



# 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

# STRUKTURA A VLASTNOSTI TEPELNÝCH BARIÉR TYPU YSZ NANESENÝCH NA KRYCÍ VRSTVY CONICRALY PŘETAVENÉ ELEKTRONOVÝM PAPRSKEM

MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF YSZ THERMAL BARRIER COATINGS DEPOSITED ONTO  
CONICRALY BOND COATS REMELTED BY ELECTRON BEAM

### DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Barbora Slavíková

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.

BRNO 2019





# Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Studentka:	<b>Bc. Barbora Slavíková</b>
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Materiálové inženýrství
Vedoucí práce:	<b>prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.</b>
Akademický rok:	2018/19

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 diplomové práce:

## **Struktura a vlastnosti tepelných bariér typu YSZ nanesených na krycí vrstvy CoNiCrAlY přetavené elektronovým paprskem**

### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

Tepelné bariéry představují poměrně komplexní povlakové systémy používané pro vysokoteplotní aplikace. Povlak typu CoNiCrAlY se díky svým vhodným mechanickým a fyzikálním vlastnostem nejčastěji využívá u tepelných bariér jako mezivrstva mezi slitinou základního materiálu a izolačním keramickým povlakem. Studená kinetická depozice a přetavení elektronovým paprskem patří k nově ověřovaným technologiím přípravy této krycí vrstvy. V této souvislosti pak vyvstává otázka dostatečné adheze a reakcí mezi krycí vrstvou a základním materiálem na jedné straně a tepelnou bariérou a krycí vrstvou na straně druhé. Práce bude zaměřena na studium struktury a základních vlastností YSZ tepelné bariéry nanesené na krycí vrstvu CoNiCrAlY připravenou studenou kinetickou depozicí a přetavením elektronovým paprskem.

### **Cíle diplomové práce:**

Porozumění problematice jak v oblasti nanášení žárových nástřiků, studené kinetické depozice a použití elektronového svazku pro povrchové zpracování formou literární studie. Experimentální studie zaměřená na charakterizaci struktury a vlastností tepelných bariér deponovaných HVOF na krycí vrstvy přetavené elektronovým paprskem.

### **Seznam doporučené literatury:**

XU, Huibin and Hongbo GUO. Thermal barrier coatings. Philadelphia, PA: Woodhead Pub, c2011. ISBN 1845696581.

DAROLIA, R. Thermal barrier coatings technology: critical review, progress update, remaining challenges and prospects. *International Materials Reviews* [online]. 2013, 58(6), 315-348 [cit. 2018-1-27]. DOI: 10.1179/1743280413Y.0000000019. ISSN 0950-6608. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1743280413Y.0000000019>

UTU, D., W. BRANDL, G. MARGINEAN, I. CARTIS and V.A. SERBAN. Morphology and phase modification of HVOF-sprayed MCrAlY-coatings remelted by electron beam irradiation. *Vacuum* [online]. 2005, 77(4), 451-455 [cit. 2018-11-27]. DOI: 10.1016/j.vacuum.2004.09.006. ISSN 0042207X. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0042207X04004014>

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2018/19

V Brně, dne

L. S.

---

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.  
ředitel ústavu

---

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

## **Abstrakt**

Diplomová práce se zabývá charakterizací struktury a vlastností tepelných bariér YSZ nanesených pomocí technologie hybridního plazmatického systému na vazebné povlaky CoNiCrAlY modifikované pomocí elektronového paprsku a vakuového žíhání. Depozice vazebných povlaků byla provedena za použití technologie vysokorychlostního nástřiku plamenem a studené kinetické depozice.

V rámci experimentálního vyhodnocení byla analyzována mikrostruktura a chemické složení krycích keramických nástřiků nanesených ve formě prášku a suspenze. Stejně tak byly vyhodnoceny i vazebné povlaky ve stavu po přetavení za použití dvou parametrů elektronového paprsku. Dále byly sledovány změny v mikrostruktuře a chemickém složení přetavených nástřiků po žíhání. Následně byly vyhodnoceny mikromechanické vlastnosti keramických a vazebných povlaků.

Keramické povlaky nanesené v prášku vykazovaly strukturu tvořenou splaty, zatímco povlaky nanesené ve formě suspenze měly jemnou strukturu tvořenou kolumnárními zrny. Struktura přetavených vazebných nástřiků byla tvořena dendrity. Žíhání pak mělo za následek zhrubnutí jednotlivých fází a došlo ke změnám v chemickém složení způsobené difúzí prvků.

## **Abstract**

The master thesis is dealing with characterization of the structure and properties of the YSZ thermal barrier coating deposited by water hybrid plasma spray technology on the CoNiCrAlY bond coats modified by using electron beam and vacuum annealing. Deposition of the bond coats was performed via high velocity oxy-fuel technology and cold spray.

In case of experimental evaluation, the microstructure and chemical composition of the ceramic top coat deposited with powder and suspension feedstock was analyzed. The same analysis procedure was used also for bond coats after electron beam remelting by using two sets of parameters. Furthermore, the changes in microstructure and chemical composition of the remelted and annealed bond coats was evaluated. Eventually, the micromechanical properties of the top coats and the bond coats were measured.

The ceramic top coats deposited with powder feedstock exhibited the structure composed by splats, while the top coats deposited in form of suspension showed fine structure with columnar grains. The dendritic structure was observed on remelted bond coats. The annealing process had an influence on the structure in form of coarsened phases and the chemical composition was changed due to diffusion of the elements.

## **Klíčová slova**

tepelné bariéry, keramické povlaky, vazebné povlaky, studená kinetická depozice, elektronový paprsek, žíhání, přetavování, HVOF, WSP-H, YSZ, CoNiCrAlY

## **Key words**

thermal barrier coatings, ceramic top coat, bond coat, cold spray, electron beam, annealing, remelting, HVOF, WSP-H, YSZ, CoNiCrAlY



## **Bibliografická citace**

SLAVÍKOVÁ, Barbora. *Struktura a vlastnosti tepelných bariér typu YSZ nanesených na krycí vrstvy CoNiCrAlY přetavené elektronovým paprskem* [online]. Brno, 2019 [cit. 2019-05-30]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/117872>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Ivo Dlouhý.



## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracovala samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a uvedla jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Brně .....

.....

Podpis studenta





## **Poděkování**

Ráda bych poděkovala panu prof. Ing. Ivoši Dlouhému, CSc. za odborné vedení, věcné připomínky a za vstřícnost při konzultacích a vypracování této diplomové práce. Také bych ráda poděkovala mému manželovi za podporu, které se mi od něj dostalo při psaní této práce.



# Obsah

1 Úvod .....	3
2 Tepelné bariéry .....	4
2.1 Svrchní keramický povlak .....	5
2.1.1 Způsoby nanášení keramického povlaku .....	7
2.1.1.1 Plazmový nástřik .....	7
2.1.1.2 Depozice pomocí EB-PVD .....	9
2.2 Vazebný kovový povlak.....	10
2.2.1 Způsoby nanášení vazebného povlaku .....	12
2.2.1.1 Plazmový nástřik .....	12
2.2.1.2 Vysokorychlostní nástřik plamenem (HVOF).....	13
2.2.1.3 Studená kinetická depozice .....	15
2.3 Niklové superslitiny .....	17
2.3.1 Inconel 718 .....	19
3 Technologie elektronového paprsku.....	20
3.1 Princip elektronového svazku .....	20
3.2 Povrchové zpracování .....	21
3.3.1 Kalení.....	23
3.3.2 Žihání .....	23
3.3.3 Přetavování .....	23
3.3.4 Legování .....	23
4 Cíle práce.....	25
5 Experimentální část .....	26
5.3 Použité materiály.....	26
5.3.1 Inconel 718 .....	26
5.3.2 CoNiCrAlY .....	27
5.3.3 YSZ.....	27
5.3.3.1 YSZ prášek .....	27
5.3.3.2 YSZ suspenze .....	28
5.4 Depozice povlaků.....	28
5.4.1 HVOF .....	29
5.4.2 Studená kinetická depozice.....	29
5.4.3 Plazmový nástřik WSP-H .....	30
5.5 Modifikace mikrostruktury .....	30
5.5.1 Přetavování elektronovým paprskem.....	30
5.5.2 Žihání .....	31
5.6 Metodika přípravy vzorků.....	31

5.7 Hodnocení vzorků .....	32
5.7.1 Hodnocení mikrostruktury a chemického složení .....	32
5.7.2 Rentgenová difrakční analýza.....	32
5.7.3 Měření mikromechanických vlastností .....	33
5.8 Tepelné cyklování .....	34
6 Výsledky.....	35
6.1 Keramický povlak nanesený v prášku.....	35
6.2 Keramický povlak nanesený v suspenzi .....	39
6.3 Mikromechanické vlastnosti keramických povlaků.....	43
6.4 Vazebné povlaky .....	43
6.4.1 Přetavené vazebné povlaky.....	44
6.4.2 Žíhané vazebné povlaky .....	49
6.5 Mikromechanické vlastnosti vazebných povlaků .....	52
6.6 Vliv tepelného cyklování .....	54
7 Diskuze výsledků .....	56
8 Závěr.....	61
9 Seznam použitých zdrojů .....	63
10 Seznam použitých zkratk .....	68

# 1 Úvod

Niklové superslitiny jsou široce využívané konstrukční materiály pro vysokoteplotní aplikace, zejména v leteckém a energetickém průmyslu. Vyznačují se především vysokou žárupevností a žáruvzdorností. S rostoucími požadavky na zvyšování výkonu a účinnosti motorů se však také zvyšuje teplota prostředí spalin a plynů, ve kterém tyto materiály pracují. V narůstající oxidační a korozní atmosféře naráží použití superslitin na jejich přirozené limity. Proto je v extrémním prostředí nezbytná dodatečná ochrana povrchu součástí z těchto materiálů. Nejčastější formou ochrany superslitin vůči vysokoteplotním vlivům a vlivům prostředí spalin jsou difúzní vrstvy a systémy tepelných bariér.

Difúzní vrstvy jsou obvykle na bázi aluminidů a platinových aluminidů. Vznikají difúzním sycením povrchu součásti prvky, především hliníkem, který na povrchu při kontaktu s kyslíkem vytváří ochrannou vrstvu stabilních oxidů. Tyto vrstvy však pouze zvyšují odolnost superslitin proti oxidaci a vysokoteplotní korozi.

Pro omezení přestupu tepla do superslitin a snížení jejich pracovní teploty se na povrchy součástí nanášejí povlakové systémy tepelných bariér. Obvykle se jedná o dvoustupňové povlaky složené ze svrchního keramického povlaku a vazebného povlaku. Jako tepelná bariéra pak především slouží keramická vrstva, která se oproti základnímu materiálu vyznačuje zcela jinými fyzikálními vlastnostmi. Díky své nízké tepelné vodivosti je schopna částečně tepelně izolovat komponentu ze superslitiny. Pro zvýšení účinnosti ochrany je samotná komponenta chlazena zevnitř. Nejpoužívanějším materiálem pro keramickou krycí vrstvu je yttriem stabilizovaný oxid zirkoničitý. Vazebný povlak pak funguje jako oxidační bariéra a také vyrovnává rozdíly mezi vlastnostmi keramického povlaku a superslitiny. Pro vazebné povlaky se používá materiál typu MCrAlY obsahující nikl, kobalt, chrom, hliník a yttrium. Díky vysokému obsahu hliníku zvyšuje oxidační odolnost v systému tepelných bariér vytvářením ochranné vrstvy oxidu hlinitého.

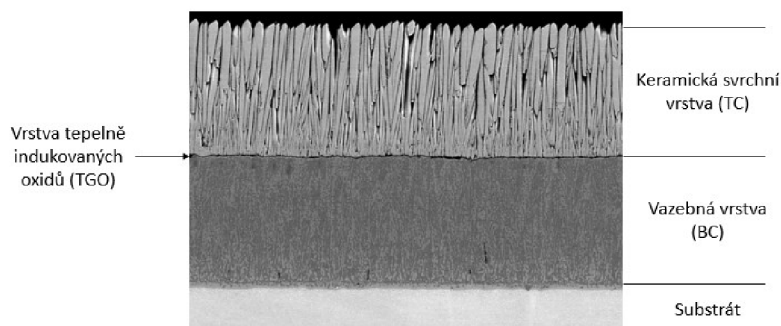
Tepelné bariéry jsou specifické a komplexní povlakové systémy. Stále jsou vyvíjeny a široce zkoumány nové technologie jejich nanášení a zpracování, které by vedly k lepším mechanickým a fyzikálním vlastnostem a zvýšily tak životnost součástí.

Tato práce je zaměřena na zkoumání vlivu přetavení elektronovým paprskem vazebného CoNiCrAlY povlaku na soudržnost s keramickou krycí vrstvou. Samotné přetavení elektronovým paprskem umožňuje nahradit rozhraní substrátu a vazebné vrstvy tenkou difúzní vrstvou a tím zvýšit její přilnavost k substrátu. Současně by tento krok umožnil vyřadit vakuové žíhání deponovaného vazebného povlaku, a to za předpokladu, že dosažené vlastnosti po přetavení neovlivní funkci tepelné bariéry. Naznačená idea je přitom testována na vazebných vrstvách nanášených dvěma postupy, standardně používaným vysokorychlostním nástřikem plamenem a nově ověřovanou studenou kinetickou depozicí. Rovněž byl pro přípravu keramické krycí vrstvy použit modernější hybridní plazmatický systém (WSP-H) umožňující, kromě nanášení povlakového materiálu ve formě prášku, použití povlakového materiálu v suspenzi.

## 2 Tepelné bariéry

Spalovací komory a lopatky turbín proudových motorů letadel, průmyslových parních nebo plynových turbín pracují v agresivním prostředí spalín, plynů a pevných částic. Toto prostředí se vyznačuje vysokou teplotou, zvýšeným teplotním gradientem, přítomností oxidační a korozní atmosféry a velkým mechanickým zatížením, zejména tlakem a vibracemi. Vlastnosti použitých konstrukčních materiálů, jako je odolnost proti creepu, únavová pevnost, žárupevnost jsou optimalizovány pro maximální nosnost, avšak s menším důrazem na odolnost proti oxidaci, vysokoteplotní korozi či mechanickému opotřebení materiálu. Proto se na nejvíce teplotně exponované součásti nanáší systémy tepelných bariér (thermal barrier coating – TBC), které částečně zabraňují přestupu tepla do základního materiálu a také slouží jako oxidační bariéry [1]. Izolační schopnost TBC spolu se systémem vnitřního chlazení komponent umožňuje zvýšení teploty spalování nebo snížení množství chladicího vzduchu. Tím se zvyšuje účinnost, snižují se emise a zvyšuje se poměr tahu motoru k jeho hmotnosti. [2] [3]

TBC jsou komplexní, nejčastěji dvoustupňové a multimateriální povlaky složené z intermetalického vazebného povlaku (BC – bond coat) a svrchního krycího keramického povlaku (TC – top coat). Svrchní keramický povlak je díky své pórovitosti a nízké tepelné vodivosti, typické pro keramiku, schopen tepelně izolovat základní materiál (substrát) součásti. Vazebný povlak pak vyrovnává rozdíly mezi teplotními roztažnostmi substrátu a keramického povlaku a hlavně zvyšuje oxidační odolnost vytvářením tenké vrstvy tepelně indukovaných oxidů (TGO – thermally grown oxide), která vzniká na rozhraní keramického a vazebného povlaku. Mechanické zatížení komponent přenáší především základní materiál, nejčastěji se jedná o niklové superslitiny. Schéma tepelné bariéry je patrné na Obr. 1. [3] [4]



Obr. 1 Schéma TBC povlaku [5]

Každý z povlaků v systému tepelných bariér má odlišné fyzikální, tepelné a mechanické vlastnosti, které jsou výrazně ovlivněny podmínkami jejich nanášení a zpracování. Mikrostruktury povlaků jsou vysoce heterogenní a obsahují poruchy, jako jsou póry a trhliny různých velikostí. Hustota, velikost a morfologie těchto defektů určují konečné tepelné a mechanické vlastnosti povlaků. Během výroby a zejména během provozu daných komponent se povlaky a substrát vzájemně chemicky a mechanicky ovlivňují a také se mění jejich složení a mikrostruktura, kdy dochází k difúzi prvků a k fázovým přeměnám. Všechny tyto tepelně aktivované procesy obecně vedou k degradaci a porušení povlaku. Tepelné bariéry snižují lokální rozdíly teplot, tím zmenšují deformaci materiálu a zlepšují životnost při tepelně únavovém zatěžování. [1] [2] [3]

## 2.1 Svrchní keramický povlak

Hlavní funkcí svrchního keramického povlaku (TC) je tepelná izolace základního materiálu a tedy snížení pracovní teploty dané komponenty. Omezení přestupu tepla do součásti je dáno především nízkou tepelnou vodivostí keramického povlaku. Tepelná bariéra může snížit teplotu povrchu substrátu až o 100°C a to v závislosti na tloušťce TC, jeho tepelné vodivosti a systému vnitřního chlazení komponenty [3]. Naproti tomu kovový vazebný povlak (BC) nemá vliv na pokles pracovní teploty, což souvisí s jeho vysokou tepelnou vodivostí, která je srovnatelná se základním materiálem součásti. Rozsah tloušťky keramické vrstvy se pohybuje v rozmezí 100–1000 µm. [1] [3]

Na materiálové vlastnosti svrchního krycího povlaku jsou kladeny různé požadavky. V plynových turbínách může být povrch TBC vystaven horkým spalinám s teplotami vyššími než 1300°C [6]. Proto je nutné, aby materiál tvořící svrchní povlak měl vysokou teplotu tání a kvůli redukci teploty podkladového materiálu také nízkou tepelnou vodivost. Dále musí mít dobrou oxidační odolnost a koeficient tepelné roztažnosti blízký kovovému vazebnému povlaku, aby se snížilo reziduální napětí na jejich rozhraní způsobené tepelnými cykly [1]. Povlak je během provozu součásti vystavený účinkům střídavého ohřevu a následného ochlazení, tzv. teplotním šokům, proto je potřebná odolnost materiálu vůči tepelné únavě.

Tepelné bariéry pracují v prostředí spalin s vysokým tlakem (až 1 MPa), kde dochází k poruchám povlaku jako je delaminace či eroze, která je způsobená nárazem částic pracovního prostředí [3]. Vnější poškození tepelných bariér je primárně závislé na mikrostruktuře a tedy mechanických vlastnostech materiálu krycí vrstvy. Také jsou kladeny požadavky z hlediska chemických vlastností, jako je chemická kompatibilita svrchní vrstvy s kovovou vazebnou vrstvou a její fázová stálost v prostředí cyklicky se měnících teplot. Účinnost tepelné ochrany povlaku a jeho odolnost proti tepelné únavě závisí nejen na termofyzikálních vlastnostech materiálu, ale také na způsobu nanášení povlaku. Přehled požadovaných vlastností pro keramickou svrchní vrstvu je uveden v Tab. 1. [1] [3] [6]

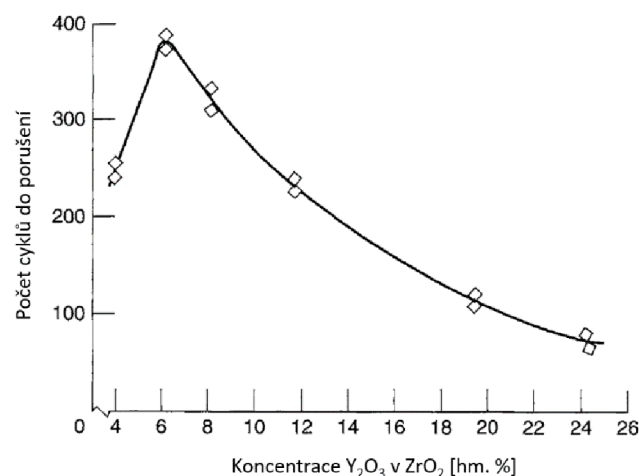
Tab. 1 Požadavky na vlastnosti svrchní keramické vrstvy v systému TBC [1]

Vlastnosti	Požadavky	Důvody
Teplota tavení	Vysoká	Provozní prostředí za vysokých teplot
Tepelná vodivost	Nízká	Redukce teploty je nepřímo úměrná tepelné vodivosti
Koeficient tepelné roztažnosti	Vysoký	Roztažnost by měla být blízká roztažnosti substrátu a vazebné vrstvy
Fáze	Stabilní	Změna fáze v termocyklickém prostředí je strukturálně škodlivá
Odolnost vůči oxidaci	Vysoká	Provozní prostředí je vysoce oxidační
Odolnost vůči korozi	Střední až vysoká	Provozní prostředí může být korozní
Odolnost vůči deformacím	Vysoká	Provozní prostředí vytváří velké deformace

Požadované vlastnosti na svrchní povlak splňuje keramický materiál  $ZrO_2$  neboli oxid zirkoničitý. Jedná se však o polymorfní materiál. Při pokojové teplotě má monoklinickou krystalovou strukturu, která při  $1197^\circ C$  prochází fázovou transformací na tetragonální strukturu a následně při teplotě  $2370^\circ C$  v kubickou krystalovou strukturu, kterou si uchovává až do teploty tání ( $2680^\circ C$ ) [7]. Fázová transformace z tetragonální na monoklinickou krystalovou strukturu (při teplotě  $950^\circ C$ ) je martenzitické povahy, kdy dochází k malým posunům atomů ve struktuře. Tato transformace nastává při ochlazení  $ZrO_2$  z vysoké teploty a je doprovázena smykovou deformací a zvýšením objemu o 3–5 % [1]. Změna objemu může mít ve struktuře za následek vznik trhlin, které tak ovlivňují celistvost polykrystalické keramiky. Proto je potřeba stabilizovat vysokoteplotní fáze  $ZrO_2$ , aby během cyklů proudových motorů nedocházelo ke změně krystalové struktury. Pro stabilizaci tetragonální nebo kubické fáze oxidu zirkoničitého za pokojové teploty se přidávají další oxidy, jako například oxid hořečnatý (MgO), oxid vápenatý (CaO) nebo oxid yttritý ( $Y_2O_3$ ), které zabráňují fázové transformaci a eliminují tak změnu objemu. [2] [3] [8]

V technické praxi se pro tepelné bariéry nejčastěji používá yttriem stabilizovaný oxid zirkoničitý (YSZ) s 6–8 hm. %  $Y_2O_3$  [2]. Množství stabilizátoru má vliv na odolnost proti tepelné únavě, přičemž nejdelší životnost při tepelném cyklickém zatěžování poskytuje 6–8YSZ, jak je patrné z Obr. 2. Oxid yttritý umožňuje zachovat metastabilní tetragonální  $ZrO_2$  při pokojové teplotě. Yttriem stabilizovaný oxid zirkoničitý má vysokou teplotu tání ( $\sim 2680^\circ C$ ), nízkou tepelnou vodivost a ve srovnání s jinými oxidy má relativně vysoký koeficient teplotní roztažnosti. Dále má nízkou hustotu, což může snížit hmotnost součástí turbíny. Díky jeho vysoké tvrdosti má dobrou odolnost proti erozi a vykazuje vysokou odolnost proti porušení povlaku v důsledku delaminace či spalace.

