



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

# CHARAKTERIZACE NÁSTŘIKU KOROZIVZDORNÉ OCELI METODOU COLD SPRAY

CHARACTERISATION OF COLD SPRAYED STAINLESS STEEL COATING

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Dominik Černý

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Lukáš Řehořek, Ph.D.

BRNO 2021

# Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Student:	<b>Dominik Černý</b>
Studijní program:	Strojírenství
Studijní obor:	Základy strojírenského inženýrství
Vedoucí práce:	<b>Ing. Lukáš Řehořek, Ph.D.</b>
Akademický rok:	2020/21

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

## Charakterizace nástřiku korozivzdorné oceli metodou Cold Spray

### Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Metoda Cold Spray (studená kinetická depozice) patří mezi metody termálních nástřiků. Liší se však nízkou teplotou procesu, kdy nedochází k natavení deponovaných částic. Díky svým vlastnostem je vhodná na tvorbu ochranných povlaků s nízkým obsahem oxidů a vysokou korozní odolností. Jedním z možných materiálů pro tyto účely se jeví korozivzdorná ocel X5CrNi 18–10 (304 dle AISI). Cílem této práce bude charakterizace nástřiku korozivzdorné oceli a stanovení vlivu teploty na účinnost nástřiku, strukturu a mechanické vlastnosti.

### Cíle bakalářské práce:

- 1) Shrnutí technologie Cold Spray a literární rešerše, seznámení s technologií.
- 2) Charakterizace struktur deponovaných vzorků.
- 3) Stanovení závislosti vybraných mechanických vlastností a účinnosti depozice na teplotě procesu.

### Seznam doporučené literatury:

PAPYRIN, A. Cold spray technology. First edition. London: Elsevier, 2007. ISBN 00-804-5155-1.

VILLAFUERTE, J. Modern cold spray: materials, process, and applications. First edition. Cham: Springer, 2015. ISBN 978-3-319-16771-8.

MORIDI, A., S. HASSANI-GANGARAJ, M. GUAGLIANO and M. DAO. Cold spray coating: review of material systems and future perspectives. Surface Engineering. 2014, 36(6), 369-395. DOI: 10.1179/1743294414Y.0000000270. Dostupné také z:

<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1743294414Y.0000000270>

RAOELISON, R. N., Ch. VERDY and H. LIAO. Cold gas dynamic spray additive manufacturing today: Deposit possibilities, technological solutions and viable applications. *Materials & Design*. 2017, (133), 266-287. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.07.067.

YIN, S., P. CAVALIERE, B. ALDWELL, R. JENKINS, H. LIAO, W. LI and R. LUPOI. Cold spray additive manufacturing and repair: Fundamentals and applications. *Additive Manufacturing* [online]. 2018, 21, 628-650 [cit. 2019-11-05]. DOI: 10.1016/j.addma.2018.04.017. ISSN 22148604. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214860417302993>

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

.....  
doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D. děkan fakulty

.....  
prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc. ředitel ústavu

## **Abstrakt**

Bakalářská práce se nejprve zabývá principem metody Cold spray a parametry, které tuto metodu ovlivňují. V experimentální části byla pozorována a zkoumána mikrostruktura a mechanické vlastnosti dodaného vzorku a také vlastnosti vzniklé nové fáze po tepelném zpracování.

## **Klíčová slova**

Cold spray, depozice, tepelné zpracování.

## **Abstract**

Bachelor thesis is in the first part focused to basics of Cold spray method and parameters, which affect this method. In the eperimental part, microstructure and mechanical properties of supplieand, and also new faze formed by heat treatment, were exemined and observed.

## **Keywords**

Cold spray, deposition, heat treatment.

## **Poděkování**

Tímto bych chtěl podekovat Ing. Lukášovi Řehořkovi, Ph.D. za odborné vedení bakalářské práce, trpělivost a čas strávený v laboratořích a při konzultacích a také za cenné rady a připomínky. Dále také děkuji firmě Top Alulit s.r.o. za dodaný vzorek.

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma „Charakterizace nástřiku korozivzdorné oceli metodou Cold spray“ vypracoval samostatně, pod vedením vedoucího bakalářské práce, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených na konci této práce.

V Brně dne x.y.2021

---

Dominik Černý

## Obsah

Úvod.....	8
<b>1 Teoretická část.....</b>	<b>9</b>
1.1 Historický vývoj.....	9
1.2 Princip metody cold spray.....	10
1.3 Výhody a omezení metody cold spray.....	10
1.4 Mechanismus depozice.....	12
1.5 Adiabatická stříhová nestability.....	13
1.6 Princip modelace deformace.....	14
1.7 Parametry ovlivňující proces cold spray.....	15
1.7.1 Vliv dopadové rychlosti.....	15
1.7.2 Vliv velikosti částic.....	16
1.7.3 Vliv úhlu dopadu částic.....	16
1.7.4 Vliv přehřívací teploty.....	18
1.7.5 Vliv vzdálenosti trysky od substrátu.....	19
1.7.6 Vliv hnacího plynu.....	19
<b>2 Experimentální část.....</b>	<b>21</b>
2.1 Výchozí materiál.....	21
2.2 Příprava vzorku.....	21
2.3 Tepelné zpracování.....	22
2.4 Měření tvrdosti.....	22
<b>3 Výsledky experimentu.....</b>	<b>23</b>
3.1 Pórovitost.....	23
3.2 Tvrdost.....	23
3.3 Nová fáze.....	25
<b>4 Diskuze.....</b>	<b>29</b>
<b>5 Závěr.....</b>	<b>31</b>
<b>6 Zdroje.....</b>	<b>32</b>

## Úvod

Cold spray je proces, při němž jsou částice urychlovány stlačeným plynem a dopadají na substrát, čímž vytvářejí jednotný povlak. Jelikož tato metoda nevyužívá vysokých teplot jako jiné termální nástřiky, je vhodná k nanášení i materiálů, které jsou jinak citlivé na oxidaci či na teplo.

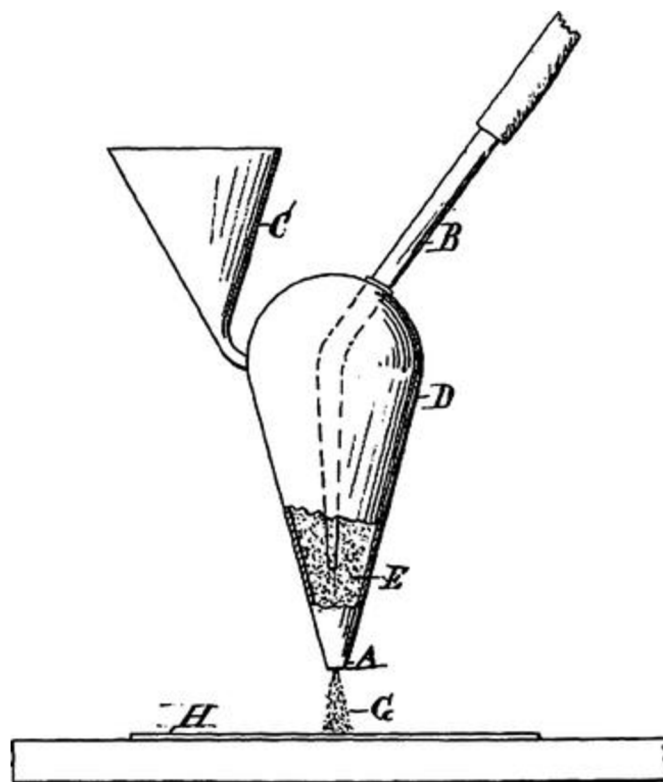
Tato bakalářská práce se v první části zabývá teoretickými základy metody cold spray, jako jsou mechanismus depozice, parametry ovlivňující účinnost depozice atd. V druhé části je zaměřena na zkoumání vzorku s nástřikem feritické oceli AISI 430L, mikrostrukturu toho to nástřiku a jeho reakci se substrátem po tepelném zpracování.



# 1 Teoretická část

## 1.1 Historický vývoj

Základní myšlenka CS se objevila ještě před vznikem termálních nástřiků. Roku 1890 Thurston popsal metodu nanášení, při které jsou částice kovu nanášeny na kovovou desku pomocí expanze stlačeného plynu. Ovšem kvůli nízké rychlosti, která dosahovala maximálně 350 km/h při pokojové teplotě, bylo omezeno využití některých kovů. Až v roce 1901 navrhl vylepšení této metody v podobě přehřevu [1].



Obr 1.1 Schema Thurstonova patentu (Převzato z [2]).

Roku 1915 Schoop vynalezl proces, ve kterém částice kovu dopadají na povrch a vytvářejí tak povlak. Ovšem během experimentu přehlédl, že přeměna dopadové energie při nárazu částic vede ke vzniku depozitní vrstvy. Pokud by si tento fakt uvědomoval, CS by byla první vynalezená metoda termálních nástřiků [1].

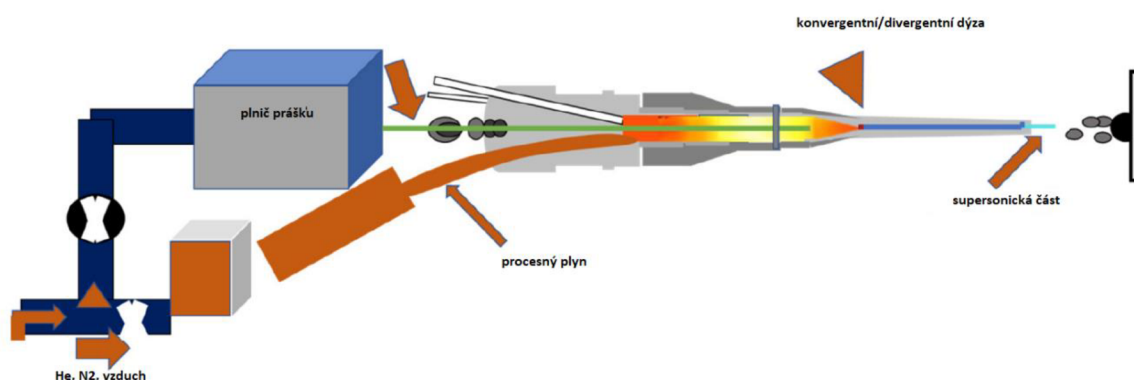
Následně roku 1958 patentoval Rocheville způsob nanášení částic, založený na způsobu Thurstona, s tím rozdílem, že využil Lavalovu dýzu k dosažení vyšší rychlosti částic. To vedlo k vytváření velmi tenké stejnoměrné vrstvy. Rychlost částic ale nebyla dostatečně velká pro jejich následný růst [1].

V osmdesátých letech 20. století A.P. Alkhimov, Anatoli Papyrin, V.F. Kossarev a skupina vědců z ITAM of RAS (Institute of Theoretical and Applied Mechanics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences) experimentovali s interakcí dvoufázového proudění a obtékaných těles. Výsledkem jejich práce bylo vynalezení zařízení pro urychlování prachových částic pomocí stlačeného plynu hluboko pod jejich teplotou tání k nanesení husté, silné soudržné vrstvy. Tento proces nazvaly jako metodu Cold Spray [2].

## 1.2 Princip metody cold spray

Metoda cold spray je založena na urychlování částic (velikost 1-50  $\mu\text{m}$ , pro hliník a zinek až 100  $\mu\text{m}$ ) pomocí vysokorychlostní trysky (300 – 1200 m/s) s využitím vhodného plynu (He,  $\text{N}_2$ , vzduch) a Lavalovy nebo odpovídající konvergentní/divergentní dýzy. Následně jsou tyto částice naneseny na substrát, který se nachází přibližně 25 mm od výstupu dýzy, kde vytváří povlak. Kinetická energie těchto částic způsobuje plastické deformace na povrchu a zároveň uvolněné teplo z kolizí změkčuje substrát, což má za následek snazší pronikání částic. Tento efekt se nazývá adiabatická smyková nestabilita [3] [4] [5].

