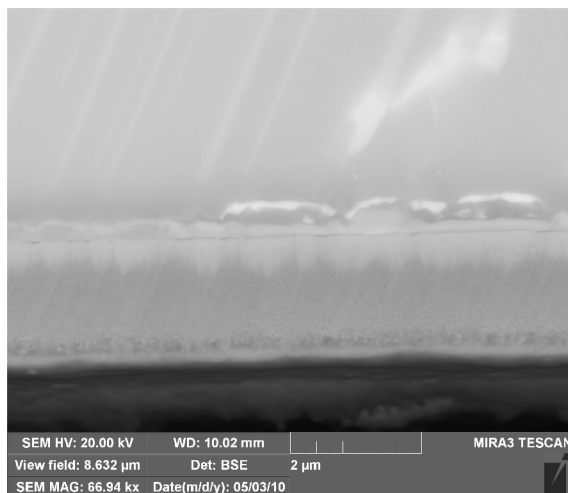
Na obr. 49, 50 a 51 lze pozorovat čtyři zřetelně rozlišitelné oblasti povlaku. Od volného povrchu je výrazná porézní vrstva, ve které bylo detekováno velice malé množství dusíku. Pod touto vrstvou lze pozorovat v oblasti původního povlaku dvě intermetalické oblasti. Vznikající oblast nového intermetalika roste nesouvisle. Pod samotným povlakem je jasně viditelná tenká intermetalická vrstva rostoucí do substrátu. V samotném substrátu byl pozorován vznik bílých částic (hraničící místy až s nesouvislou vrstvou). Z obr. 52 je patrné, že tloušťka naměřeného povlaku byla větší nežli u výchozího stavu a stavů žíhaných při 450°C a 700°C, z toho se dá usuzovat, že vrchní porézní vrstva rostla směrem k volnému povrchu.



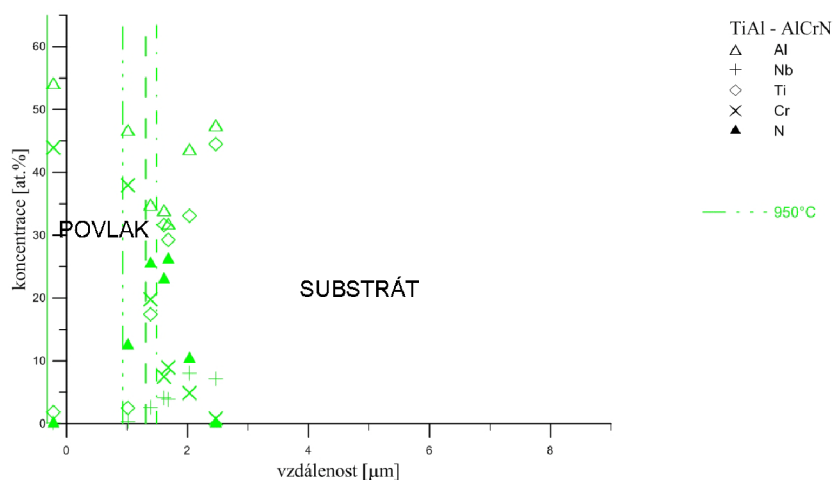
Obr. 49: Povlak AlCrN, 950 °C/2 h (Ar)



Obr. 50: Detail povlaku AlCrN, 950 °C/2 h (Ar).



Obr. 51: Povlak AlCrN, 950 °C/2 h (Ar)



Obr. 52: AlCrN/950 °C/2 h (Ar). Závislost chemického složení jednotlivých prvků na vzdálenosti od volného povrchu.

Shrnutí (pro povlak AlCrN)

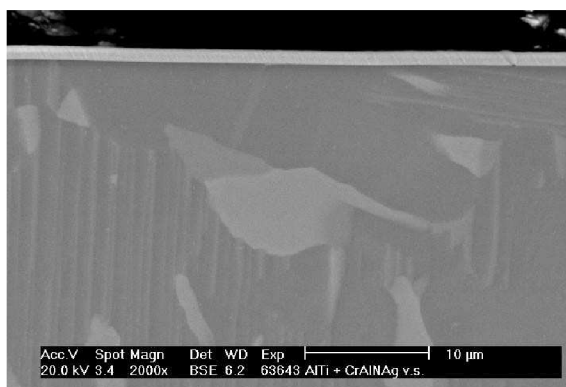
Po žihání na teplotě 450 °C (obr. 45) nebyly pozorovány změny ve struktuře ani v chemickém složení oproti výchozímu stavu (obr. 42). Hliník měl stejné složení i za 700 °C (obr. 48), tzn. povlak je stabilní, má stejné vlastnosti jako výchozí stav a 450 °C. Za teploty 950 °C narůstá množství Al na povrchu, objevuje se nová fáze s vysokým obsahem dusíku pod povlakem. Niob nevykazoval žádné výrazné změny ani za 950 °C.

Po žihání na teplotě 950 °C/2 h (obr. 52) v bodech č. 5, 6 byla naměřena zvýšená koncentrace Cr (do 10%). V bodech 4, 5, 6 byl nižší obsah Al. Světlá fáze v povlaku roste do povlaku i do substrátu, zatímco u povlaku AlCr rostla do povlaku. Podle průběhu koncentrací Ti nitridická vrstva brání difuzi titanu ze substrátu do povlaku.

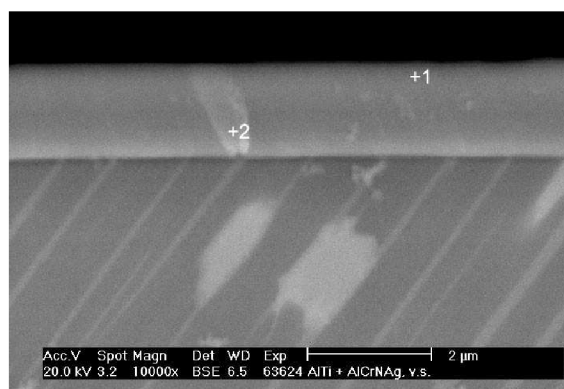
Povlak AlCrNAg

Výchozí stav

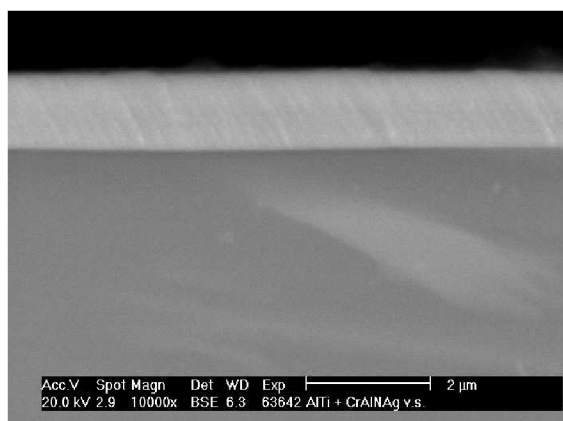
Již ve výchozím stavu (obr. 54, 53) jsou patrné výrazné rozdíly v koncentraci Ag a morfologii nanosené vrstvy. Byla pozorována souvislá vrstva, kde byl zaznamenán výskyt Ag okolo 1,3 at.% (obr. 53 a 56). Tato vrstva se vyskytovala na straně vzorku dále od upnutí. Strana blíže k upnutí v komoře naprašovacího zařízení obsahovala epitaxiální jehlice, její obsah Ag byl až 6 at.% (obr. 55).



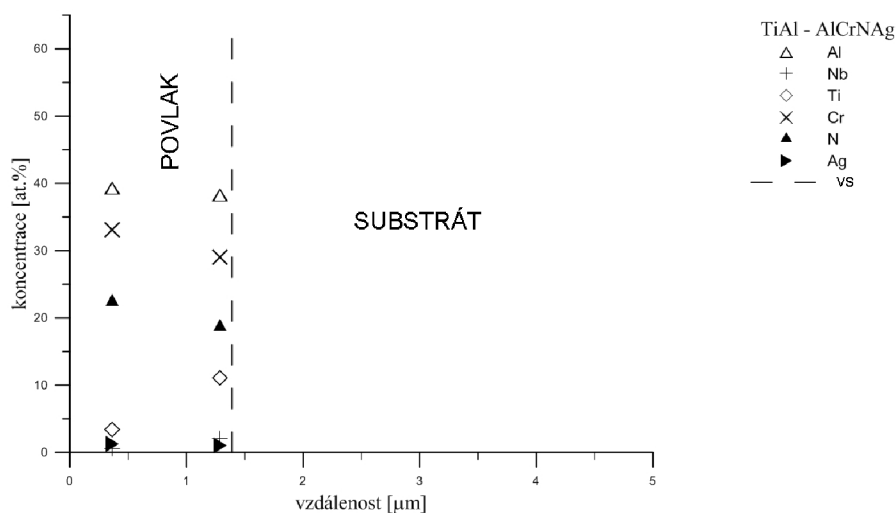
Obr. 54: Povlak AlCrNAg, výchozí stav



Obr. 53: Detail povlaku AlCrNAg, výchozí stav.



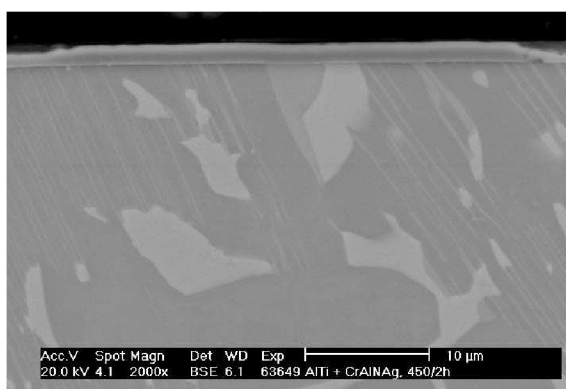
Obr. 55: Povlak AlCrNAg, výchozí stav



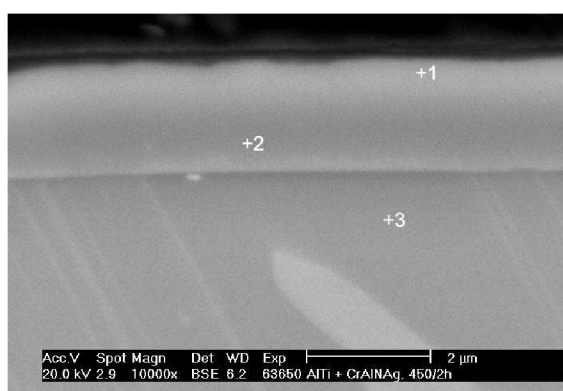
Obr. 56: AlCrNAg, výchozí stav. Závislost chemického složení jednotlivých prvků na vzdálenosti od volného povrchu.

450 °C/2 h a 700 °C/2 h

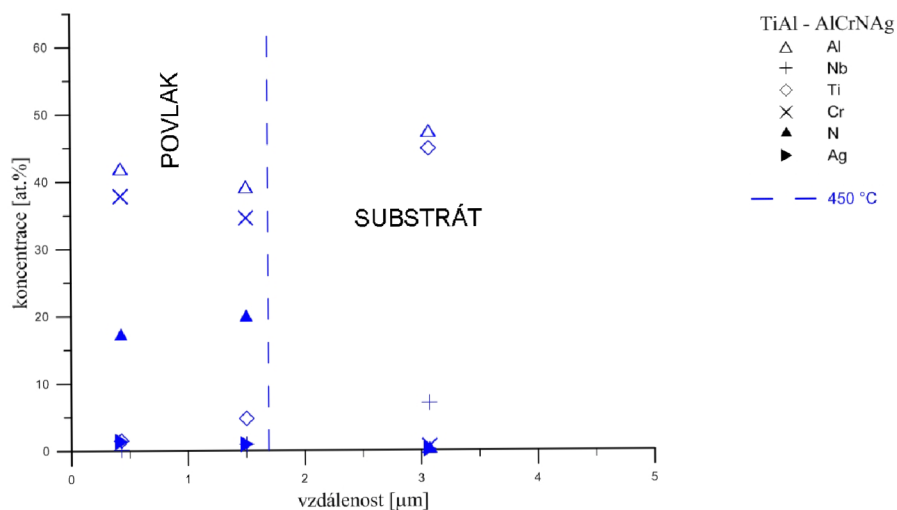
Po žíhání na teplotách 450 °C (obr. 58, 57) a 700 °C (obr. 60, 61) byl pozorován rozdíl v tloušťkách nadeponované vrstvy. Rozdíly souvisí s disociací vrstvy na tmavou část a světlou část. Rozdíl ve zobrazení souvisí pravděpodobně pouze s mírně rozdílnou koncentrací jednotlivých prvků Al, Ag a N v povlaku. V obou sledovaných případech se tak jedná o jednu intermetalickou vrstvu stabilní za aplikovaných teplot a době žíhání. Závislost koncentrace prvků na vzdálenosti od povrchu je na obr. 59 pro teplotu 450 °C a na obr. 62 pro teplotu 700 °C.



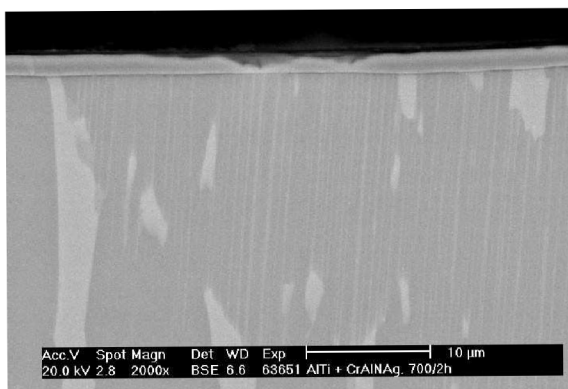
Obr. 57: Povlak AlCrNAg, 450 °C/2 h (Ar)



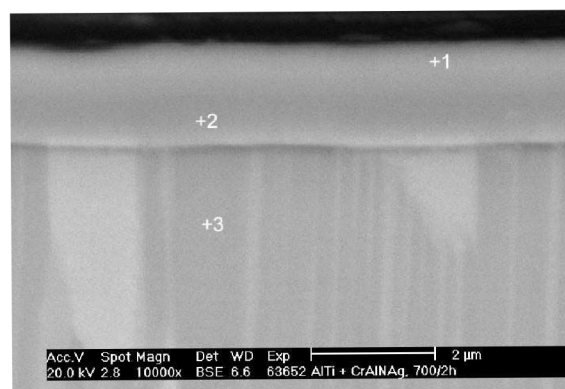
Obr. 58: Detail povlaku AlCrNAg, 450 °C/2 h (Ar).