Navzdory všem výhodám pro aplikace v tepelných bariérách, má tento materiál také několik nevýhod. Hlavní nevýhodou je jeho fázová stabilita pouze do teploty  $1200^\circ C$  pro dlouhodobou aplikaci. Při vyšších teplotách dochází k fázové transformaci, která vede k selhání povlaku. Protože má YSZ dobrou iontovou vodivost danou vysokou koncentrací vakancí, usnadňuje tak difúzi kyslíku při vysokých teplotách, což má za následek oxidaci vazebného kovového povlaku. Další nevýhodou je citlivost materiálu k vysokoteplotní korozi. Při určitém množství síry, sodíku a vanadu v palivu, dochází k chemickým reakcím mezi těmito nečistotami a stabilizátorem  $Y_2O_3$ , což vede k vyčerpávání oxidu yttritého z YSZ a následné degradaci povlaku. [1] [2] [7]



Obr. 2 Závislost koncentrace oxidu yttritého v oxidu zirkoničitém na životnosti TBC povlaku při cyklickém tepelném zatěžování ( $T=1100^\circ C$ ) [1]



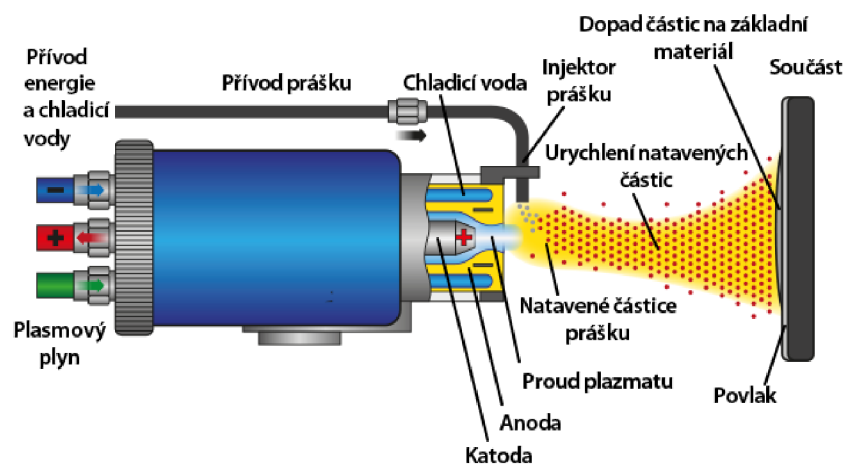
## 2.1.1 Způsoby nanášení keramického povlaku

V současnosti se pro nanášení svrchního keramického povlaku používají dvě klíčové technologie, a to nástřik plazmou a EB-PVD (fyzikální depozice z plynné fáze elektronovým paprskem). Obě tyto technologie patří do skupiny vysokoteplotních žárových nástřiků a poskytují dostatečnou energii, aby roztavily materiály s vysokou teplotou tání [2]. Během procesu se povlakový materiál ohřeje do tekutého nebo polotekutého stavu, a následně je poháněn k připravenému povrchu substrátu, buď pomocí nosného plynu, nebo atomizační trysky. Částice materiálu přilnou k povrchu a vytváří tak povlak, přičemž substrát zůstává nenatavený. [3]

Mikrostruktury povlaků vytvořené těmito technologiemi jsou velmi odlišné a přináší různé výhody z hlediska vlastností. Také se liší v oblasti použití. Plazmovým nástřikem se povlakuje především větší statické komponenty motorů, jako jsou spalovací komory nebo stacionární lopatky. Tloušťka keramického povlaku se na těchto stacionárních součástech pohybuje v rozmezí 250–500  $\mu\text{m}$ . EB-PVD se naopak používá pro rotační součásti motorů, kde je kladen důraz na nízkou drsnost povrchu a rovnoměrnost tloušťky keramického povlaku, která obvykle bývá 100–250  $\mu\text{m}$ . Tato technologie poskytuje vyšší životnost povlaku, ale ve srovnání s plazmovým nástřikem je cenově dražší. [3] [6]

### 2.1.1.1 Plazmový nástřik

Proces nástřiku plazmou je založen na principu hoření elektrického oblouku mezi wolframovou katodou a vodou chlazenou válcovou měděnou anodou tvořící trysku, kterými prochází stejnosměrný proud. Do trysky mezi anodu a katodu je tlakem přiváděn plazmový plyn, obvykle se jedná o argon, dusík, vodík, hélium, nebo jejich směs. Přepětím mezi dvěma elektrodami vzniká elektrický výboj, který způsobuje ionizaci plazmového plynu, tedy vznik elektrického oblouku tvořeného plazmatem. Plazma pak proudí z trysky vysokou rychlostí a dosahuje teploty až 15 000 K. Powlakový materiál je ve formě prášku (pomocí nosného plynu) či suspenze přiváděn do otvoru trysky, kterým proudí plazma. Roztavené částice deponované materiálu jsou poháněny směrem k povrchu substrátu rychlostí v rozmezí od 200 do 600  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , kde vytváří soudržný povlak. Schéma zařízení pro plazmový nástřik je na Obr. 3. [9] [10] [11]



Obr. 3 Zařízení pro plazmový nástřik [12]

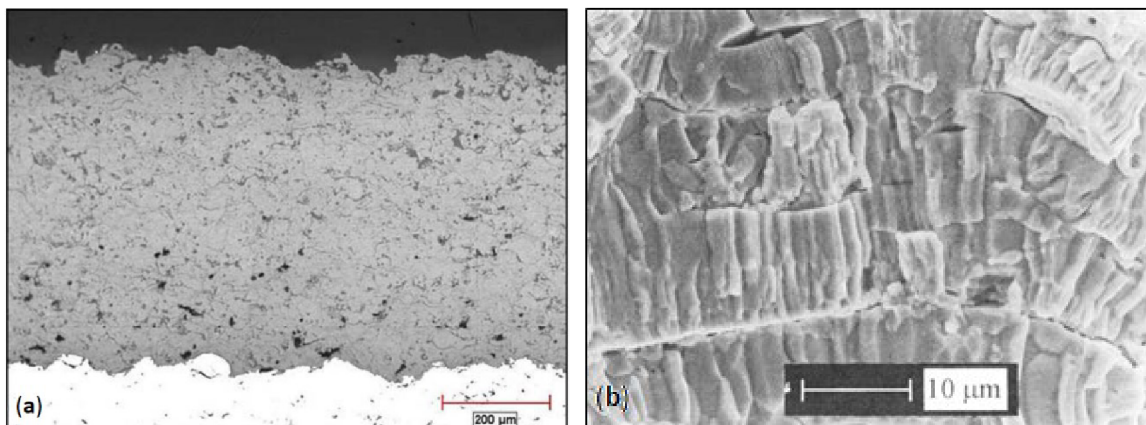
Střední hodnota velikosti částic prášku, které dosáhnou jádra proudu plazmatu a dochází tak k jejich úplnému roztavení, bývá okolo 40  $\mu\text{m}$ . Větší částice jsou pouze částečně nataveny. Naopak částice menší než 10  $\mu\text{m}$  nepronikají do plazmy kvůli své malé hybnosti a nepřispívají ke vzniku mikrostruktury povlaku.

Toto omezení minimální velikosti částic použitelných pro plazmové nástřiky s práškovým prekurzorem vedlo k vývoji technologie plazmového nanášení založené na použití kapalného prekurzoru ve formě suspenze nebo roztoku. Dispergováním, popřípadě rozpouštěním nanometrických a submikrometrických částic prášku povlakového materiálu v kapalném médiu a jeho použitím při plazmovém nanášení, lze vytvořit povlak s velmi jemnou či nanokrytalickou strukturou s kolumnárními zrny a nízkou tepelnou vodivostí. Tato metoda je ekonomickou alternativou EB-PVD. [2] [9] [13]

### Mikrostruktura plazmových nástřiků

Mikrostruktura povlaku naneseného plazmou je tvořena splaty, které jsou odděleny mikrotrhlinami, póry, popřípadě částečně natavenými částicemi, jak je patrné na Obr. 4. Splaty jsou ploché útvary vznikající deformací natavených částic při nárazu na povrch BC. Struktura jednotlivých splatek je tvořena jemnými kolumnárními zrny orientovanými ve směru přenosu tepla při tuhnutí. Povrch vazebného povlaku musí být zdrsňený, aby k němu deponované částice keramického materiálu přilnuly a vytvořily tak pevné mechanické spojení. V povlaku během nanášení plazmou vzniká zbytkové napětí způsobené rychlým ochlazením roztavených částic a rozdílnou tepelnou roztažností YSZ vzhledem ke kovovému BC. Napětí je pak uvolňováno tvorbou trhlin ve struktuře povlaku.

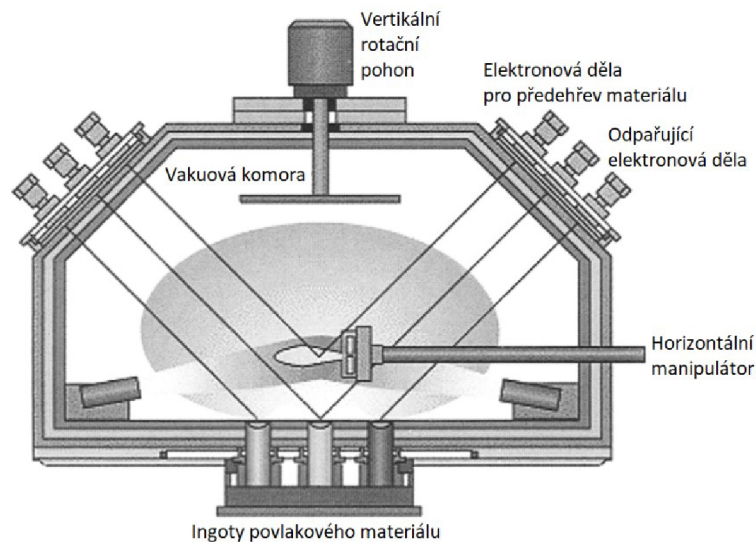
Póry a horizontální mikrotrhliny na rozhraní splatek snižují tepelnou vodivost a zlepšují tak izolační schopnost povlaku. Na druhou stranu se tyto mikrotrhliny během provozu mohou šířit v důsledku tepelného a mechanického namáhání a může dojít k delaminaci povlaku a následnému selhání. Částečnou pružnost povlaku zajišťují vertikální mikrotrhliny, které pomáhají při uvolňování zbytkových napětí, zároveň ale zvyšují přenos tepla do substrátu. Pro dosažení nízké tepelné vodivosti a odolnosti svrchního povlaku vůči deformacím s dostatečně dlouhou životností, je potřeba optimalizovat množství pórů a mikrotrhlin ve struktuře. TC nanesený plazmovým nástřikem má tepelnou vodivost nižší než u EB-PVD ( $0,9\text{--}1,1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) a porozitu obecně 10–15 %. Menšími částicemi prášku a větší vzdáleností nanášení dosáhneme nižší porozity v povlaku. [1] [2] [3] [14]



Obr. 4 Mikrostruktury YSZ povlaků nanesených plazmovým nástřikem, kde je a) celkový pohled na mikrostrukturu tvořenou splaty [14], b) struktura jednotlivých splatek tvořená kolumnárními zrny [15]

### 2.1.1.2 Depozice pomocí EB-PVD

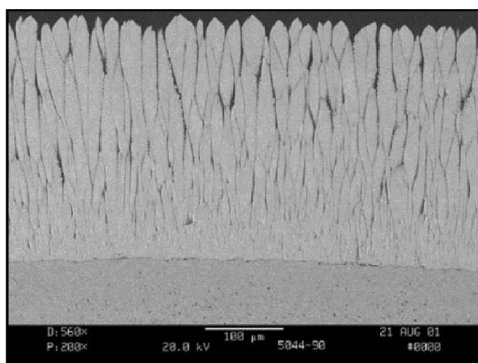
EB-PVD neboli fyzikální depozice z plynné fáze elektronovým paprskem slouží k nanášení rovnoměrných povlaků s požadovanými vlastnostmi. Tento proces spočívá v tavení a následném odpařování válcových ingotů nebo granulí povlakového materiálu pomocí zaostřeného elektronového paprsku ve vakuové komoře. Před depozicí se vzorky přehřejí přibližně na  $1000^{\circ}\text{C}$ , což v prostředí s nízkým parciálním tlakem kyslíku má za následek růst tenké vrstvy tepelně indukovaných oxidů ( $0,05\text{--}0,1\ \mu\text{m}$ ) na povrchu vazebného kovového povlaku [3]. Při této teplotě se součásti udržují i během procesu povlakování. Prekurzor se odpařuje ve formě atomů, molekul nebo iontů a následně kondenzuje na přehřátém povrchu substrátu. Přehřev poskytuje dostatečnou tepelnou energii, aby mohlo dojít k povrchové difúzi deponovaných atomů či molekul a následné nukleaci a růstu zrn povlaku. Celý proces se provádí v EB-PVD povlakové komoře (Obr. 5), kde kombinace otáčení a naklápění součásti v oblaku par, zajišťuje vznik rovnoměrné tloušťky povlaku na jejím povrchu. Rychlost kondenzace povlaku se liší v závislosti na poloze součásti vzhledem k ingotům, stejně jako na tvaru a velikosti, obvykle to bývá  $5\ \text{až}\ 7\ \mu\text{m}/\text{min}$ . Tento proces je možné využít pro nanášení YSZ, díky podobným tlakům sytých par  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a  $\text{ZrO}_2$ . [3] [7]



Obr. 5 Zařízení pro EB-PVD [1]

### Mikrostruktura EB-PVD povlaků

EB-PVD povlaky jsou charakterizovány mikrostrukturou s kolumnárními zrny, která je zobrazena na Obr. 6. Zrna jsou mezi sebou pouze slabě vázána, což poskytuje lepší odolnost povlaku vůči deformacím a teplotním šokům. Na druhou stranu tato sloupcová struktura umožňuje snadnější přenos tepla a zvyšuje tepelnou vodivost povlaku ( $1,7\text{--}1,8\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Během přehřevu součásti a v průběhu procesu, vzniká na povrchu kovového BC tenká vrstva tepelně indukovaných oxidů. Při kondenzaci povlakového materiálu dochází na energeticky výhodných místech k tvorbě krystalizačních zárodků a jejich bočnímu růstu tak, že vytvářejí jednotlivá zrna orientovaná ke zdroji par. Spojení mezi vazebným povlakem a YSZ je především dáno chemickou vazbou. Díky tomu mají svrchní keramické povlaky nanesené EB-PVD vyšší životnost než povlaky nanesené pomocí plazmy. [1] [7] [8]



Obr. 6 Mikrostruktura YSZ povlaku naneseného EB-PVD [14]

## 2.2 Vazebný kovový povlak

Vazebný kovový povlak v tepelných bariérách zvyšuje přilnavost keramického povlaku a vyrovnává nesoulad tepelných roztažností mezi substrátem a TC. Primární funkcí je zvýšení odolnosti proti vysokoteplotní oxidaci a korozi substrátu vytvářením souvislé vrstvy tepelně indukovaných oxidů na rozhraní vazebného a svrchního keramického povlaku. Mechanické vlastnosti kovového materiálu BC musí být blízké vlastnostem substrátu, tedy vysoká mez pevnosti při tečení s vhodnou tažností, odolnost proti únavě a nárazovému zatížení. Maximální teplota vazebných kovových povlaků v TBC nesmí překročit 1150°C, jinak by mohlo dojít k reakci s podkladovou superslitinou a natavení povlaku. [2] [6] [16] [17]

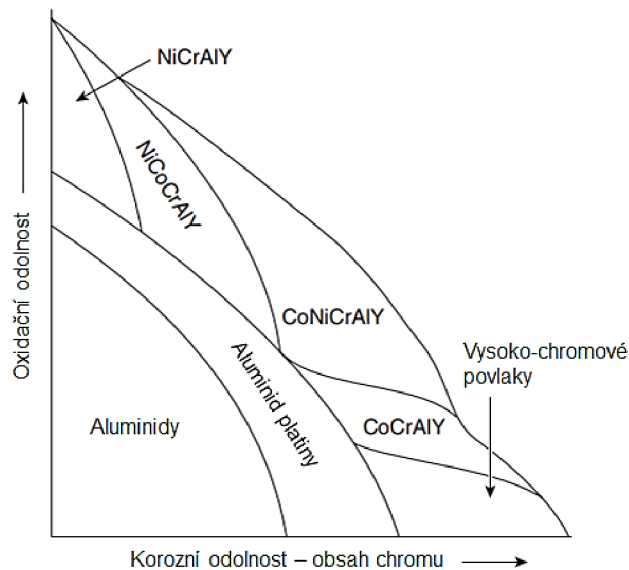
Jako vazebné povlaky se nejčastěji používají materiály typu MCrAlY, kde M označuje nikl, kobalt nebo jejich směs. Obvykle obsahují 15–25 hm. % chromu, 10–15 hm. % hliníku a 0,2–0,5 hm. % yttria [3]. Povlaky MCrAlY mají chemické složení podobné substrátu, aby se minimalizovala interdifúze a zabránilo se tak tvorbě křehkých intermetalických fází, které by ovlivňovaly vlastnosti substrátu i vazebné vrstvy během provozu. Řízením obsahu jednotlivých prvků, mikrostruktury a výběrem výrobního procesu lze ovlivnit výsledné vlastnosti povlaku a přizpůsobit je specifickým aplikacím. Vliv prvků na vlastnosti povlaku a jejich funkce jsou uvedeny v Tab. 2. [1] [3]

Tab. 2 Vliv prvků na vlastnosti vazebných povlaků typu MCrAlY [1]

Prvek	Pozitivní vlastnosti a funkce	Negativní vlastnosti
Ni	Zvyšuje pevnost a oxidační odolnost; hlavní prvek matrice	Náchylný k interakci se sírou
Co	Zvyšuje pevnost, tažnost, strukturní stabilitu a korozní odolnost; hlavní prvek matrice	Náchylný k interakci se sírou
Al	Zvyšuje oxidační odolnost a pevnost; složka intermediální fáze $\beta$	Vyšší koncentrace snižuje bod tání
Cr	Zvyšuje oxidační a korozní odolnost; snižuje množství Al pro tvorbu TGO	Snižuje pevnost při tečení
Y	Zlepšuje přilnavost TGO	Velké množství způsobuje vznik nežádoucích fází

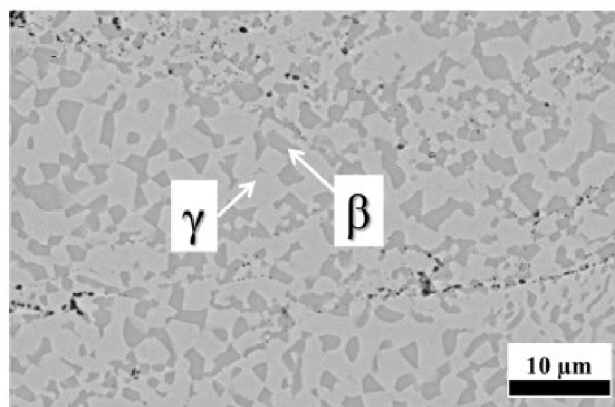


Povlaky na bázi niklu mají obecně ve srovnání s povlaky na bázi kobaltu vyšší oxidační odolnost, ale nižší odolnost proti vysokoteplotní korozi. Z tohoto důvodu se většinou používají povlaky se směsí niklu a kobaltu, které poskytují kompromis mezi těmito vlastnostmi, jak je patrné z Obr. 7. Tvorba oxidační vrstvy souvisí s aktivitou hliníku a jeho difuzivitou v povlaku. Chrom zvyšuje tuto aktivitu a také snižuje množství hliníku potřebné pro vytvoření a udržování ochranné vrstvy a zajišťuje vynikající odolnost povlaku proti korozi. BC poskytuje zásobu hliníku pro vytvoření a pomalý růst stabilní vrstvy TGO za provozních podmínek, která slouží jako oxidační bariéra. Yttrium se přidává v malém množství pro zlepšení adheze TGO zabráněním segregace síry na rozhraní povlaku a oxidační vrstvy. [1] [7]



Obr. 7 Závislost oxidační odolnosti na korozní odolnosti pro různé typy povlaků [7]

Mikrostruktura kovového povlaku MCrAlY (Obr. 8) je tvořena tuhým roztokem  $\gamma$  s kubickou plošně centrovanou mřížkou (FCC) a intermediální fází  $\beta$ - $(\text{Ni}, \text{Co})\text{Al}$  s kubickou prostorově centrovanou mřížkou (BCC) [18]. V matici existuje i malé množství precipitátu  $\gamma'$ - $\text{Ni}_3\text{Al}$  a fáze  $\sigma$  (Cr, Co). Fáze  $\gamma$  obsahuje nikl, kobalt a další prvky. Fázová stabilita, odolnost vůči oxidaci, vysokoteplotní korozi a náchylnost ke vzniku trhlin, jsou řízeny úpravou složení kovového povlaku a poměrem fáze  $\gamma$  k fázi  $\beta$ , aby nedocházelo k nežádoucí fázové transformaci a změně vlastností. [7]



Obr. 8 Mikrostruktura vazebného povlaku MCrAlY [19]