Výsledkem je povrch, který má dobré mechanické i chemické vlastnosti, a má vyšší odolnost vůči teplotní oxidaci, tavení a zbytkovému napětí. Částice v tomto procesu jsou urychlovány supersonickým proudem, jehož teplota je vždy nižší než teplota tání tohoto materiálu. Výsledkem tohoto je povrch utvářený depozicí materiálu, a tedy nedochází zde k tání a tuhnutí materiálu [3].



Obr 1.2 Schéma cold spray pistole (převzato a upraveno z [3]).

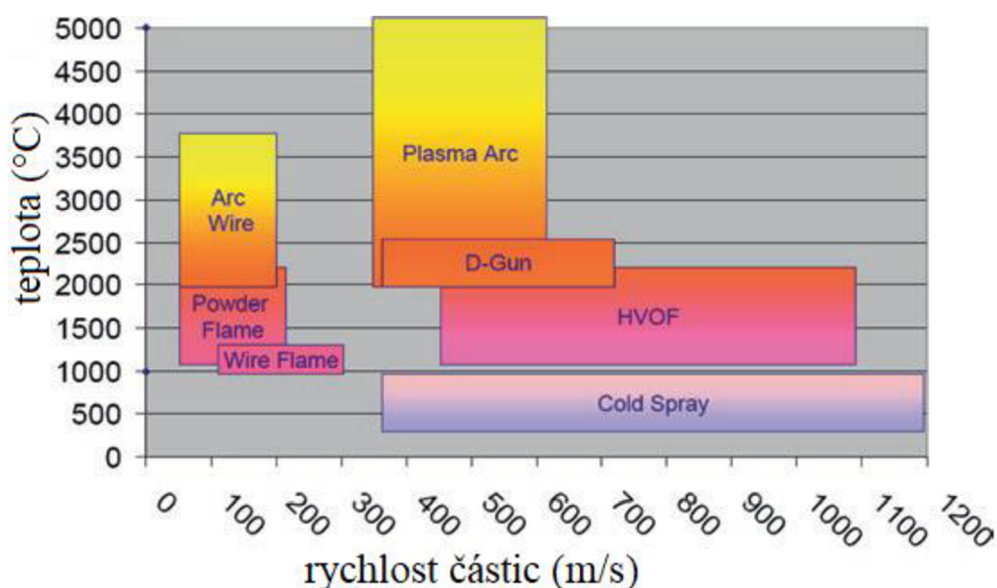
## 1.3 Výhody a omezení metody cold spray

Hlavní rozdíly mezi metodou CS a jinými termálními procesy jsou teplota užitého plynu a rychlost částic. CS využívá vysokých rychlostí částic namísto vysokých teplot plynu k tvorbě povlaku, což má mnoho výhod. Proto je možné využití tvorby povlaku pro materiály citlivé na vysoké teploty a také materiály citlivé na přítomnost kyslíku, jako například hliník, měď nebo titan. Navíc vzhledem k tomu, že částice nejsou před použitím zahřívány ani taveny, může být kovový prášek znovu použit v budoucích cyklech. Tato metoda je také vhodná k obnovení poškozených kovových částí a přístrojů v průmyslových zařízeních. Doplnování materiálu nanášením vrstev do částí ze základního materiálu je účinný prostředek ke zlepšení výkonnosti a prodloužení životnosti [9].

Konvenční procesy termických nástřiků jsou často doprovázeny chemickými reakcemi, trhlinami, tepelným zbytkovým napětím, tepelným smršťováním, transformací a oxidací. Vliv těchto pochodů je zde značně redukován [8].

Další výhodou je možnost pokrytí substrátu o tloušťce <1 mm bez jeho poškození. Proces může navíc vytvořit provázané silné povlaky nebo vícevrstevné povlaky, jelikož jsou utvářeny tlakovým namáháním. S vysokou kinetickou energií a nízkou teplotou plynu může tento proces poskytnout povlak se stabilní mikrostrukturou a s nízkou pórovitostí. Navíc vzhledem k tomu, že plocha nástřiku je relativně malá (1-25 mm<sup>2</sup>), CS umožňuje vysokou účinnost a zároveň přesnost nanášení povlaků, i když se účinnost depozice liší podle druhu nanášeného prášku [9].

Tato metoda má i svá omezení. Jednou z nevýhod, která se mohou objevit, je ucpání trysek, to hrozí zejména při delším procesu nanášení. To má za následek různou rychlost depozice což negativně ovlivňuje vlastnosti povlaku. Taktéž je limitována s ohledem na užití prášky, v tomto směru je potřeba prášku z tvárného kovu nebo tvrdého kovu smíchaného s tvárným kovem. Tedy nemůžeme využít tvrdých jednodruhových částic, jako je třeba keramika. Je to proto, že částice i substrát musí být schopné plastické deformace, aby mohlo dojít k propojení mezi částicemi navzájem a mezi částicemi a substrátem. Ze stejného důvodu je obtížné nanášení na keramické substráty. Navíc je během této metody spotřeba plynu relativně vysoká ve srovnání se spotřebou u jiných termálních postřiků, obvykle v řádu 1 až 2 m<sup>3</sup>/min. Například pokud je k maximální rychlosti částic potřeba heliový plyn, vysoké náklady jsou problematické [9].

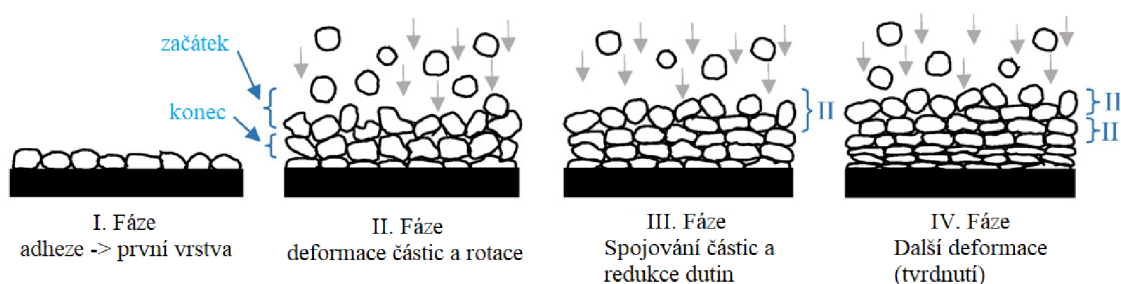


Obr 1.3 Porovnání parametrů metody CS a jiných termálních procesů (Převzato a upraveno z [9]).

## 1.4 Mechanismus depozice

Depozice je proces, při němž dopadají malé částice na substrát supersonickou rychlostí, při němž se kinetická energie částic mění na mechanickou deformaci a tepelnou energii. Celkový čas dopadu až po úplnou disipaci kinetické energie může trvat přibližně 100 ns. Tento proces můžeme rozdělit na 4 fáze [10]:

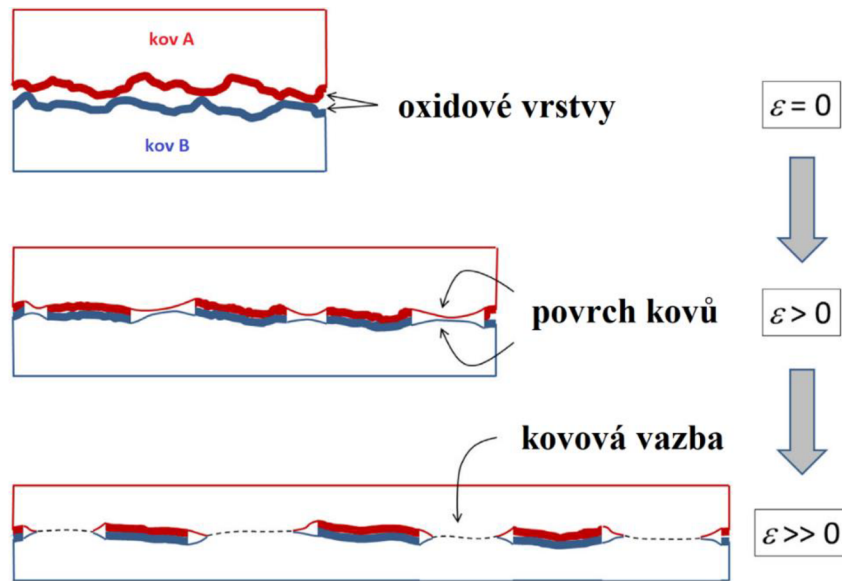
- I. Stádium adheze částic k substrátu, čímž vzniká první vrstva.
- II. Růst vrstvy díky deformacím a rotace dalších částic.
- III. Plastická deformace částic snižuje pórovitost a vytváří vazby mezi částicemi
- IV. Zhutněním vrstvy a dalším zpevněním částic vzniká poslední fáze nahromadění povlaku



Obr. 1.4 Vznik depositu pro kovové materiály (Převzato a upraveno z [10]).

Všechny tyto procesy jsou důležité pro vytvoření silné a odolné vrstvy. Neúplné zhuštění by vedlo k vysoké pórovitosti, zatímco neúplné spojení částice/substrát by vedlo ke slabé depozici. Na druhou stranu vysoké zahuštění částic a posílení spojení částice/substrát má za následek velké množství deformací a pnutí [4].

Obecně ke spojování dochází automaticky při kontaktu dvou částic. V zásadě to může nastat bez přítomnosti tepla, difúze či mechanického spojování. V praxi jsou povrchy kovových součástí ploché a většinou pokryty oxidovou vrstvou. Pro vznik pevné vazby musí být oxidové vrstvy odstraněny nebo prolomeny, aby umožnili expozici a těsný kontakt čistých kovových povrchů. Jedním způsobem, jak toho dosáhnout je stlačit a natáhnout mezipovrchovou oblast přes plastickou deformaci, jak ukazuje Obr. 1.5. To vede ke kontaktu na atomární úrovni. Vrstva oxidu by tedy měla být považována za geometrické omezení a ne za "energetickou bariéru" [4].

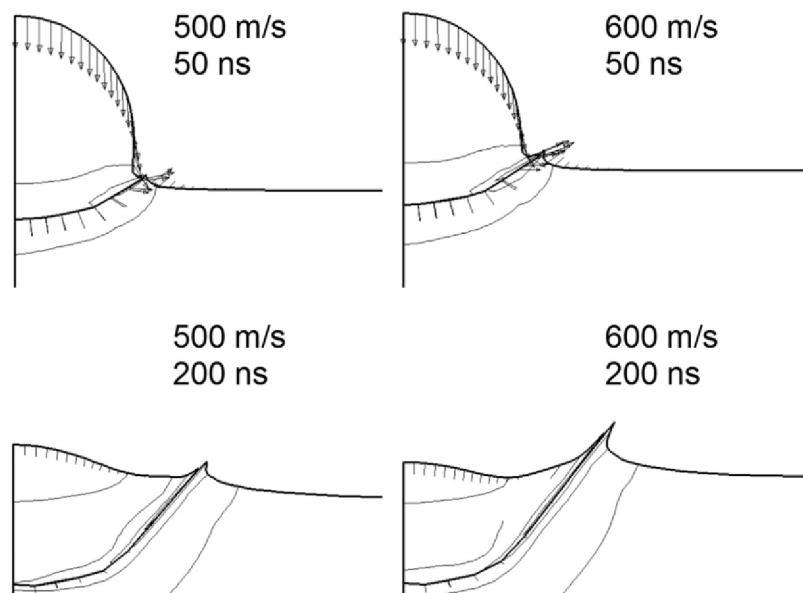


Obr 1.5 Odstranění oxidové vrstvy (Převzato a upraveno z [3]).