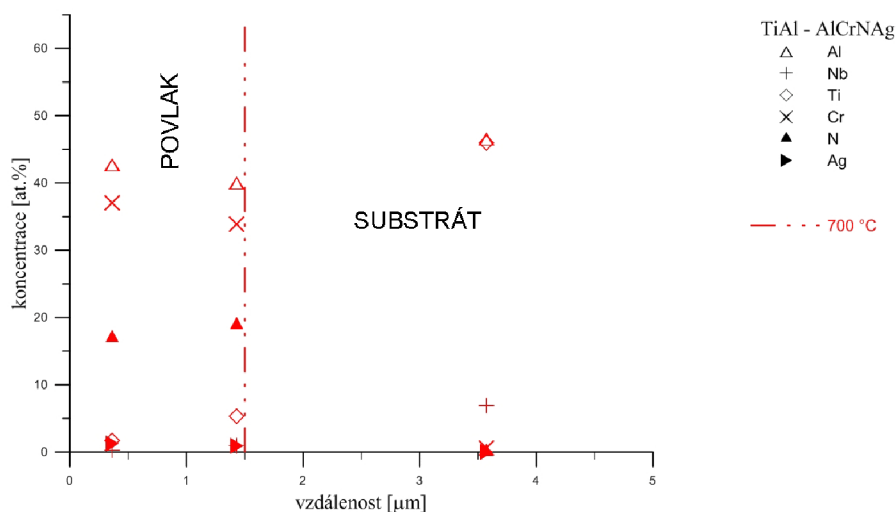
Obr. 59: AlCrNAg/450 °C/2 h (Ar). Závislost chemického složení jednotlivých prvků na vzdálenosti od volného povrchu.



Obr. 60: Povlak AlCrNAg, 700 °C/2 h (Ar)



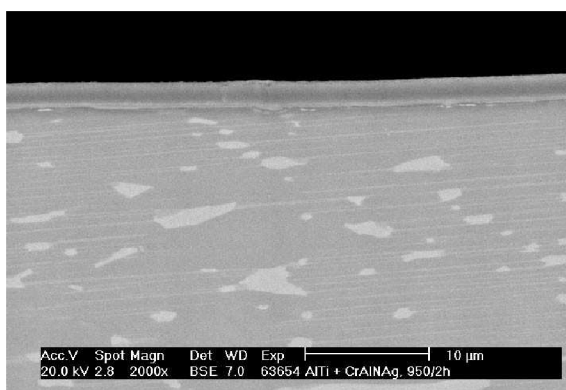
Obr. 61: Detail povlaku AlCrNAg, 700 °C/2 h (Ar).



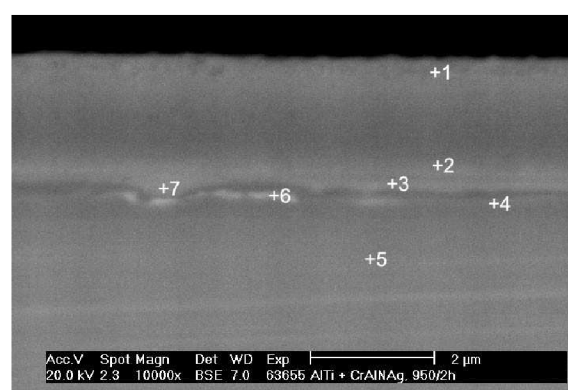
Obr. 62: AlCrNAg/700 °C/2 h (Ar). Závislost chemického složení jednotlivých prvků na vzdálenosti od volného povrchu.

950 °C/2 h

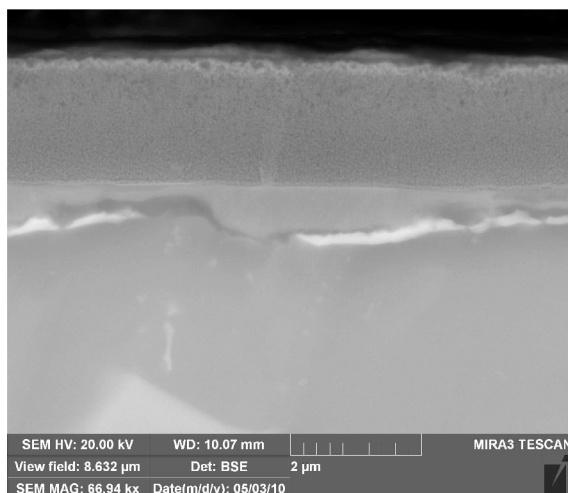
Za této teploty dochází k interakci povlaku se substrátem. Vytváří se souvislá vrstva oddělující nanesený povlak a substrát, v substrátu pak těsně pod touto vrstvou vznikají ostrůvky bílé fáze. Toto je znázorněno na obrázcích 63, 64 a 65.



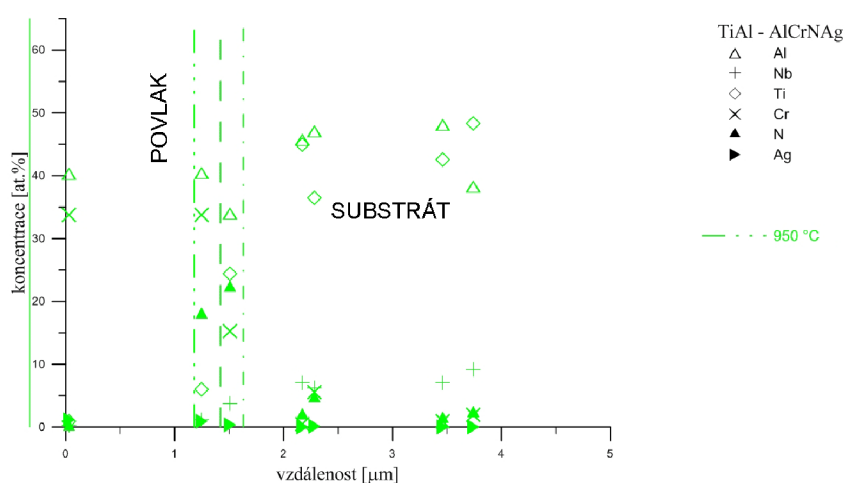
Obr. 63: Povlak AlCrNAg, 950 °C/2 h (Ar)



Obr. 64: Detail povlaku AlCrNAg, 950 °C/2 h (Ar).



Obr. 65: Povlak AlCrNAg, 950 °C/2 h (Ar)



Obr. 66: AlCrNAg/950 °C/2 h (Ar). Závislost chemického složení jednotlivých prvků na vzdálenosti od volného povrchu.

Shrnutí (pro povlak AlCrNAg)

Při teplotách 450 °C (obr. 59) a 700 °C (obr. 62) se povlak jeví stabilní, vykazuje stejnou strukturu a chemické složení jako výchozí stav (56).

Při žhání na teplotě 950 °C je množství hliníku vyšší v povlaku, než-li pod ním (viz bod 3, obr. 64, 66). Tento rozdíl je však nižší v porovnání s povlakem bez Ag. Dolní oblast povlaku je souvislejší než u povlaku AlCrN. Povlak samotný se jeví nejstabilnější ze všech sledovaných mikrostruktur. Niob nevykazoval žádné výrazné změny ani za 950 °C. V oblasti povlaku nejbliže k volnému povrchu byla za teploty 950 °C vytvořena v důsledku interakce s okolním prostředím porézní oblast, ve které již nebyl analyzován dusík.

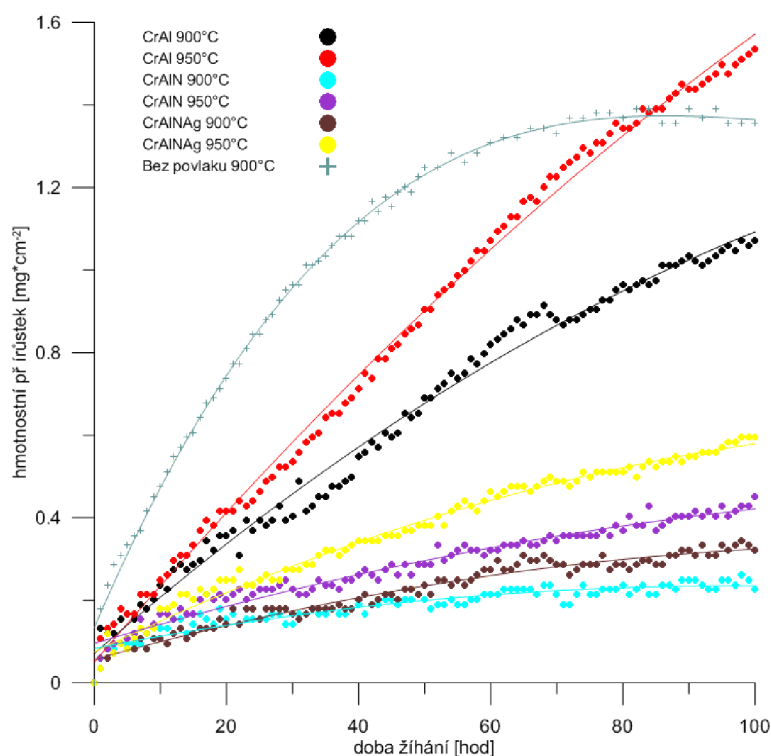
5.1.2. Vysokoteplotní expozice v běžném prostředí

• Cyklická vysokoteplotní expozice v běžném prostředí

Cílem experimentů bylo určit dlouhodobou stabilitu povlaků v oxidační atmosféře. Cyklická vysokoteplotní expozice byla realizována na jednom materiálu se třemi povlaky AlCr, AlCrN a AlCrNAg. Byly zvoleny dvě teploty expozice (900 a 950 °C). V průběhu byl měřen hmotnostní přírůstek, který byl vyneseno do grafu (obr. 67). Pro porovnání byl také měřen výchozí stav, tzn. slitina TiAl bez povlaku. Teplota expozice tohoto vzorku byla 900 °C.

U vzorku bez povlaku bylo viditelné odlupování materiálu již po 27 cyklech. Toto odlupování se na naměřené termogravimetrické křivce výrazně neprojevovalo. Možné vysvětlení lze spatřovat v náhradě odpadlého materiálu rychlým nárůstem oxidické vrstvy na odhaleném substrátu. Křivka vykazuje trend nasycení, avšak příčinou tohoto jevu je vysoký hmotnostní přírůstek oxidů s následným odprýskáním této vrstvy po ochlazení. Z obrázku je patrné, že během cyklické oxidace nebyly pozorovány žádné výrazné hmotnostní úbytky ani u jednoho povlakovaného vzorku, což by znamenalo odlupování povlaku.

Z toho se dá usoudit, že povlaky byly stabilní při cyklickém oxidačním žihání po dobu 100 hodin. Nejsilnější hmotnostní přírůstek vykazoval povlak AlCr při 950 °C i při 900 °C. Po 100 cyklech byla hodnota hmotnostního přírůstku 1,53 mg*cm⁻² pro povlak AlCr/950 °C a 1,15 mg*cm⁻² pro AlCr/900 °C. Větší hmotnostní přírůstek byl naměřen u povlaku AlCrNAg, než-li u povlaku AlCrN. Po 100 cyklech byla hodnota 0,56 mg*cm⁻² u povlaku AlCrNAg/950 °C, 0,32 mg*cm⁻² u AlCrNAg/900 °C, 0,44 mg*cm⁻² u AlCrN/950 °C a 0,28 mg*cm⁻² u AlCrN/900 °C. Hmotnostní přírůstek povlaku AlCr byl až o řád vyšší, než-li hmotnostní přírůstky zbylých povlaků. Z obrázku je rovněž patrné, že u všech povlaků vykazoval hmotnostní přírůstek v závislosti na čase parabolický charakter.



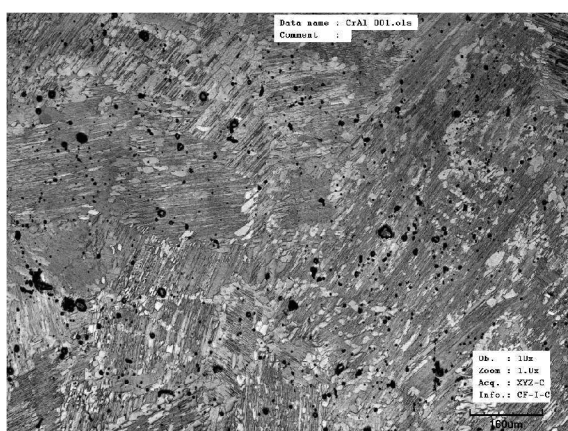
Obr. 67: Hmotnostní přírůstek v závislosti na čase

- **Struktura povrchu**

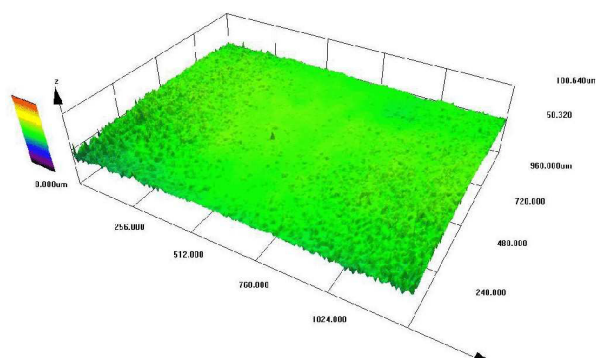
Během cyklického oxidačního žíhání byla provedena dokumentace struktury povrchu povlaků AlCr, AlCrN a AlCrNag za účelem zjištění kvality jednotlivých povlaků. Původní myšlenkou bylo odhalení praskání a odlupování povlaků v průběhu tepelného namáhání.

Povlak AlCr

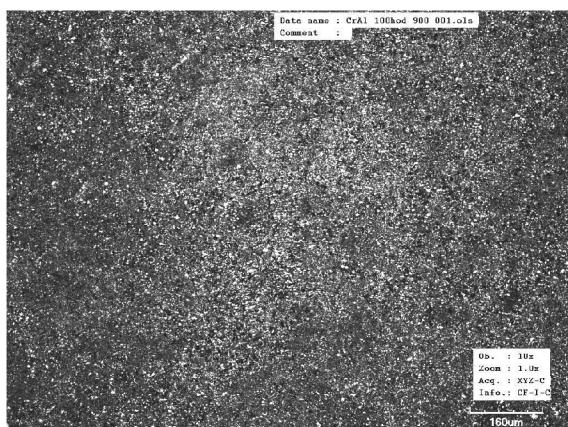
Na obr. 68 je zobrazen výchozí stav povlaku AlCr po depozici. Je vidět, že nanosený povlak kopíruje strukturu substrátu. Na obr. 69 je tento povlak po 20 cyklech na žíhací teplotě 900 °C. Vliv cyklické tepelné expozice je zřejmý z obr. 70 a 71. Obr. 72 a 73 zobrazuje strukturu povrchu povlaku AlCr žíhaného při teplotě 950 °C po 20 hodinách. Po 100 hodinách žíhání na tuto teplotu je výrazný rozdíl ve struktuře, což je patrné v obr. 74 a 75.