Oxidace vazebného povlaku v průběhu tepelného cyklování součásti má za následek vznik vrstvy tepelně indukovaných oxidů na rozhraní keramického a kovového povlaku. TGO funguje jako bariéra mezi povlakem a atmosférou a zamezuje další oxidaci. K jejímu růstu dochází buď vnější difúzí kovových iontů z vazebného povlaku, nebo vnitřní difúzí kyslíkových iontů přes vrstvu oxidu. Hlavním nejstabilnějším oxidem, tvořícím se u povlaku typu MCrAlY, je  $\alpha$ -oxid hlinitý ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Oxid hlinitý je ideální bariérou oproti jiným ochranným oxidům, protože je nejpomaleji rostoucí oxid při vysokých teplotách, má nízkou tepelnou difuzivitu a tvoří nepropustnou vrstvu s dobrou adhezí. Také je fázově kompatibilní s YSZ keramikou. Hlavním zdrojem hliníku pro vytvoření vrstvy  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je fáze  $\beta$ . S rostoucí tloušťkou TGO se tato fáze ve vnější oblasti povlaku vyčerpává a převládá zde fáze  $\gamma$ . Vedle oxidu hlinitého tvoří vrstvu TGO i další oxidy, jako oxid nikelnatý (NiO), oxid chromitý (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a spinel (Ni, Co)(Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Tyto oxidy ale nemají ochrannou funkci a navíc se Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> při teplotách nad 1000°C vypařuje ve formě oxidu chromového (CrO<sub>3</sub>). Tloušťka tepelně indukovaných oxidů se obvykle pohybuje v rozmezí od 0,5 do 10  $\mu$ m. [1] [2] [17] [19]

Během teplotní expozice součásti se primárně tvoří souvislá vrstva oxidu hlinitého, která potlačuje tvorbu dalších oxidů. Při ochlazování vznikají ve vrstvě zbytková napětí, způsobená rozdílnými tepelnými roztažnostmi povlaků a substrátu, která vedou ke vzniku trhlin a možné oxidaci vazebného povlaku. Po následném ohřevu difunduje hliník k rozhraní a vytvoří nový  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, čímž vyplní trhlinu. Při cyklickém tepelném namáhání tento proces pokračuje, dokud nedojde k vyčerpání hliníku z povlaku. Poté se začnou tvořit jiné oxidy, např. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, které již nechrání vazebný povlak před další oxidací. Navíc mají velkou rychlost růstu doprovázenou objemovou expanzí, což může indukovat trhliny. V průběhu provozu součásti může také docházet k interdifúzi prvků mezi substrátem a MCrAlY povlakem za vzniku intermetalických fází a Kirkendalovy porozity na rozhraní [20]. Obzvláště problematická je difúze hliníku z vazebného povlaku do substrátu, protože se snižuje množství dostupného hliníku pro tvorbu  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nejčastější příčinou selhání TBC povlaku je dosažení kritické tloušťky TGO, kdy napětí na rozhraní vede ke vzniku trhlin a jejich šíření, až dojde k delaminaci svrchního keramického povlaku. [1] [2] [4] [21]

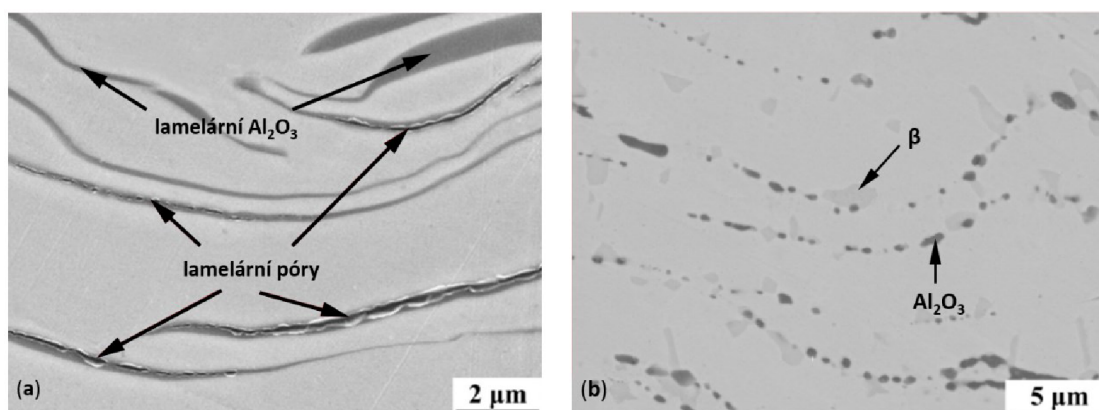
## 2.2.1 Způsoby nanášení vazebného povlaku

Odolnost povlaku vůči oxidaci závisí nejen na jeho chemickém složení, ale také na způsobu aplikace. Vazebné povlaky bývají nanášeny v tloušťkách 50–125  $\mu$ m pomocí vysokoteplotních žárových nástřiků, jako je plazmový nástřík (na vzduchu nebo ve vakuu), nebo vysokorychlostní nástřík plamenem (HVOF). Hlavní omezení těchto technologií vyplývá z použití zvýšené teploty pro depozici povlaku, která často vede k fázovým změnám povlakového materiálu. V poslední době se pro nanášení vazebných povlaků začala používat metoda studené kinetické depozice (cold spray). Jedná se o nízkoteplotní žárový nástřík, který pro vytvoření povlaku na povrchu substrátu využívá kinetickou energii. Jednotlivé technologie nanášení BC mají významný vliv na mikrostrukturu povlaku a jeho mechanické a chemické vlastnosti. Po depozici povlaku obvykle následuje vakuové žíhání nebo žíhání v inertní atmosféře při teplotě 1050 až 1100°C po dobu řádově 10 h. Tepelné zpracování vede ke zlepšení přilnavosti, díky difúzi prvků přes rozhraní mezi substrátem a povlakem, a také dochází k precipitaci fáze  $\beta$  z přesyceného tuhého roztoku  $\gamma$ . [17]

### 2.2.1.1 Plazmový nástřík

Pro nanášení kovových povlaků se nejčastěji používá nástřík plazmou, stejně jako pro svrchní keramické povlaky. Princip plazmového nástřiku je blíže popsán v kapitole 2.1.1.1. Jedná se o proces s nízkými provozními náklady, ale jeho hlavní nevýhodou představuje aplikace

v otevřené atmosféře, která vede k tvorbě porézní struktury s vysokým obsahem lamelárních oxidů tvořících se okolo jednotlivých splatů. Mikrostrukturu kovového povlaku lze upravit tepelným zpracováním, při kterém dochází k částečnému uzavírání pórů mezi sousedními splaty a k sferoidizaci lamelárních  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Povlaky nanosené pomocí plazmy mají nižší odolnost vůči oxidaci za vysokých teplot. Je to způsobeno vysokým obsahem původních oxidů  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , čímž během provozu dochází k rychlejšímu vyčerpání hliníku z povlaku a na povrchu se pak tvoří vrstva oxidů  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Mikrostruktura vazebného povlaku MCrAlY nanoseného pomocí plazmy je zobrazena na Obr. 9. [17] [21]



Obr. 9 Mikrostruktura povlaku MCrAlY nanoseného pomocí plazmy na vzduchu a) před a b) po žihání v inertní atmosféře při 1100°C [17]

Dalším významným procesem nanášení vazebných povlaků je plazmový nástřik ve vakuu. Tímto způsobem lze připravit vysoce kvalitní povlaky s nízkým obsahem oxidů a pórů. Depozicí ve vakuu se výrazně snižuje riziko oxidace natavených částic materiálu a zachycení molekul vzduchu během nástřiku. Oproti MCrAlY povlakům nanášených na vzduchu, mají nižší rychlost růstu TGO vrstvy, čímž se zvyšuje jejich životnost. Navzdory jejich vyšší oxidační odolnosti, má tato technologie vzhledem k vysokým nákladům a časové náročnosti vakuálního procesu omezené průmyslové použití. [17] [18] [22]

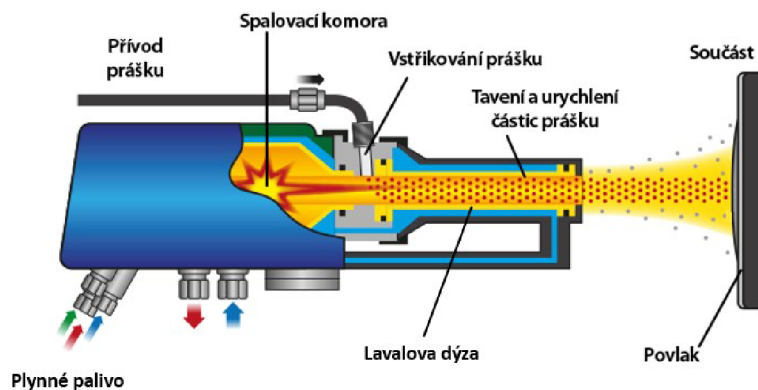
### 2.2.1.2 Vysokorychlostní nástřik plamenem (HVOF)

HVOF patří do skupiny žárových nástřiků. Základní princip této technologie byl vyvinut z procesu D-Gun, který využívá vysokých rychlostí částic při nanášení povlaků. Snahou bylo navržení kontinuálního procesu, který by produkoval kvalitní povlaky. [23]

Proces HVOF je založen na principu kontinuálního spalování plynného paliva (vodík, propan, propylen, metan, acetylen, kerosin) a kyslíku za vysokého tlaku ve spalovací komoře chlazené vodou nebo vzduchem. Teplota plamene dosahuje 3000°C. Pod vysokým tlakem jsou spaliny přiváděny do expanzní trysky. Tryska má tvar konvergentně-divergentní Lavalovy dýzy, v níž dochází k dalšímu urychlení spalin. Po průchodu dýzou dosahují proudící spaliny nadzvukových rychlostí až 1800 m·s<sup>-1</sup>. Povlakový materiál se přivádí obvykle ve formě prášku buď axiálně, nebo radiálně do spalovací zóny, kde dochází k jeho částečnému nebo úplnému natavení v závislosti na teplotě tání materiálu a rychlosti jeho podávání. Částice prášku jsou proudícími spalinami urychlovány a deponovány na substrát rychlostí 300–800 m·s<sup>-1</sup>. Teplota plamene sice dosahuje 3000°C, ale díky vysoké rychlosti průchodu částic dochází k jejich menšímu ohřátí, někdy pouze k částečnému natavení. To má za následek snížení oxidace částic povlakového materiálu během depozice. Dopadem částic na povrch substrátu vysokou rychlostí

dochází k jejich plastické deformaci a vytváří se tak soudržný povlak s nízkou porozitou (do 2 %) a velmi pevným spojením na rozhraní se substrátem. [18] [23] [24]

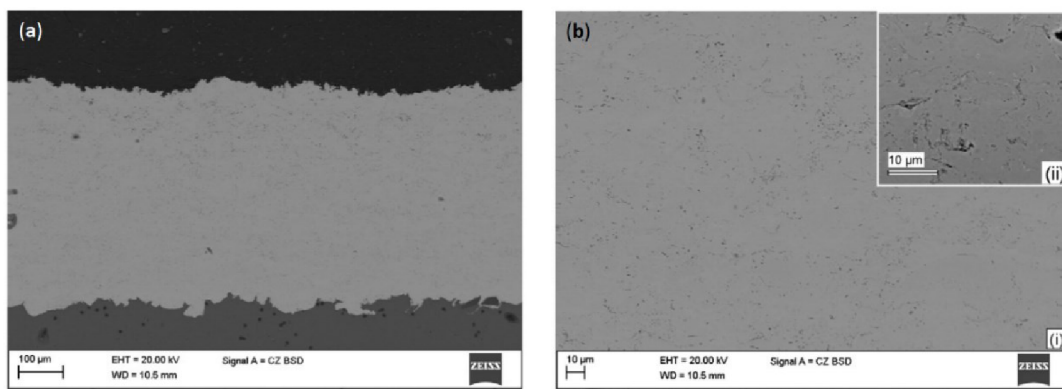
Mikrostruktura a vlastnosti povlaku výrazně závisí na kinetické energii a teplotě částic prášku nanášených na povrch substrátu. Rychlost částic je spojena s velikostí tlaku vyvíjeným ve spalovací komoře, který lze ovlivnit výběrem plynného paliva a designem HVOF zařízení. Geometrie trysky je rozhodující pro další zvyšování rychlosti proudících částic. Pro získání požadované teploty plamene je také důležitý směšovací poměr plynu a kyslíku. HVOF pracuje při atmosférickém tlaku a díky výhodnému poměru provozních nákladů a kvality povlaku má předpoklady pro široké průmyslové využití. Schéma zařízení pro HVOF nástřiky je zobrazeno na Obr. 10. [23] [24]



Obr. 10 Zařízení pro HVOF nástřiky [12]

### Mikrostruktura HVOF povlaků

HVOF povlaky mají mikrostrukturu tvořenou splaty, částečně natavenými částicemi povlakového materiálu a poměrně malým množstvím oxidů a pórů. Mikrostruktura HVOF vazebných povlaků je zobrazena na Obr. 11. Vysoká kinetická energie roztavených částic vede při nárazu na chladnější povrch substrátu k jejich zploštění do tvaru hvězdicovitého splatu a k jejich rychlému tuhnutí. Spojení mezi povlakem a substrátem je mechanické, tudíž povrch substrátu musí být zdrsňený, aby byla zajištěna dostatečná adheze deponovaných částic. Díky velké rychlosti částic nanášených HVOF mají tyto povlaky vysokou hustotu s nízkým obsahem oxidů. Nicméně během provozu dochází k tvorbě nežádoucích  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  oxidů a spinelu v TGO vrstvě, což má za následek sníženou odolnost  $\text{MCrAlY}$  povlaku vůči oxidaci. [23] [24] [25]

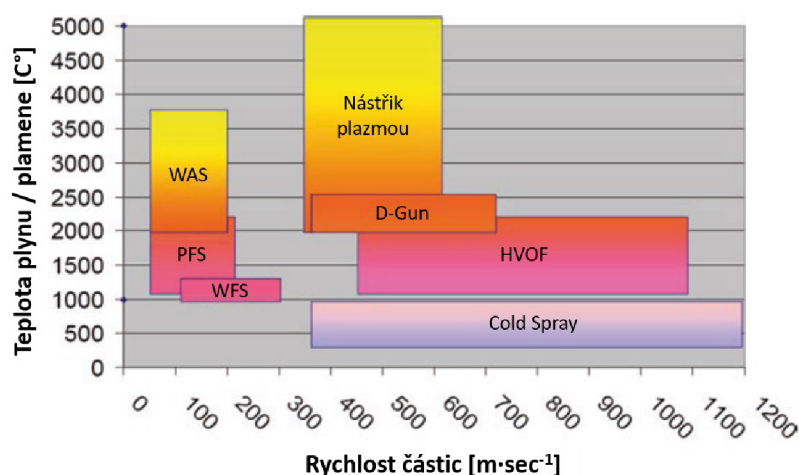


Obr. 11 a), b) řezy mikrostrukturou vazebného povlaku  $\text{MCrAlY}$  naneseného pomocí HVOF [25]



### 2.2.1.3 Studená kinetická depozice

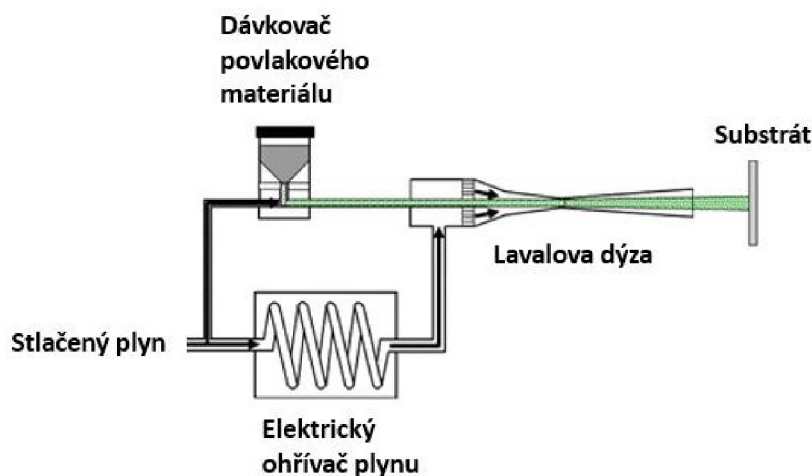
Studená kinetická depozice (cold spray) se řadí mezi technologie žárového nanášení povlaků, ale probíhá za poměrně nízkých teplot v porovnání s konvenčními žárovými nástřiky, jako jsou plazmový nástřík, EB-PVD či HVOF. Srovnání parametrů různých technologií žárových nástřiků je patrné na Obr. 12. Pro depozici povlaku využívá metoda studené kinetické depozice kinetickou energii, při které je povlakový materiál nanášen na povrch substrátu v pevném stavu při nadzvukových rychlostech a spojení částic s povrchem substrátu je dosaženo plastickou deformací. Aby nenatavené částice vytvořily pevné spojení na rozhraní a soudržný povlak, je potřeba vyvinout dostatečně velkou nárazovou energii pro vznik vazby. Omezení této technologie vyplývá z vlastní plastické deformace částic, která u některých materiálů může vést ke ztrátě tažnosti na úkor pevnosti, což ale může být kladem pro určité aplikace. Hlavní výhodou této metody spočívá v tom, že do částic povlakového materiálu není přenášeno velké množství tepla a nedochází k jejich natavení a oxidaci během depozice, popřípadě k rekrytalizaci či hrubnutí zrn v povlaku. Povlak je tak schopen si udržet požadované mechanické a fyzikální vlastnosti výchozího materiálu, jako je únavová pevnost a vysoká hustota (nízká porozita). Použitím studené kinetické depozice lze vytvořit vazebné povlaky s minimálním obsahem oxidů a nízkou porozitou. [13] [26]



Obr. 12 Srovnání různých technologií žárových nástřiků v závislosti na teplotě a rychlosti plynu [26], kde je WAS – nástřík elektrickým obloukem z drátu, PFS – nástřík plamenem z prášku a WFS – nástřík plamenem z drátu

Technologie studené kinetické depozice pracuje na podobném principu jako HVOF, s tím rozdílem, že nevyužívá tepelnou energii spalin a nedochází k natavení částic. Pro generování hnacího proudění, které urychluje práškové částice, se používá vysokotlaký plyn, obvykle hélium, dusík, nebo vzduch. Plyn je následně přiváděn do Lavalovy dýzy, kde expanduje a zrychluje na nadzvukové rychlosti. Pro dosažení vyšších rychlostí proudění plynu a částic v Lavalově dýze, je stlačený plyn často přehříván elektrickým ohřevem. Ačkoliv se může přehřátí blížit až 1000°C, tak během expandování plyn chladne, mění se jeho tepelná energie na kinetickou a teplota částic povlakového materiálu tak zůstává pod teplotou přehřátí plynu a tedy i pod teplotou jejich tání. V důsledku toho jsou minimalizovány škodlivé účinky vysokoteplotní oxidace, odpařování prvků s nízkou teplotou tání a vzniku zbytkového napětí v povlaku způsobené rychlým ochlazením. Povlakový materiál je přiváděn ve formě prášku (5–40 μm) do Lavalovy dýzy a je urychlován směrem k substrátu. V závislosti na geometrii

trysky, parametrů zařízení a typu plynu lze dosáhnout rychlosti nárazu až  $1200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Schéma zařízení pro studenou kinetickou depozici je na Obr. 13. [13] [26]



Obr. 13 Schéma zařízení pro studenou kinetickou depozici [27]

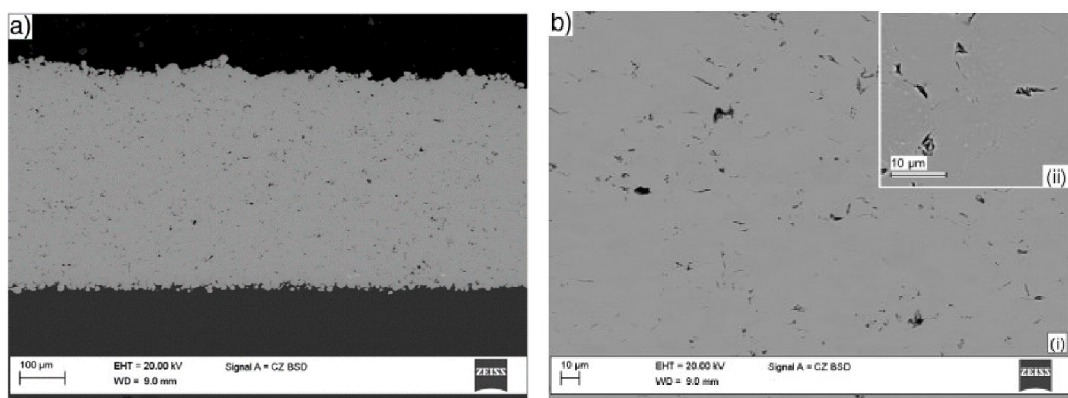
### Mechanismus tvorby povlaku

K depozici povlakového materiálu dochází pouze tehdy, pokud rychlost nárazu částic na povrch substrátu přesáhne tzv. kritickou rychlost, jejíž hodnota je závislá na materiálu. Poté dojde k plastické deformaci částice za vzniku povlaku. Jestliže ale částice nemá dostatečnou kinetickou energii, tak se pouze odrazí od povrchu substrátu. Naopak, pokud je kinetická energie příliš velká, tak může způsobit erozi substrátu či narušení povlaku. Proto je nutné u konkrétních nanášených materiálů určit jejich depoziční okno, tedy rozsah rychlostí, kdy dojde k tvorbě soudržného povlaku. [13] [27]

V současnosti je za nejpravděpodobnější hlavní mechanismus tvorby povlaku považována adiabatická smyková nestabilita. V tomto mechanismu se povrchy na rozhraní částice-částice nebo částice-substrát setkávají se silnou lokalizovanou smykovou deformací během nárazu. Ta narušuje tenké oxidové povrchové vrstvy na částicích, což umožňuje silný kontakt mezi částicí a substrátem. Tento jev, spolu s velkými tlakovými napětími vyvinutými při srážce částic s povrchem substrátu, je nezbytný pro vytvoření pevného spojení. Materiál tedy ztrácí pevnost ve smyku a prochází velkou deformací, takže se deformační mechanismus mění z plastického na viskózní a dochází k lokálnímu nárůstu teploty na rozhraní. Zvýšená teplota usnadňuje tvorbu atomových vazeb mezi částicemi a substrátem, stejně jako mezi částicemi navzájem. [26] [27]