### 1.5 Adiabatická stříhová nestabilita

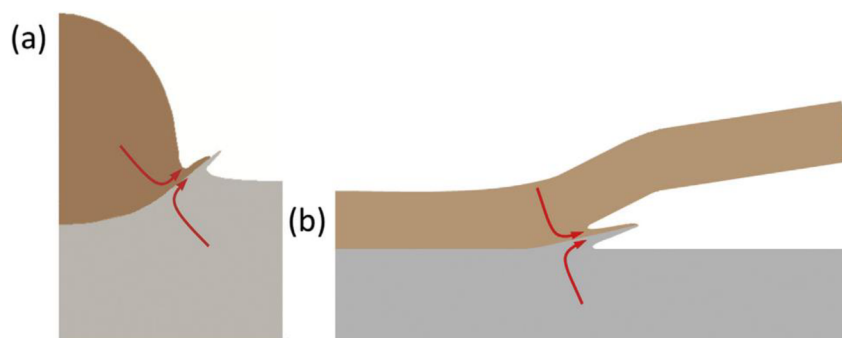
Vzniká při interakci částice/substrát při dopadu částice. V místě kontaktu dochází k porušení oxidové vrstvy, což má za následek formování vazby [4].

Stříhová nestabilita se projevuje výtryskem materiálu na vnějším okraji kontaktu částice/substrát. Toto je ovlivněno několika faktory. Velký vliv má rychlost dopadající částice. Jestliže rychlost narůstá, roste také množství vytrysklého materiálu [4].



Obr 1.6 Simulace dopadu částice na substrát (měď/měď) zobrazující vliv rychlosti na množství vytrysklého materiálu. (Převzato z [4]).

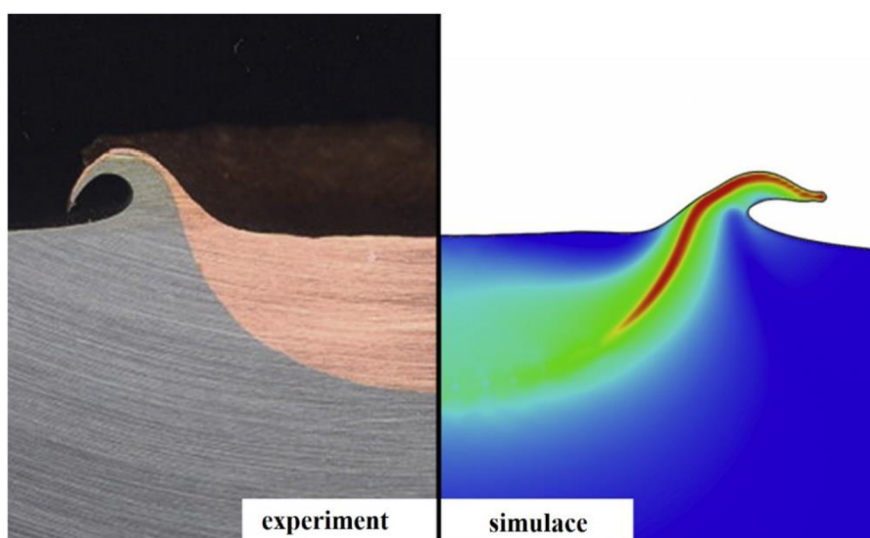
Vazebný mechanismus v CS lze přirovnat ke svařování výbuchem či magnetickému pulsnímu svařování. V těchto procesech dochází ke spojování v důsledku vysokorychlostního dopadu dvou pevných objektů. Společným rysem v obou procesech je formování a následný výtrysk materiálu, jako důsledek adiabatické stříhové nestability na rozhraní interagujících těles [4].



Obr. 1.7 Porovnání vzniklé deformace a)CS a b)svařování výbuchem (Převzato a upraveno z [4]).

## 1.6 Princip modelace deformace

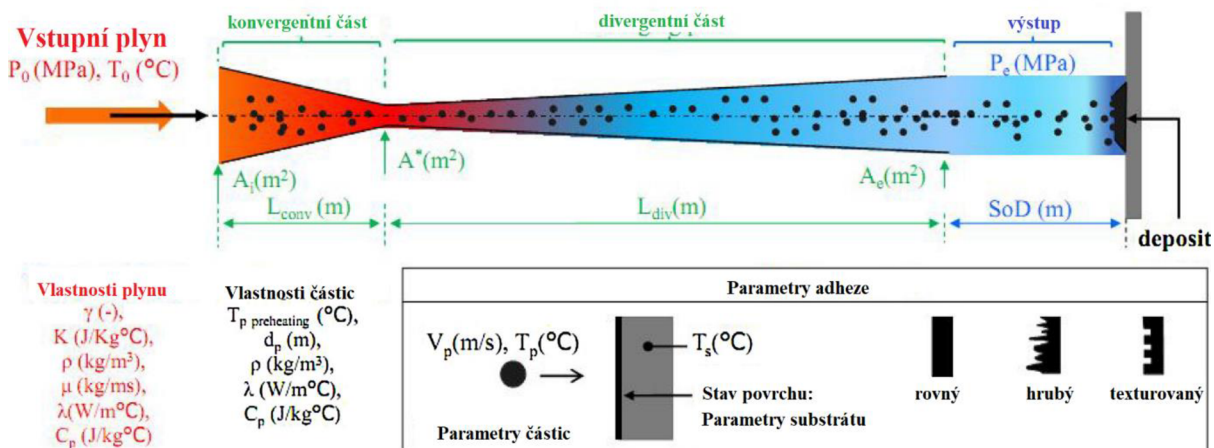
Mnoho studií využívá metodu konečných prvků ke zkoumání dopadu částice a deformace za různých kombinací materiálů. Většina těchto studií je založena na Lagrangeově formulaci implementované v komerčním softwaru. Jejich výhodou je, že zobrazují adiabatickou stříhovou deformaci na rozhraní částice/substrát při vysokých dopadových rychlostech. Přesto je však tato metoda nerealistická, kvůli vysokému množství bodů vycházejících z metody konečných prvků. Tento problém nenastává u metody konečných prvků založené na Eulerově metodě, která nabízí mnohem realističtější pohled na geometrii deformace [4] [6].



Obr. 1.8 Porovnání experimentu a Eulerovy simulace při dopadu měděné kuličky na ocelový substrát rychlostí 750 m/s (Převzato a upraveno z [4]).

## 1.7 Parametry ovlivňující proces cold spray

Existuje mnoho vstupních parametrů, které ovlivňují vznik depositu a jeho následný růst. Mezi nejzákladnější patří dopadová rychlost částic, úhel dopadu částic, velikost částic a jejich morfologie, fyzikální vlastnosti plynu a další. Toto je znázorněné na obrázku [6].



Obr. 1.9 Hlavní parametry procesu cold spray (převzato a upraveno z [6]).

### 1.7.1 Dopadová rychlost částic a kritická dopadová rychlost částic

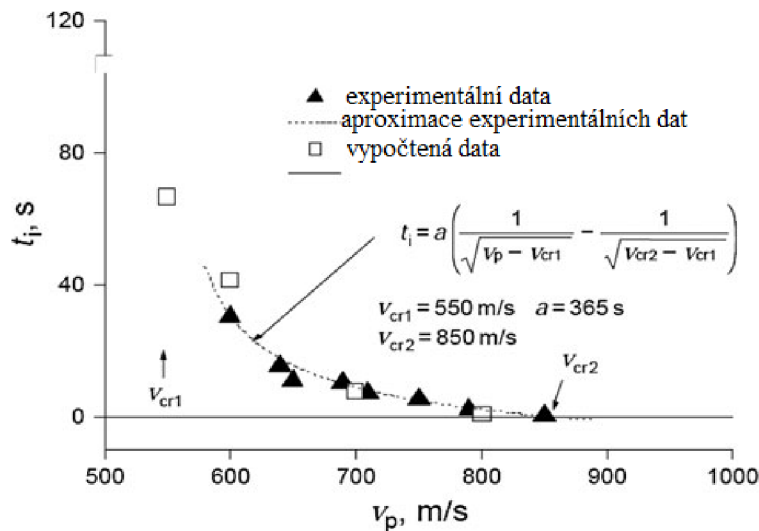
Je zřejmé, že dopadová rychlost částic ( $V_p$ ) je jedním z nejdůležitějších parametrů v metodě cold spray. Určuje, zda dochází k depozici částic nebo erozi substrátu při dopadu částice. Obecně existuje nejnižší rychlost dopadu částice pro daný materiál, zvaná kritická rychlost ( $V_c$ ), která musí být dosažena k depozici částic [1].

Na obrázku 1.10 je popsán vztah mezi dopadovou rychlostí částic Al na substrát Cu a inkubační dobou. To můžeme rozdělit na 3 části:

I. Zde je  $V_p < V_c$ , což znamená, že částice se od povrchu jednoduše odrazí [1].

II. V této části je  $v_{cr1} < V_p < v_{cr2}$  nebo  $V_p > v_{cr2}$ . V první případě to značí, že částice se na povrch nepřichytí ihned, ale dochází k tomu s nějakým zpožděním. V druhém případě dochází k přichycení ihned [1].

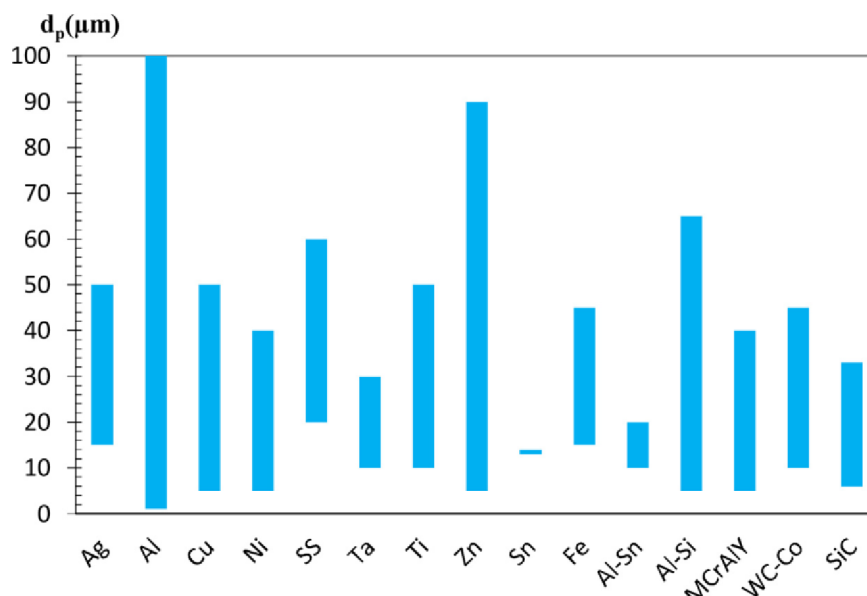
III. Částice zde reagují s předešlou vrstvou, to znamená, dochází k růstu vrstvy [1].



Obr. 1.10 Dopadová rychlost částic Al na substrát Cu (převzato a upraveno z [1]).

### 1.7.2 Vliv velikosti částic

V praxi, depoziční efektivita závisí na velikosti částic. Využívají se částice o velikosti maximálně 100  $\mu\text{m}$  v průměru, jelikož u větších částic je obtížné dosáhnout tak vysokých rychlostí. V literatuře se udává maximální velikost částic mezi 20 až 60  $\mu\text{m}$  pro různé materiály, kromě hliníku (díky jeho lehkosti) a zinku (díky jeho nízké tvrdosti) jejichž velikost může být 90 až 100  $\mu\text{m}$  [6].