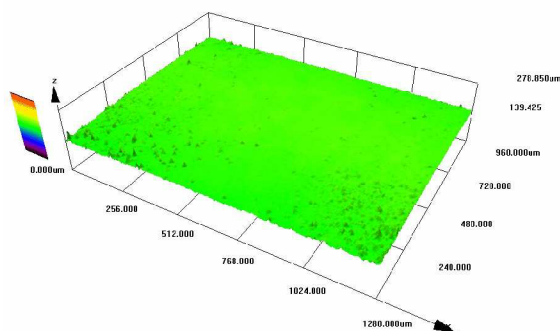
Obr. 68: Povlak AlCr, výchozí stav



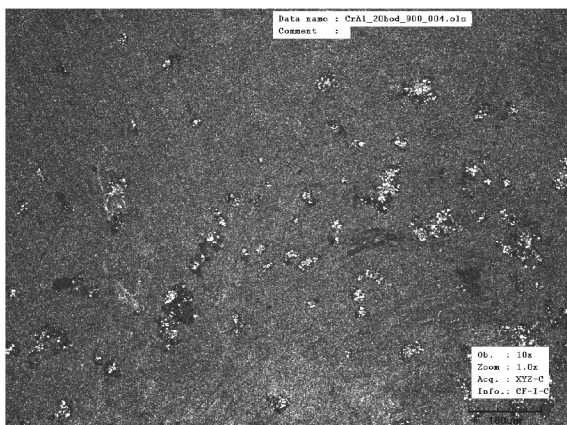
Obr. 69: Zobrazení reliéfu povrchu povlaku AlCr, po 20hod žíhání při 900 °C



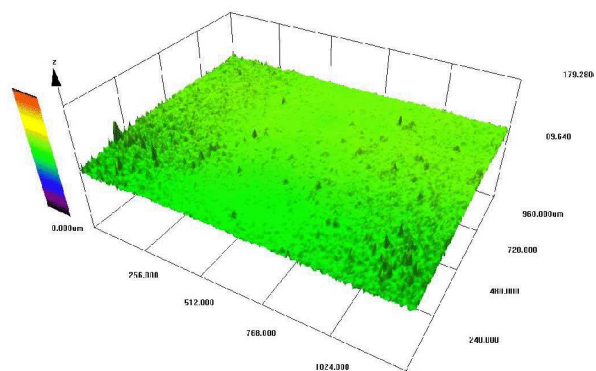
Obr. 70: Povlak AlCr, 100 h/900 °C



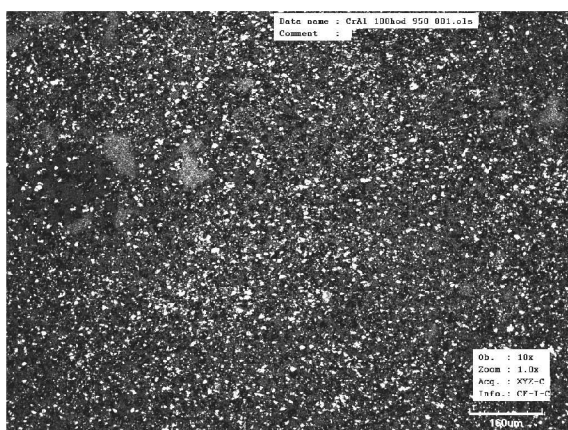
Obr. 71: Zobrazení reliéfu povrchu povlaku AlCr, po 100 h žíhání při 900 °C



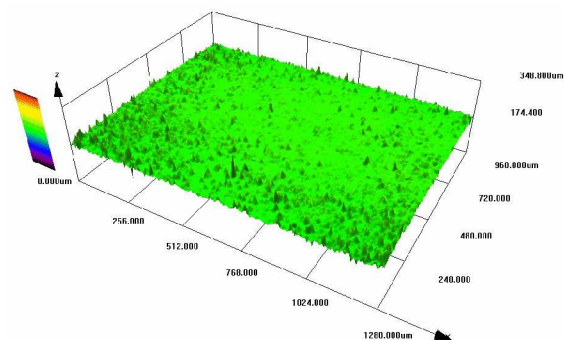
Obr. 72: Povlak AlCr, 20 h/950 °C



Obr. 73: Zobrazení reliéfu povrchu povlaku AlCr, po 20 h žihání při 950 °C

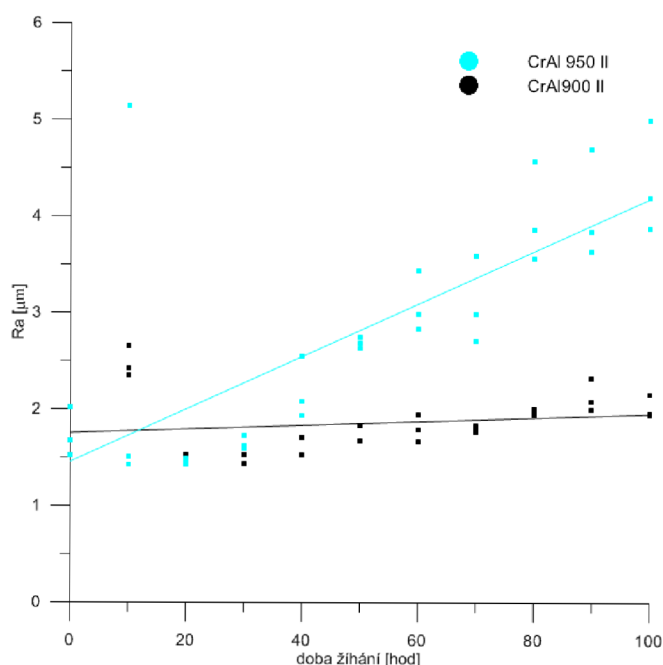


Obr. 74: Povlak AlCr, 100 h/950 °C

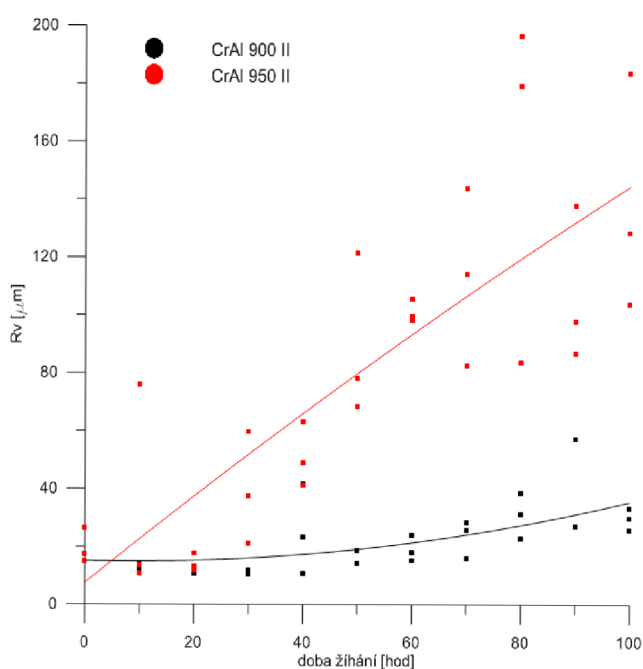


Obr. 75: Zobrazení reliéfu povrchu povlaku AlCr, po 100 h žihání při 950 °C

Po každých 10ti cyklech oxidačního žihání byly měřeny parametry povrchu. Pro povlak AlCr/900 °C a 950 °C jsou jednotlivé hodnoty drsností R_a a R_v uvedeny na obr. 76 a 77. Z obrázků lze vyčíst, že pro teplotu 950 °C jsou oba parametry mnohem vyšší než pro teplotu 900 °C. Současně je pozorován vysoký nárůst drsnosti povlaku s dobou žihání a nárůst rozptýlu určených drsnostními charakteristikami. Průměrná aritmetická úchylka R_a povlaku AlCr pro teplotu 900 °C po 100 hodinách expozice byla 2 μm , zatímco pro teplotu 950 °C 4 μm . Hodnota maximální hloubky sedla povlaku AlCr na teplotě 900 °C po 100 cyklech byla 29 μm a na teplotě 950 °C 138 μm .



Obr. 76: Srovnání parametru povrchu R_a pro povlak AlCr pro žhací teploty 900 °C a 950 °C

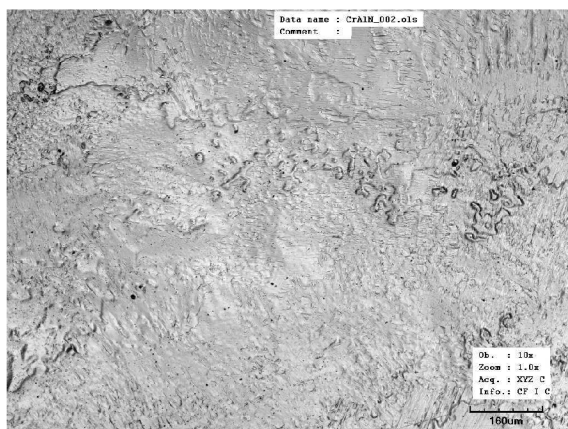


Obr. 77: Srovnání parametru povrchu R_v pro povlak AlCr pro žhací teploty 900 °C a 950 °C

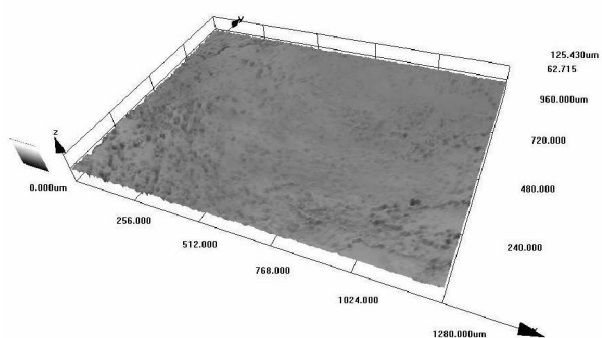
Povlak AlCrN

Povlak AlCrN ve výchozím stavu opět kopíruje strukturu substrátu slitiny TiAl (obr. 78 a 79). Na obr. 80 a 81 je uvedena struktura povlaku AlCrN po 100 hodinách cyklické vysokoteplotní expozice v běžné atmosféře na teplotě 900 °C. Na teplotě 950 °C se povlak nejeví tak lesklý již po krátké expozici, což je vidět na obr. 82 a 83, kde byl vzorek tepelně

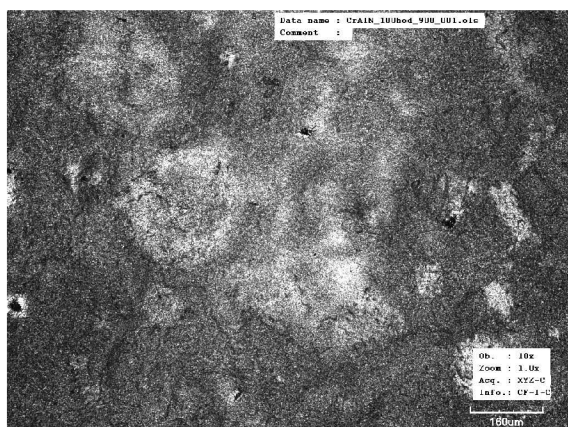
zatěžován pouze 10 hodin. Na tomto vzorku byla nicméně stále pozorována struktura. I po 100 hodinách na teplotě 950 °C lze stále vidět jednotlivá zrna (obr. 84 a 85).



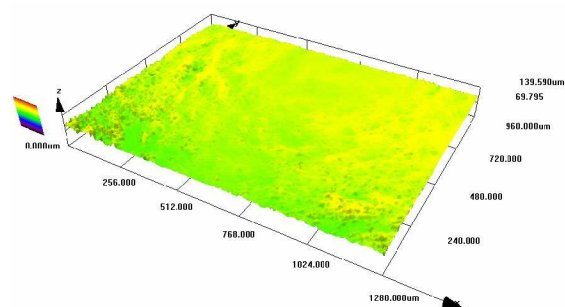
Obr. 78: Povlak AlCrN, výchozí stav



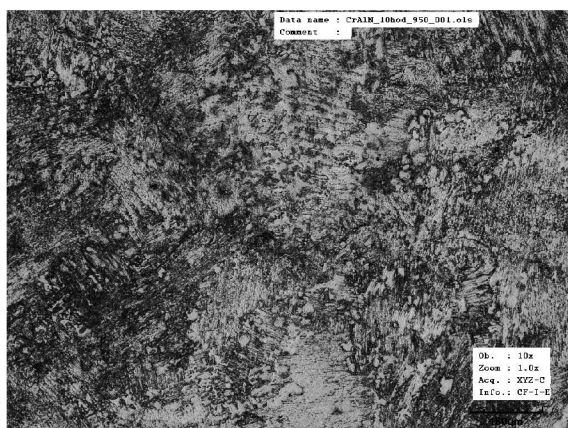
Obr. 79: Zobrazení reliéfu povrchu povlaku AlCrN, výchozí stav



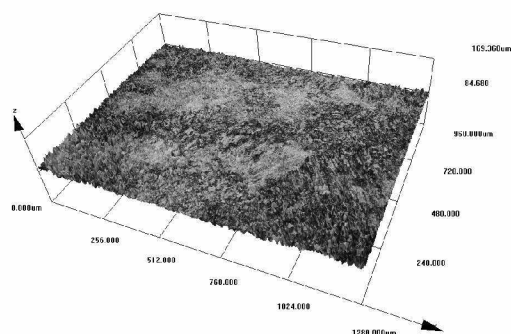
Obr. 80: Povlak AlCrN, 100 h/900 °C



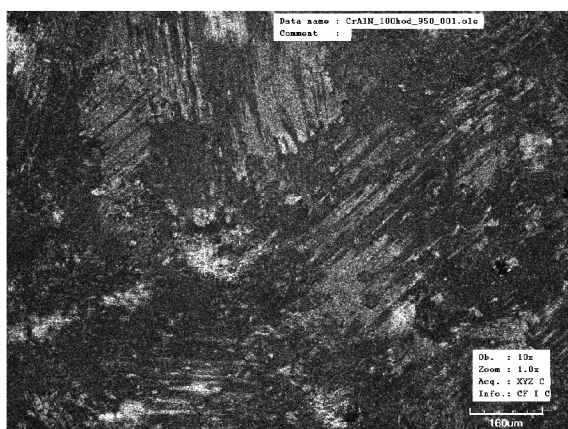
Obr. 81: Zobrazení reliéfu povrchu povlaku AlCrN, po 100 h žhání při 900 °C