### Mikrostruktura povlaků připravených studenou kinetickou depozicí

Mikrostruktura vazebných povlaků nanášených studenou kinetickou depozicí je tvořena splaty, tedy pevnými částicemi deformovanými při nárazu (Obr. 14). MCrAlY povlak je tvořen pouze tuhým roztokem  $\gamma$ . To je způsobeno velkou plastickou deformací při nárazu částic, která vede k rozpouštění fáze  $\beta$  do matrice  $\gamma$  [22]. Díky velké rychlosti deponovaných částic má povlak vysokou hustotu s nízkou porozitou. Obsah oxidů je ve vazebném povlaku minimální, což je dáno nízkou pracovní teplotou a použitím inertních plynů, které brání oxidaci a růstu zrn během depozice. Povlaky nanášené pomocí studené kinetické depozice mají na rozdíl od HVOF povlaků vysokou oxidační odolnost, protože TGO vrstva je i během provozu součástí tvořena téměř výhradně ochrannými oxidy  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . [22] [25]

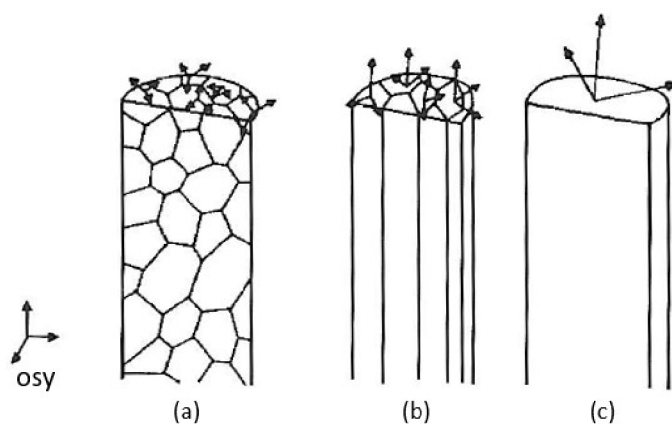


Obr. 14 a), b) řezy mikrostrukturou vazebného povlaku MCrAlY naneseného studenou kinetickou depozicí [25]

## 2.3 Niklové superslitiny

Niklové superslitiny se řadí mezi žáruvzdorné a žárupevné materiály. Udrží si své vlastnosti za zvýšených teplot a odolávají zatížení při provozních teplotách blízkých se jejich bodu tavení. Vyznačují se vysokou únavovou pevností, odolností vůči creepu a vysokoteplotní korozi. Mají široké využití především v leteckém a energetickém průmyslu, pro výrobu spalovacích komor a lopatek turbín proudových motorů letadel, a nejvíce teplotně namáhaných součástí parních a plynových turbín. [28]

Podle technologie výroby můžeme niklové superslitiny rozdělit do třech skupin, a to na tvářené, odlévané a vyráběné práškovou metalurgií. V současnosti převládá výroba součástí odléváním, kdy lze pomocí usměrněného tuhnutí materiálu vytvořit strukturu s podlouhlými (kolumnárními) zrny nebo monokrystalickou strukturou. Díky eliminaci příčných hranic zrn má kolumnární mikrostruktura oproti polykrystalické struktuře vyšší pevnost v creepu. Úplné odstranění hranic zrn v monokrystalických superslitinách má za následek další zvyšování únavové životnosti. Také není potřeba přidávat prvky zpevňující hranice zrn (uhlík, bór) a je umožněno lepší tepelné zpracování za účelem snížení mikrosegregace způsobené odléváním. Na Obr. 15 je zobrazeno schéma lopatky turbíny s různými strukturami. [29] [30]



Obr. 15 Schéma a) polykrystalické, b) kolumnární a c) monokrystalické struktury lopatek [29]

Niklové superslitiny obsahují velké množství legujících a přísadových prvků, které zpevňují matici a zlepšují odolnost proti vysokoteplotní korozi a oxidaci. Některé superslitiny,

jako například IN718 a IN706, obsahují velké množství železa, a proto se řadí mezi niklovo-železné superslitiny. Základním legujícím prvkem zvyšujícím žáruvzdornost je chrom. Pro zpevnění hranic zrn a zvýšení jejich soudržnosti se přidává malé množství uhlíku, bóru a zirkonia. Podle hlavního způsobu vytvrzení je dělíme na substitučně zpevněné, precipitačně vytvrzené a disperzně zpevněné oxidy. Superslitiny disperzně zpevněné oxidy obsahují 0,5–1 hm. %  $Y_2O_3$  a jsou vyráběny práškovou metalurgií. [28] [29]

Za účelem vytvoření optimálních žárupevných a žáruvzdorných vlastností pro různé aplikace, je potřeba provést mikrostrukturní změny, jako rekrytalizaci, precipitaci nových fází z tuhého roztoku, rozpouštění fází, umožnění difuze legujících atomů a také je potřeba snížit napětí. Z tohoto důvodu se provádí tepelné zpracování niklových superslitin. U tvářených superslitin, zpracovávaných tvářením za studena, je potřeba provést tepelné zpracování v průběhu procesu, aby se zvýšila tažnost materiálu a snížila se jeho tvrdost. Niklové superslitiny se tepelně zpracovávají rekrytalizačním žiháním, žiháním ke snížení pnutí, homogenizačním žiháním a precipitačním vytvrzováním. Vytvrzování je nejsložitějším procesem tepelného zpracování niklových superslitin, kdy dochází k precipitaci jedné nebo více fází zpevňující materiál. Skládá se z rozpouštěcího žihání, ochlazování a následného umělého stárnutí. [31]

### **Mikrostruktura niklových superslitin**

Niklové superslitiny jsou tvořeny austenitickou maticí  $\gamma$ , která je vytvrzena precipitáty intermetalických fází, karbidy, boridy a také obsahuje další sekundární fáze. Matrice je tvořena substitučním tuhým roztokem  $\gamma$  s kubickou plošně centrovanou (FCC) mřížkou. Fáze  $\gamma$  obsahuje nikl a legující prvky jako chrom, kobalt, železo, molybden, wolfram, tantal a rhenium. Na zpevnění matrice se především podílejí těžké prvky, tedy Mo, W, Ta a Nb. Toto substituční zpevnění je částečně způsobeno distorzí mřížky. Chrom pak poskytuje ochranu proti korozi a do jisté míry zpevňuje matici. Nadměrné množství chromu, molybdenu a wolframu může podporovat vznik nežádoucích topologicky těsně uspořádaných (TCP) fází, které snižují tažnost a odolnost proti creepu. Dalšími přísadovými prvky jsou hliník a titan, které tvoří zpevňující fázi  $\gamma'$ . Kobalt pak zvyšuje objemové množství fáze  $\gamma'$  v matici a také zvyšuje teplotu solidu. V některých superslitinách je z ekonomických důvodů část niklu nahrazena železem, čímž je ale snížena odolnost materiálu proti korozi. [29] [30] [31]

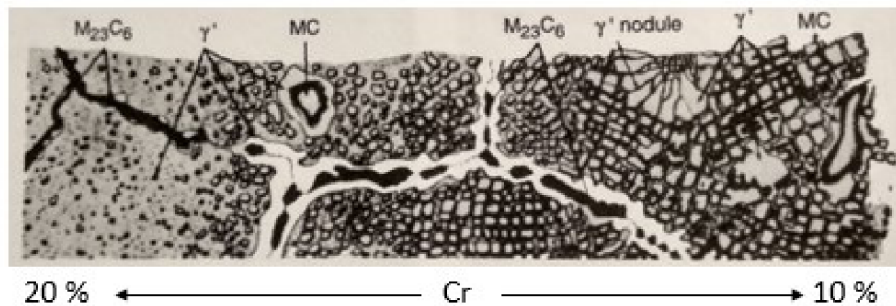
Hlavní vytvrzující fázi v niklových superslitinách je intermetalická fáze  $\gamma'$ . Tato fáze je tvořena precipitáty  $Ni_3(Al, Ti)$  s krystalovou strukturou typu  $L1_2$ , která je koherentní k matici. Vzniká během tepelného zpracování vylučováním z přesyceného tuhého roztoku  $\gamma$ . Při ochlazování přechází neuspořádané rozložení atomů niklu a hliníku v mřížce na uspořádané, kdy dochází k zachování jejího základního typu a vzniku tzv. nadmřížky. Část hliníku v uspořádané krystalové struktuře  $L1_2$  může být substitučně nahrazena titanem nebo tantalem a také nikl může být částečně nahrazen kobaltem nebo železem. Precipitáty se obvykle vylučují ve formě globulí nebo krychlí, v závislosti na nesouladu mřížek fází  $\gamma$  a  $\gamma'$ . Žárupevnost niklových slitin je dána objemovým množstvím precipitátů fáze  $\gamma'$ , jejich chemickým složením a rozmístěním v matici. Mikrostruktura precipitačně vytvrzené niklové superslitiny je zobrazena na Obr. 16. [30] [31]

V niklovo-železných superslitinách (např. IN718, IN706), které obsahují větší množství niobu, není hlavní vytvrzující fázi  $\gamma'$ , ale fáze  $\gamma''$  tvořena precipitáty  $Ni_3Nb$ . Ty mají tetragonální plošně středěnou (BCT) mřížku koherentní k matici. Precipitáty fáze  $\gamma''$  se vylučují ve tvaru disku. U těchto superslitin je potřeba přesného řízení tepelného zpracování, aby nedocházelo k tvorbě fáze  $\delta$  místo fáze  $\gamma''$ . Fáze  $\delta$  má sice stejné složení, ale má kosočtverečnou mřížku,



kteřá je nekoherentní k matici. Během provozu vede velké množství této fáze k degradaci mechanických vlastností materiálu. [29] [31]

Uhlík spolu s karbidotvornými prvky tvoří v niklových superslitinách karbidy typu MC,  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$  a  $M_7C_3$ . MC karbidy se vylučují během ochlazování z taveniny. Obvykle se vyskytují v mezidendritických oblastech a vytvrzují matici. Karbidy tvořící se na hranicích zrn  $\gamma$  fáze během tepelného zpracování zpevňují hranice, zabraňují pokluzu zrn a umožňují relaxaci napětí [29]. Dále se do niklových superslitin přidává malé množství bóru a zirkonia. Obecně pak karbidy a boridy zpevňují hranice zrn a zvyšují odolnost vůči creepu.



Obr. 16 Vývoj mikrostruktury niklové superslitiny v závislosti na obsahu chromu [31]

### 2.3.1 Inconel 718

Inconel 718 je žárupevná a korozivzdorná niklová superslitina. Mezi hlavní legující prvky patří chrom a železo. Dále obsahuje přísadové prvky jako niob, molybden, titan, hliník a kobalt. Chemické složení je uvedeno v Tab. 3. Jedná se o precipitačně vytvrditelnou superslitinu, kde díky vysokému obsahu niobu je hlavní vytvrzující fází  $\gamma''$  tvořená precipitáty  $Ni_3Nb$ . Inconel 718 je možné používat pouze do teploty  $650^\circ C$  [30]. Při delší expozici nad touto teplotou dochází k transformaci metastabilní fáze  $\gamma''$  na stabilní fázi  $\delta$ , což během provozu může vést k degradaci mechanických vlastností. Z hlediska technologických vlastností je dobře svařitelná, avšak těžko obrobitelná díky své vysoké pevnosti. Nejčastěji se Inconel 718 zpracovává tvářením za tepla nebo odléváním. [32]

Tab. 3 Chemické složení Inconelu 718 [hm. %] [32]

Ni	Cr	Fe	Nb	Mo	Ti	Al	Co
50,0-55,0	17,0-21,0	zbytek	4,75-5,5	2,8-3,3	0,65-1,15	0,2-0,8	max. 1,00

Pro získání požadovaných vlastností se součásti z Inconelu 718 tepelně zpracovávají vytvrzováním. Vytvrzování se skládá z rozpouštěcího žíhání, při kterém dochází k rozpouštění zpevňujících prvků v matici a následném umělém stárnutí, během kterého se vylučují z přesyceného tuhého roztoku precipitáty vytvrzující fáze  $\gamma''$ . Obvykle rozpouštěcí žíhání probíhá při teplotách  $930-1100^\circ C$  s rychlým ochlazením ve vodě. Následuje precipitační vytvrzování při  $720^\circ C$  s výdrží po dobu 8 hodin, ochlazení na teplotu  $620^\circ C$  s výdrží po dobu 18 hodin a následném ochlazení na vzduchu. Po vytvrzení dosahuje Inconel 718 při pokojové teplotě pevnosti 1240 MPa, meze kluzu 1030 MPa, tažnosti 12 % a kontrakce 15 %. [32]

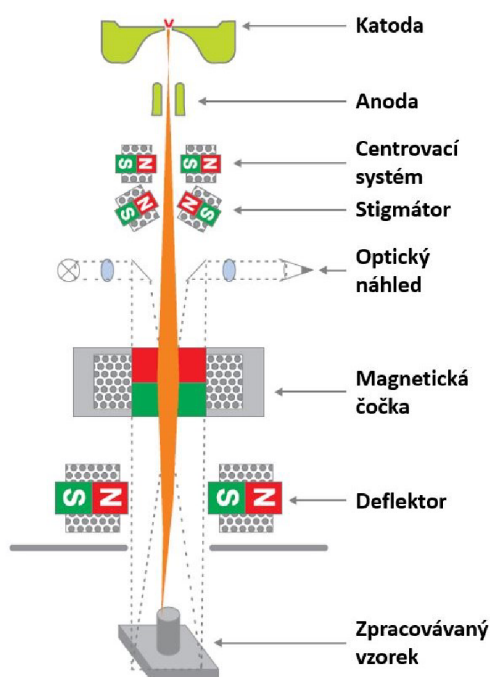
### 3 Technologie elektronového paprsku

Technologie elektronového paprsku má v současné době široké využití, zejména ve strojírenských aplikacích, například při svařování, vrtání, obrábění, gravírování, tepelném zpracování, přetavování, nanášení povlaků a dalších. Důležité uplatnění má také v elektronové mikroskopii, kde se používá svazek o menším výkonu. Pro potřeby diplomové práce je přesněji popsána technologie povrchového zpracování.

#### 3.1 Princip elektronového svazku

Elektronový paprsek je úzký svazek vysoce urychlených elektronů. Díky zápornému náboji těchto částic je možné ovlivňovat jejich rychlost a trajektorii působením vnějšího elektrického a/nebo magnetického pole [33]. Elektrony jsou emitovány z katody a pohybují se směrem k anodě. Mezi elektrodami vzniká elektrické pole, které působí na procházející elektron Coulombovou silou a tím jej urychluje. Elektrické pole je dáno rozdílem potenciálů elektrod, přičemž tento rozdíl odpovídá urychlovacímu napětí. Pro popis energie elektronů se uvádí urychlovací napětí, které lze považovat za základní parametr technologie elektronového paprsku. V magnetickém poli na elektron působí magnetická síla, která vychyluje jeho dráhu a tím mění směr jeho rychlosti, aniž by se měnila velikost této rychlosti. Magnetické pole se používají pro fokusaci a vychylování elektronového paprsku.

Zařízení využívající elektronového paprsku se nazývá elektronové dělo, jehož konstrukce se může lišit v závislosti na jeho použití. Mezi základní součásti elektronového děla patří zdroj elektronů, elektronová optika, vakuová pracovní komora, výkonný vakuový systém, generátor vysokého napětí, chladicí systém, řídicí systém a další. Schéma elektronového děla je zobrazeno na Obr. 17.



Obr. 17 Schéma elektronového děla [33]

Zdrojem elektronů je katoda. Pro získání volných elektronů se využívá jevů autoemise nebo termoemise. Při autoemisi dochází k uvolňování elektronů z katody působením silného

elektrického pole. Autoemisní zdroje však mají omezené uplatnění, jelikož je při jejich využití potřeba vytvořit ultravakuum, kde se hodnota tlaku pohybuje v rozmezí  $10^{-5}$  až  $10^{-10}$  Pa [34]. Také mají nízký celkový výkon, proto jsou především využívány v elektronové mikroskopii a pro nanoanalytické přístroje. Naopak pro strojirenské aplikace se využívají termoemisní zdroje, které vytváří elektronové paprsky o velkém výkonu. Při termoemisním jevu jsou elektrony emitovány z povrchu katody směrem k anodě, v důsledku ohřevu katody elektrickým proudem. Díky vysoké teplotě mají elektrony dostatečnou energii pro překonání potenciálové bariéry. Jako termoemisní katoda se nejčastěji používá wolframové vlákno. [33]

Elektrony jsou urychlovány elektrickým polem od katody směrem k anodě. Mezi katodu a anodu je vložena řídicí elektroda, tzv. Wehneltův válec. Pomocí Wehneltova válce lze regulovat množství elektronů emitujících z katody změnou předpětí a řídit tak hustotu proudu svazku [35]. Průchodem elektrodami vzniká elektronový svazek, který je následně upravován a vychylován elektronovou optikou.

Elektronová optika slouží k řízení směru, fokusaci a homogenizaci elektronového paprsku. Hlavními prvky elektronové optiky jsou centrovací systém, magnetická čočka a deflektor [33]. Magnetická čočka je tvořena válcovou budící cívkou, kterou prochází elektrický proud generující magnetické pole. Toto pole slouží jako čočka, jejíž ohniskovou vzdálenost lze snadno měnit změnou budícího proudu v cívce. Po průchodu magnetickou čočkou dochází ke změně směru pohybu elektronů a k fokusaci elektronového paprsku. Dalším významným prvkem elektronové optiky je deflektor. Je tvořen dvěma páry cívek, které vytvářejí homogenní a navzájem kolmá magnetická pole. Díky řízení procházejícího proudu v cívkách, lze libovolně vychylovat elektronový svazek do požadovaného místa. Funkcí centrovacího systému je korekce odchylek elektronového svazku od fokusační osy. Tyto odchylky lze řídit změnou proudu v centrovacích cívkách, které generují homogenní magnetické pole. Pro korekci optické vady svazku zvané astigmatismus, lze za centrovací systém vložit stigmátor. Tento prvek kompenzuje asymetrii magnetického pole působícího na elektronový svazek a optimalizuje jeho tvar. [34]

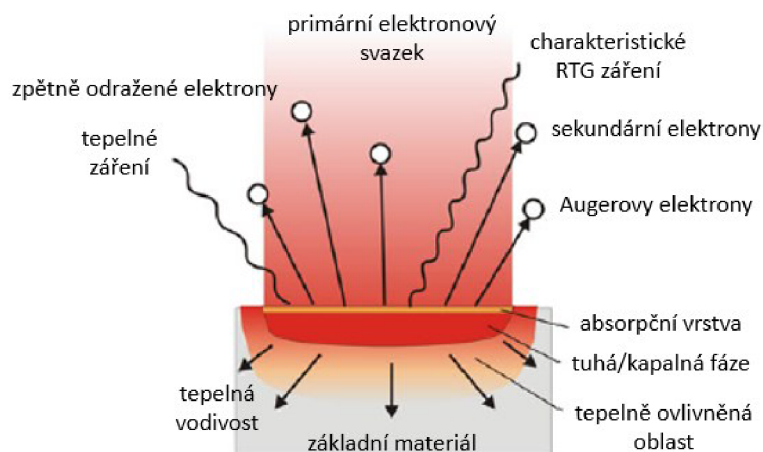
Zaostřený paprsek po výstupu z elektronového děla dále pokračuje do pracovní komory. Pracovní komora je vybavena pohyblivým stolem, který slouží jako manipulátor. V důsledku interakce elektronového paprsku s materiálem vzniká rentgenové záření, proto musí být stěny komory z bezpečnostních důvodů dostatečně odstíněny. V prostoru elektronového děla a pracovní komory je udržováno vakuum, aby nedocházelo ke srážkám elektronů s molekulami vzduchu a rozptylu elektronového paprsku. [35]

### **3.2 Povrchové zpracování**

Tepelné zpracování elektronovým paprskem patří k rychle se rozvíjejícím technologiím povrchových úprav. Díky pokročilému řízení elektronového svazku lze zpracovávat tvarově složité komponenty pro různé druhy aplikací. Použití elektronového paprsku pro úpravu povrchových vrstev má mnoho výhod, jako například vhodnost pro automatizaci procesu a tím i vysokou produktivitu, vysokou přesnost a reprodukovatelnost procesu a nižší spotřebu energie oproti konvenčním technologiím tepelného zpracování. Díky vakuu v pracovní komoře nedochází k oxidaci materiálu během zpracování a při procesech v kapalném stavu může docházet k odplynění pórů. [36]

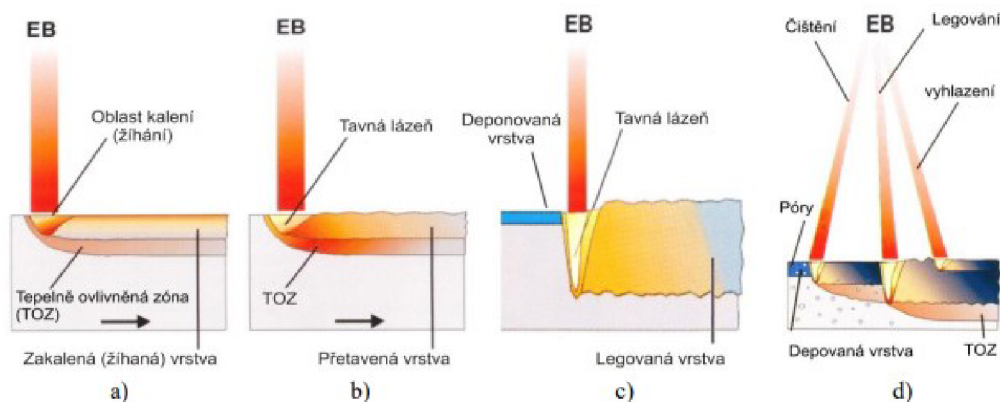
Elektronový paprsek je tvořen proudem elektronů urychlených elektrickým polem až na dvě třetiny rychlosti světla, v závislosti na urychlovacím napětí. Pro tepelné zpracování se používá urychlovací napětí 60–150 kV [37]. Při dopadu pronikají elektrony do materiálu, kde je podstatná část jejich kinetické energie přeměněna na teplo a dochází k rychlému ohřevu

povrchu materiálu. Zbylá část energie je ztracena pružným odrazem primárních elektronů tvořících elektronový svazek, nebo je emitována. Energie je ztracena ve formě zpětně odražených elektronů, sekundárních a Augerových elektronů, rentgenového, tepelného a světelného záření (Obr. 18). Pomocí přeměny energie elektronů je ohřívána nebo roztavena pouze tenká povrchová vrstva. Velikost tloušťky této absorpční vrstvy je dána hloubkou průniku elektronů, která se pohybuje maximálně v řádu desetin milimetrů [35]. Formou postupných srážek fononů nebo pomocí volných elektronů se energie z absorpční vrstvy šíří dále do materiálu a dochází k jeho ohřátí.