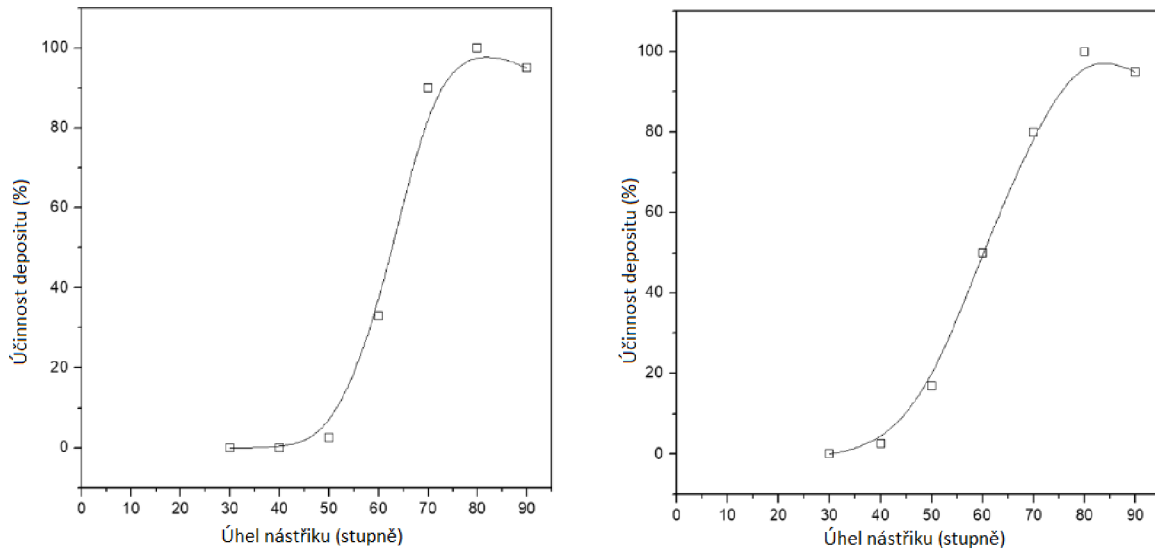


Obr. 1.11 Typická velikost jader pro dané materiály (převzato z [6]).

### 1.7.3 Vliv úhlu dopadu částic

Úhel dopadu částic se bere úhel mezi rovinou dopadu a vektorem rychlosti částic. Se zmenšováním tohoto úhlu se zmenšuje normálová složka rychlosti částic, a pokud tato hodnota klesne pod kritickou, velké množství částic se neuchytí a odrazí se od substrátu. Toto bylo dokázáno výzkumem, který ukazuje maximální efektivnost dosaženou pro úhel nástříku 80° až 90° pro měď a 70° až 90° pro titan [3].



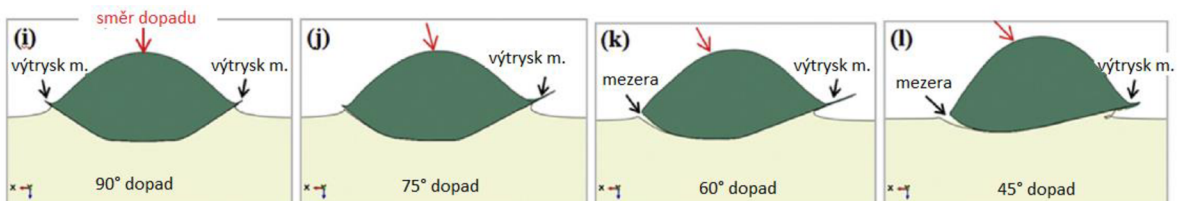


Obr. 1.12 Vliv úhlu nástřiku na účinnosti depositu: vlevo měď (15-37 μm) a vpravo titan (37-44 μm) (převzato a upraveno z [3]).

Wang namodeloval efekt úhlu nástřiku na spojovací mechanismu, tedy na adhezní pevnost. Obr. 1.13 zobrazuje výsledky jeho práce, z čehož můžeme vyvodit následující závěry: adhezní pevnost roste s klesajícím úhlem nástřiku od normálního postavení (90°) a maximální pevnosti dosáhneme při úhlu 45°. Oproti tomu účinnost depositu klesá s klesajícím úhlem nástřiku [3].

Úhel nástřiku (°)	Relativní účinnost depozice (%)	Pevnost vazby (MPa)
90	100	34.5
75	85	58.6
60	65	82.7
45	41	137.9

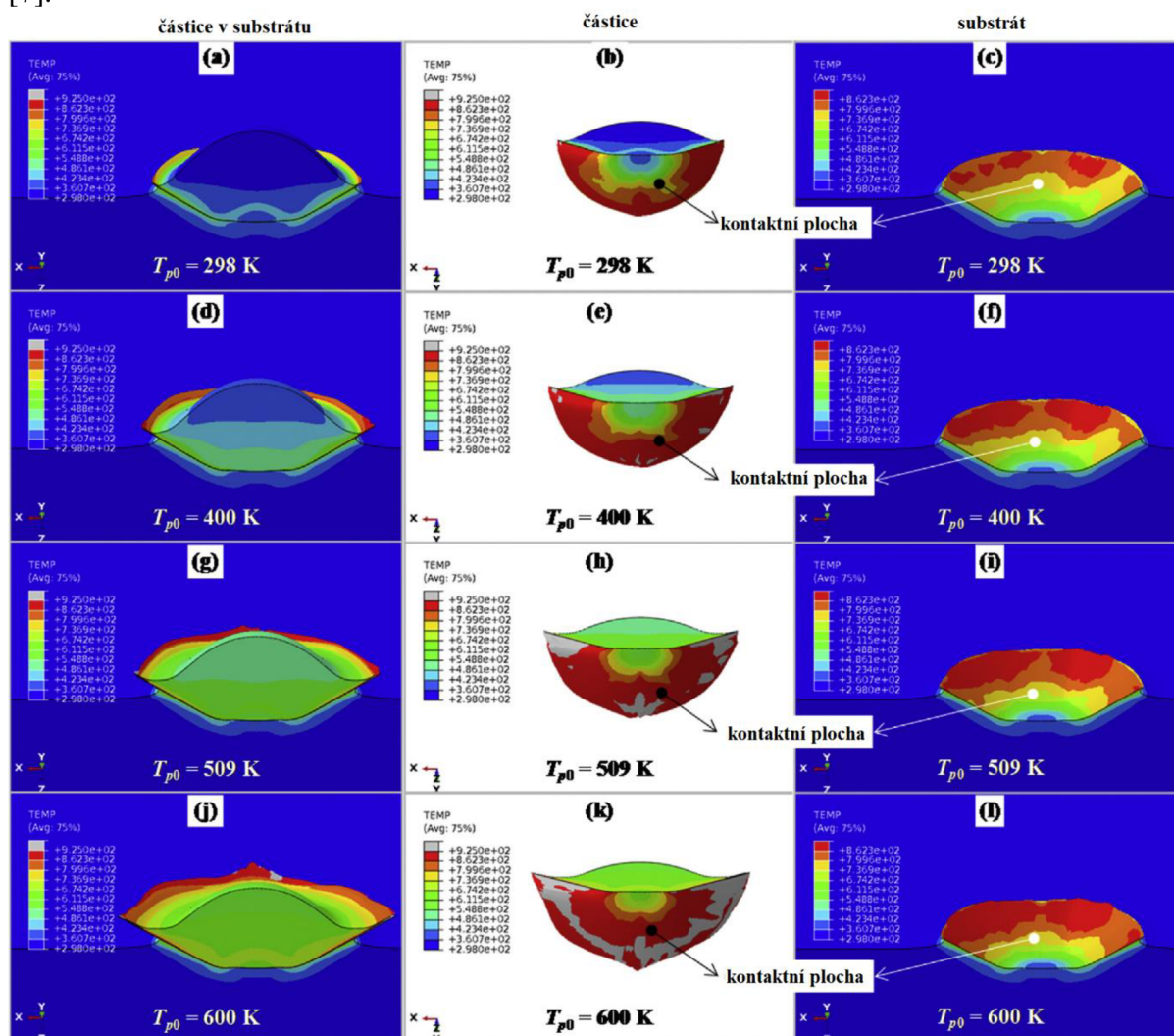
Tab.1 Závislost účinnosti depozice a pevnosti vazby na úhlu nástřiku částic (převzato a upraveno z [7]).



Obr. 1.13 Simulace vlivu dopadu částic 16061 na substrát 16061 pod různými úhly. (převzato a upraveno z [7]).

## 1.7.4 Vliv přehřívací teploty

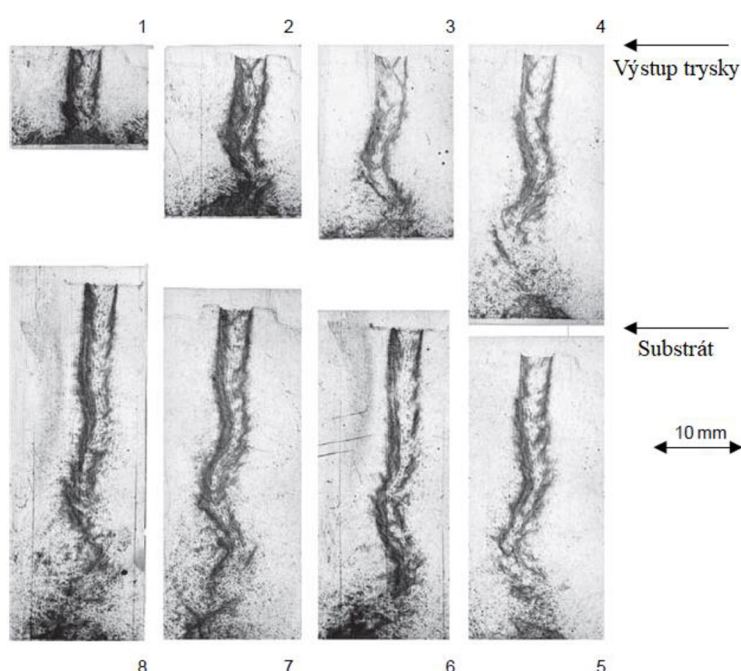
Efekt přehřívání částic při dopadu je zobrazen na Obr. 1.14. Pro částici i substrát byl využit materiál A16061-T6. Z obrázku je patrné že s rostoucí teplotou přehřátí roste množství vytrysklého materiálu a také teplota v místě dopadu. Oba tyto jevy přispívají k vzájemnému mechanickému propojení či metalurgickému spojování. Navíc je patrné, že částice se zplošťují a hloubka penetrace částice do substrátu se mění minimálně. Tudiž vyšší počáteční teplota podporuje tvorbu takového povrchu, ovšem existují horní meze teploty, kdy může dojít k tak velkému změkčení až k tavení částic, že dojde k roztržení částic po substrátu [7].



Obr. 1.14 Závíslost výsledné teplotní kontury deformace částic a substrátu na přehřátí částic (Převzato a upraveno z [7]).

### 1.7.5 Vliv vzdálenosti trysky od substrátu

Vzdálenost trysky od substrátu má velký vliv na rychlosti dopadu částic na substrát. Bylo zjištěno, že při posunu trysky ze vzdálenosti 10 mm na 50 mm dopadová rychlost vzrostla ze 420 m/s na 550 m/s pro částici mědi o průměru 10  $\mu\text{m}$ . Tento jev byl popsán jako „útlum rázové vlny“, kvůli skutečnosti, že ve dvoufázovém toku roste význam viskózních sil s rostoucí vzdáleností. To vede k poklesu Machova čísla v blízkosti substrátu, a čím nižší je Machovo číslo, tím je zapotřebí slabší tlaková vlna pro průchod proudu v podzvukovém režimu. Tím klesá třecí síla na částice a zvyšuje se jejich dopadová rychlost. Tento efekt zmizí při překročení vzdálenosti 50 mm, tím zmizí i rázová vlna. Pro malé vzdálenosti roste tzv. rázová vlna (částice ztrácejí rychlost během letu, v důsledku dopadu předešlých částic a tvorby rázových vln) a tím klesá účinnost depozice. Kdežto pro velké vzdálenosti tento efekt není přítomen, tedy depozice pokračuje neovlivněna [3] [8].