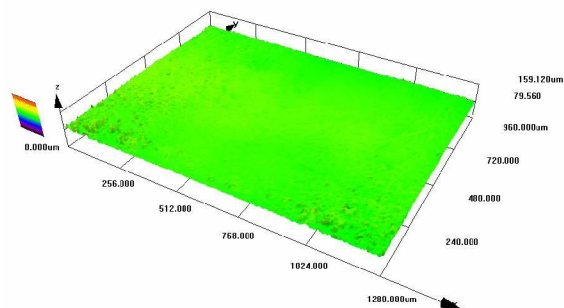
Obr. 82: Povlak AlCrN, 10 h/950 °C



Obr. 83: Zobrazení reliéfu povrchu povlaku AlCrN, po 10 h žhání při 950 °C

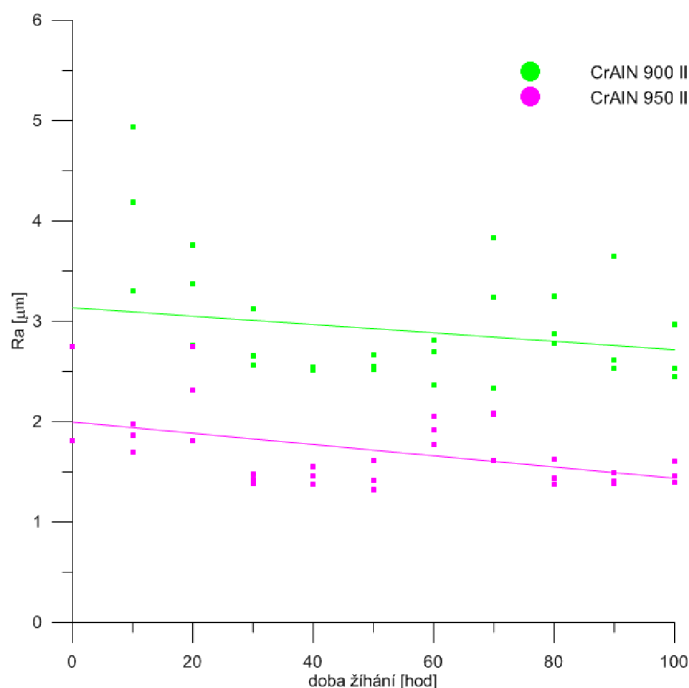


Obr. 84: Povlak AlCrN, 100 h/950 °C

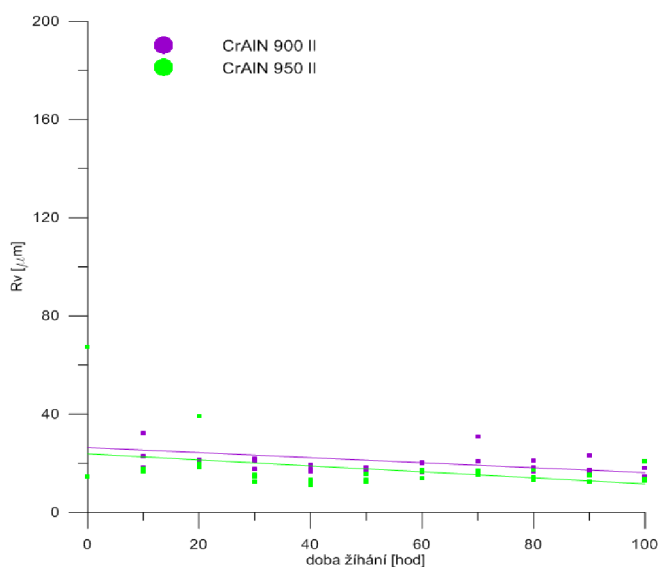


Obr. 85: Zobrazení reliéfu povrchu povlaku AlCrN, po 100 h žihání při 950 °C

Na obr. 86 je závislost parametru Ra na době vysokoteplotní expozice v běžné atmosféře. U tohoto povlaku byla naměřena vyšší hodnota parametru Ra na teplotě 900 °C, než-li na teplotě 950 °C. Toto bylo pravděpodobně způsobeno rozdílnou drsností vzorků připravených před nanesením povlaku. Z obrázků 86 a 87 je patrné, že oba materiály nevykazovaly výrazný nárůst parametrů Ra a Rv. Aritmetická úchylka u povlaku exponovaného na 900 °C se pohybovala okolo 3 μm a u povlaku tepelně zatěžovaného na 950 °C okolo 1,5 μm. Hodnota maximálního sedla při obou teplotách byla přibližně 20 μm. U tohoto povlaku nedocházelo evidentně ke zvyšování drsnosti ani k jeho praskání.



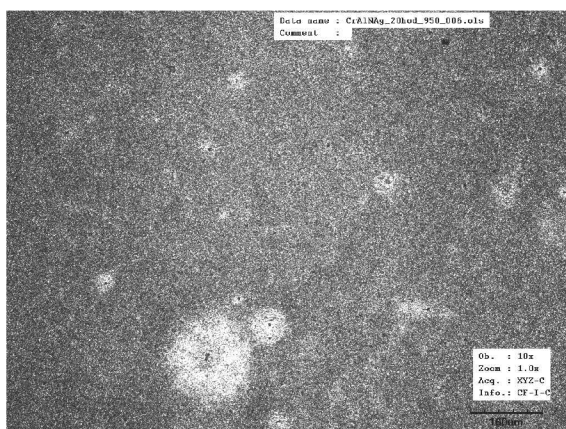
Obr. 86: Srovnání parametru povrchu Ra pro povlak AlCrN pro žihací teploty 900 °C a 950 °C



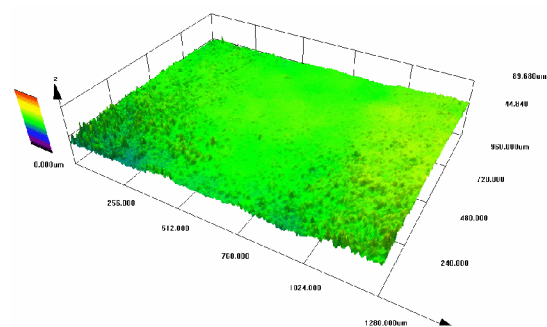
Obr. 87: Srovnání parametru povrchu R_v pro povlak AlCrN pro žíhací teploty 900 °C a 950 °C

Povlak AlCrNAg

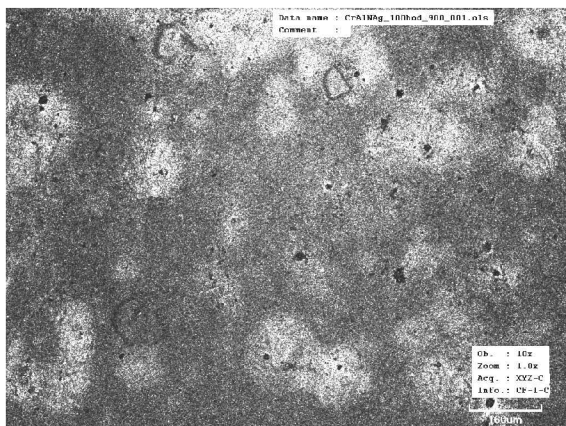
Pro povlak AlCrNAg jsou uvedeny obrázky po 20 hodinách žíhání na teplotě 900 °C (obr. 88 a 89) a po 10 h na 950 °C (92 a 93). Na obr. 90 a 91 lze pozorovat povrchy vzorků po 100 hodinách tepelného namáhání na teplotě 900 °C a na obr. 94 a 95 na teplotě 950 °C.



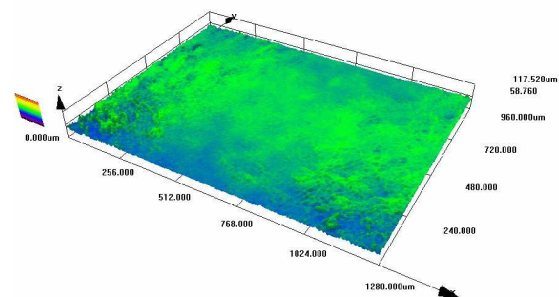
Obr. 88: Povlak AlCrNAg, 20 h/900 °C



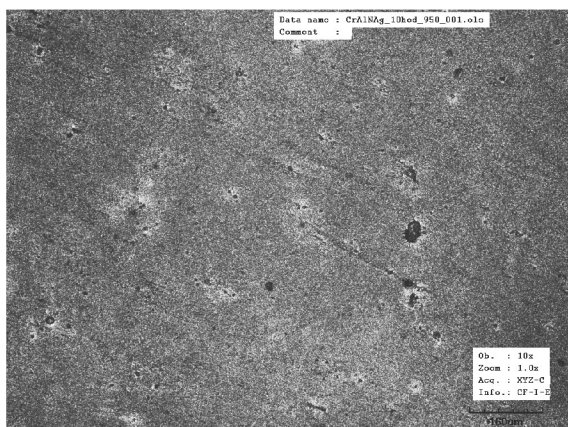
Obr. 89: Zobrazení reliéfu povrchu povlaku AlCrNAg, po 20 h žíhání při 900 °C



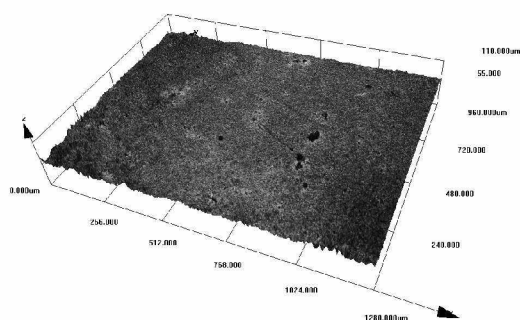
Obr. 90: Povlak AlCrNag, 100 h/900 °C



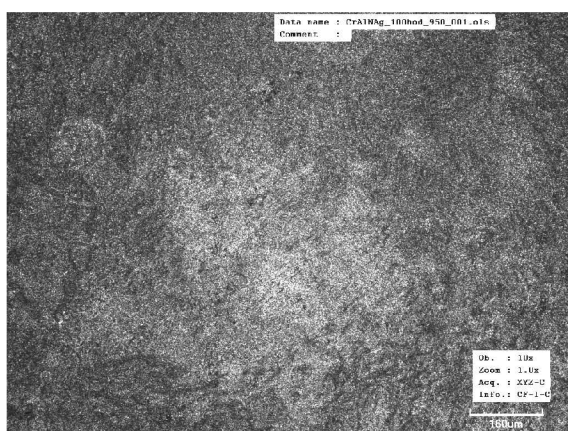
Obr. 91: Zobrazení reliéfu povrchu povlaku AlCrNag, po 100 h žihání při 900 °C



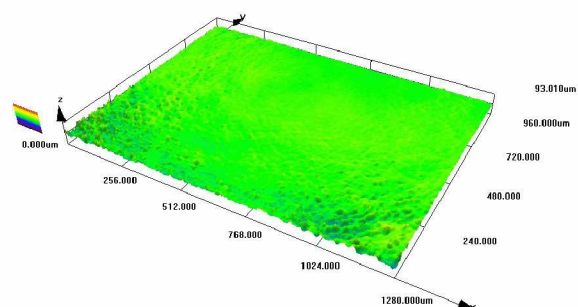
Obr. 92: Povlak AlCrNag, 10 h/950 °C



Obr. 93: Zobrazení reliéfu povrchu povlaku AlCrNag, po 10 h žihání při 950 °C



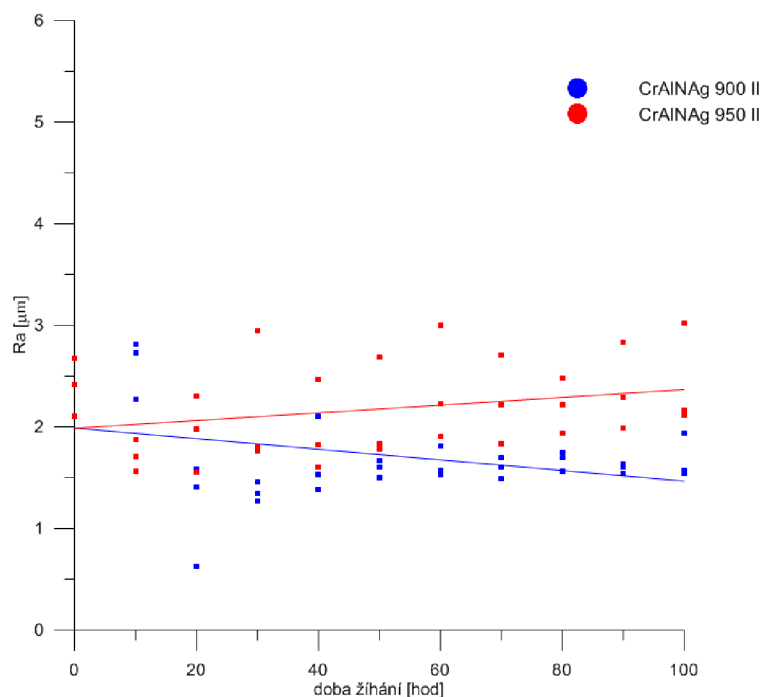
Obr. 94: Povlak AlCrNag, 100 h/950 °C



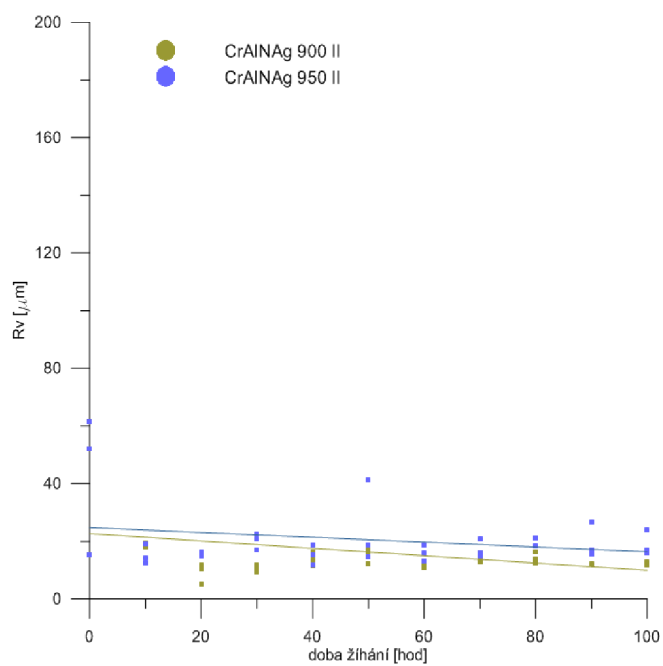
Obr. 95: Zobrazení reliéfu povrchu povlaku AlCrNag, po 100 h žihání při 950 °C

Parametr Ra pro oba povlaky je uveden na obr. 96. Hodnota tohoto parametru se

výrazně neměnila, pohybovala se průměrně od 1,5 μm do 2,5 μm . Nebyly zaznamenány ani výrazné změny v parametru Rv. Maximální hloubka sedla byla průměrně 18 μm při teplotě 900 i 950 $^{\circ}\text{C}$ (obr. 97).



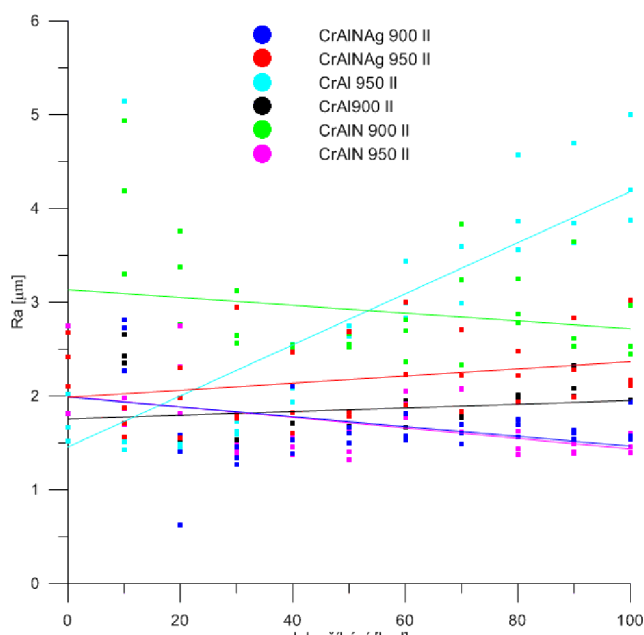
Obr. 96: Srovnání parametru povrchu Ra pro povlak AlCrNAg pro žíhací teploty 900 $^{\circ}\text{C}$ a 950 $^{\circ}\text{C}$



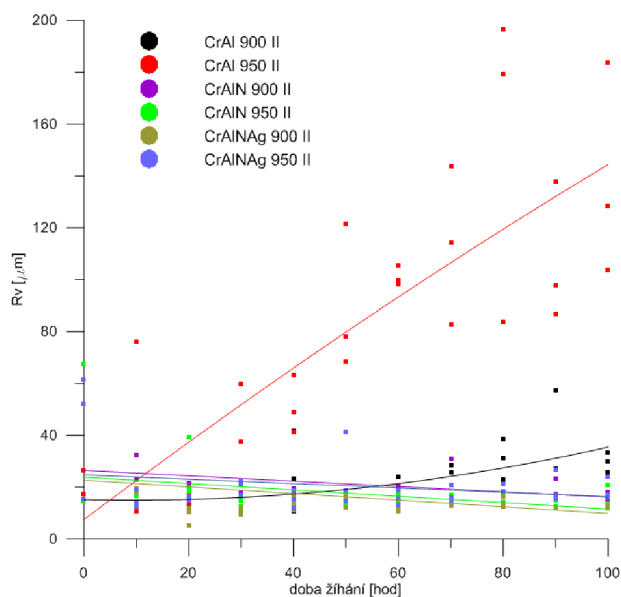
Obr. 97: Srovnání parametru povrchu Rv pro povlak AlCrNAg pro žíhací teploty 900 $^{\circ}\text{C}$ a 950 $^{\circ}\text{C}$

Z obr. 98 a 99 lze vyčíst závislost parametru Ra popř. Rv na čase jednotlivých vzorků s různými povlaky za zkoumaných teplot 900 °C a 950 °C. Nejhrubší strukturu povrchu vykazoval povlak AlCr při teplotě 950 °C. Taktéž nejvyšší hodnoty maximální hloubky sedla se vyskytovaly u povlaku AlCr exponovaného na teplotě 950 °C.