Obr. 18 Interakce elektronového svazku s povrchem materiálu [37]

Ohřev povrchu materiálu a jeho následné ochlazování jsou velmi rychlé a pohybují se v řádu  $10^3\text{--}10^4 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ . V závislosti na výkonové hustotě probíhají v oblasti interakce elektronů a materiálu různé procesy, jak je zobrazeno na Obr. 19. Jestliže teplota povrchu při tepelném zpracování nepřesáhne teplotu tání, tak dochází pouze k ohřevu materiálu při zachování pevné fáze. Mezi tyto procesy se řadí kalení, žihání či popouštění. Jestliže překročíme teplotu tání materiálu a dojde k jeho roztavení, pak se jedná o procesy v kapalně fázi, jako například přetavování, legování nebo disperze nerozpustných částic v povrchové vrstvě. U procesů povrchového zpracování dosahuje užitečná energie svazku 85 až 95 %. [37]



Obr. 19 Povrchové zpracování: a) kalení, žihání, b) přetavování, c) legování, d) kombinovaný proces [35]



### 3.3.1 Kalení

Kalení (electron beam hardening - EBH) je nejrozšířenější technologií využívající elektronový paprsek v tuhé fázi. Provádí se za účelem zvýšení tvrdosti povrchové vrstvy při zachování houževnatosti jádra. Nejdříve se základní materiál zahřeje do určité hloubky těsně pod teplotu tání (kalící teplotu). Pak následuje krátká výdrž na této teplotě a velmi rychlé ochlazení odvodem tepla do zbývajících objemu, při kterém dochází k martenzitické transformaci. Tloušťka zakalené povrchové vrstvy bývá 0,1 až 2 mm [37]. Díky vysoké rychlosti odvodu tepla (až  $10^4 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ ) dosahují zakalené vrstvy elektronovým paprskem vyšších tvrdostí než u jiných konvenčních technologií [34]. Tímto způsobem lze povrchově kalit součásti z oceli, litiny a také modifikovat vlastnosti povrchové vrstvy polymerních látek.

### 3.3.2 Žihání

Další možností využití elektronového paprsku pro účely tepelného zpracování je žihání. Tento proces probíhá v pevné fázi rychlým ohřevem na žihací teplotu. Ochlazování materiálu je umožněno odvodem tepla do zbývajících objemu. Rychlost ochlazování však musí být menší než u kalení, aby nedošlo k martenzitické transformaci. Žihání se provádí za účelem zlepšení povrchových vlastností materiálu a vytvoření jemné tvárné rekrytalizované struktury. Podmínkou pro dosažení požadovaných vlastností je přesné řízení technologických parametrů, jako je množství dodané energie, intenzita paprsku a další, aby nedocházelo k nežádoucímu hrubnutí zrna nebo k natavení materiálu. [37]

### 3.3.3 Přetavování

Přetavování se řadí mezi základní technologie povrchového zpracování v kapalné fázi. U přetavování, na rozdíl od kalení a žihání, dochází k rychlému ohřevu materiálu nad teplotu tání a tvorbě lokální tavné lázně. Po ohřevu následuje krátká výdrž na dané teplotě a rychlé ochlazení, kdy je teplo odváděno do okolního objemu materiálu. Při rychlém tuhnutí taveniny dochází ke změně mikrostruktury a precipitaci nových fází v povrchové vrstvě [37]. Přetavováním pomocí elektronového paprsku lze zpracovávat těžko tavitelné a reaktivní kovy či slitiny, jako například wolfram, titan, molybden a jiné. U hořčkových slitin lze přetavením povrchové vrstvy dosáhnout jemnozrné struktury s vyšší tvrdostí a lepší korozní odolností.

Povrchové přetavování elektronovým paprskem se také využívá pro zhutnění porézních materiálů (např. slinuté materiály, hliníkové slitiny, aj.) nebo povrchových vrstev a povlaků, jako jsou vazebné povlaky v tepelných bariérách. Vytvořením rychle se pohybující tavné lázně v prostředí vakua, lze získat přetavenou mikrostrukturu s minimálním množstvím pórů a trhlin. Přetavování vazebných povlaků typu MCrAlY vede ke vzniku jemnozrné mikrostruktury, snižuje se rychlost růstu ochranné vrstvy oxidu hlinitého za vysokých teplot a tím se zvyšuje oxidační odolnost povlaku a také jeho životnost, jak dokládá práce [38]. V závislosti na hloubce přetavení může dojít k propojení materiálu vazebného povlaku se základním materiálem a tudíž k zániku rozhraní. [39]

### 3.3.4 Legování

Mezi další technologie využívající elektronový paprsek pro povrchové zpracování patří legování. Tento proces probíhá v kapalné fázi s využitím přídavného legujícího materiálu. Elektronovým paprskem dochází k ohřevu povrchu základního materiálu spolu s přídavným materiálem nad teplotu tání. Legury jsou do taveniny přidávány buď ve formě drátu, nebo tenké

vrstvy, která se nanáší na povrch materiálu před jeho natavením. Při tavení dochází na povrchu základního materiálu ke vzniku lokální tavné lázně a k promísení základního a legujícího materiálu. Následuje rychlé ochlazení a vznik povrchové vrstvy s odlišným chemickým složením a mikrostrukturou než má základní materiál. Tímto způsobem lze vytvářet legované povrchové vrstvy s různými kombinacemi základního a přídatného materiálu a přizpůsobit tak danou součást konkrétní aplikaci. [35] [37]

## 4 Cíle práce

Cílem této diplomové práce je připravit keramické povlaky yttriem stabilizovaného oxidu zirkoničitého (YSZ) v systému tepelných bariér pomocí nové technologie hybridního plazmatického nástřiku standardním postupem za použití prášku a modifikovaným způsobem za použití suspenzního prekurzoru, a ověřit použitelnost vazebných povlaků přetavených elektronovým paprskem pro nanášení svrchních keramických povlaků. Experimentální studie je zaměřena na charakterizaci struktury a vybraných vlastností takto připravených keramických a vazebných povlaků v tepelných bariérách.

Povlak typu CoNiCrAlY, použitý v práci, se díky svým vhodným mechanickým a fyzikálním vlastnostem nejčastěji využívá v systému tepelných bariér jako oxidační bariéra a vazebná mezivrstva mezi slitinou základního materiálu a izolačním keramickým povlakem. V práci je povlak deponován jednak standardním postupem prostřednictvím vysokorychlostního nástřiku plamenem a nově ověřovanou technologií studené kinetické depozice. Porovnání obou technologií je tak jedním z dílčích cílů práce.

Následné přetavení elektronovým paprskem patří k nově ověřovaným technologiím přípravy vazebných povlaků. Vliv přetavování vazebných povlaků v tepelných bariérách je poměrně široce zkoumán, z důvodů možného nahrazení procesu žhání touto technologií. Tepelné zpracování vede ke zlepšení přilnavosti, díky difúzi prvků přes rozhraní mezi substrátem a povlakem, a také dochází k precipitaci fáze  $\beta$  z přesyceného tuhého roztoku  $\gamma$  ve vazebných povlacích, čehož by mohlo být dosaženo pomocí přetavení elektronovým paprskem. To by v průmyslu výrazně zkrátilo dobu výroby komponent s tepelnými bariérami. Dopad naznačeného postupu patří k dalším dílčím cílům práce.

Technologie WSP-H neboli hybridní plazmatický systém nástřiku patří k nově zkoumaným, vysoce entalpickým technologiím nanášení keramických povlaků. Výhodou této metody je možnost nanášení povlakového materiálu jak ve formě prášku, tak ve formě suspenze. Motivací pak je vytvoření povlaku s velmi jemnou strukturou s kolumnárními zrny za použití suspenze. Tato metoda by mohla být ekonomickou alternativou EB-PVD, kdy by keramické povlaky mohly dosahovat nízkých tepelných vodivostí a zároveň být odolné vůči deformacím a teplotním šokům. Výsledek aplikace uvedeného postupu je pak předmětem další části práce.

## 5 Experimentální část

Experimentální část diplomové práce byla zaměřena na charakterizaci struktury a vlastností tepelných bariér nanesených na vazebné krycí povlaky přetavené elektronovým paprskem. V rámci experimentu byl připraven soubor vzorků podle následujícího postupu.

Vazebný povlak byl vytvořen pomocí technologií HVOF a studené kinetické depozice depozičním nanesením CoNiCrAlY prášku na destičky z Inconelu 718 o rozměrech 100x20x3,2 mm. Následně byly destičky s vazebnými nástřiky přetaveny elektronovým paprskem za použití dvou různých podmínek elektronového paprsku. Vybrané destičky byly po přetavení žíhány ve vakuové peci. U vazebných povlaků byla hodnocena jejich mikrostruktura a chemické složení ve stavu po přetavení a v žíhaném stavu po přetavení.

Dále byly základní destičky rozřezány na metalografické pile na jednotlivé vzorky o rozměrech 24x20x3,2 mm a povrch nanesených vazebných povlaků byl zdrsňen pomocí abrazivního tryskání korundovým práškem pro lepší adhezi nanášeného keramického povlaku. Po aplikaci tryskání byla změřena drsnost povrchu nástřiků.

Na vybranou polovinu vzorků byl následně nanesen technologií WSP-H keramický povlak YSZ ve formě prášku a na druhou polovinu vzorků byl nanesen keramický povlak YSZ ve formě suspenze také pomocí technologie WSP-H. U keramických povlaků byla analyzována jejich mikrostruktura a chemické složení. Také byla změřena drsnost povrchu keramických nástřiků a pomocí Archimedovy metody byla změřena jejich hustota a vypočtena hodnota otevřené pórovitosti.

Byla provedena rentgenová difrakční analýza vazebných a keramickým povlaků za účelem zjištění jejich fázového složení. Také byla změřena tvrdost vazebných povlaků pomocí mikrotvrdoměru a nanoindentace. U keramických povlaků byly nanoindentací vyhodnoceny jejich mikromechanické vlastnosti.

### 5.3 Použité materiály

Materiály pro experiment byly zvoleny na základě jejich mechanických a fyzikálních vlastností, díky kterým jsou nejčastěji využívány u tepelných bariér. Materiál pro substrát byl zvolen vzhledem k rozšířenosti jeho použití v technické praxi.

#### 5.3.1 Inconel 718

Jako materiál pro substrát byla použita niklová superslitina Inconel 718. Na destičky o rozměrech 100x20x3,2 mm z niklové superslitiny byly nanášeny vazebné nástřiky. Chemické složení materiálu substrátu bylo ověřeno pomocí EDS (energiově disperzní spektrometrie) a v Tab. 4 bylo porovnáno s údaji od dodavatele (Plasma Giken, Japonsko).

Tab. 4 Chemické složení Inconelu 718 [hm. %]

Prvek	Ni	Cr	Fe	Nb	Mo	Ti	Al
Dle výrobce	50,0-55,0	17,0-21,0	zbytek	4,75-5,5	2,8-3,3	0,65-1,15	0,2-0,8
EDS	51,5	17,8	20,3	5,4	3,2	1,1	0,7

Z výsledků analýzy EDS vyplývá, že všechny sledované prvky se pohybují v rozmezí hodnot udávaných dodavatelem.

### 5.3.2 CoNiCrAlY

Materiálem pro vazebný povlak byl CoNiCrAlY prášek. Pro nanášení pomocí technologií HVOF a studené kinetické depozice byly použity dva typy materiálů CoNiCrAlY. Konkrétní obchodní názvy materiálů nebyly dodavatelem nástřiků poskytnuty, avšak bylo poskytnuto jejich chemické složení vyplývající rovněž z výsledků EDS analýz. Ty jsou uvedeny v Tab. 5 pro technologii HVOF a v Tab. 6 pro technologii studené kinetické depozice.

Tab. 5 Chemické složení prášku CoNiCrAlY pro technologii HVOF [hm. %]

Prvek	Co	Ni	Cr	Al	Y	Fe	jiné
Dle výrobce	zbytek	31,0-33,0	20,0-22,0	7,0-9,0	0,35-0,65	max. 0,15	max. 0,4
EDS	38,35	31,6	20,8	8,7	0,5	0,05	-

Z analýzy EDS prášku CoNiCrAlY pro HVOF vyplývá, že obsahy jednotlivých prvků odpovídají hodnotám, které udává dodavatel nástřiků.

Tab. 6 Chemické složení prášku CoNiCrAlY pro technologii studené kinetické depozice [hm. %]

Prvek	Co	Ni	Cr	Al	Y	jiné
EDS	38,98	31,75	20,77	7,86	0,5	-

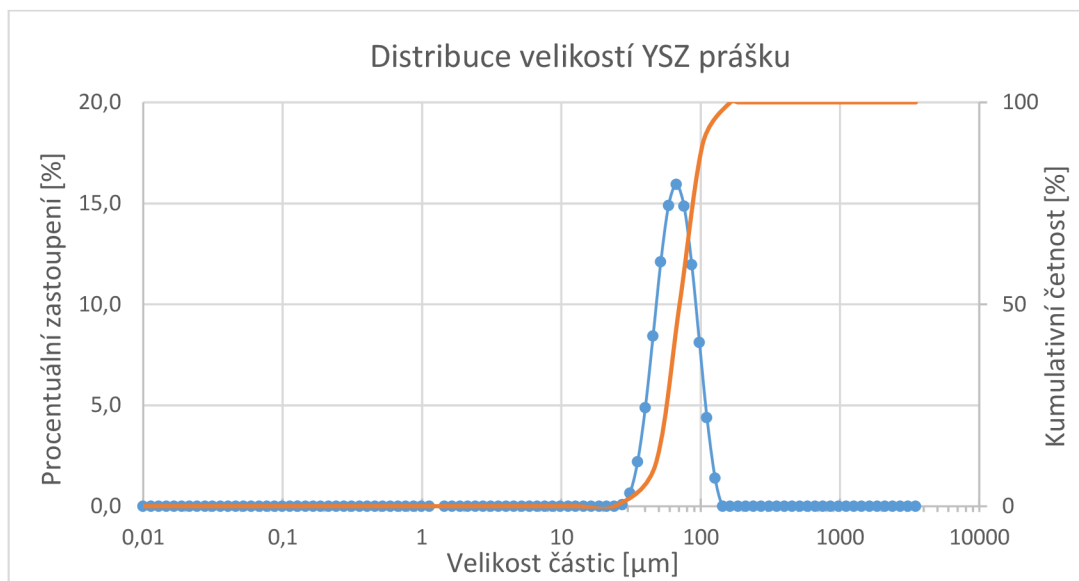
Dále byly poskytnuty hodnoty distribuce jednotlivých velikostí částic prášku měřené metodou dynamické obrazové analýzy. Pro technologii HVOF se velikosti částic prášku pohybovaly v rozmezí 21–47  $\mu\text{m}$ , přičemž průměrná hodnota byla 32  $\mu\text{m}$  a pro metodu studené kinetické depozice se velikost částic pohybovala 10–20  $\mu\text{m}$  a průměrná velikost byla 18,6  $\mu\text{m}$ .

### 5.3.3 YSZ

Pro depozici svrchního keramického povlaku byly použity dva typy YSZ (yttriem stabilizovaný oxid zirkoničitý), a to ve formě prášku a suspenze.

#### 5.3.3.1 YSZ prášek

Práškovým materiálem byl YSZ se 7 mol. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Amperit 827.006 (HC Starck, Spolková republika Německo). Částice prášku byly aglomerovány a vyrobeny technologií slinování. Pomocí laserové difrakce byla zjištěna velikost částic prášku a také distribuce jednotlivých velikostí, což bylo důležité pro určení vhodnosti materiálu pro depozici vysoce entalpickým plazmovým nástřikem. Analýza byla provedena na přístroji Mastersizer 3000 (Malvern Panalytical, Velká Británie). Výsledky jsou znázorněny graficky na Obr. 20.



Obr. 20 Distribuce velikostí částic YSZ prášku

Z výsledků měření vyplývá, že velikosti částic prášku se pohybují v rozmezí od 47 do 104  $\mu\text{m}$ , průměrná velikost byla 70,6  $\mu\text{m}$  a směrodatná odchylka 30,7  $\mu\text{m}$ .

### 5.3.3.2 YSZ suspenze

Dalším použitým materiálem pro keramický povlak byla 25 % suspenze YSZ na bázi ethanolu (Treibacher Industrie AG, Rakouská republika), kde YSZ obsahoval 8 mol. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a malé množství jiných oxidů. Chemické složení suspenze je uvedeno v Tab. 7. Hustota suspenze byla  $1000 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Viskozita byla změřena pomocí viskozimetru DV2TLV (Brookfield, USA) a dosahovala hodnoty 0,97 mPa·s při vysokých smykových rychlostech srovnatelných s rychlostmi dávkování suspenze do proudu plazmatu. Laserovou difrací na přístroji S3500 (Microtrac, USA) byla analyzována distribuce velikostí částic tuhé fáze, přičemž průměrná velikost částic byla 0,56  $\mu\text{m}$ . Hodnoty analýz velikostí částic a EDS byly poskytnuty výrobcem.

Tab. 7 Chemické složení suspenze YSZ [mol. %]

Oxid	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{HfO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{ZrO}_2$
EDS	8,0	1,88	0,034	0,004	0,002	max. 0,004	zbytek

## 5.4 Depozice povlaků

Pro depozici vazebných povlaků byla zvolena konvenční technologie vysokoteplotních žárových nástřiků HVOF a nově ověřovaná technologie studené kinetické depozice (Plasma Giken, Japonsko). Pro nanášení keramických povlaků pak byla zvolena nekonvenční metoda plazmového nástřiku s hybridním systémem stabilizace oblouku WSP-H (Ústav fyziky plazmatu AV, Česká republika).

Po depozici vazebných povlaků byl jejich povrch zdrsňen pomocí abrazivního tryskání korundem pro lepší adhezi keramických nástřiků. Drsnost povrchu byla změřena přenosným drsnoměrem SurfTest SJ-210 (Mitutoyo, Japonsko). Střední aritmetická odchylka profilu povrchu vazebných nástřiků  $R_a$  byla 5,82  $\mu\text{m}$ . Povrchová drsnost keramických nástřiků byla

měřena stejným přístrojem a dosahovala hodnoty  $R_a = 10,0 \mu\text{m}$  pro YSZ naneseným v prášku a  $R_a = 16,6 \mu\text{m}$  pro YSZ se suspenzním prekurzorem.

Archimedovou metodou vážení byly určeny hustoty deponovaných YSZ nástřiků. Hustota povlaku naneseného ve formě prášku byla  $5,36 \text{ g/cm}^3$  a při srovnání měřené hustoty s tabulkovou hodnotou bylo odvozeno množství otevřené pórovitosti, které dosahovalo 10,6 %. Nástřík YSZ nanesený v suspenzi měl hustotu  $21,6 \text{ g/cm}^3$  a množství otevřené pórovitosti bylo vyhodnoceno jako 21,6 %.

#### 5.4.1 HVOF

Nanášení vazebných povlaků technologií HVOF bylo provedeno společností Plasma Giken (Japonsko). Použitým přístrojem byl JP-5000 (FST, Nizozemsko). Parametry depozice jsou uvedeny v Tab. 8.

Tab. 8 Parametry HVOF nástřiku

Parametr	
Palivo	kerosin
Průtok paliva [l/hod]	22,7
Použitý plyn	kyslík
Průtok plynu [l/min]	870
Nosný plyn	dusík
Rychlost dávkování prášku [g/min]	65
Nástřiková vzdálenost [mm]	380

#### 5.4.2 Studená kinetická depozice

Depozice vazebných povlaků pomocí technologie studené kinetické depozice byla provedena společností Plasma Giken (Japonsko) na přístroji PCS-1000 od stejné společnosti. Parametry nanášení jsou uvedeny v Tab. 9.

Tab. 9 Parametry nanášení studenou kinetickou depozicí

Parametr	
Použitý plyn	hélium
Tlak plynu [MPa]	2,3
Tlak plynu v trysce [MPa]	2
Teplota předehřátí plynu [°C]	1000
Tlak přivádění prášku [MPa]	2,1
Nástřiková vzdálenost [mm]	20
Rychlost pohybu trysky [mm/s]	350

### 5.4.3 Plazmový nástřik WSP-H

Depozice svrchních keramických povlaků technologií WSP-H byly provedeny na Ústavu fyziky plazmatu AV (Česká republika). Použitým přístrojem byl hybridní vodní Plazmatron WSP-H 500 (ProjectSoft a Ústav fyziky plazmatu AV, Česká republika). Parametry nanášení nástřiku ve formě prášku a suspenze jsou uvedeny v Tab. 10.

Tab. 10 WSP-H 500 parametry depozice YSZ ve formě prášku a suspenze

Parametr	Práškový YSZ	Suspenzní YSZ
Plazmové médium	voda + argon	voda + argon
Proud [A]	500	500
Průtok média [l/min]	15	15
Vzdálenost dávkování prekurzoru [mm]	30	25
Nástřiková vzdálenost [mm]	300	100
Počet cyklů [-]	24	132
Rychlost pohybu trysky [mm/s]	30	30

Při nástřiku keramického povlakového materiálu ve formě prášku došlo k zahřátí substrátu přibližně na teplotu 250°C. Při nanášení suspenze pak došlo k intenzivnějšímu ohřátí substrátu, a to až na teplotu okolo 550°C, což bylo způsobeno zvýšením entalpie v důsledku přítomnosti ethanolu.

## 5.5 Modifikace mikrostruktury

U vzorků byly mikrostruktury vazebných povlaků modifikovány pomocí elektronového paprsku a následně byla vybraná část vzorků žihána v peci s ochrannou atmosférou. Tyto procesy byly prováděny na vzorcích bez naneseného keramického povlaku.

### 5.5.1 Přetavování elektronovým paprskem

Přetavování bylo provedeno pomocí elektronového děla K26 15-150 (Pro-beam, Spolková republika Německo). Vazebné povlaky byly přetavovány elektronovým paprskem za použití dvou různých podmínek přetavování (režimů), které jsou uvedeny v Tab. 11 a označeny číslicemi „1“ a „2“.