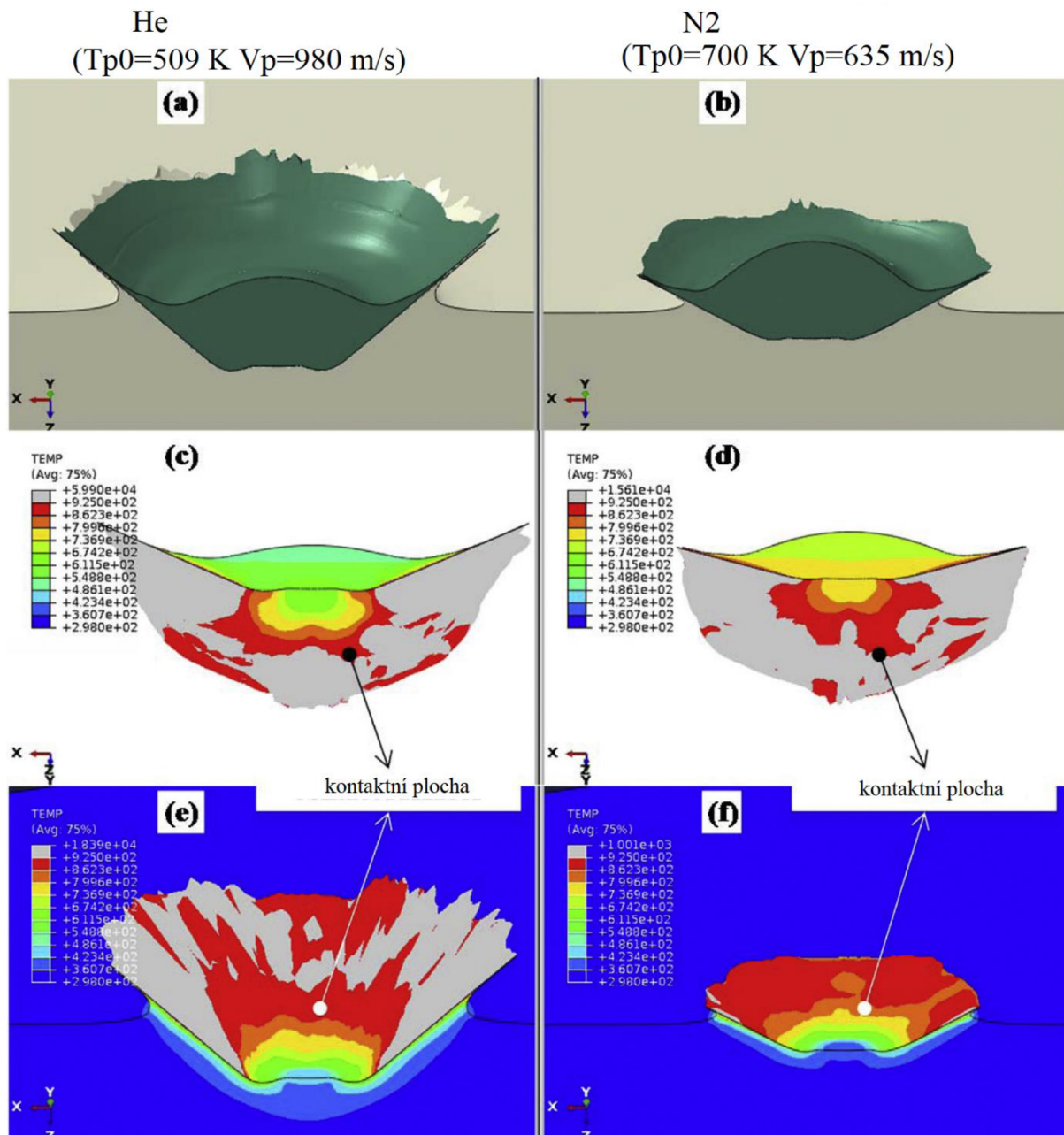


Obr. 1.15 Vliv vzdálenosti trysky od substrátu (Převzato a upraveno z [8]).

### 1.7.6 Vliv hnacího plynu

Během metody CS je nejvíce efektivním plynem pro urychlování částic helium (He), díky vysoké sonické rychlosti, a tedy zvýšení rychlosti částic. Nicméně nejvíce využívaný plyn je dusík ( $\text{N}_2$ ), díky jeho nižším nákladům oproti heliu [7].

Obr. 1.16 nám zobrazuje modelovou simulaci a rozdíly při užití obou těchto plynů. Obr. 1.16 a-b srovnatelně ukazují předpokládanou simulaci pro oba případy. Výtrysky materiálu, jak z částic, tak substrátu, byly významné při užití helia, ovšem pro dusík převažuje pouze pro částice. Průnik částic je také znatelnější pro He. Tato pozorování naznačují, že k silnějšímu mechanickému spojování dojde při užití He. Obr. 1.16 c-f porovnává předpokládané teplotní kontury. Přesto že pro oba případy vykazují teplotní kontury podobný nárůst teplot, nárůst teploty v substrátu je pro užití He (Obr. 1.16 e) vyšší než pro  $\text{N}_2$  (Obr. 1.16 f). To může poukazovat na tvorbu silnější metalurgické vazby v He depozitu. Proto všechna zjištění naznačují, že za současných podmínek může použití He pomoci vytvořit silnější vazby mezi částicemi ve srovnání s relativně slabšími vazbami s použitím  $\text{N}_2$  [7].



Obr. 1.16 Předpokládané deformace a teplotní kontury při užití plynů He a N<sub>2</sub> (Převzato a upraveno z [7]).

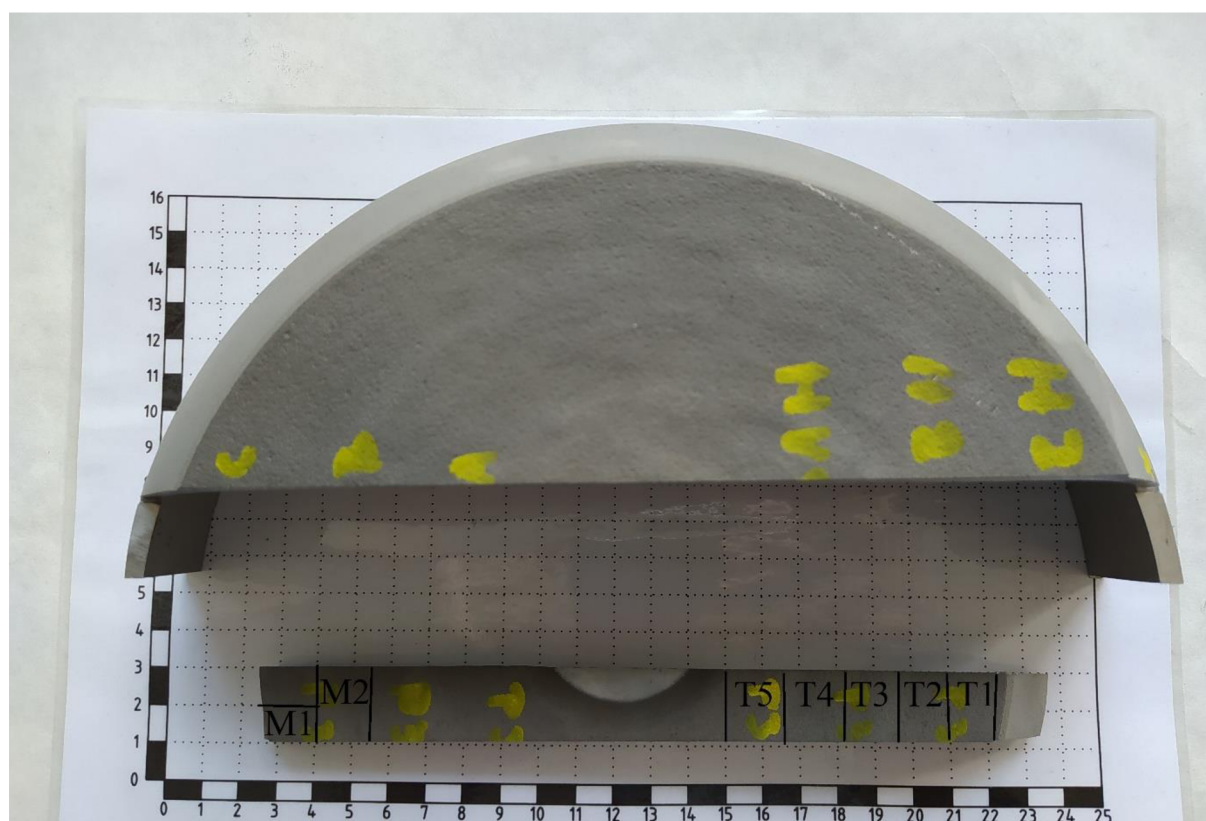
## 2 Experimentální část

### 2.1 Výchozí materiál

Pro analýzu struktury a mezifázového rozhraní byla použita nerezová ocel AISI 430L nanesena metodou cold spray na substrát z Al slitiny. Jedná se o část kuchyňské pánve dodané firmou Top Alulit s.r.o.

### 2.2 Příprava vzorků

Od dodané části byl nejprve odříznut menší kus na rozbrušovacím stroji Discotom-2 od firmy Struers. Následně z něho bylo odřezáno 7 vzorků, 2 (M1, M2) pro analýzu bez tepelného zpracování a 5 (T1-T5) pro analýzu po tepelném zpracování.



Obr. 2.1 Dodaný materiál a rozdělení na řez 7 vzorků.

Nejprve byly všechny vzorky odřezány, poté byly vzorky T1-T5 tepelně zpracovány a následně všechny vzorky zalisovány v poloautomatickém lise Leco PR-4X při teplotě 180 °C, za pomoci směsi multi-fast Green a Dentacryl. Dále byly vzorky nejprve broušeny pomocí brusných papírů se zrnitostí 320, 500, 1200, 2400 a 4000 a následně leštěny na leštících plátnech s použitím diamantových past se zrnitostí 3 a 1  $\mu\text{m}$ . Nakonec byl povrch leštěn na OPS plátně. Broušení a leštění bylo prováděno na zařízení PEDEMIN od firmy Struers.

Pomocí metalografického mikroskopu GX51 od firmy Olympus byla následně pozorována mikrostruktura vzorků. Pórovitost vzorků a množství vzniklé nové fáze byly určeny pomocí programu ImageJ.

## 2.3 Tepelné zpracování

Vzorky T1-T5 byly žíhány při teplotě 500 °C s dobou výdrže uvedené v tabulce... a následně ochlazeny na vzduchu bez ochranné atmosféry.

Tabulka 2 Označení vzorků k tepelnému zpracování podle doby výdrže.

Označení vzorku	Doba výdrže [h]
T1	3
T2	5
T3	8
T4	12
T5	24

## 2.4 Měření tvrdosti

Tvrdot byla měřena na stroji Qness Q10A. Tento přístroj je vybaven motorizovanou hlavou s 6 hlavicemi, možností pohybu osách x-y v rozmezí 150 x 150 mm a je ovládán přes software Qpix. Jedna z hlavic je vybavena intenderem pro měření podle Vickerse, tedy má tvar diamantového jehlanu s vrcholovým úhlem 136°.