Kromě informací o chování jednotlivých povlaků měření ukázala na velmi dobrou citlivost na probíhající změny ve struktuře povlaku a to i přes značný rozptyl některých naměřených hodnot.



Obr. 98: Závislost parametru Ra na čase

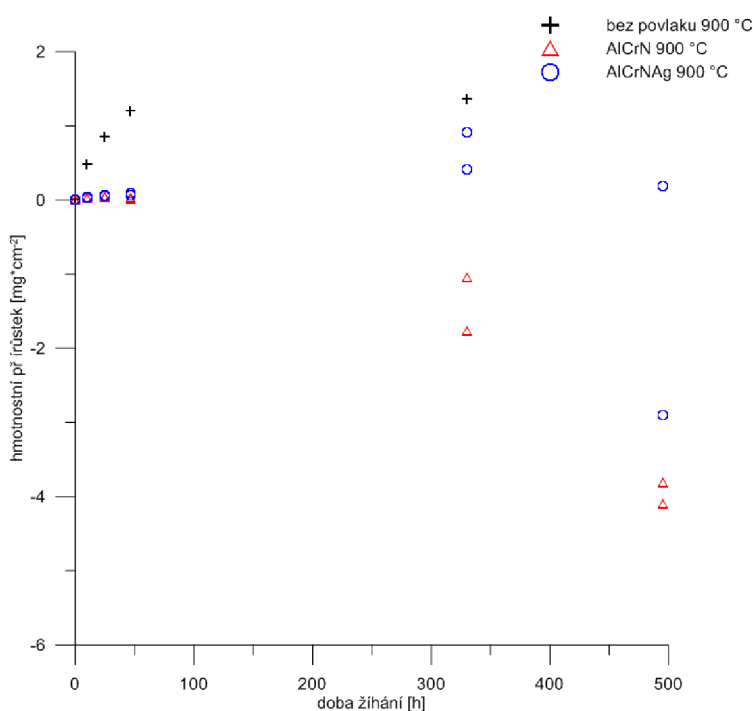


Obr. 99: Závislost parametru Rv na čase

Po cyklických oxidačních experimentech byl povlak AlCr vyřazen z dalšího podrobného zkoumání, jelikož se jevil nejméně stabilní.

- **Izotermická vysokoteplotní expozice v běžném prostředí**

Izotermické žihání bylo provedeno na slitině γ -TiAl bez povlaku, dále pak na slitině γ -TiAl s povlakem AlCrN a AlCrNAg. Primárním cílem této části experimentů bylo zjistit vliv oxidace povrchu na pevnost v ohybu. Teplota žihání byla 900 °C. Nejméně stabilní chování vykazovaly vzorky s povlakem AlCrNAg (obr. 100), u kterých byl pozorován hmotnostní úbytek až po 495 h expozice a to pouze u jednoho z dvojice vzorků. Odprýskávání povlaku AlCrN bylo pozorováno již po 330 h žihání. Z obr. je rovněž patrné, že nejvyšší hodnoty hmotnostního přírůstku byly naměřeny u vzorku nepovlakovaného (s ohledem na opakované odprýskání povlaku bylo u nepovlakovaných vzorků upuštěno a od experimentů při větších prodlevách).



Obr. 100: Závislost hmotnostního přírůstku na době žihání

5.2. Rentgenová analýza

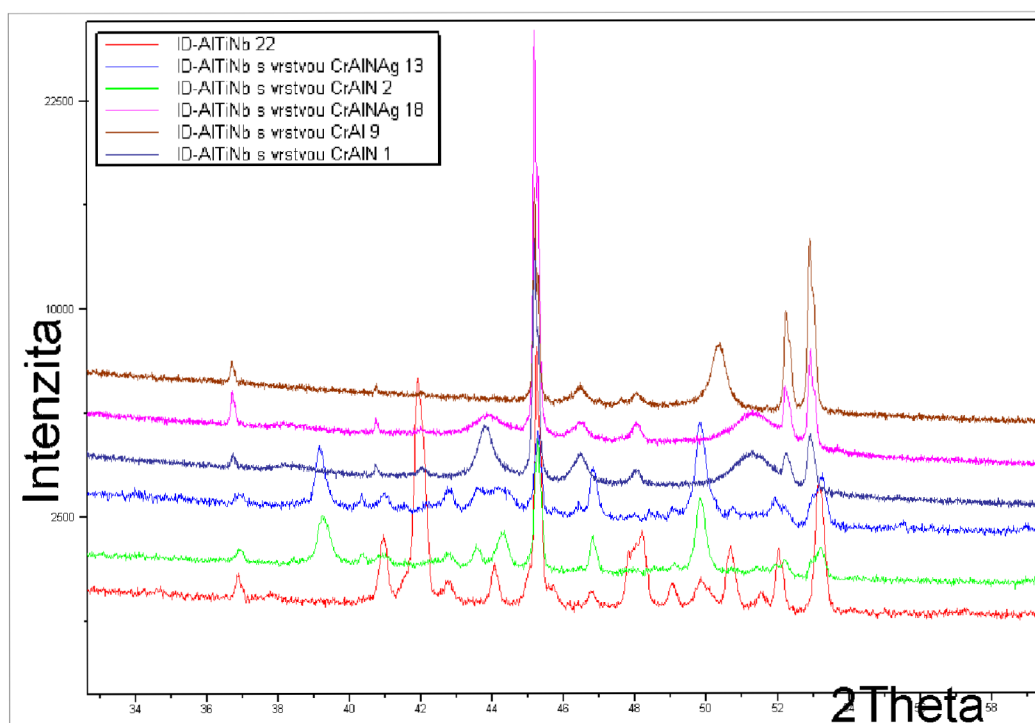
Vzorky, které neprodělaly tepelnou expozici (označené 1, 9 a 18, tab. 2) vykazují velký podíl fáze AlTi, což odpovídá substrátu, na kterém je nanesen povlak (ve spektru znázorněno ostrým tenkým píkem, obr. 101). Dále byl naměřen velký podíl majoritní fáze nanesené vrstvy (ve spektru znázorněné malými širokými píky, obr. 101). U vzorků obsahujících dusík byla naměřena fáze CrN a u vzorku s povlakem AlCr byla naměřena fáze Al₃Cr₇ ve výchozím stavu, tj. bez tepelné expozice. Další minoritní fáze AlTi₃ je pravděpodobně součástí materiálu, zatímco ostatní minoritní fáze odpovídají buď povlaku nebo rozhraní. Jedná se o fázi CrTi₄, která byla u všech vzorků naměřena pod 6 hm%. Fáze

s podílem pod 1% jsou pod detekční limit metody, nelze je s jistotou detekovat a již vůbec ne kvantifikovat. Jedná se o další fáze, které jsou ve vzorku přítomny, ale nelze je určit, proto jsou nahrazeny fázemi, které se mohou jevit jako nesmyslné.

Vzorky, které byly oxidačně žháný po dobu 100 hodin, jsou označeny čísly 2,13 a 22 (viz tab. 2, obr. 101). Mimo fází, které byly ve vzorku před žháním, se objevují oxidy. Jejich podíl odpovídá fázovému složení před žháním. U vzorku bez povlaku se objevuje vysoký podíl TiO_2 až 44hm%. Výskyt tohoto oxidu je nežádoucí. Zatímco u vzorků s nitridovými povlaky byl naměřen vysoký podíl Cr_2O_3 (14,5hm%). U všech vzorků po oxidickém žhání se objevil oxid Al_2O_3 . U vzorků s povlaky AlCrN a AlCrNAg byl zjištěn vysoký podíl fáze TiN a fáze AlTi₂.

Tab. 2: Výsledky zjištěných fází pomocí RTG difrakce

Vzorek	Povlak	Fázové složení [hm%]					
22	bez	25,5% AlTi	44% TiO_2	28,2% Al_2O_3	1,8% NbO	0,5% TiO_2	
1	AlCrN	48,7% AlTi	41,2% CrN	5,4% CrTi_4	3,9% AlTi ₃	0,6% TiH ₂	
2	AlCrN	32,5% AlTi	14,5% Cr_2O_3	29,3% Al_2O_3	17,3% TiN	6,4% AlTi ₂	
18	AlCrNAg	65,3% AlTi	28% CrN	3% CrTi_4	3,7% AlTi ₃		
13	AlCrNAg	21,6% AlTi	14,5% Cr_2O_3	7,4% Al_2O_3	27,1% TiN	9,3% AlTi ₂	10,2% CrN
9	AlCr	63,5% AlTi	32,3% Al_3Cr_7	4,2% CrTi_4			



Obr. 101: Spektra rtg. analýz přítomných fází

5.3. Pevnost v ohybu

Byla měřena pevnost v ohybu v závislosti na prodlevě při izotermické vysokoteplotní expozici v běžném prostředí (tab. 3). Tyto hodnoty byly vyneseny do grafu (obr. 102). Z tabulky vyplývá, že výchozí pevnost nepovlakovaného materiálu byla cca 766,7 MPa. Z obr. 102 je vidět, že materiál bez povlaku vykazoval prudký pokles pevnosti v ohybu s rostoucí dobou žíhání. Již po 25 hodinách žíhání byla hodnota pevnosti v ohybu pouhých 612,9 MPa a po 47 h dokonce 456,7 MPa. U vzorků s povlakem AlCrN byly hodnoty pevnosti v ohybu nežíhaného stavu na úrovni 763,1 MPa. Tato hladina pevnosti byla zachována až do prodlevy 47 h při izotermickém žíhání (707,4 MPa). Výsledky měření pevností v ohybu u vzorků cyklicky žíhaných po 100 h cyklického žíhání na 900 °C (tab. 4) ukazují, že pevnost v ohybu zůstává zachována až do této celkové doby expozice. Poté dochází k poklesu hodnoty pevnosti v ohybu. Tento pokles lze přisoudit postupnému praskání povlaku a jeho odlupování. Výchozí hodnota pevnosti v ohybu vzorku s povlakem AlCrNAg byla 769,2 MPa. Tato hodnota zůstala zachována až do 47 h izotermické expozice (747,5 MPa) a 100 h cyklické expozice (730,8 MPa). Poté pevnost v ohybu klesá. Pokles je však prokazatelně mírnější, než-li u povlaku AlCrN. Z toho se dá usuzovat, že oba povlaky měly pozitivní vliv na pevnost v ohybu v průběhu oxidačního izotermického žíhání, mírně výhodnější se jeví povlak AlCrNAg.

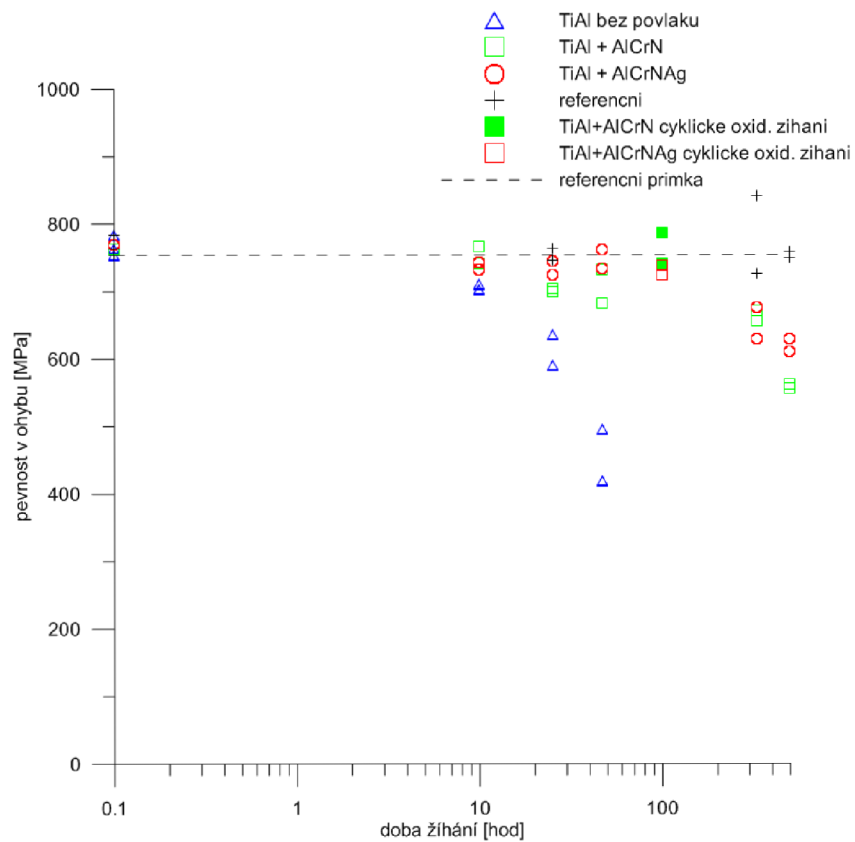
Pevnost v ohybu byla rovněž měřena i u vzorků nepovlakovaných, které byly izotermicky exponovány společně s povlakovanými a u kterých byla odbroušena oxidická vrstva (v tabulce nazvané jako referenční). U těchto vzorků se hodnoty pevnosti v ohybu s dobou žíhání výrazně nelišily (770 MPa/0 h; 754/495 h).

Tab. 3: Naměřené hodnoty pevností v ohybu po izotermické expozici.

Doba žíhání [hod]	pevnost v ohybu			
	bez povlaku [MPa]	AlCrN [MPa]	AlCrNAg [MPa]	Referenční [MPa]
0	753,7	763,1	769,2	753,7
0	763,2			763,2
0	783,2			783,2
10	710,5	766,3	742	
10	701,5	741,3	732,2	
25	634,9	698,7	743,9	746,3
25	590,8	704,3	723,8	763,6
47	495,2	732,4	761,6	
47	418,1	682,3	733,3	
330		671,7	629,1	725,4
330		656,1	675,6	840,8
495		555,7	610,7	758
495		561,3	629,3	749,2

Tab.4: Naměřené hodnoty pevností v ohybu po cyklické expozici

Doba žhání [hod]	pevnost v ohybu	
	AlCrN [MPa]	AlCrNAg [MPa]
100	786,30	737,80
100	741,50	723,80



Obr. 102: Závislost pevnosti v ohybu na době žhání

6. Závěry

Provedený rozbor literatury ukázal, že problém povlakování TiAl intermetalik je poměrně komplikovaný a není zcela jednoznačně vyřešen. Lze identifikovat dva klíčové směry studia antioxidačních povlaků. V případě povlaků na bázi oxidových sloučenin vznikajících na povrchu při dlouhodobé tepelné expozici je nosnou ideou taková kombinace prvků, která potlačí difúzi atomů Ti ze substrátu a zabrání tvorbě TiO_2 a současně podpoří pomalý růst vrstvy oxidu na bázi Al_2O_3 . Pro experimentální program byl navržen povlak na bázi AlCr. V případě povlaků na bázi neoxidových sloučenin jsou využívány prvky s vysokou afinitou k atomům tvořících základní legující bázi intermetalika. V této oblasti existuje několik systémů (karbidy, silicidy, sulfidy apod.), pro experimentální studium byl navržen povlak na bázi nitridů stabilních při uvažovaných teplotách.