Tab. 11 Označení a použité parametry přetavování elektronovým paprskem

Označení	Parametry přetavování		Poznámka
	Proud svazku [mA]	Rychlost posuvu [mm/s]	
1	3 a 2,7	15 a 15	2x přetaveno, 3 s pauza mezi přetaveními
2	3 a 3	15 a 15	2x přetaveno, 5 min pauza mezi přetaveními



Dalšími parametry elektronového svazku, které zůstaly nezměněny u obou podmínek přetavování, byly frekvence kmitů elektronového svazku 10 kHz a urychlovací napětí 120 kV.

### 5.5.2 Žihání

Vybrané vzorky byly žihány ve vakuu při teplotě 1100°C po dobu 10 hodin. Žihání proběhlo ve vakuové peci Ústavu materiálů Jokohamské univerzity.

## 5.6 Metodika přípravy vzorků

Sada vzorků byla rozdělena do několika skupin podle technologie nanášení, působících tepelných podmínek pro modifikaci mikrostruktury vazebných povlaků a typu keramického materiálu. Celkový počet vzorků byl 16, přičemž počet teoreticky stejných vzorků vzhledem k jejich opakovatelnosti byly 2 vzorky pro vazebné povlaky a 8 vzorků pro keramické povlaky.

Jednotlivé vzorky byly následně označeny. Značení sestávalo ze čtyř symbolů „ABCD“, kde za symbol „A“ bylo dosazeno označení pro technologii nanášení vazebného povlaku – „CS“ pro studenou kinetickou depozici, nebo „HV“ pro technologii HVOF. Za symbol „B“ bylo dosazeno označení pro tepelné zpracování vazebných povlaků – „N“ pro nežíhaný stav, nebo „Ž“ pro žíhaný stav, atd. Významy jednotlivých symbolů jsou uvedeny v Tab. 12.

Tab. 12 Značení vzorků a jejich významy

Symbol	Označení	Význam
A	CS nebo HV	CS – studená kinetická depozice HV – HVOF
B	N nebo Ž	N – nežíhaný stav Ž – žíhaný stav
C	1 nebo 2	1 – podmínka přetavování (viz. Tab. 11) 2 – podmínka přetavování (viz. Tab. 11)
D	P nebo S	P – práškový YSZ S – suspenzní YSZ

Vzhled vzorků po depozici keramických povlaků je na Obr. 21. U některých vzorků s keramickým nástřikem naneseným v suspenzi, byla patrná spalace/delaminace tohoto nástřiku už v dodaném stavu (vzorek s bílým povlakem vlevo). Velikost vzorků byla 24x20x3,2 mm.



Obr. 21 Vzhled vzorků s keramickými nástřiky (suspenze – bílé povlaky, prášek – žluté povlaky)

Za účelem pozorování jednotlivých vzorků na skenovacím elektronovém mikroskopu byly připraveny metalografické výbrusy napříč povlaky. Nejprve byly vzorky rozřezány na stolní rozbrušovací pile MSX250 (Leco, Spojené státy americké) s chladicí kapalinou, aby nedocházelo k tepelnému ovlivnění jejich struktury. Následně byly od řezné kapaliny očištěny v ethanolu. Pro přípravu výbrusů byla použita pouze jedna polovina každého vzorku. Druhá polovina vzorků s keramickými nástřiky nanesených v prášku, byla podrobena tepelnému cyklování, které je blíže popsáno v kapitole 5.8.

Během běžné manipulace se vzorky při jejich přípravě a řezání, docházelo u vzorků s keramickým povlakem naneseným ve formě suspenze, k odlupování nástřiku. U povlaků s práškovým keramickým prekurzorem nebyla patrná žádná delaminace.

Vzorky byly zalisovány za tepla v epoxidové pryskyřici MultiFast Green a ClaroFast (Struers, Dánsko) v lisu PR-4X (Leco, Spojené státy americké). Dále byly zalisované vzorky broušeny a leštěny na brusce/leštičce GPX 300 (Leco, Spojené státy americké). Pro broušení byla použita zrnitost brusného papíru od 240 až po 2400, následně byly vzorky leštěny na leštícím plátně za použití 3  $\mu$  a 1  $\mu$  diamantové pasty. Pro ověření kvality vyleštěného povrchu byly vzorky pozorovány pod světelným mikroskopem GX51 (Olympus, Japonsko). U vzorků s keramickým nástřikem naneseným v suspenzi došlo, pravděpodobně při tlaku vzniklém lisováním, ke zničení nástřiku a nebylo možné jej pozorovat. Tyto vzorky byly znovu zality za studena do průhledné epoxidové pryskyřice EpoFix Kit (Struers, Dánsko) a byly broušeny a leštěny podle předchozího postupu.

## **5.7 Hodnocení vzorků**

U jednotlivých vzorků byla hodnocena jejich mikrostruktura a chemické složení. Také byly vyhodnoceny jejich mikromechanické vlastnosti jako je tvrdost a modul pružnosti.

### **5.7.1 Hodnocení mikrostruktury a chemického složení**

Metalografické výbrusy byly ve vyleštěném stavu pozorovány za použití skenovacího elektronového mikroskopu SEM – XL 30 (Philips, Nizozemsko). Před vložením výbrusů do komory elektronového mikroskopu musely být pouhličeny, protože byly zality do nevodivých pryskyřic. Ze získaných snímků byla analýzou obrazu u vazebných povlaků hodnocena tloušťka nástřiku a plošný obsah fází u žíhaných povlaků. U keramických povlaků pak byla hodnocena tloušťka povlaku, porozita a procentuální část delaminace povlaku od vazebné vrstvy.

Na metalografických výbrusech bylo také hodnoceno chemické složení povlaků pomocí analýzy EDS, pro kterou byl použit detektor Edax (Edax, Spojené státy americké). Byly provedeny bodové a plošné analýzy a také mapování chemického složení. Liniová analýza byla u vzorků provedena na rastrovacím elektronovém mikroskopu Ultra Plus (Zeiss, Spolková republika Německo) za použití EDS detektoru X-max (Oxford Instruments, Velká Británie).

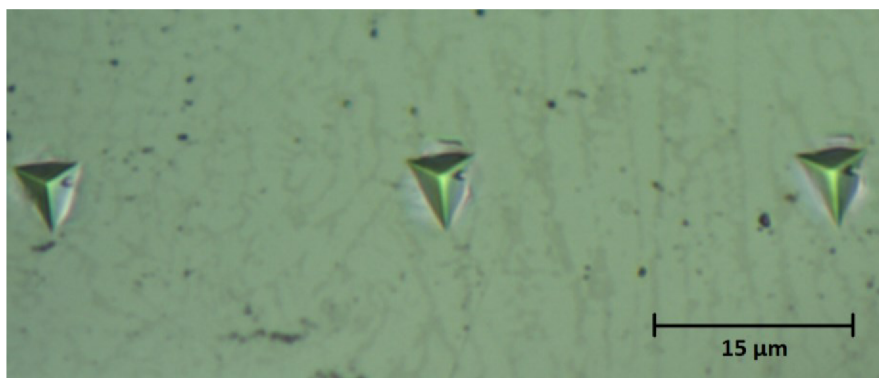
### **5.7.2 Rentgenová difrakční analýza**

Dále byla provedena rentgenová difrakční analýza za použití přístroje X'Pert (Malvern Panalytical, Velká Británie) s detektorem X'Celerator. Přístroj byl nastaven na napětí 40 kV a proud 30 mA. Měření bylo provedeno v rozsahu 10–100° úhlu 2 $\theta$  s krokem 0,017°. Byla použita měděná anoda a Bragg-Brentanovo uspořádání. Kvantitativní a kvalitativní analýza výsledků byla provedena Rietveldovou metodou. Pro analýzu byl použit software HighScore Plus od stejné firmy s využitím databází pdf2 a ICSD.

### 5.7.3 Měření mikromechanických vlastností

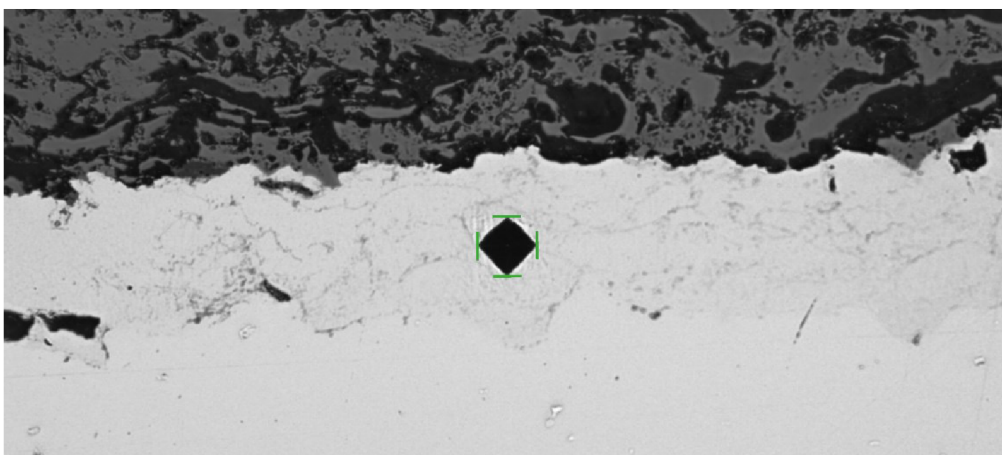
Metodou instrumentovaného měření tvrdosti za použití Berkovichova indentoru neboli nanoindentací byly vyhodnoceny mikromechanické vlastnosti (tvrdost a Youngův modul pružnosti) vazebného a keramického povlaku z metalografických výbrusů. Vyhodnocení vycházelo z experimentálních dat detekce změny hloubky vtisku v závislosti na nárůstu zatížení indentoru. Použitým přístrojem byl NHT2 (CSM Instruments, Švýcarsko) s diamantovým hrotem typu Berkovich (třístranný jehlan).

U vazebných povlaků bylo na každém vzorku provedeno 10 vtisků, přičemž mezi jednotlivými vtisky byla vzdálenost 30  $\mu\text{m}$  (Obr. 22). Maximální zatížení bylo nastaveno na 100 mN. Také byly změřeny tvrdosti jednotlivých fází u vazebného povlaku. Bylo provedeno 5 vtisků při zatížení 25 mN. Na keramických nástřících bylo provedeno 5 vtisků se vzdáleností 7  $\mu\text{m}$  mezi jednotlivými vtisky. Maximální použité zatížení bylo také 25 mN.



Obr. 22 Snímek vtisků při nanoindentaci vazebného povlaku (zatížení 100 mN)

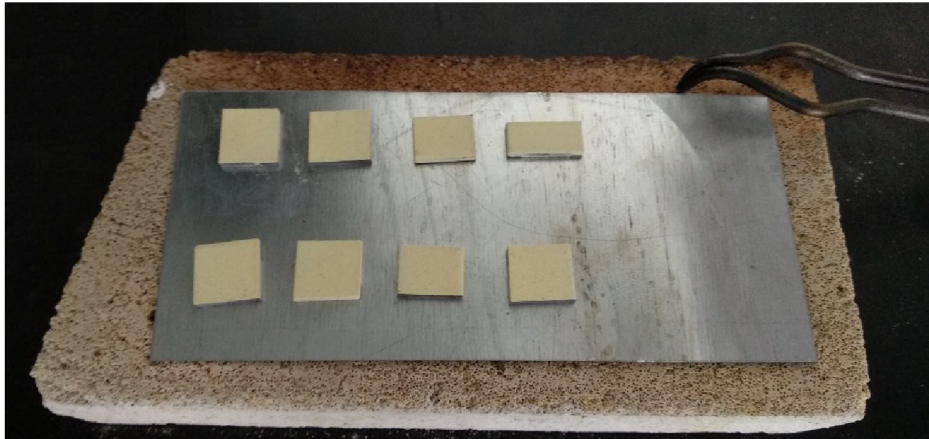
Tvrdost vazebných povlaků byla také změřena mikrotvrdoměrem, při které byl použit přístroj Q10A (Qness, Rakouská republika). Indentorem byl Vickersův jehlan a měření probíhalo při zatížení 200 g (1,962 N). Měření plochy vtisku bylo prováděno automaticky pomocí měřícího objektivu se zvětšením 20x (Obr. 23). Na každém vzorku bylo provedeno 15 vtisků. U keramických nástřiků nebylo možné změřit jejich tvrdost mikrotvrdoměrem, z důvodů vysoké porozity povlaku.



Obr. 23 Snímek vtisku při měření tvrdosti vazebného povlaku mikrotvrdoměrem

## 5.8 Tepelné cyklování

Vzorky s keramickými nástříky nanesenými v prášku byly podrobeny tepelnému cyklování v žíhací peci L09V (LAC, Česká republika) za přítomnosti oxidační atmosféry. Jeden cyklus sestával z vložení vzorků do pece, která byla vyhřátá na 750°C, setrvání po dobu 1 hodiny na této teplotě, a následného vytažení vzorků a jejich ochlazování na vzduchu po dobu 30 minut. Vzorky byly ponechány k vychladnutí na pokojovou teplotu na šamotové cihle s kovovým plechem, jak je patrné z Obr. 24. Takto bylo provedeno 50 cyklů.



*Obr. 24 Vzorky pro tepelné cykly*

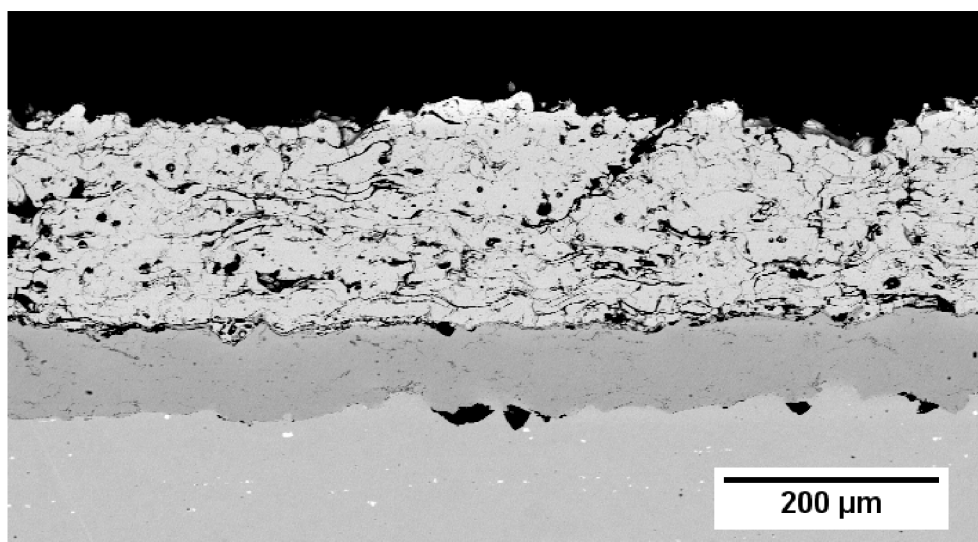
Před prvním cyklem byla u každého vzorku natřena odkrytá část substrátu (Inconel 718), tedy boky vzorku a spodní strana, nátěrem proti oxidaci Condursal Z1100 (Nüssle, Spolková republika Německo). Tento nátěr se používá pro ochranu proti oxidaci při tepelném zpracování v rozmezích teplot 600–1100°C po dobu maximálně 7 hodin. Proto byl každých 5 cyklů nátěr obnoven. Před obnovením nátěru byla prováděna fotodokumentace jednotlivých vzorků, vždy po 5 cyklech.



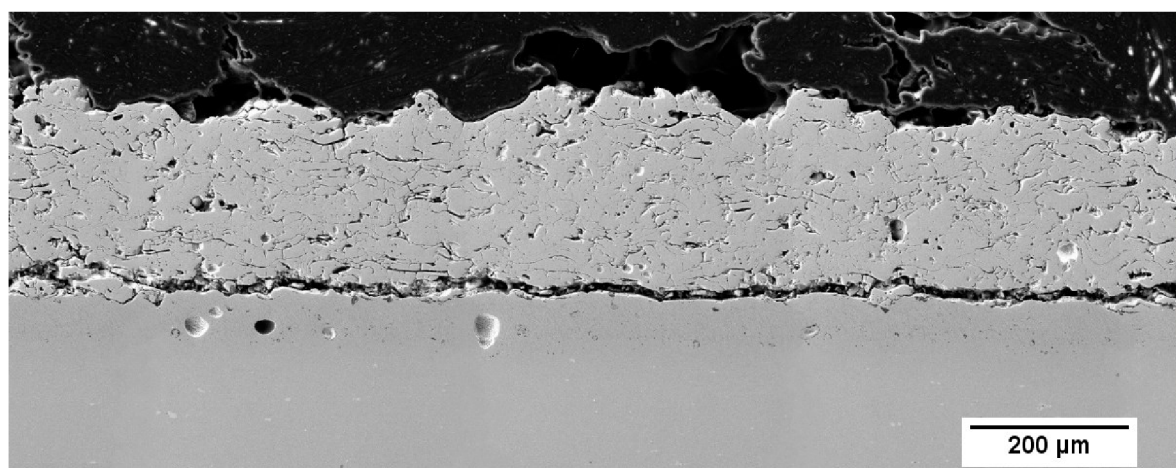
## 6 Výsledky

### 6.1 Keramický povlak nanesený v prášku

U keramických povlaků byla hodnocena jejich mikrostruktura a chemické složení. Průměrná porozita keramických povlaků nanesených v prášku je 19 % a průměrná tloušťka dosahuje velikosti 216  $\mu\text{m}$ . Mikrostruktura povlaků je tvořena splaty, póry a trhlinami. U všech vzorků s tímto typem keramického povlaku, jsou na rozhraních s vazebnými povlaky patrné defekty v podobě viditelných trhlin a porozity. Na rozhraní jsou také přítomny částice oxidu hlinitého, které jsou viditelné při mapování chemického složení. Na Obr. 25 je na příkladu vzorku HVN1P zobrazena mikrostruktura keramického povlaku naneseného ve formě prášku. U některých vzorků došlo k částečné delaminaci keramického povlaku, jak je patrné na Obr. 26 (vzorek CSŽ2P). Procentuální podíl delaminace povlaku YSZ naneseného v prášku na jednotlivých vzorcích a hodnocení nedelaminovaného rozhraní jsou uvedeny v Tab. 13.



Obr. 25 Mikrostruktura keramického povlaku – vzorek HVN1P (BSE)

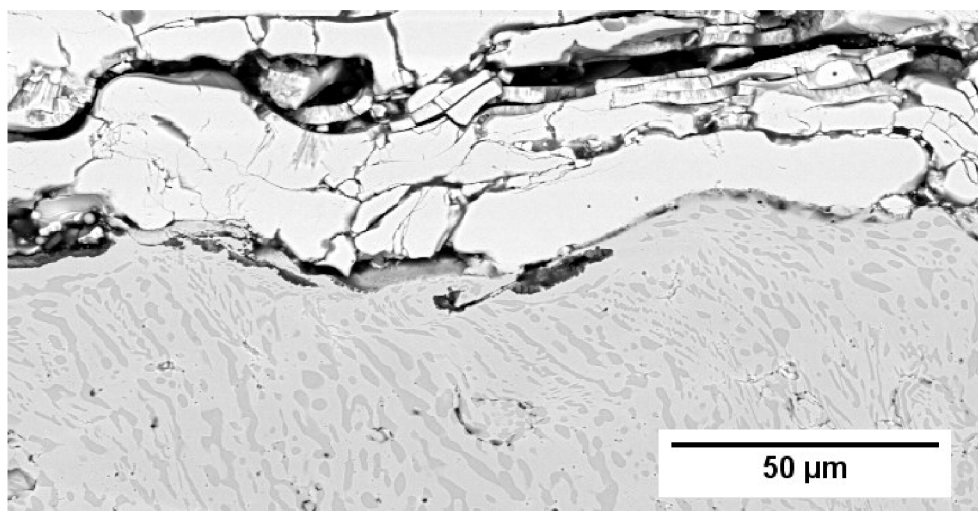


Obr. 26 Delaminace keramického povlaku – vzorek CSŽ2P (SE)

Tab. 13 Procentuální podíl delaminace YSZ povlaku naneseného v prášku a hodnocení rozhraní

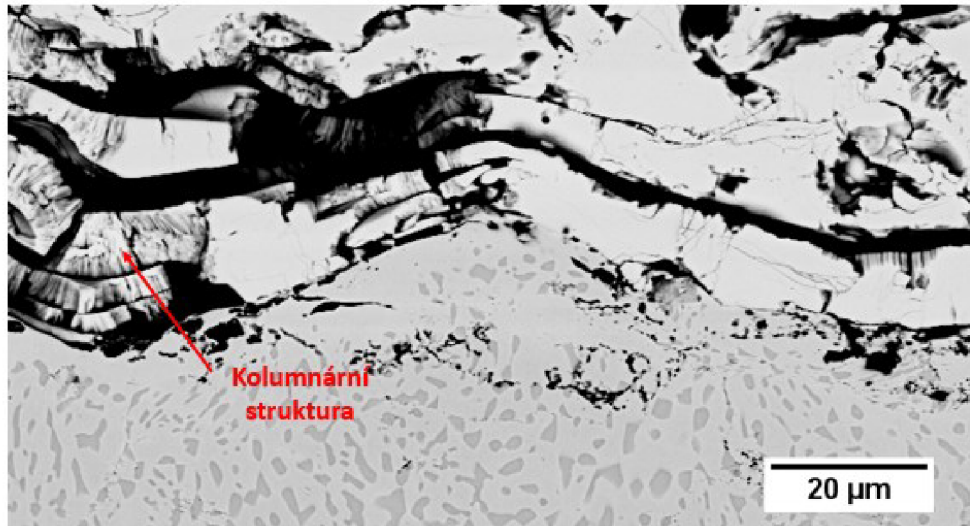
Vzorek	Podíl delaminace [%]	Hodnocení nedelaminovaného rozhraní
CSN1P	29,8	Větší množství trhlin a pórů na rozhraní, z části spojeno rozhraní BC/TC
CSN2P	7,7	Menší množství trhlin a pórů na rozhraní, z větší části spojeno rozhraní BC/TC
CSŽ1P	36,5	Velká kumulace trhlin a pórů na rozhraní, místy spojeno rozhraní BC/TC
CSŽ2P	85,8	Na zbytku rozhraní trhliny a póry, pouze výjimečně spojeno rozhraní BC/TC
HVN1P	17,1	Kumulace trhlin a pórů na rozhraní, z části spojeno rozhraní BC/TC
HVN2P	21,1	Menší množství trhlin a pórů na rozhraní, z větší části spojeno rozhraní BC/TC
HVŽ1P	bez delaminace	Velká kumulace trhlin a pórů na rozhraní, místy spojeno rozhraní BC/TC
HVŽ2P	70,5	Na zbytku rozhraní kumulace trhlin a pórů, výjimečně spojeno rozhraní BC/TC

Detail rozhraní keramického a vazebného povlaku, naneseného technologií studené kinetické depozice (příklad na vzorku CSŽ1P), je viditelný na Obr. 27. Na rozhraní je místy patrné spojení splatů keramického povlaku s povrchem vazebného povlaku. Po celé délce nástřiku jsou však na rozhraní přítomny trhliny, póry a částice oxidu hlinitého. Jednotlivé splaty jsou v povlaku ohraničeny mikrotrhlinami a je zde také patrná trhlinka vedoucí nad rozhraním.