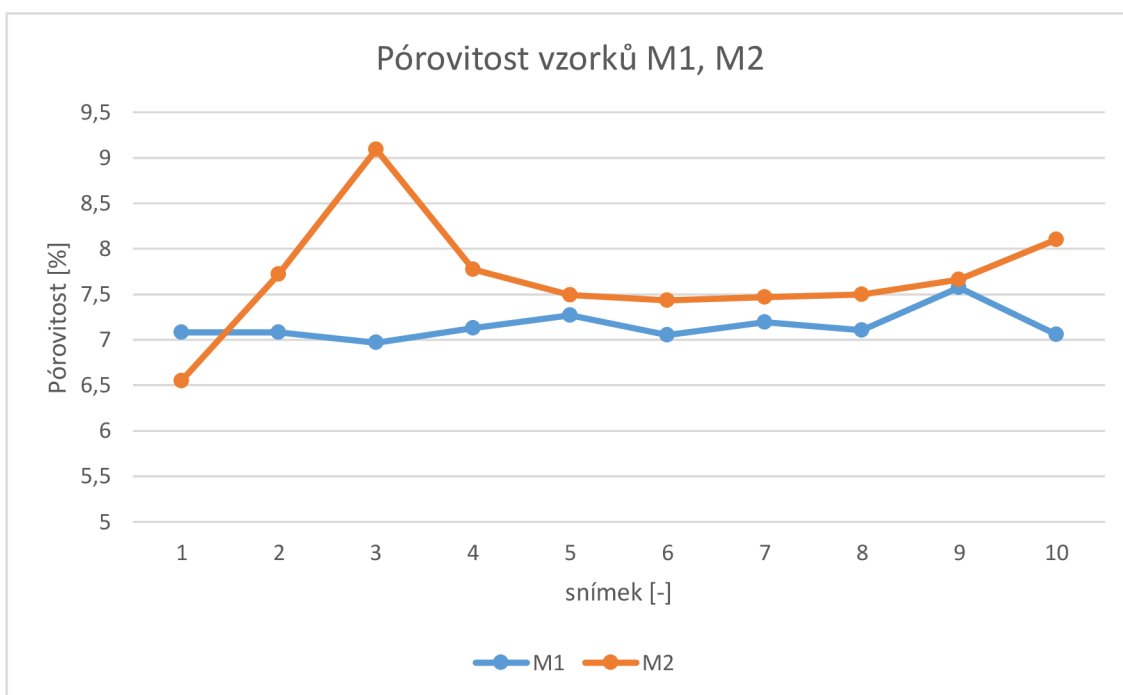


Obr. 2.2 Přístroj Qness Q10A na měření mikrotvrdoti.

### 3 Výsledky experimentu

#### 3.1 Pórovitost

Pórovitost byla měřena na vzorcích M1 a M2, přičemž na vzorku M1 byla měřena po směru nástřiku a u druhého ve směru kolmém na směr nástřiku, bez tepelného zpracování pomocí programu ImageJ. Bylo pořízeno 10 snímků z každého vzorku při 100násobném zvětšení. Vzorek M1 má pórovitost  $7,15 \pm 0,16$  %. Pórovitost u vzorku M2 vyšla o něco vyšší, tedy  $7,68 \pm 0,60$ .



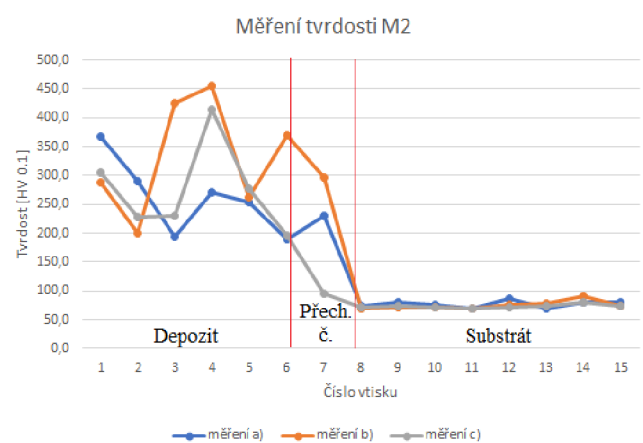
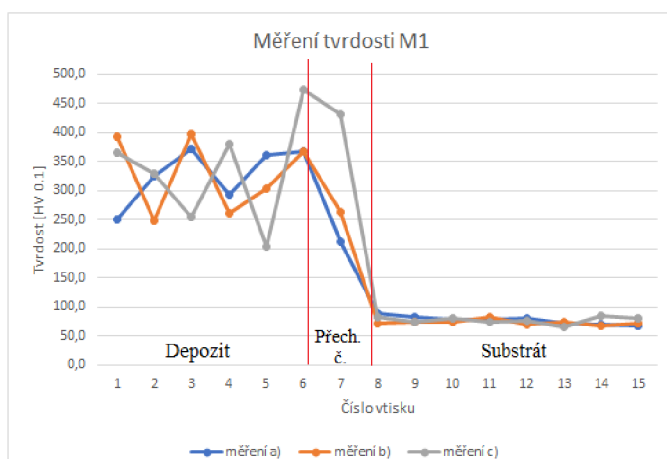
Graf 1 znázorňující naměřenou pórovitost u vzorků M1 a M2.

#### 3.2 Tvrdost

Tvrdost byla měřena nejprve na vzorcích M1 a M2. Na každém z nich byla provedena 3 měření, která se skládala z 15 vtisků v linii přes celý vzorek, tedy jak přes oblast depozitu, tak přes substrát. Grafy 2 a 3 zobrazují výsledky pro každý vzorek. Z grafu 4 můžeme říct, že vzorek M1 má o něco málo vyšší tvrdost depozitu.

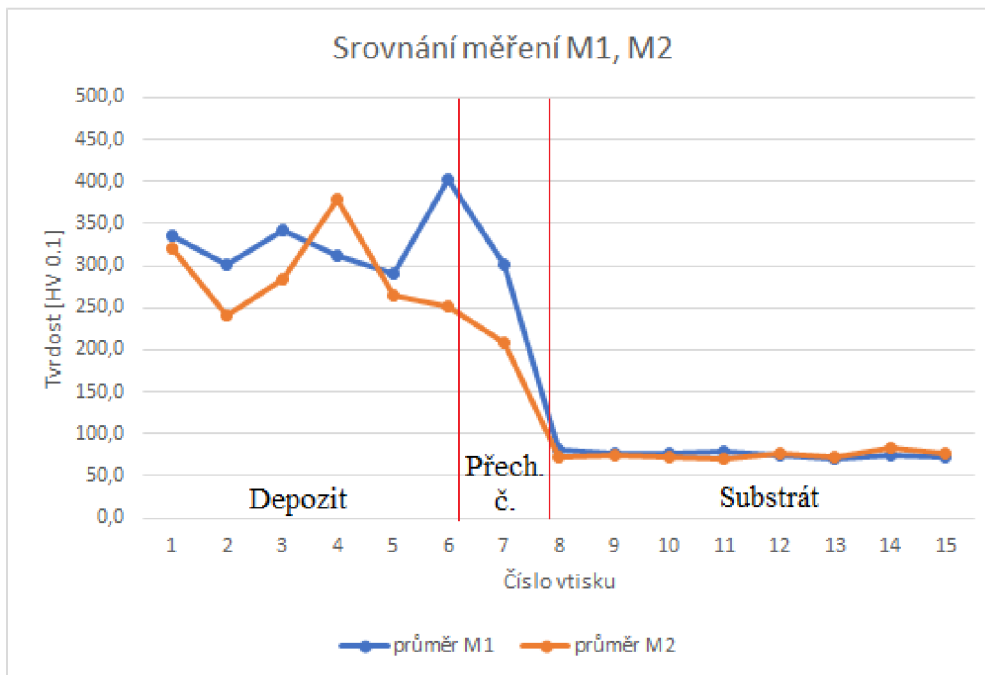
Tab. 3 Hodnoty měření tvrdosti vzorků M1 a M2.

č. vtisku	M1			M2			průměr M1	průměr M2
	a)	b)	c)	a)	b)	c)		
1	251,0	394,0	365,0	368,0	288,0	305,0	336,67	320,33
2	324,0	248,0	330,0	291,0	201,0	229,0	300,67	240,33
3	372,0	398,0	254,0	193,0	426,0	231,0	341,33	283,33
4	294,0	261,0	381,0	270,0	455,0	415,0	312,00	380,00
5	362,0	304,0	204,0	254,0	263,0	277,0	290,00	264,67
6	368,0	368,0	474,0	189,0	369,0	195,0	403,33	251,00
7	211,0	264,0	431,0	231,0	297,0	94,7	302,00	207,57
8	88,0	70,6	83,0	74,7	69,0	71,5	80,53	71,73
9	82,7	73,7	73,7	80,8	71,6	74,7	76,70	75,70
10	78,1	74,4	80,2	76,7	70,6	71,9	77,57	73,07
11	78,1	82,1	74,3	69,7	69,6	70,1	78,17	69,80
12	80,4	69,0	74,8	85,6	76,8	70,9	74,73	77,77
13	72,2	73,3	65,3	69,4	77,0	73,6	70,27	73,33
14	69,0	68,2	84,0	81,0	90,7	81,0	73,73	84,23
15	68,2	71,1	79,4	80,6	73,9	74,7	72,90	76,40



Grafy 2-3 znázorňující výsledky měření tvrdosti pro vzorky M1 (vlevo) a M2 (vpravo).

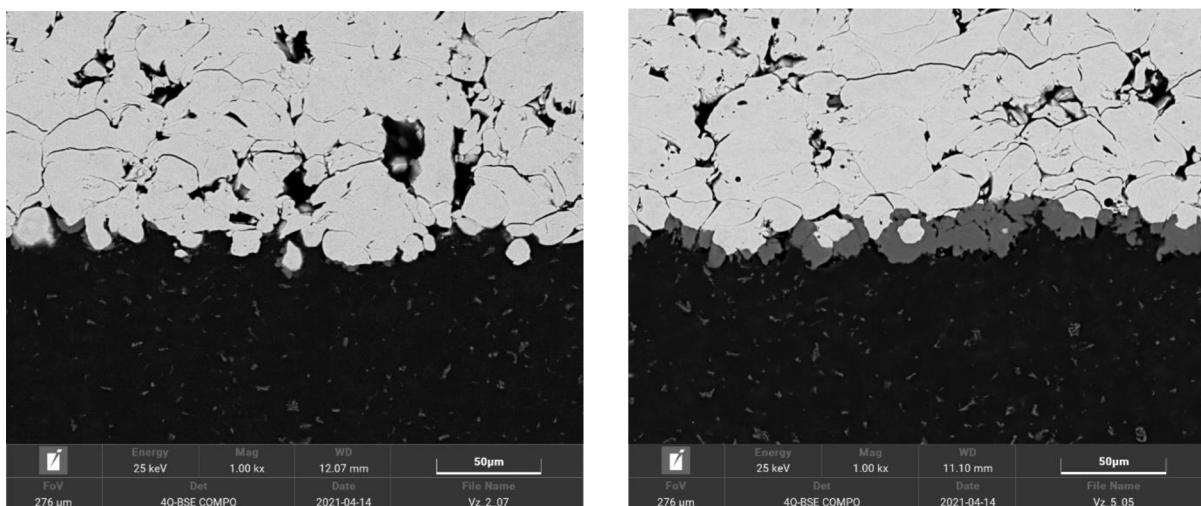




Graf 4 Grafické znázornění rozdílu průměrných hodnot tvrdosti pro vzorky M1, M2.

### 3.3 Nová fáze

Nová fáze začala být patrná již u vzorku T2. Její množství s dobou výdrže ztelně narůstá, jak je patrné z porovnání vzorků T2 a T5 na obr. 2.2. Tento nárůst jsme určili podle vzniklé plochy nové fáze podělené délkou rozhraní depozit/substrát. Zapsali jsme jej jako nárůst nové fáze na jednotku vzdálenosti, a tedy pro vzorek T2 je nárůst v průměru 10,46  $\mu\text{m}/\mu\text{m}$  kdežto u vzorku T5 je nárůst v průměru 124,27  $\mu\text{m}/\mu\text{m}$ .