V experimentální části práce byly pomocí technologie magnetronového naprašování připraveny 3 typy povlaků (AlCr, AlCrN a AlCrNAg), které byly studovány jednak z hlediska mikrostrukturní stability (vliv difuzního žhání), oxidační odolnosti při cyklické tepelné expozici na 900 a 950 °C a dlouhodobé oxidační odolnosti při izotermické prodlevě.

Provedené práce ukázaly:

1. Připravené povlaky jsou z hlediska mikrostrukturního stabilní při teplotách do 700 °C. Při této teplotě však u AlCr povlaku dochází ke vzniku pórovitosti, která se dále zvyrazňuje při teplotách vyšších (950 °C).
2. Při teplotách vyšších (950 °C) dochází u všech povlaků na rozhraní substrátu a povlaku k tvorbě mezivrstvy. S touto mezivrstvou je zřejmě jednak spojen pokles hliníku. U AlCr povlaku je tento pokles spojen se vzrůstem Ti v povlaku. U AlCrN a AlCrNAg povlaku se jedná pouze o lokální pokles (v oblasti výskytu mezivrstvy), ve vlastním povlaku není prakticky Ti přítomen.
3. Pokles Al je nižší u nitridového povlaku s Ag. Na druhou stranu se pod mezivrstvou s Ag tvoří další mezivrstva, na úkor substrátu, doprovázená změnami ve struktuře intermetalika. Je zřejmé, že se u nitridových povlaků vytváří bariera, která brání difuzi Ti ze substrátu do povlaku. Přítomnost Ag má na tuto bariéru pozitivní účinek.
4. Termogravimetrické křivky získané měřením při pokojové teplotě na vzorcích cyklicky exponovaných na 900 a 950 °C ukázaly parabolický nárůst hmotnosti u všech povlaků. Tento nárůst byl nejvýraznější u nepovlakovaných vzorků. Z povlakovaných vzorků nejmenší odolnost vůči oxidaci vykázal AlCr povlak. Nitridové povlaky se stříbrem v porovnání s AlCrN povlakem bez stříbra vykazují mírně vyšší přírůstek hmotnosti.
5. Vyhodnocení kvantitativních dat získaných analýzou reliéfu povrchu povlaků za použití laserového konfokálního mikroskopu ukázala na citlivost této techniky na změny probíhající v povlaku. Při kvantifikaci drsnosti se osvědčily dvě charakteristiky, jednak R_a – průměrná aritmetická úchylnka posuzovaného profilu a rovněž R_v maximální hloubka sedla. První charakteristika odráží celkové změny drsnosti povlaku, druhá reprezentuje rané fáze vzniku povrchových trhlin.

6. S narůstající dobou cyklické expozice dochází k výraznému nárůstu obou drsnostních parametrů (R_a a R_v) a to zejména při teplotě 950 °C. U nitridových povlaků je přitom zřejmé, že se v podstatě kopíruje povrchový reliéf (mikrostruktura) substrátu a tento reliéf se zachovává po celou dobu cyklické expozice.
7. Z hlediska mikrostrukturní stability a vývoje povrchového reliéfu jsou nitridové povrchy (AlCrN a AlCrNAg) velmi stabilní. I když přírůstek hmotnosti vzorků s AlCrN povlakem je nižší než u povlaku se stříbrem, z hlediska drsnosti povrchů jsou zcela srovnatelné.
8. Z hlediska hmotnostních přírůstků a vývoje povrchového reliéfu byly při dlouhodobé izotermické expozici na 900 °C potvrzeny výsledky cyklické expozice na stejné teplotě. Izotermická expozice nitridových povlaků ukázala, že povlak bez stříbra vykazoval méně stabilní chování a došlo k jeho odprýsknutí srovnatelně dříve než u povlaku se stříbrem.
9. Měření pevnosti v ohybu ukázalo, že oba nitridové povlaky vykazují vysokou stabilitu rovněž z hlediska jejich vlivu na mechanické vlastnosti. Úroveň pevnosti v ohybu zůstala zachována na hladině srovnatelné s výchozím stavem až do okamžiku rozlomení povrchových vrstev (min 100 h), poté dochází k poklesu o téměř 20 %.

Při případných úvahách o praktických aplikacích je nezbytné vzít v úvahu, že teploty 900 a 950 °C jsou poměrně extrémní pro tento materiál a byly použity zejm. z důvodů zkrácení experimentů. Při možných aplikačních teplotách kolem 700 až 750 °C lze předpokládat srovnatelně větší stabilitu a povlak AlCrN s přídavkem Ag lze po optimalizaci považovat za použitelný. Optimalizace by v takovém případě měla spočívat v úpravě tepelné roztažnosti povlaku pomocí přídavků vybraných prvků (kromě Ag např. Y), vývoj tepelných napětí v průběhu ochlazování se totiž jeví jako hlavní příčina odprýskávání povlaku.

Literatura

- [1] Clemens, H., Kestler, H. *Adv Eng Mater* 2 (2000) 551.
- [2] Voice, W.E., Henderson, M., Shelton E.F.J., Wu, X. *Intermetallics* 13 (2005) 959.
- [3] Kim Y.W. *Acta Met et Mat* 40 (6) (1992) 1121.
- [4] Bieler T.R. et al. *Intermetallics* 13 (2005) 979.
- [5] Dlouhý A., Dočekalová K., Bartak T., Dlouhý I., Zemčík L. *TMS New Orleans* (2008) 9.
- [6] Shechtman D., Blackburn M.J., Lipsitt H.A., *Metall. Trans.* 5 (1974) 1373.
- [7] Lipsitt H.A., Shechtman D., Schafrik R.E., *Metall. Trans. A* 6 (1975) 1991.
- [8] Mecking H., Hartig Ch., Kocks U.F., *Acta Mater.* 44 (1996) 1309.
- [9] Xu X.J., Xu L.H., Lin J.P., Wang Y.P., Lin Z., Chen G.L. *Intermetallics* 13 (2005) 337.
- [10] Werner M., Karbir R., Cornec A., Schwalbe K.H. *Engng Fract Mech* 74 (2007) 2615.
- [11] Krahula K., Dlouhý I. In: *Multilevel Design of Advanced Materials* (2005) 95.
- [12] Dlouhý I., Chlup Z., Krahula K., Kozák V., *Micromechanisms and Micromechanics of Fracture of TiAl intermetallics*, Conf. On *Contemporary Problems of Metal Physics*, Kiev, (2008).
- [13] *Titanium-Aluminium (Ti-Al) Phase Diagram* [online]. 2009 [cit. 2009-11-15]. Dostupný z WWW: <www.calphad.com/titanium-aluminum.html>.
- [14] Pather R., Mitten W.A., Holdway P., et al. *Intermetallics* 11 (2003) 1015.
- [15] Draper S.L., Lerch B.A., Locci I.E., Shazly M., Prakash V. *Intermetallics* 13 (2005) 1014.
- [16] Simkin B.A., Crimp M.A., Bieler T.R. *Scripta Mater* 49 (2) (2003) 149.
- [17] Mercer C., Soboyejo W.O. *Acta Mater* 45 (3) (1997) 961.
- [18] Chan K.S., Kim Y.W. *Acta Metall Mater* 43 (2) (1995) 439.
- [19] Dlouhý I., Chlup Z., Hadraba H., Kozák V. *Fracture behaviour of TiAl intermetallics*, *Damage and Fracture Mechanics*, Boukharouba, Elboujdaini Pluvinage Eds., Kluwer, 2009.
- [20] Wu X., Huang A, Hu D., Loretto M.H. *Intermetallics* 17 (2009), 540.
- [21] Jacobson N.S., Brady M.P., Mehrota G.M. *Oxidation of Metals* 152, 5/6 (1999) 537.
- [22] Fergus J.W. *Materials Science and Engineering A338* (2002) 108.
- [23] Zhao L.L., Lin J.P. et al. *Structural Aluminides for Elevated Temperatures*, *TMS* (2008) 275.
- [24] Frohlich M., Ebach-Stahl A. et al. *Mat. Wiss u. Werkstofftech.* 38, 9 (2007) 667.
- [25] Okafor I.C.I, Reddy R.G. *JOM* (1999) 35.
- [26] Schmiedgen M., Graat P.C.J. et al. *Thin Solid Films* 415 (2002) 114.
- [27] Chan K.S., Kim Y.W. *Met Trans., A*; 23 (6) (1992) 1663.
- [28] Reddy R.G., Wen X., Dikavar M. *Metall. and Matls Trans.* 32A (2001) 2358.
- [29] Dettenwanger F., Schutze M., *Oxidation of Metals* 54 1-2 (2000) 121.
- [30] Shemet V., Tyagi A.K. et al. *Oxidation of Metals* 54 3-4 (2000) 211.
- [31] Sarkar S., Datta S., Das S., Basu D. *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 1797.
- [32] Goral M., Moskal G., Swadzba L. *Intermetallics* 30 (2009) 1.
- [33] Izumi T., Nishimoto T., Narita T. *Intermetallics* 13 (2005) 727.
- [34] Copland E.H., Gleeson B., Young D.J. *Acta Materialia* 47 (1999) 2937.
- [35] Frohlich M., Reinhold B., Leyens C. *Ti-Al-Cr-X Coatings for high temp.* *TMS* (2008) 333.
- [36] Kim J.P., Jung H.G., Kim K.Y. *Surface & Coating Technology* 112 (1999) 91.

- [37] Liu X.B., Yu R.L. *Journal of Alloys and Compounds* 439 (2007) 279.
- [38] EN 843-1 *Advanced technical ceramics – Monolithic ceramic – Mechanical properties at room temperature – Part 1: Determination of flexural strength*. (1995).
- [39] Menšík J. *Pevnost a lom skla a keramiky*. 1 vyd., (1990)
- [40] Yoshioka T, Narita T. *Zairyo-to-Kankyo* (1999) 48:90.
- [41] Shida Y, Anada H. *Jpn Inst Met* (1994) 58:754.
- [42] Narita T. et al. *Intermetallics* 8 (2000) 371-379.
- [43] Hornauer U. et al. *Surface & Coatings Technology* (2000) 418-422.
- [44] Frohlich, M., Braun, R., Leyens, C. *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 3911-3917.
- [45] Lee J.K. et al. *Surface & Coatings Technology* 155 (2002) 59-65.
- [46] Dlouhý I., Hadraba H., Chlup Z. Summer school. 2007
- [47] *Laboratorní práce Metalografie I*. [online]. 02.12. 2008 [cit. 2010-02-23]. Metalografie I. - příprava vzorku pro pozorování mikroskopem. Dostupné z WWW: <http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/fm_metalografie_1/>.
- [48] *Magnetron Sputtering* [online]. [cit. 2010-03-04]. Hauzer Techno Coating BV. Dostupné z WWW: <<http://www.hauzertechnocoating.com/index/EN/Sputter%20Technology/71/0/>>.
- [49] *Laboratorní práce Termická analýza* [online]. 02.12. 2008 [cit. 2010-03-04]. Termická analýza - teorie. Dostupné z WWW: <http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/fm_termicka_analyza/>.
- [50] Yamaguchi, M.; Inui, H.; Ito, K. *Acta mater.* 48 (2000) 307-322.
- [51] Stoloff, N.S.; Liu, C.T.; Deevi, S.C. *Intermetallics* 8 (2000) 1313-1320
- [52] Sauthoff, G. *Intermetallics* 3 (1995) 137-140
- [53] *Konfokální rastrovací laserový mikroskop LEXT OLS3000 : Návod k obsluze*. [s.l.]: [s.n.], [2008]. 528 s.
- [54] Haanappel V.A.C; Sunderkotter J.D.; Stroosnijder M.F. *Intermetallics* 7 (1999) 529-541.
- [55] Fergus, J.W. *Materials Science and Engineering*. A338 (2002) 108-125.
- [56] Zhang F. et al. *Intermetallics*. 5 (1997) 471-489.
- [57] McAndrew J.B., Kessler A.D. *J. Metals*. 8 (1956) 1348.

Seznam použitých zkratk a symbolů

Značka	Jednotky	Název veličiny
σ_0	MPa	Pevnost v ohybu
F	N	Síla
l	mm	Vzdálenost podpor tříbodového ohybu
W_0	mm ³	Ohybový modul vzorku
d_1	mm	Vzdálenost vnějšího a vnitřního válečku
d_2	mm	Rozteč vnitřních válečků
h	mm	Výška vzorku
b	mm	Šířka vzorku

PVD = Physical vapour deposition

EB-PVD = Electron beam physical vapour deposition

CVD = Chemical vapour deposition

IBED = Ion-beam enhanced deposition

TBC = Thermal barrier coatings

SE = secondary electrons

BSE = backscattered electrons

Příloha 1

A THERMODYNAMIC DESCRIPTION OF THE Ti-Al-Cr SYSTEM

The topic of my master thesis is to try to find a coating which can improve oxidation resistant of the substrate γ -TiAl. A small block of as-cast γ -TiAl alloy (Ti46Al7Nb) was purchased from Flowserve Corporation, Dayton and is actually available in collaboration with Institute of Physics of Materials at the Institute of Materials Sciences and Engineering. There were investigated three different coatings CrAl, CrAlN, CrAlNAg on these samples.

This work deals with prediction of different phases which could appear between coating and substrate. There was used programme Thermo-calc for calculations of binary diagrams Ti-Al, Ti-Cr and Al-Cr and also ternary diagram Ti-Al-Cr.

INTRODUCTION

In recent years, titanium aluminides based on γ -TiAl intermetallic phase are widely used as an advanced engineering material in automotive, aerospace and power generation industries. Due to their attractive features like low density (3.7 – 3.9 g/cc), high stiffness (from 175 GPa at 20°C to 150 GPa at 700°C), high strength (approx. 650 MPa), low coefficient of thermal expansion (8.5×10^{-6} at 20°C and 13.75×10^{-6} at 700°C) and high melting point (1460°C), this material offers great application potential as a structural material in these fields [1-3]. Major drawbacks limiting their wider use are poor hydrogen permeation resistance and inadequate oxidation resistance at the temperatures higher than 700°C. The systematical development of the γ -TiAl by means of engineering metallurgy lead to production of the second and third generations of γ -TiAl alloy stabilized by 4 – 10 at.% Nb. The Nb addition enhances the bulk alloy oxidation and creep resistance up to moderately high temperatures. Especially in temperature range between 700°C and 800°C these alloys show an acceptable mass gain and spallation for up to 1000 h [4, 5].