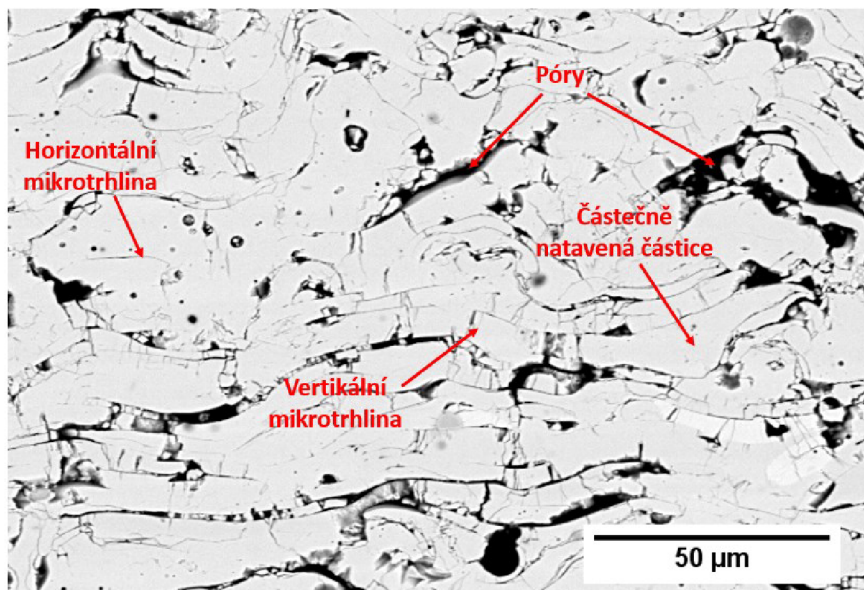
Obr. 27 Detail rozhraní keramického a vazebného CS povlaku – vzorek CSŽ1P (BSE)

Na detailu rozhraní keramického a vazebného povlaku, deponovaného technologií HVOF (příkladem je vzorek HVŽ2P), jsou viditelné trhliny, póry a částice oxidu hlinitého, jak dokládá Obr. 28. Místy je patrné spojení mezi povlaky. Nad rozhraním jsou také viditelné trhliny vedoucí po hranicích jednotlivých splatů. U některých splatů došlo k lomu a lze pozorovat jejich strukturu s jemnými kolumnárními zrny.



Obr. 28 Detail rozhraní keramického a vazebného HVOF povlaku – vzorek HVŽ2P (BSE)

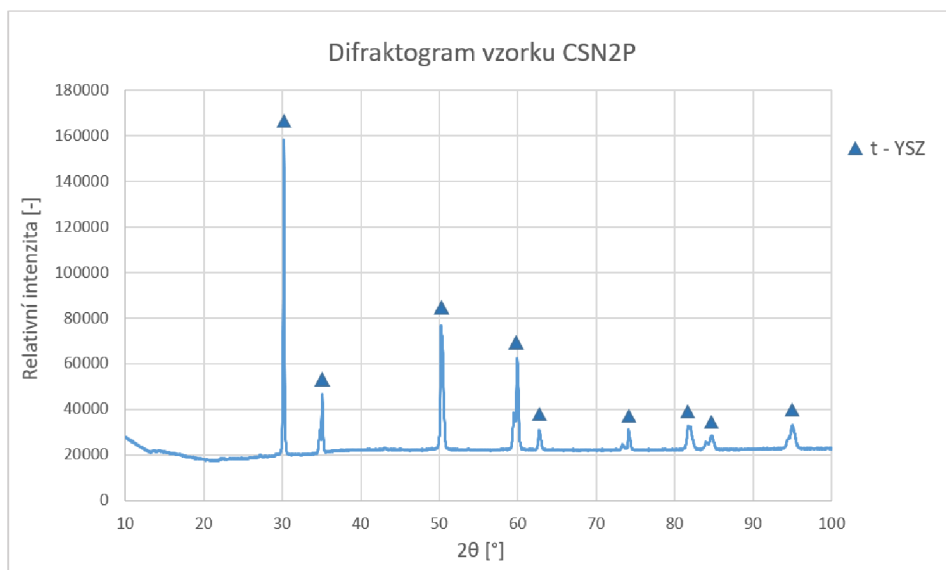
Na Obr. 29 je zobrazen detail mikrostruktury nástřiku (vzorek HVN2P). Jsou na něm zřetelné jednotlivé sploty a částečně natavené částice, které jsou ohraničeny póry, vertikálními a horizontálními mikrotrhlinami.



Obr. 29 Detail mikrostruktury keramického povlaku – vzorek HVN2P (BSE)

Za účelem identifikace a ověřování fází v keramickém povlaku, byla u vzorku CSN2P provedena rentgenová difrakční analýza. Difraktogram vzorku CSN2P je uveden na Obr. 30. Z analýzy difraktogramu a chemického složení vyplývá, že se v povlaku vyskytuje tetragonální fáze YSZ (t-YSZ).



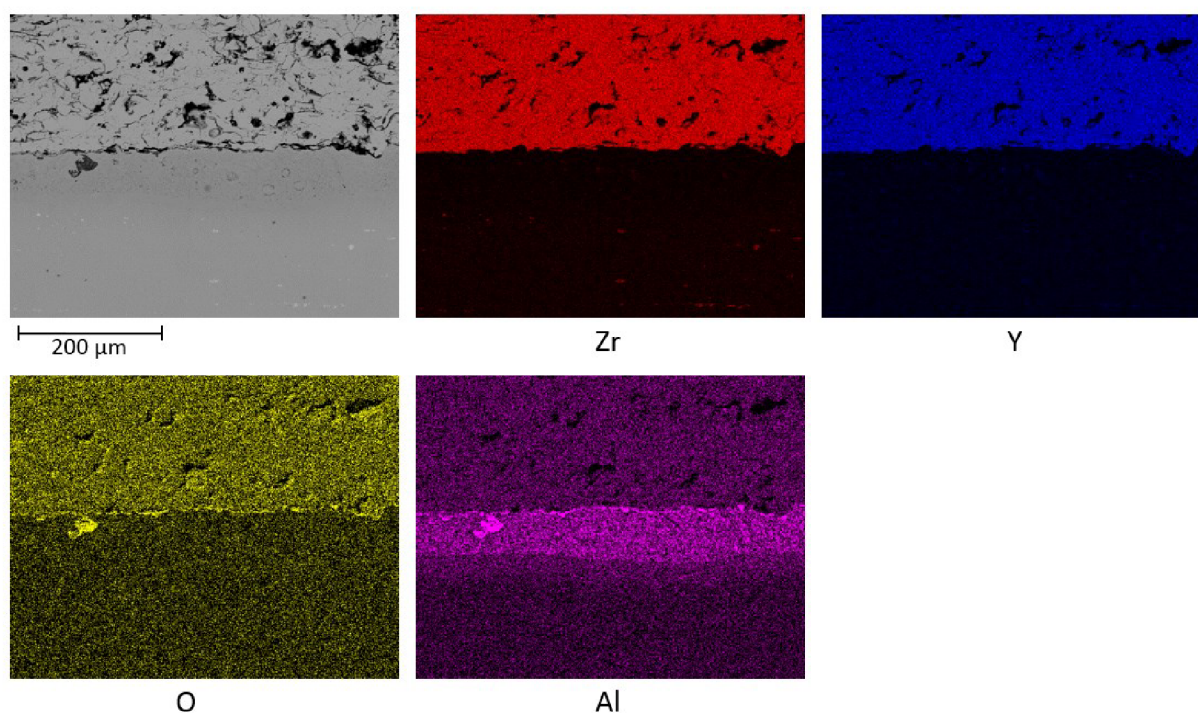


Obr. 30 Difraktogram keramického povlaku u vzorku CSN2P

Průměrné chemické složení keramických nástřiků je uvedeno v Tab. 14. Dále bylo provedeno mapování chemického složení, za účelem sledování rozložení jednotlivých prvků v nástřiku. Výsledky EDS mapování pro yttrium, zirkonium, kyslík a hliník jsou patrné na Obr. 31 (vzorek CSŽ1P). Oxid hlinitý se na rozhraní vazebného a keramického povlaku vyskytuje v tenčí vrstvě a také ve formě samostatných částic.

Tab. 14 Průměrné chemické složení keramických nástřiků nanesených v prášku [hm. %]

Prvek	O	Y	Zr
Keramický nástřík	22,2	12,2	65,1

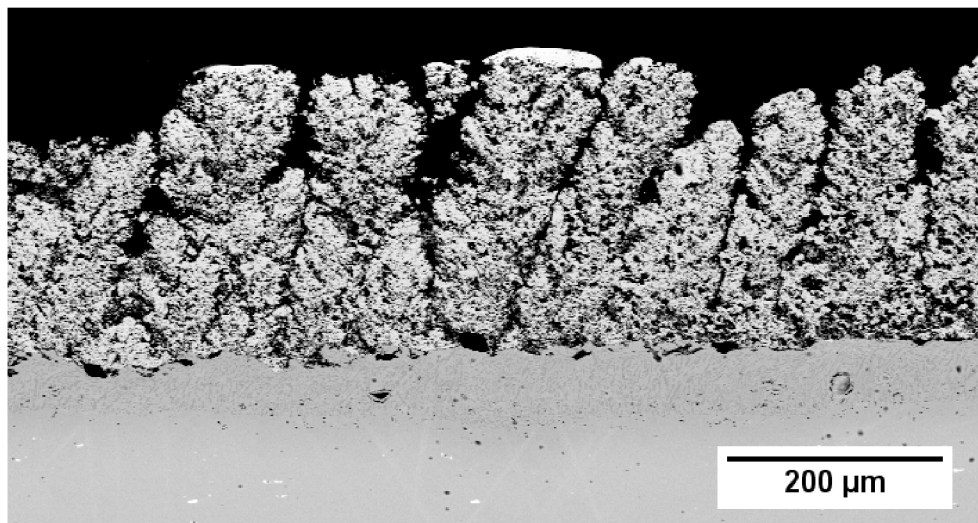


Obr. 31 Výsledky mapování chemického složení keramického povlaku YSZ – vzorek CSŽ1P

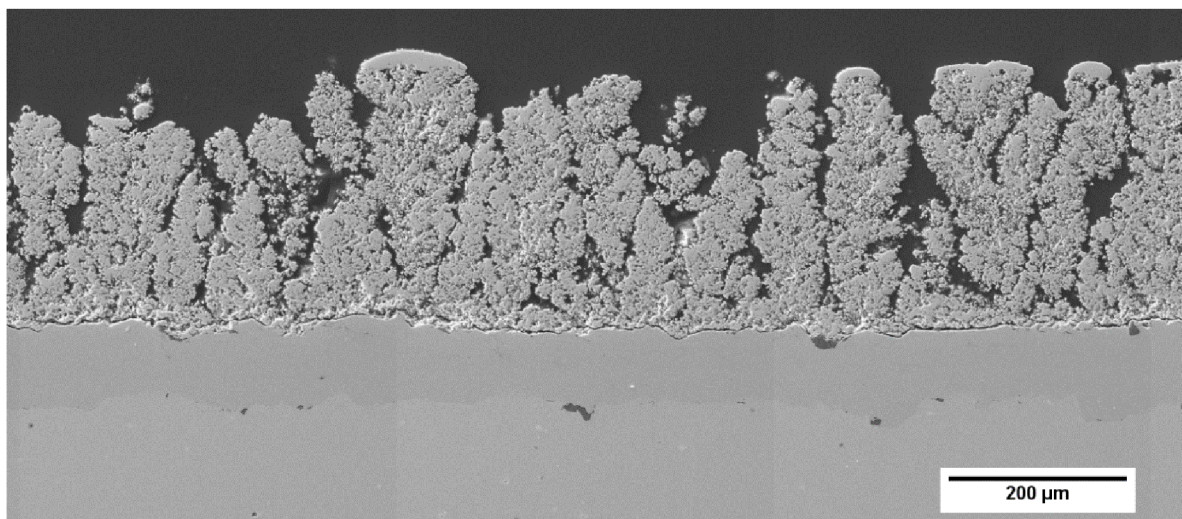


## 6.2 Keramický povlak nanesený v suspenzi

Keramické povlaky nanesené v suspenzi mají průměrnou tloušťku 274  $\mu\text{m}$  a obsahují přibližně 39 % porozity. Na Obr. 32 je na příkladu vzorku CSŽ1S zobrazena mikrostruktura keramického povlaku naneseného v suspenzi. Keramický povlak je tvořen mikrostrukturou s kolumnárními zrny, které jsou obklopeny interkolumnárními mezerami a póry. U některých kolumnárních zrn jsou patrné horizontální trhliny. Na rozhraní keramického a vazebného povlaku jsou přítomny částice oxidu hlinitého. U všech vzorků došlo na rozhraní s vazebným povlakem buď k částečné, nebo k úplné delaminaci keramického povlaku. Delaminace povlaku u vzorku HVN1S je viditelná na Obr. 33. Procentuální podíly delaminace YSZ povlaku na jednotlivých vzorcích jsou shrnuty v Tab. 15.



Obr. 32 Mikrostruktura keramického povlaku – vzorek CSŽ1S (BSE)

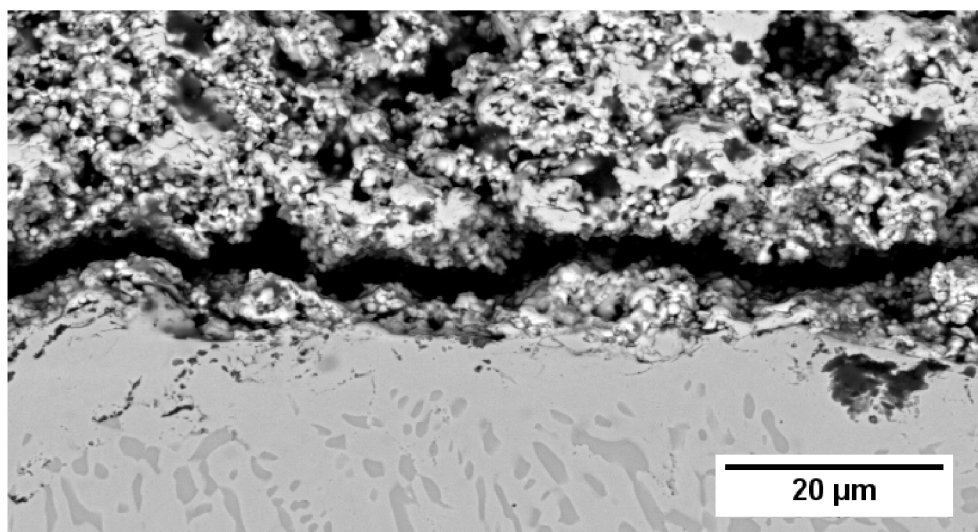


Obr. 33 Delaminace keramického povlaku – HVN1S (SE)

Tab. 15 Procentuální podíl delaminace YSZ povlaku naneseného v suspenzi

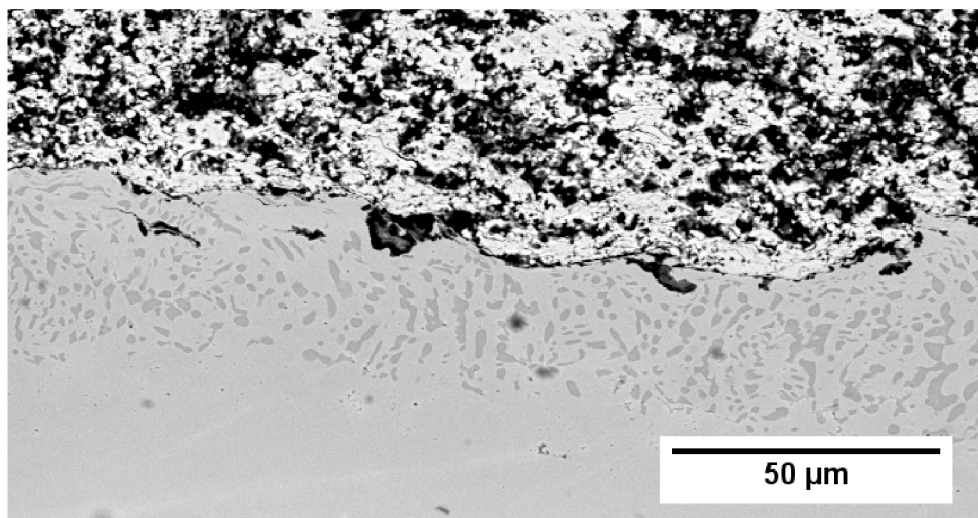
Vzorek	Podíl delaminace [%]	Poznámka
CSN1S	40	Delaminace uprostřed vzorku, okraje vzorku jsou bez delaminace
CSN2S	69	Delaminace uprostřed vzorku, okraje vzorku jsou bez delaminace
CSŽ1S	55	Delaminace uprostřed vzorku, okraje vzorku jsou bez delaminace
CSŽ2S	86	Delaminace od okraje vzorku, druhý okraj vzorku bez delaminace
HVN1S	100	–
HVN2S	93	Delaminace od okraje vzorku, druhý okraj vzorku bez delaminace
HVŽ1S	23	Delaminace od okraje vzorku, zbytek vzorku bez delaminace
HVŽ2S	87	Delaminace od okraje vzorku, druhý okraj vzorku bez delaminace

Detail rozhraní s delaminovaným keramickým povlakem je viditelný na Obr. 34 (vzorek HVŽ2S). Delaminační trhlinka u vzorků vede rozhraním a je patrné, že v těchto místech nedošlo k dostatečné adhezi nanášených částic keramického nástřiku na povrch vazebného povlaku. Místy také vede trhlinka povlakem těsně nad rozhraním, z čehož je patrná dekoheze mezi částicemi ve struktuře povlaku.



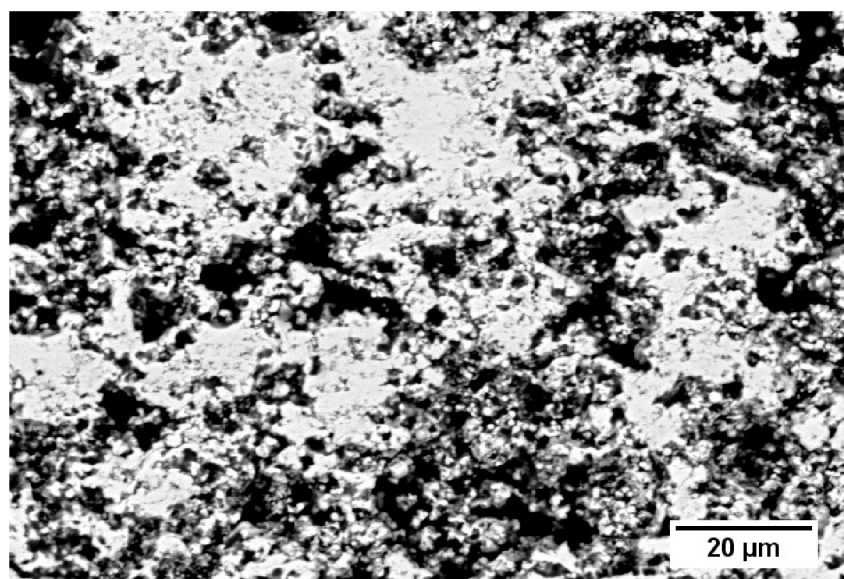
Obr. 34 Detail rozhraní s delaminační trhlinkou u keramického povlaku – vzorek HVŽ2S (BSE)

Na Obr. 35 je zobrazen detail rozhraní, kde nedošlo k delaminaci keramického povlaku (okraj vzorku CSŽ1S). Rozhraní je kompaktní a vykazuje pouze minoritní přítomnost trhlin.



*Obr. 35 Detail rozhraní keramického povlaku s minoritní přítomností delaminačních trhlin – vzorek CSŽ1S (BSE)*

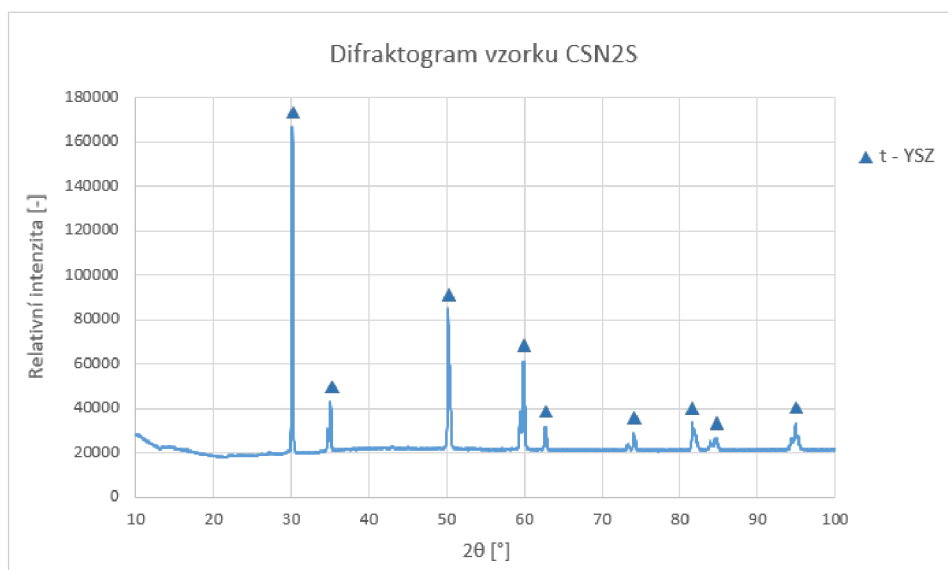
Na detailu mikrostruktury keramického povlaku naneseného v suspenzi (Obr. 36, vzorek HVŽ2S) je viditelná porozita, která se nachází napříč kolumnární strukturou. Ve struktuře je dále patrné lokální slinutí nanášených částic (na obrázku viditelné jako světlé oblasti). Oproti tomu tmavěji zbarvená místa reprezentují lehce spojené částice a póry obsahující oddělené sférické částice.