Obr. 3.1 Vlevo množství nové fáze vzorku T2, vpravo množství nové fáze vzorku T5.

Tab. 4 Výsledné hodnoty vzniklé nové fáze pro jednotlivé vzorky.

č. snímku	T2 [ $\mu\text{m}/\mu\text{m}$ ]	T3 [ $\mu\text{m}/\mu\text{m}$ ]	T4 [ $\mu\text{m}/\mu\text{m}$ ]	T5 [ $\mu\text{m}/\mu\text{m}$ ]
1	4,73	15,70	48,94	118,41
2	9,88	15,82	24,46	116,53
3	13,41	23,61	48,67	104,25
4	10,86	24,91	42,82	130,88
5	10,35	19,95	56,91	147,14
6	14,06	16,09	50,61	126,62
7	15,00	16,66	49,71	144,55
8	8,97	26,64	37,66	117,38
9	6,84	23,65	30,12	112,69
Průměr	10,46	20,34	43,32	124,27

Dále byla měřena tvrdost vzniklé nové fáze u vzorku T5. Hodnota tvrdosti nové fáze je  $1223,25 \pm 198,67 \text{ HV } 0,01$ .

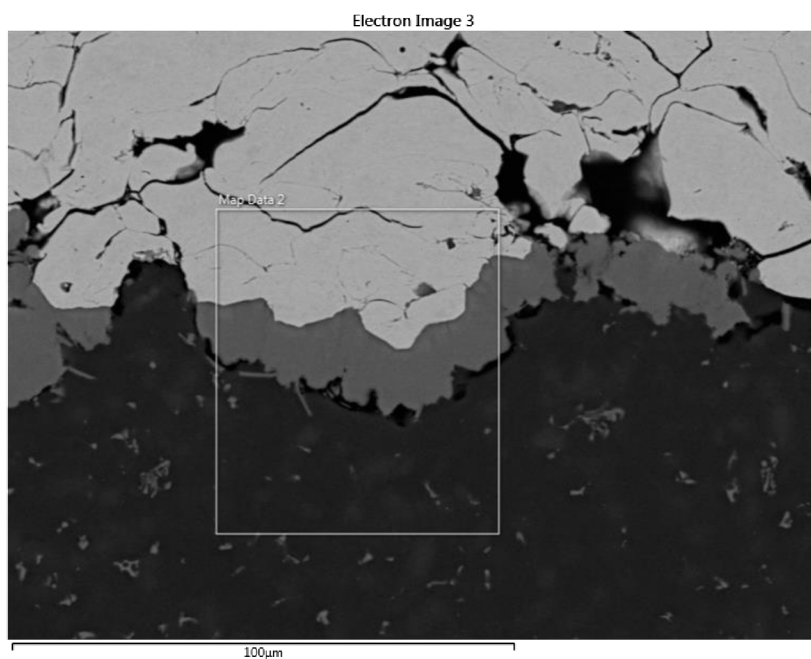
Tab. 5 Tvrdost nové fáze

č. měření	Tvrdost [0,01HV]
1	1229
2	911
3	1054
4	1065
5	1336
6	1445
7	1543
8	1203
prům. h.	1223,25
směr. odch.	198,67

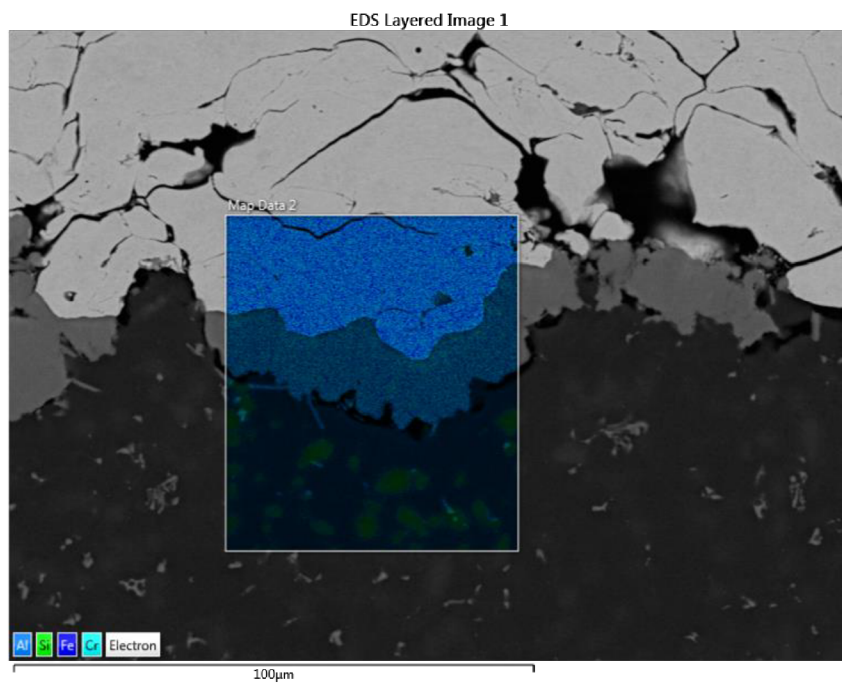
Na době výdrže je také závislé chemické složení nové fáze. Chemické složení bylo zjištěno pomocí EDX analýzy. V tabulce 6 zobrazující rozdíl chemického složení u vzorků T4 a T5 můžeme vidět pokles množství hliníku, jakožto základního materiálu substrátu, a naopak nárůst množství prvků, které byly původně součástí nástřiku. Na obr. 3.2 je zobrazeno pole ze vzorku T5, na kterém byl proveden mapping rozložení prvků. Výsledky mappingu znázorňuje obr. 3.3 a obr. 3.4.

Tab. 6 Chemické složení vzorků T4 a T5 pro jednotlivá měření

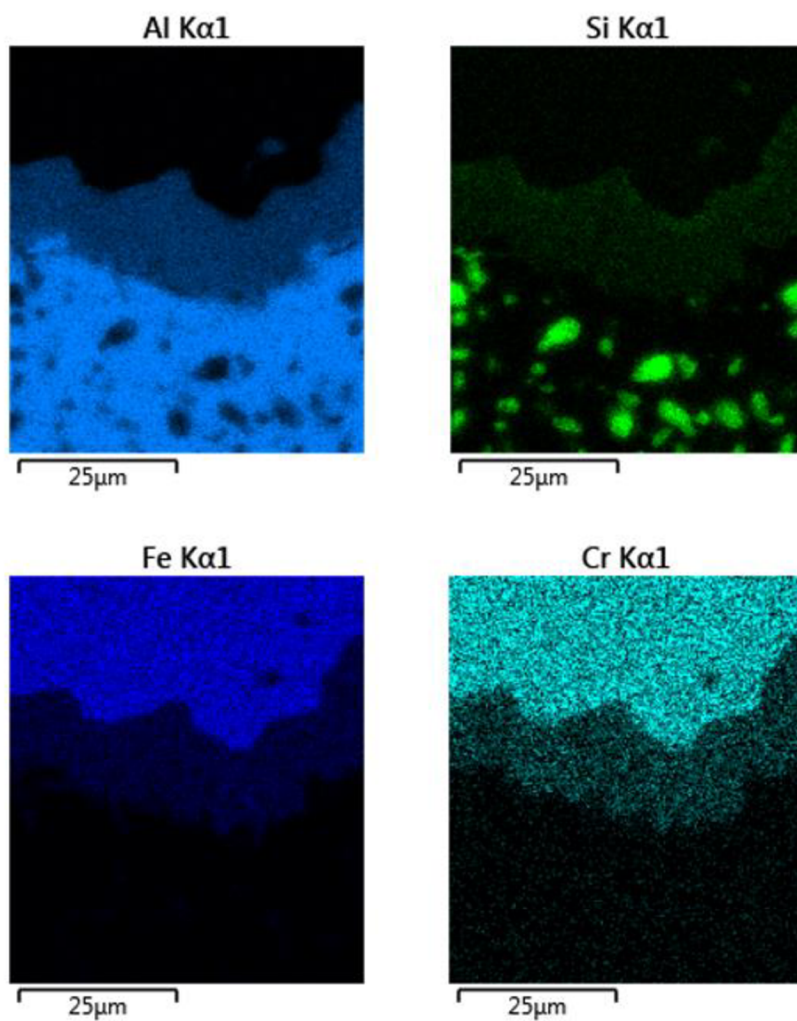
Prvek	T4			T5			průměr T4	průměr T5
	a)	b)	c)	a)	b)	c)		
Al [%]	56,34	59,65	58,31	54,68	56,01	56,06	58,10	55,58
Fe [%]	27,37	25,57	26,44	27,45	27,67	27,13	26,46	27,42
Si [%]	10,44	9,41	9,2	11,55	10,59	10,92	9,68	11,02
Cr [%]	5,85	5,37	6,05	6,32	5,72	5,88	5,76	5,97



Obr. 3.2 Oblast vzorku T5 pro chemickou analýzu.



Obr. 3.3 Oblast vzorku T5 s celkovým chemický složením.



Obr. 3.4 Snímky mappingu rozložení prvků nové fáze a okolí.

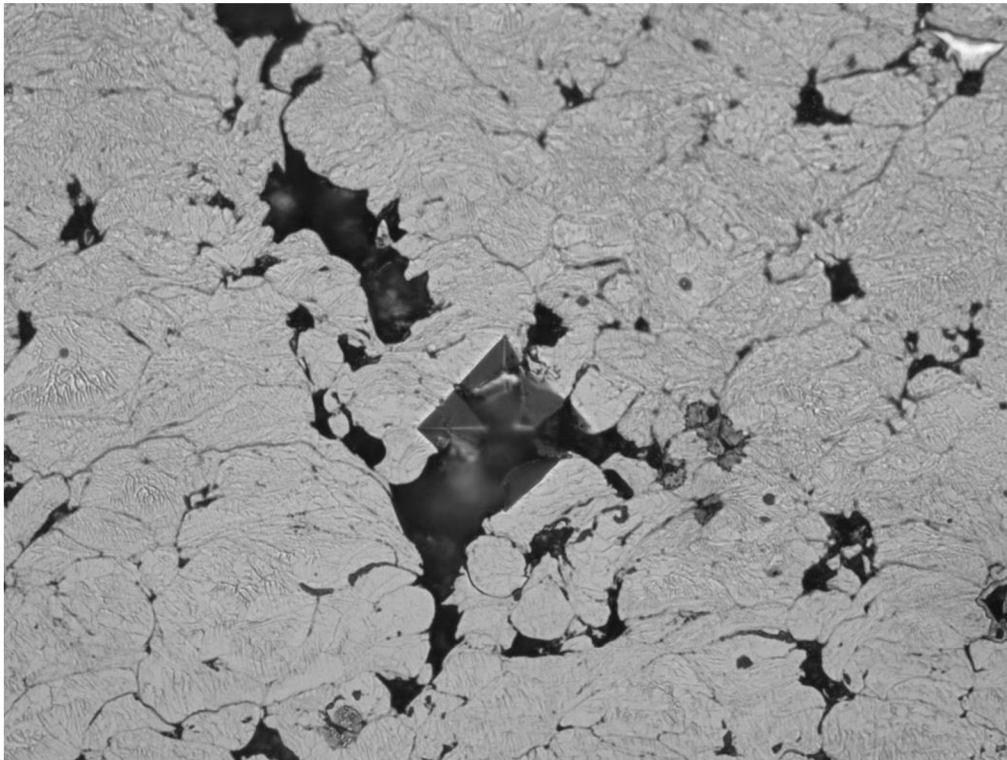
## 4 Diskuse

Součástí experimentální části bylo zjištění pórovitosti pro vzorky M1 a M2. Pro vzorek M1 vyšla hodnota  $7,15 \pm 0,16$  %. Pórovitost u vzorku M2 vyšla  $7,68 \pm 0,60$  % a tedy můžeme říct, že pórovitost je v tomto případě závislá na směru měření vůči směru nástřiku, tedy pohybu konce trysky. Naše výsledky můžeme porovnat s výsledky pórovitosti austenitické nerezové oceli 316L. Při teplotě předehřevu  $650$  °C a tlaku  $40$  bar je výsledná hodnota  $2,7$  % [13]. Výsledná pórovitost je tedy značně vysoká i přes využití vyšších hodnot vstupních parametrů, než u austenitické oceli. To je dáno rozdílnou krystalickou mřížkou obou slitin. Austenitická ocel 316L má mřížku FCC, ve které se nachází větší počet skluzových rovin a má nižší hodnotu kritické skluzového napětí, a tedy vykazuje lepší tvárnost. Díky této vlastnosti je vhodnější pro aplikaci CS a vyžaduje nižší vstupní parametry nástřiku s nižší úrovní pórovitosti.