The inadequate resistance against air-oxidation resulting in the service lifetime reduction at the temperatures higher than 700°C is caused mainly due to the brittle and porous oxide scale consisting of mixed rutile TiO₂ and alumina Al₂O₃ formation. Firstly, due to the higher chemical affinity of titanium for oxygen than that of aluminium the titanium monoxide TiO is formed. When the oxygen content increases, the titanium monoxide TiO re-oxidizes into the form of titanium dioxide TiO₂. The higher growing rate of TiO₂ than Al₂O₃ in the mixed oxide scale suppresses the protective Al₂O₃ layer formation [6].

To enhance the γ -TiAl surface resistance against air-oxidation and porous TiO₂ layer formation at the temperatures from 700°C several types of coatings were reported. The authors mentioned that the coating material must be selected on the base of basic requirements considering very low oxygen permeability, good adhesion, chemical and mechanical compatibility, excellent thermal stability, thermal expansion and/or thermal conductivity similar to the substrate [7].

THERMODYNAMIC MODELS

- **TiAl binary system**

The nine phases considered in the present study for the Ti-Al system are liquid, (α Ti, hcp), (β Ti, bcc), (Al, fcc), α_2 -Ti₃Al (D0₁₉), γ -TiAl (L1₀), TiAl₃ (D0₂₂), TiAl₂, Ti₂Al₅. The first four phases are modelled as disordered solution phases and the next three α_2 -Ti₃Al, γ -TiAl a TiAl₃ as ordered intermetallic phases. The last two phases are treated as stoichiometric phases. The thermodynamic models for these three types of phases are described below[8].

Stoichiometric compounds

The Gibbs energy for a stoichiometric compound is described as:

$$G = x_{Ti}^0 G_{Ti} + x_{Al}^0 G_{Al} + \Delta G_f \quad (1)$$

where x_i is the mole fraction of component i and 0G_i represents the Gibbs energy of a component in its standard state. ΔG_f is the Gibbs energy of formation per mole of atoms of the stoichiometric compound. [8].

Disordered solution phases

The Gibbs energy of a disordered solution phase is described by the following equation:

$$G = x_{Ti}^0 G_{Ti} + x_{Al}^0 G_{Al} + RT(x_{Ti} \ln x_{Ti} + x_{Al} \ln x_{Al}) + x_{Ti} X_{Al} [G_0 + G_1 (X_{Ti} - x_{Al})] \quad (2)$$

where the first two terms on the right hand side represent the Gibbs energy of the mechanical mixture of the components, the third term the ideal Gibbs energy of mixing, and the fourth term the excess Gibbs energy. The quantities G_0 and G_1 are the parameters of the model, whose values are obtained by optimization. When $G_1 = 0$ and $G_0 = \text{constant}$, it becomes the familiar regular solution model [8].

Ordered intermetallic compound phases

In contrast to stoichiometric compounds, many ordered intermetallic phases exist over a range of homogeneity. In the present study, a generalized bond-energy model is used to describe the thermodynamic properties of these phases. This model can be applied to any multicomponent, multisublattice intermetallic phase with antistructure defects. For a binary Ti-Al intermetallic phase with two sublattices, it has the following form:

$$G = x_{Ti}^0 G_{Ti} + x_{Al}^0 G_{Al} + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 (V_{12} Z^{ij} + \tilde{V}_{12} \tilde{Z}^{ij}) X^i y_{Ti}^i y_{Al}^j + RT \sum_{i=1}^2 X^i (y_{Ti}^i \ln y_{Ti}^i + y_{Al}^i \ln y_{Al}^i) \quad (3)$$

where X_i ($i=1,2$) is the site fraction of sublattice i relative to the total lattice sites; y_{ip} is the concentration of the component p on sublattice i ; Z_{ij} and \tilde{Z}_{ij} are the numbers of the first nearest neighbours and the second nearest neighbours of an atom on sublattice i with its neighbours on sublattice j ($i, j = 1, 2$); V_{12} represents the interchange energy between the first nearest neighbours, defined as $V_{12} = N [E_{12} - \frac{1}{2}(E_{11} + E_{22})]$ with E_{ij} representing the bond energy between i and j , and N the Avogadro constant; \tilde{V}_{12} represents the interchange energy between the second nearest neighbours.

There is shown a calculated Ti-Al phase diagram in Fig. 1.

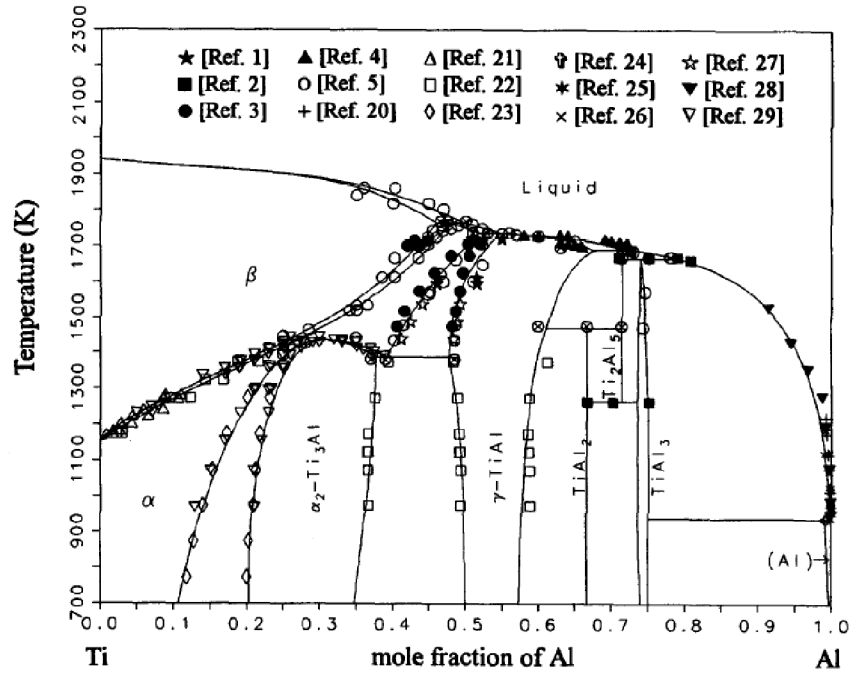


Fig. 1: Calculated Ti-Al phase diagram by the present thermodynamic description with the experimental data [8].

• **AlCr binary system**

In the Al–Cr system, there are three solution phases: liquid, fcc(Al) and bcc (Cr). Their Gibbs energies are described by the following expression [9]:

$$G_m^\phi = x_{Al} G_{Al}^\phi(T) + x_{Cr} G_{Cr}^\phi(T) + RT(x_{Al} \ln x_{Al} + x_{Cr} \ln x_{Cr}) + {}^E G_m^\phi \quad (4)$$

where R is the gas constant, x_{Al} and x_{Cr} are the mole fraction of Al and Cr, respectively, and ${}^E G_m^\phi$ is the excess Gibbs energy [9].

Intermetallic compounds Al₇Cr, Al₁₁Cr₂ and Al₄Cr

The intermetallic compounds Al₇Cr, Al₁₁Cr₂ and Al₄Cr have homogeneity range 12.4–13.7 at.% Cr, 0.8–1.0 at.% Cr and 18.5–20 at.% Cr, respectively. In the present work, they are treated as the formula Al_m(Al,Cr)_n by two-sublattice model with Al on the first sublattice and Al and Cr on the second one. The Gibbs energy per mole of formula unit Al_mCr_n is given by the following expression [9]:

$$G_m^\phi = y_{Al} G_{Al:Al}^\phi + y_{Cr} G_{Al:Cr}^\phi + nRT(y_{Al} \ln y_{Al} + y_{Cr} \ln y_{Cr}) + y_{Al} y_{Cr} \sum_1^i L_{Al:Cr,Cr}^\phi (y_{Al} - y_{Cr})^i \quad (5)$$

where ϕ represents Al₇Cr, Al₁₁Cr₂ and Al₄Cr, respectively; the parameter y_{Al} and y_{Cr} are the site fractions of Al or Cr on the second sublattice; the quantity $G_{Al:Al}^\phi$ refers to the Gibbs energy of pure Al in Al_mCr_n structure; $G_{Al:Cr}^\phi$ represents the Gibbs energy of the compound Al_mCr_n when the first sublattice is occupied by element Al and the second sublattice is completely occupied by element Cr, which are relative to the enthalpies of pure fcc for Al and bcc for Cr in their SER state; $L_{Al:Al,Cr}^\phi$ represents the i th interaction parameters between the elements Al and Cr on the second sublattice [9].

Intermetallic compounds Al₈Cr₅ and AlCr₂

The compounds Al₈Cr₅, Al₈Cr₅ and AlCr₂ have homogeneity range 30–42 at.% Cr [9], 30–42 at.% Cr [9] and 65.5–71.4 at.% Cr [2,5], respectively. In the present work, they are treated as the formula (Al,Cr)_m(Al,Cr)_n by two-sublattice model [7,8]. The Gibbs energy per mole of formula unit Al_mCr_n is given by the following expression [9]:

$$\begin{aligned}
G_m^\phi = & y'_{Al} y''_{Al} G_{Al:Al}^\phi + y'_{Cr} y''_{Cr} G_{Al:Cr}^\phi - y'_{Cr} y''_{Al} G_{Cr:Al}^\phi + y'_{Cr} y''_{Cr} G_{Cr:Cr}^\phi + mRT (y'_{Al} \ln y'_{Al} + y'_{Cr} \ln y'_{Cr}) \\
& + nRT (y''_{Al} \ln y''_{Al} + y''_{Cr} \ln y''_{Cr}) + y'_{Al} y'_{Cr} \sum_1^i L_{Al,Cr:Al}^\phi (y'_{Al} - y'_{Cr})^i + y''_{Cr} \sum_1^i L_{Al,Cr:Al}^\phi (y'_{Al} - y'_{Cr})^i \\
& + y''_{Al} y''_{Cr} \sum_1^i L_{Al:Al,Cr}^\phi (y''_{Al} - y''_{Cr})^i + (y'_{Cr} \sum_1^i L_{Cr:Al,Cr}^\phi (y''_{Al} - y''_{Cr})^i)
\end{aligned} \tag{6}$$

where ϕ represents $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$, $\beta\text{Al}_8\text{Cr}_5$ and AlCr_2 , respectively; the parameter y'_i and y''_i are the site fractions of Al or Cr on the first and second sublattices, respectively; the parameter $G^{\phi}_{*,*}$ represents the Gibbs energies of the compound ϕ when the first and second sublattices are occupied by only one element Al or Cr, respectively, which are relative to the enthalpies of pure fcc for Al and bcc for Cr; ${}^iL_{Al,Cr:*,*}$ and ${}^iL_{*,*,Al,Cr}$ represent the i th interaction parameters between the elements Al and Cr on the first and second sublattice, respectively [9].

There is shown a calculated Ti-Al phase diagram in Fig. 2 [9].

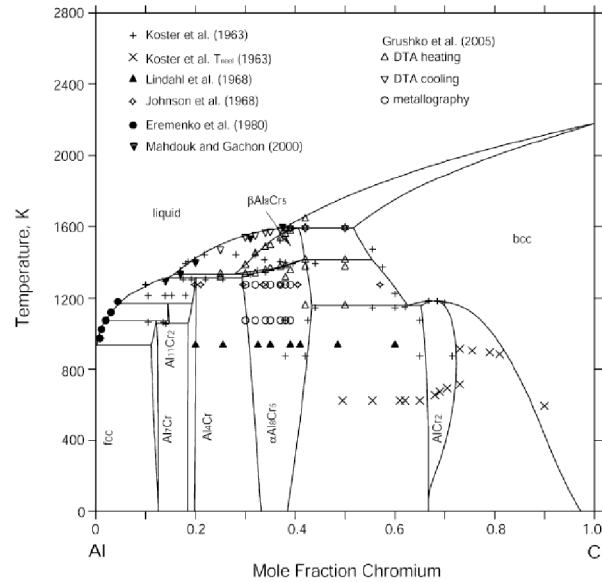


Fig. 2: Calculated Al–Cr phase diagram by the present thermodynamic description with the experimental data [9].

• CrTi binary system

Liquid, bcc and hcp Phases

The liquid, bcc and hcp phases are treated as disordered solutions. The Gibbs energy G^ϕ of such a phase is expressed as [10]:

$$G^\phi = {}^{ref}G^\phi + {}^{id}G^\phi + {}^E G^\phi \tag{7}$$

with

$${}^{ref}G^\phi = x_{Cr}^0 G_{Cr}^\phi + x_{Ti}^0 G_{Ti}^\phi \tag{8}$$

$${}^{id}G^\phi = RT (x_{Cr} \ln x_{Cr} + x_{Ti} \ln x_{Ti}) \tag{9}$$

${}^E G^\phi$ is the excess Gibbs energy, expressed by the Redlich-Kister polynomial [10].

$${}^E G^\phi = x_{Cr} x_{Ti} \sum_1^i L_{Cr,Ti}^\phi (x_{Cr} - x_{Ti})^i \tag{10}$$

where L is the binary interaction parameter. The temperature dependence of L may be expressed as [10]:

$${}^i L_{Cr,Ti}^\Phi = a_i + b_i T \quad (11)$$

α -Cr₂Ti (C15 Laves) Phase

The α -Cr₂Ti phase has a Cu₂Mg-type Laves structure. It has cubic symmetry and contains 24 atoms per unit cell. 16 smaller Cr atoms form a tetrahedral network, while 8 larger Ti atoms occupy the holes furnished by the tetrahedral and they themselves form another tetrahedral network. The Gibbs energy of this phase can also be expressed by Eq. (1). The term ${}^{rel}G^\alpha$, which defines a surface of reference is equal to [10]:

$${}^{ref}G^\alpha = y'_{Cr} y''_{Ti} {}^0G_{Cr:Ti}^\alpha + y'_{Ti} y''_{Ti} {}^0G_{Ti:Ti}^\alpha + y'_{Cr} y''_{Cr} {}^0G_{Cr:Cr}^\alpha + y'_{Ti} y''_{Cr} {}^0G_{Ti:Cr}^\alpha \quad (12)$$

where y'_i and y''_i are the site fractions of component i in the first and second sublattices, respectively. The parameter 0G represents the Gibbs energies of the stable or metastable stoichiometric compounds Cr₂Ti, Ti₂Ti, Cr₂Cr and Ti₂Cr, respectively. Therefore, the Gibbs energy of Cr₂Ti can be related to [10]:

$${}^0G_{Cr:Ti}^\alpha = 2G_{Cr}^{fcc} + {}^0G_{Ti}^{bcc} + a + bT \quad (13)$$

for Ti₂Cr, Ti₂Ti and Cr₂Cr it is expressed by:

$${}^0G_{Ti:Cr}^\alpha = {}^0G_{Ti:Ti}^\alpha + {}^0G_{Cr:Cr}^\alpha - {}^0G_{Cr:Ti}^\alpha \quad (14)$$

The ideal mixing Gibbs energy ${}^{id}G^\alpha$ is equal to

$${}^{id}G^\alpha = RT [2(y'_{Cr} \ln y'_{Cr} + y'_{Ti} \ln y'_{Ti}) + (y''_{Ti} \ln y''_{Ti} + y''_{Cr} \ln y''_{Cr})] \quad (15)$$

The excess Gibbs energy ${}^E G^\Phi$ is

$${}^E G^\alpha = y'_{Cr} y'_{Ti} (y''_{Ti} {}^0L_{Cr,Ti:Ti}^\alpha + y''_{Cr} {}^0L_{Cr,Ti:Cr}^\alpha) + y''_{Ti} y''_{Cr} (y'_{Cr} {}^0L_{Cr:Ti,Cr}^\alpha + y'_{Ti} {}^0L_{Ti:Ti,Cr}^\alpha) \quad (16)$$

where the four terms L represent the interaction between Cr and Ti atoms in one sublattice. They can be expressed as the function of temperature [10].