Pro tvrdost z výsledků v části 3.2 vyplývá, že tvrdost je nepřímo úměrná pórovitosti, a tedy že s rostoucí pórovitostí klesá tvrdost. Toto se dá vysvětlit tak, že při vyšším množství pórů mají částice nástřiku během zatížení více prostoru kam se přemístit, než se začnou deformovat, což vede k hlubšímu a větší vtisku. Pokud naši výslednou průměrnou tvrdost depozitu ( $\pm 330$  HV) porovnáme s hodnotami tvrdosti stejného materiálu vyrobeného metodou slinování kovů v tab. 7, dojdeme k závěru, že naše hodnoty se vyskytují mezi 2 nejvyššími, a tedy naše tvrdost depozitu je z větší části vyšší než tvrdost dosažená touto metodou. To je způsobeno převážně vysokým vstupním tlakem v kombinaci s vysokou předehřívací teplotou, kdy při dopadu částic dochází k masivní plastické deformaci a navýšení mřížkových poruch a tím i k deformačnímu zpevnění ve srovnání s procesem slinování. Velké výkyvy hodnot tvrdosti nástřiku jsou způsobeny měření v oblasti okolí póru či póru samotného, jak je ukázáno na obr. 4.1.

Tab. 7 Tvrdost slinuté oceli 430L (Převzato a upraveno z [12]).

	Teplota výdrže [°C]	Doba výdrže [min]	Tvrdost [HV]
1	700	5	74
2	800	5	164
3	900	3	233
4	900	5	235
5	900	10	238
6	900	15	241
7	1000	5	501



Obr. 4.1 Měření tvrdosti v oblasti póru

Co se týká vzniklé nové fáze, mohli bychom jej porovnat se systémem Fe-Al-Si. Pokud množství chromu rovnoměrně rozložíme mezi zbylé 3 prvky, aby nám vyšlo celkové zastoupení prvků dohromady 100 %, můžeme tyto hodnoty dosadit do ternárního diagramu systému Fe-Al-Si. Problémem ovšem je, že tento diagram je sestaven pro teplotu 600 °C s výdrží 36 h nikoli pro 500 °C s výdrže 24 h, tedy v našem případě nedojde k tání hliníku (substrátu) ani k tak velké difuzi. V případě že tento fakt přehlédneme, z Obr. 4.2 nám vychází, že nová fáze se skládá z  $\tau_5$  ( $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{70}\text{Si}_{10}$ ) a L (liquid). V našem případě se tedy L nemůže vyskytovat, ale víme, že  $L=(\text{Al})+(\text{Si})+\tau_6$  [11]. Zde je  $\tau_6$  složeno z 67,33 at.% Al, 17,82 at.% Si a 14,83 at.% Fe [11] což od našich hodnot nové fáze, přibližně 70 at.% Al, 17 at.% Fe a 13 at.% Si, není zase tak vzdálené. Pokud vezmeme tedy v potaz také složení  $\tau_5$ , můžeme říct že, námi vzniklá fáze se nebude mnoho lišit, jak složením, tak mechanickými vlastnostmi, od fáze určené zjednodušením našich dat.

V případě, že se pokusíme chrom zahrnout, musíme vycházet z většího množství ternárních reakcí. V případě systému Cr-Al-Si se při teplotě do 571 °C nacházíme ve fázi  $\text{Al}+\text{Si}+\alpha$ , kde se chrom nachází s 18% zastoupením složky  $\alpha$  [14]. Pro systém Al-Fe-Cr se nejvíce podobá složení pro tepelné zpracování při teplotě 700 °C a výdrži 350, kde se vzniklá fáze skládá ze  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  a H, což je  $\text{Al}_{81}\text{Cr}_{12}\text{Fe}_7$  s hexagonální mřížkou [15]. Z tohoto můžeme vyvodit, že chrom se zde váže převážně na hliník a železo, a tím dochází ke zpevnění substrátu. Tvrdost vzniklé fáze je, v porovnání s hodnotami tvrdosti depozitu a substrátu, blíže právě hodnotám substrátu. To tedy znamená, že hodnota pevnosti rozhraní vzrostla, a to převážně díky difuzi složek feritické oceli do substrátu. Ovšem při takto vysokých hodnotách tvrdosti lze předpokládat vysokou křehkost za pokojových podmínek, tedy rozhraní bude pravděpodobně náchylné na vznik křehkého lomu



## 5 Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo seznámení se a shrnutí metody Cold spray, charakterizace struktur deponovaných částic a stanovení závislosti vybraných mechanických vlastností a účinnosti depozice na teplotě nástřiku.

Bylo zkoumáno 7 vzorků, z nichž 2 byly zkoumány bez tepelného zpracování. U těchto dvou vzorků jsme zjišťovali závislost mechanických vlastností vzhledem ke směru nástřiku částic na substrát. Zjistili jsme, že tento fakt ovlivňuje vlastnosti nástřiku, a tedy můžeme říct, že mechanické vlastnosti nástřiku jsou závislé na směru zatěžování. Také jsme u těchto vzorků zjišťovali pórovitost, u které se také ukázalo, že její hodnota se liší, a tedy i tento parametr je závislý na směru nástřiku. Zároveň se prokázalo, že pórovitost pro feritické nástřiky je několikrát vyšší než pro austenitické nástřiky. U dalších 5 vzorků byla zkoumána reakce substrát/depozit při tepelném zpracování, přesněji při normalizačním žíhání. Jelikož jsme po celou dobu tepelného zpracování byly pod teplotou tání jak substrátu, tak nástřiku, vzniklá fáze je tedy výsledkem difúze částic. Z Obr. 3.1 a 3.2 můžeme usoudit, že nová fáze narůstá na částicích adhezní vrstvy depozitu. Podle výsledných hodnot složení nové fáze můžeme tvrdit, že tato fáze má vysokou tvrdost, ale zároveň je křehká.

V rámci dalšího výzkumu by bylo vhodné snížit množství pórů v nástřiku a tím i zlepšení jeho mechanických vlastností. Toho by se dalo dosáhnout úpravou vstupních parametrů ovlivňující tuto metodu, jak je popsáno v teoretické části. Také by bylo potřeba zaměřit se na vzniklou fázi a její mechanické vlastnosti. V našem případě jsme její složení spíše odhadovali z předchozích výzkumů, a ne zcela adekvátně vzhledem k chemickému složení a tepelnému zpracování. Toto by se dalo vyřešit bližším zkoumáním např. pomocí rentgenové difrakce pro určení krystalické stavby, či specifická zkouška na oddělení substrátu od depozitu pro porovnání pevnosti rozhraní před a po tepelném zpracování.



- [1] SINGH, Harminder, T. S. SIDHU, S. B. S. KALSI a J. KARTHIKEYAN. Development of cold spray from innovation to emerging future coating technology. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering* [online]. 2013, 35(3), 231-245. DOI: 10.1007/s40430-013-0030-1. ISSN 1678-5878. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s40430-013-0030-1>
- [2] IRISSOU, Eric, Jean-Gabriel LEGOUX, Anatoly N. RYABININ, Bertrand JODOIN a Christian MOREAU. Review on Cold Spray Process and Technology: Part I—Intellectual Property. *Journal of Thermal Spray Technology* [online]. 2008, 17(4), 495-516. DOI: 10.1007/s11666-008-9203-3. ISSN 1059-9630. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11666-008-9203-3>
- [3] Coatings: Development of Sustainable Cold Spray Coatings and 3D Additive Manufacturing Components for Repair/Manufacturing Applications: A Critical Review [online]. Basel: MDPI, 2017, 7(8). ISSN 2079-6412. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/coatings7080122>
- [4] ASSADI, H., H. KREYE, F. GÄRTNER a T. KLASSEN. Cold spraying – A materials perspective. *Acta Materialia*. 2016, 116, 382-407. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.06.034>. ISSN 1359-6454. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645416304530>
- [5] RAOELISON, R.N., Ch. VERDY a H. LIAO. Cold gas dynamic spray additive manufacturing today: Deposit possibilities, technological solutions and viable applications: Deposit possibilities, technological solutions and viable applications. *Materials & Design*. 2017, 133, 266-287. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.07.067>. ISSN 0264-1275. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S026412751730744X>
- [6] RAOELISON, R.N., Y. XIE, T. SAPANATHAN, M.P. PLANCHE, R. KROMER, S. COSTIL a C. LANGLADE. Cold gas dynamic spray technology: A comprehensive review of processing conditions for various technological developments till to date: A comprehensive review of processing conditions for various technological developments till to date. *Additive Manufacturing*. 2018, 19, 134-159. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.07.001>. ISSN 2214-8604. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221486041630207X>
- [7] WANG, Xuemei, Feng FENG, Michael A. KLECKA, Matthew D. MORDASKY, Jacquelynn K. GAROFANO, Tahany EL-WARDANY, Aaron NARDI a Victor K. CHAMPAGNE. Characterization and modeling of the bonding process in cold spray additive manufacturing. *Additive Manufacturing*. 2015, 8, 149-162. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2015.03.006>. ISSN 2214-8604. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214860415000251>
- [8] PAPYRIN, A. *Cold spray technology*. London: Elsevier, 2007. ISBN 978-0-08-045155-8.
- [9] PASQUALE, C. *Cold-Spray Coatings*. Cham: Springer, 2018. ISBN 978—319-67182-6

[10] RAOELISON, R.N., Ch. VERDY a H. LIAO. Cold gas dynamic spray additive manufacturing today: Deposit possibilities, technological solutions and viable applications. *Materials & Design* [online]. 2017, **133**, 266-287 DOI: 10.1016/j.matdes.2017.07.067. ISSN 02641275. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S026412751730744X>

[12] MAITRA, T., S.P. GUPTA. Intermetallic compound formation in Fe-Al-Si ternary systém: Part II. *Materials Characterization* [online]. 2003, **49**, 293-311. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1044-5803\(03\)00005-6](https://doi.org/10.1016/S1044-5803(03)00005-6). Dostupné také z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580303000056>

[13] PETROVSKIY, P., M. KHOMUTOV, V. CHEVERIKIN, A. TRAVYANOV, A. SOVA a I. SMUROV. Influence of hot isostatic pressing on the properties of 316L stainless steel, Al-Mg-Sc-Zr alloy, titanium and Ti6Al4V cold spray deposits. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2020, **402**. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126736>. Dostupné také z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897220314067>

[14] GUPTA, S.P. Formation of intermetallic compounds in the Cr-Al-Si ternary systém. *Materials Characterization* [online]. 2004, **52**, 355-370. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2004.06.010>. Dostupné také z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S104458030400138X>

[15] PAVLYUCHKOV, D., B. PRZEPIÓRZYNSKI, W. KOWALSKI, T.YA. VELIKANOVA, B. GRUSHKO. Al-Cr-Fe phase diagram. Isothermal Sections in the region above 50 at% Al. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* [online]. 2014, **45**, 194-203. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2013.12.007>. Dostupné také z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0364591613001272>