β -Cr₂Ti (C36 Laves) and γ -Cr₂Ti (C14 Laves) Phases

The β -Cr₂Ti phase has a Ni₂Mg-type Laves structure, in which one cell contains 24 atoms. The atoms of stoichiometric phase are distributed in three sublattices with CN12 and two sublattices of CN16. 8 larger Ti atoms occupy the two sublattices of CN16 and 16 smaller Cr atoms occupy the three sublattices CN12.

The structure of γ -Cr₂Ti phase is isotopic with Zn₂Mg. It is made up of three sublattices having CN12, 12 and 16, and one unit cell contains 12 atoms. Sublattice formula (13) can also be used to describe the γ -Cr₂Ti phase. The Gibbs energy of this phase can also be expressed by Eq. (1). The term ${}^{rel}G^\Phi$ ($\Phi = \beta, \gamma$), is equal to [10]:

$${}^{ref}G^\Phi = y'_{Ti} y''_{Cr} {}^0G_{Cr:Ti:Cr}^\Phi + y'_{Ti} y''_{Ti} {}^0G_{Cr:Ti:Ti}^\Phi + y'_{Cr} y''_{Cr} {}^0G_{Cr:Cr:Cr}^\Phi + y'_{Cr} y''_{Ti} {}^0G_{Cr:Cr:Ti}^\Phi \quad (17)$$

where y'_i and y''_i are the site fractions of component i in the second and third sublattice, respectively. The parameter 0G represents the Gibbs energies of the stoichiometric compounds Cr₂Ti₄Cr₆, Cr₂Ti₄Ti₆, Cr₂Cr₄Cr₆ and Cr₂Cr₄Ti, respectively. Therefore, the Gibbs energy can be related to [10]:

$${}^0G_{Cr:Cr:Ti}^\Phi = {}^0G_{Cr:Ti:Ti}^\Phi + {}^0G_{Cr:Cr:Cr}^\Phi - {}^0G_{Cr:Ti:Cr}^\Phi \quad (18)$$

The ideal mixing Gibbs energy ${}^{id}G^\Phi$ is equal to

$${}^{id}G^\Phi = RT [4(y'_{Ti} \ln y'_{Ti} + y'_{Cr} \ln y'_{Cr}) + 6(y''_{Cr} \ln y''_{Cr} + y''_{Ti} \ln y''_{Ti})] \quad (19)$$

The excess Gibbs energy ${}^E G^\Phi$ is

$${}^E G^\Phi = y'_{Ti} y'_{Cr} (y''_{Ti} {}^0L_{Cr:Ti,Cr:Ti}^\Phi + y''_{Cr} {}^0L_{Cr:Ti,Cr:Cr}^\Phi) + y''_{Cr} y''_{Ti} (y'_{Cr} {}^0L_{Cr:Cr:Cr,Ti}^\Phi + y'_{Ti} {}^0L_{Cr:Ti:Cr,Ti}^\Phi) \quad (20)$$

There is shown a calculated Cr-Ti phase diagram in Fig. 3 [10].

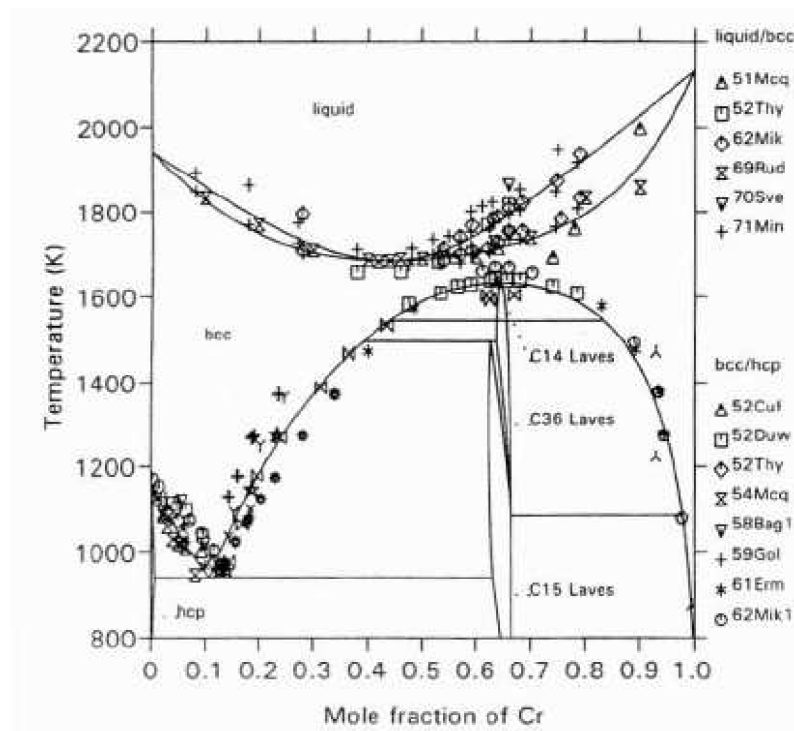


Fig. 3: Calculated Cr-Ti phase diagram [10].

RESULTS AND DISCUSSION

- Al-Ti

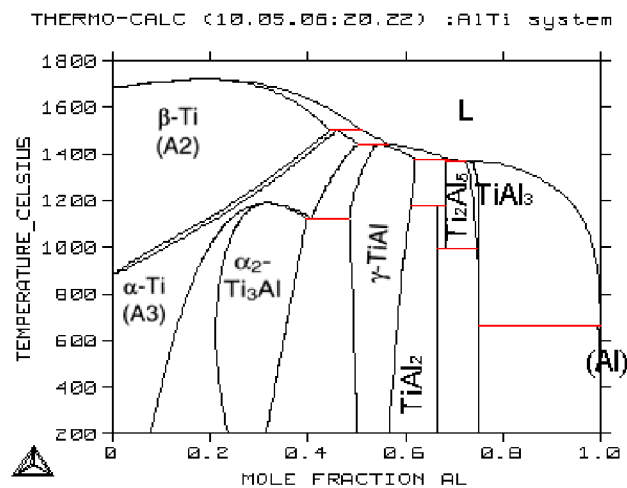


Fig. 4: Al-Ti binary phase diagram

Based on the recent phase diagram information and thermodynamic experimental data, in the present work, the Al-Ti system was re-calculated. A thermodynamic description of Al-Ti system is shown in Fig. 4.

- **Al-Cr**

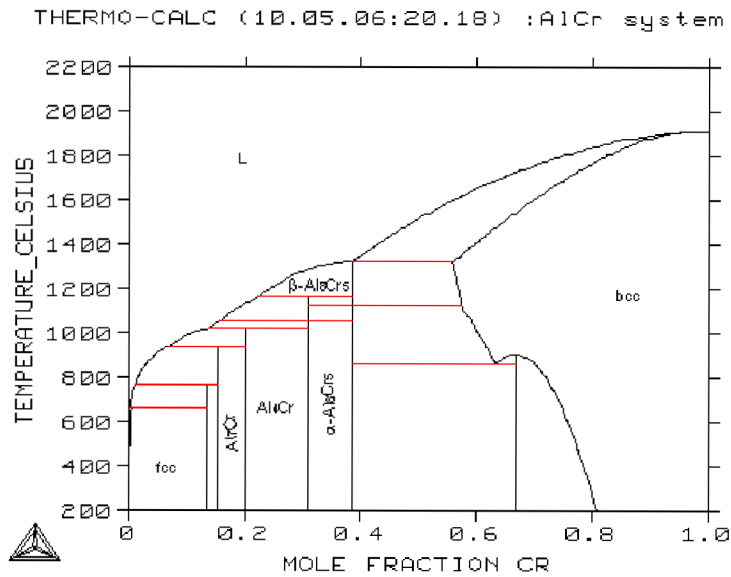


Fig. 5: Al-Cr binary phase diagram

Compared with Liang is possible to see that Thermo-calc was able to calculate this binary system Al-Cr very well. There are only small differences.

- **Cr-Ti**

It was also calculated system Cr-Ti which is shown in Fig. 6. It is in good agreement with Zhuang's article.

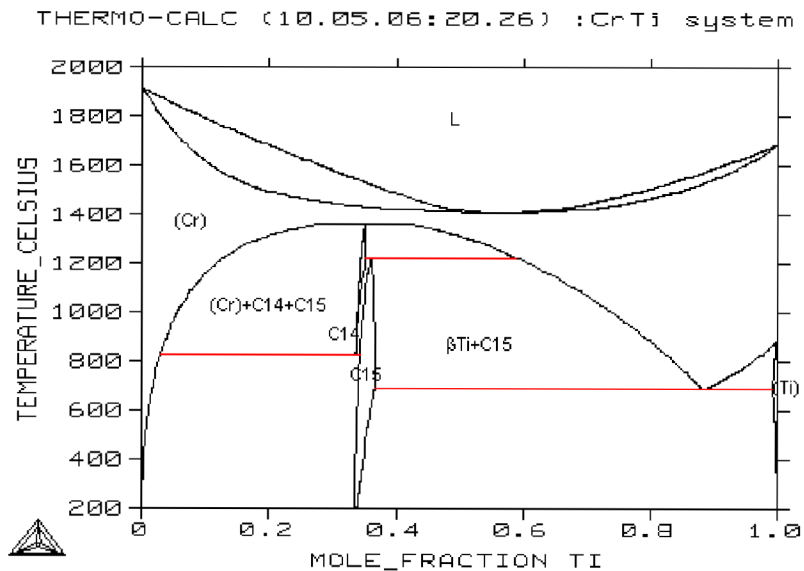


Fig. 6: Cr-Ti binary phase diagram

- **Ternary system Al-Cr-Ti**

The Al-Cr-Ti phase diagram calculated by means of the thermodynamic parameters is presented in Fig. 7. Since my master thesis deals with annealing at 900°C, there was determined isothermal section at temperature 900°C.

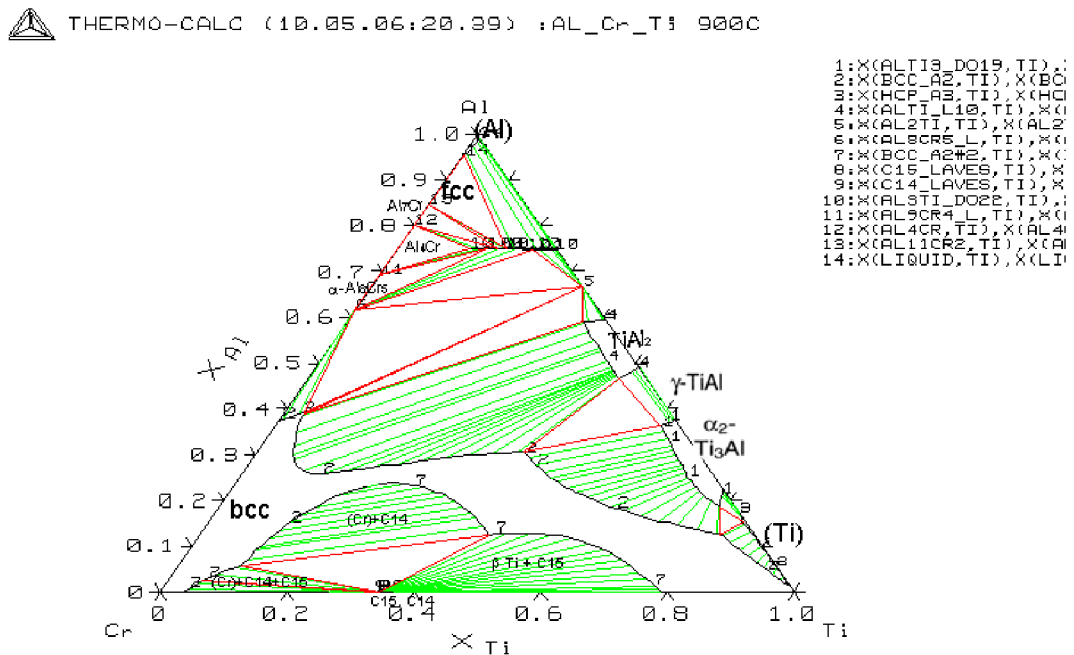


Fig. 7: Al-Cr-Ti isothermal section at 900°C.

CONCLUSIONS

Optimization of the model parameters was carried out using Thermo-calc program. The calculated Ti-Al, Al-Cr phase diagram and Cr-Ti phase diagram are in good agreement with a large set of selected experimental phase equilibrium data.

Thermo-calc was used for prediction of which phases could be expected during annealing at 900°C. This program has calculated ternary diagram of Al-Cr-Ti system which I use in my experiments at my master thesis.

REFERENCES

- [1] SARKAR, S., DATTA, DAS, S., BASU, D. Oxidation protection of gamma-titanium aluminide using glass-ceramic coatings. *Surface & Coating Technology*, 2009, vol. 203, pp. 1797-1805.
- [2] CLEMENS, H., KESTLER, H. Processing and applications of intermetallic g-TiAl-based alloys. *Advanced Engineering Materials*, 2000, vol. 2, pp. 551-570.
- [3] VOICE, V.E., HENDERSON, M., SHELTON, E.F.J., WU, X. Gamma titanium aluminide, TMB. *Intermetallics*, 2005, vol. 13, pp. 959-964.
- [4] BESCHLIESSER, M., CHATTERJEE, A., LORICH, A., KNABL, W., KESTLER, H., DEHM, G., CLEMENS, H. Designed fully lamellar microstructures in a g-TiAl based alloy: adjustment and microstructural changes upon long-term isothermal exposure at 700 and 800°C. *Materials Science and Engineering A*, 2002, vol. 329-331, pp. 124-129.
- [5] PATHER, R., MITTEN, W.A., HOLDWAY, P., UBHI, H.S., WISBEY, A., BROOKS, J.W. The effect of high temperature exposure on the tensile properties of g TiAl alloys. *Intermetallics*, 2003, vol. 11, pp. 1015-1027.
- [6] YOSHIHARA, M., KIM, Y.W. *Oxidation behavior of beta gamma TiAl alloys*. Structural Aluminides for Elevated Temperatures, TMS, 2008.

-
- [7] FRÖHLICH, M., EBACH-STAHN, A., BRAUN, R., LEYENS, C. Oxidation protective coatings for g-TiAl – recent trends. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 2007, vol. 38, pp. 667-673.
- [8] ZHANG F. et al. A thermodynamic description of the Ti-Al system. *Intermetallics*. 1997, 5, pp. 471-489.
- [9] Y. LIANG, C. GUO, C. LI, Z. DU. Thermodynamic modeling of the Al–Cr system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008, pp. 314–319.
- [10] W.ZHUANG, J.SHEN, Y.LIU, S.SHANG, Y.DU, J.C.SCHUSTER, Thermodynamic optimization of the Cr-Ti system. *Z.Metallkde.* 91 (2000) 121.