*Obr. 36 Detail mikrostruktury keramického povlaku – vzorek HVŽ2S (BSE)*

Za účelem identifikace fází v keramickém povlaku naneseném v suspenzi, byla provedena rentgenová difrakční analýza spolu s analýzou chemického složení. Difraktogram vzorku CSN2P je na Obr. 37. Z výsledků analýzy je patrné, že se v keramickém povlaku vyskytuje YSZ s tetragonální krystalovou strukturou (t-YSZ).



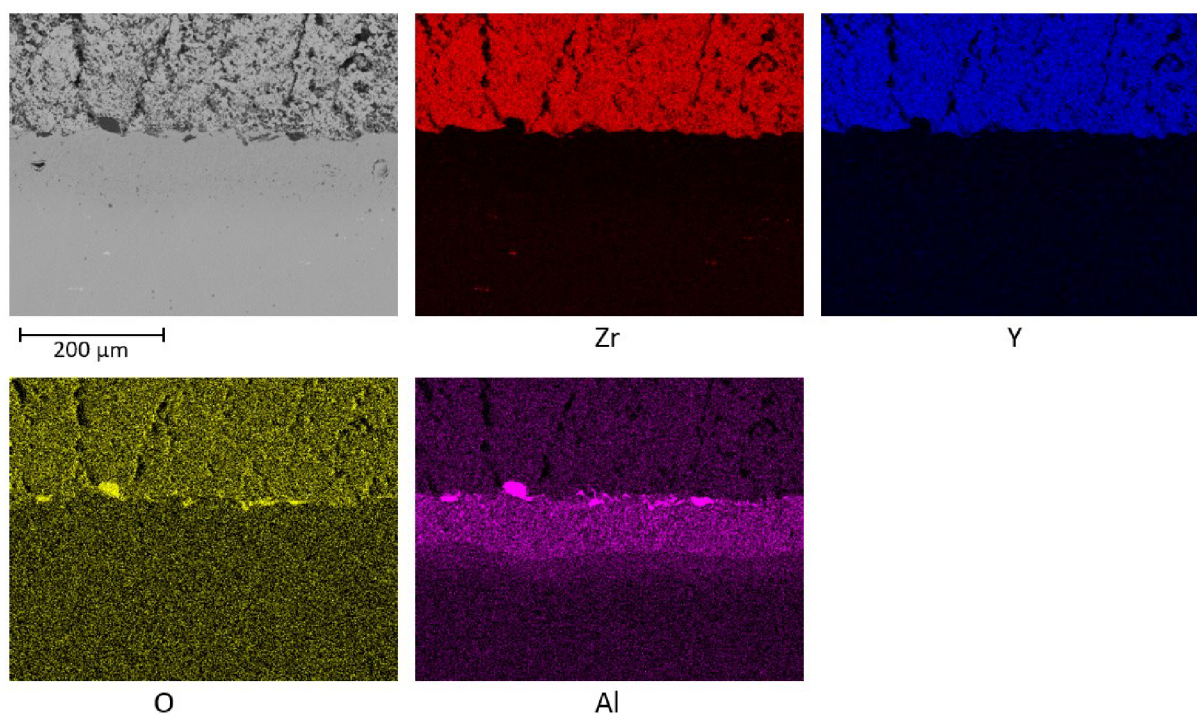


Obr. 37 Difraktogram keramického povlaku u vzorku CSN2S

Průměrné chemické složení keramických nástřiků ze suspenze je uvedeno v Tab. 16. Jednotlivé prvky jsou v nástřiku rovnoměrně rozmístěny, což je patrné z mapování chemického složení na Obr. 38 (vzorek CSŽ1S). Na rozhraní vazebného a keramického povlaku jsou částice oxidu hlinitého.

Tab. 16 Průměrné chemické složení keramických nástřiků nanesených v suspenzi [hm. %]

Prvek	O	Y	Zr
Keramický nástřik	23,9	13,1	63,0



Obr. 38 Výsledky mapování chemického složení keramického povlaku YSZ – vzorek CSŽ1S

### 6.3 Mikromechanické vlastnosti keramických povlaků

Měření mikromechanických vlastností bylo provedeno na vhodných místech, to znamená na splatech u keramických nástřiků nanesených v prášku, a na zhutněných místech nástřiků deponovaných v suspenzi, popsanych v kapitole 6.2, na Obr. 36.

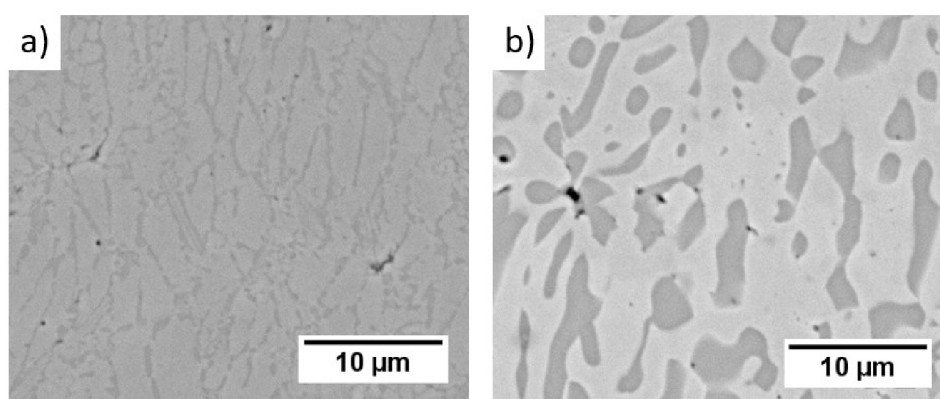
Nanoindentací byla z detekce změny hloubky penetrace v závislosti na nárůstu zatížení indentoru vyhodnocena tvrdost a Youngův modul pružnosti keramických povlaků nanesených v prášku a v suspenzi při zatížení 25 mN. Hodnoty tvrdostí a moduly pružnosti pro jednotlivé YSZ povlaky jsou uvedeny v Tab. 17.

Tab. 17 Mikromechanické vlastnosti keramických povlaků

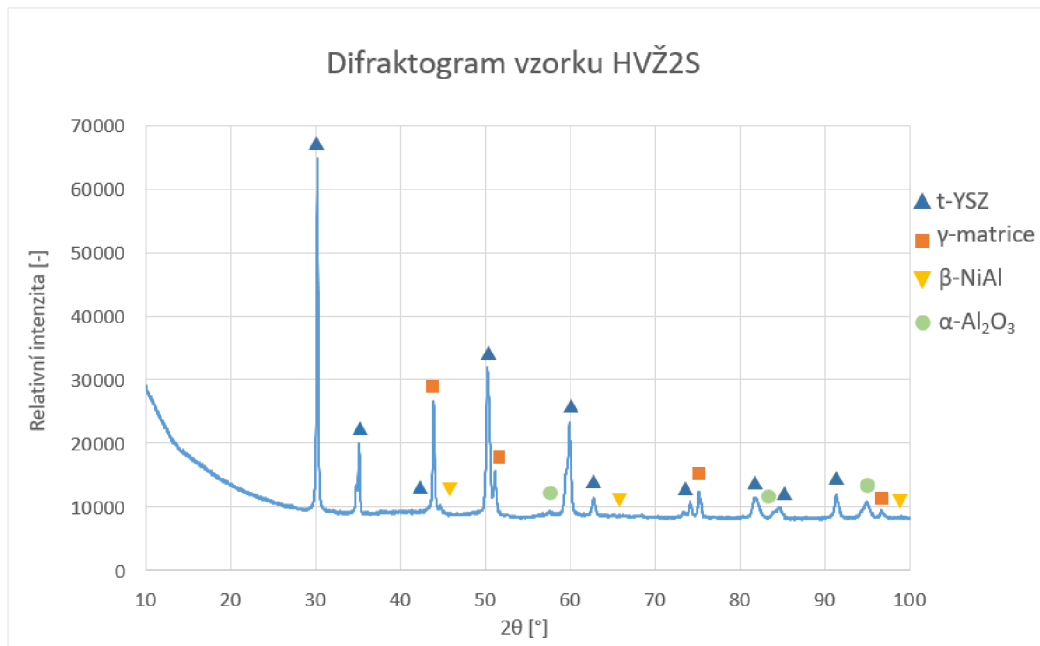
Keramický povlak	YSZ nanesený v prášku	YSZ nanesený v suspenzi
Tvrdost [HV]	1420 ± 44	1014 ± 37
Youngův modul [GPa]	142,9 ± 9	116,8 ± 11

### 6.4 Vazebné povlaky

Tloušťka vazebných povlaků nanesených pomocí studené kinetické depozice se pohybuje v rozmezí od 65 do 93  $\mu\text{m}$ . Vazebné povlaky deponované technologií HVOF mají tloušťku 78–100  $\mu\text{m}$ . U obou typů povlaků se v jejich struktuře, v žíhaném i nežíhaném stavu, vyskytují dvě fáze, tmavší a světlejší (Obr. 39, vzorky CSN2S a CSŽ1S). Za účelem jejich identifikace byla u vzorku HVŽ2S provedena rentgenová difrakční analýza spolu s bodovou chemickou analýzou. Difraktogram vzorku je na Obr. 40. Světlejší fáze byla identifikována jako tuhý roztok  $\gamma$  s FCC mřížkou a tmavší fáze jako  $\beta$ -(Co, Ni)Al s BCC mřížkou. Analýza byla provedena u vzorku po odstranění keramického povlaku naneseného v suspenzi. Aby nedošlo k poškození vazebného povlaku, zůstala na jeho povrchu tenká vrstva YSZ. To vysvětluje v difraktogramu přítomnost tetragonální fáze (t-YSZ) a fáze s trigonální strukturou ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), která se místy nachází na rozhraní keramického a vazebného povlaku.



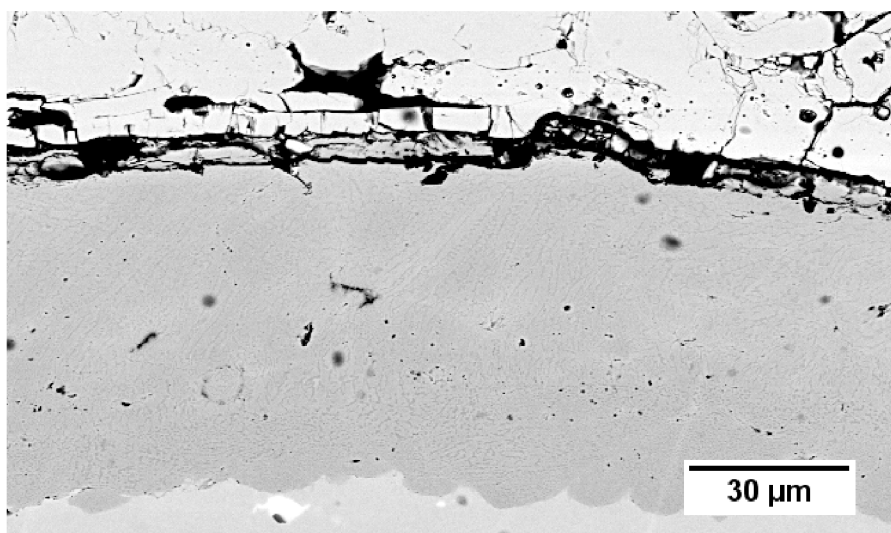
Obr. 39 Fáze ve struktuře vazebných povlaků u a) nežíhaného stavu – vzorek CSN2S (BSE) a u b) žíhaného stavu – vzorek CSŽ1S (BSE)



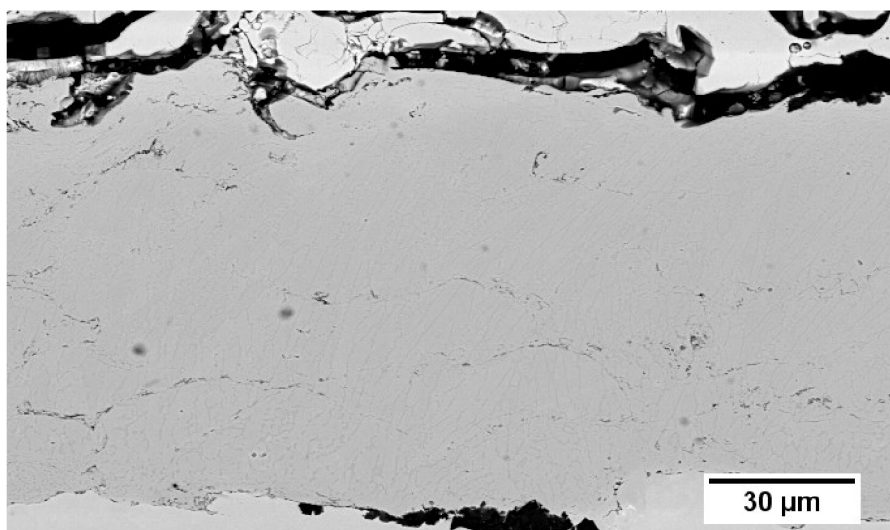
Obr. 40 Difraktogram vzorku HVŽ2S

### 6.4.1 Přetavené vazebné povlaky

U vazebných povlaků nanesených studenou kinetickou deposicí a technologií HVOF, byla hodnocena jejich mikrostruktura a chemické složení v závislosti na parametrech přetavování elektronovým paprskem. U vzorků CSN1P, CSN1S, HVN1P a HVN1S bylo provedeno dvojitě přetavení, kdy pro první přetavení byl použit proud svazku 3 mA a pro druhé 2,7 mA. Na Obr. 41 je zobrazena mikrostruktura vzorku CSN1P a na Obr. 42 mikrostruktura vzorku HVN1P. Přetavením došlo ve vazebných nástřících ke vzniku dendritické struktury.

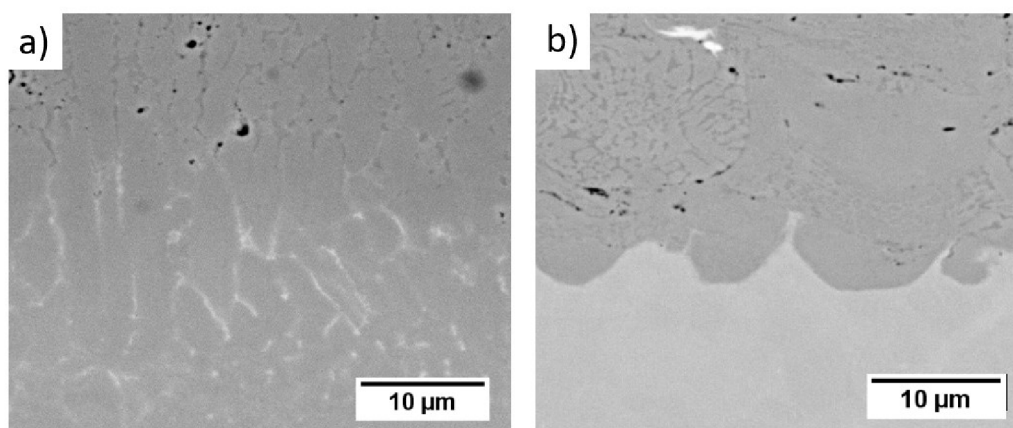


Obr. 41 Mikrostruktura vzorku CSN1P (BSE)



*Obr. 42 Mikrostruktura vzorku HVN1P (BSE)*

Hloubka přetavení u vzorků CSN1P a CSN1S je přibližně 82  $\mu\text{m}$ . V užších místech povlaku došlo k modifikaci rozhraní mezi vazebným povlakem a substrátem. Přetavená vrstva má zde dendritickou strukturu, jak v nástřiku, tak v substrátu. Na nepřetaveném rozhraní se nevyskytovaly trhliny ani oxidické částice. Detail rozhraní je viditelný na Obr. 43 (vzorek CSN1P). Uvnitř nástřiku se nachází malé množství pórů a zploštěných bublin.

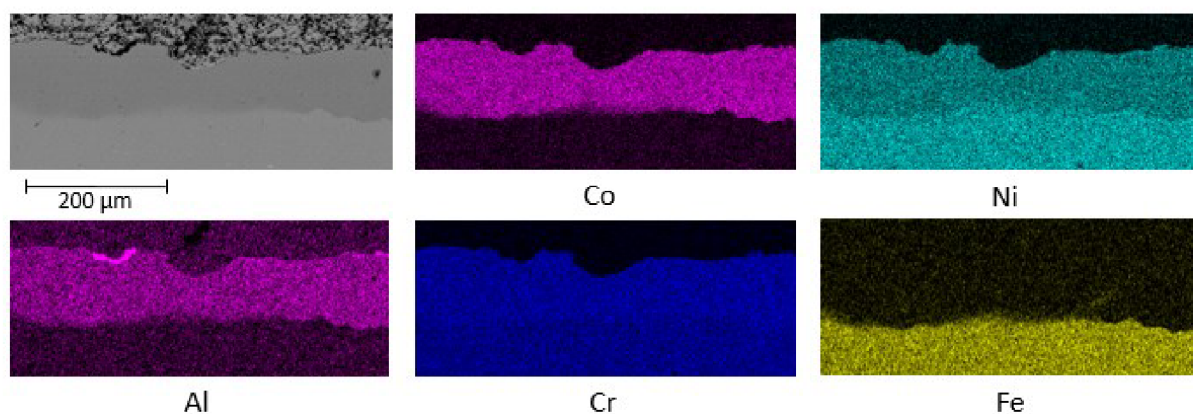


*Obr. 43 Detail rozhraní vazebného povlaku a substrátu CSN1P (BSE), kde je a) přetavené rozhraní a b) nepřetavené rozhraní*

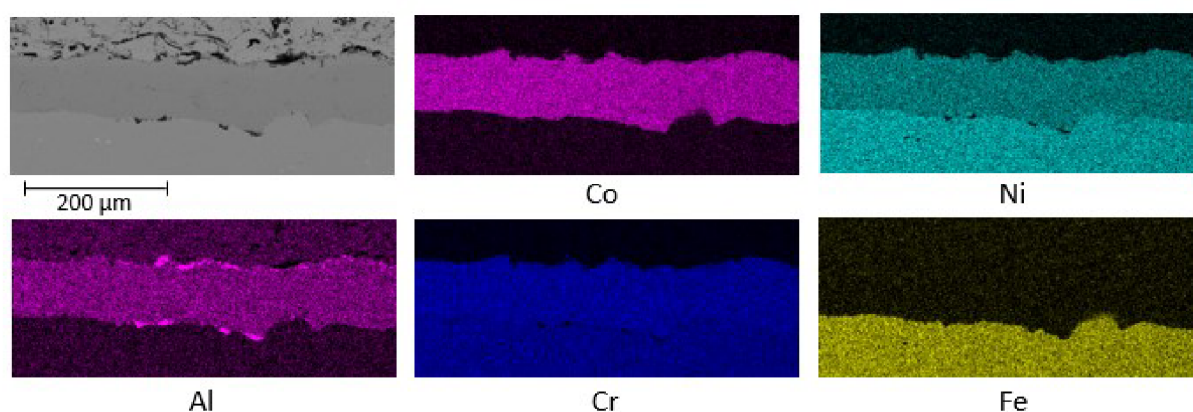
U vzorků HVN1P a HVN1S byla přibližná hloubka přetavení 80  $\mu\text{m}$  a nebylo zde na většině délky modifikováno rozhraní. Pouze místy došlo k jeho přetavení, jak dokládá mapování chemického složení na Obr. 45. V povlaku je zřetelný přechod mezi dendritickou a původní strukturou. V celém jeho objemu jsou patrné drobné póry a jemné oxidy v místech okolo původních splatek a také na rozhraní povlaku a substrátu. Na rozhraní se občas vyskytují částice oxidů.

Průměrné chemické složení vazebných nástřiků CSN1P/CSN1S a HVN1P/HVN1S je uvedeno v Tab. 18. Pomocí mapování chemického složení bylo pozorováno rozložení kobaltu, niklu, chromu, hliníku a železa ve vazebném povlaku a substrátu. Výsledky EDS mapování pro vzorek CSN1S jsou na Obr. 44 a pro vzorek HVN1P na Obr. 45.





Obr. 44 Výsledky mapování chemického složení vazebného povlaku – vzorek CSN1S



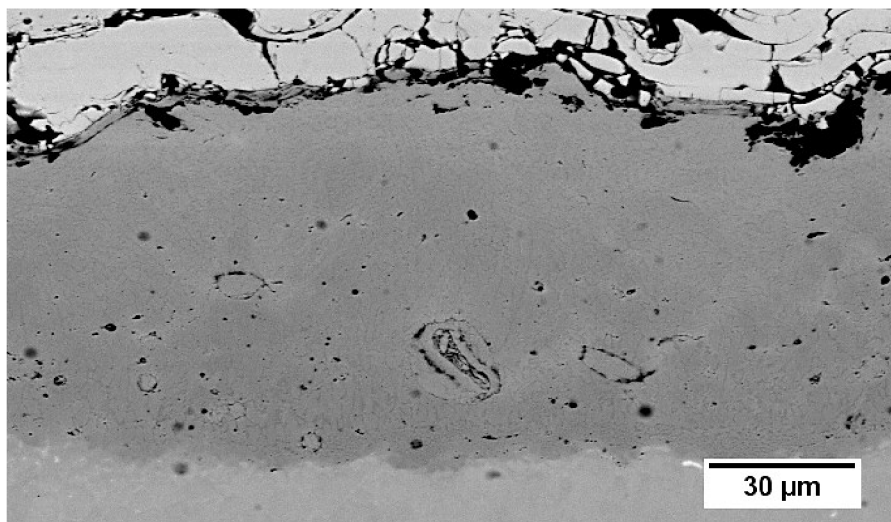
Obr. 45 Výsledky mapování chemického složení vazebného povlaku – vzorek HVN1P

Tab. 18 Průměrné chemické složení vazebných povlaků CSN1P/CSN1S a HVN1P/HVN1S [hm. %]

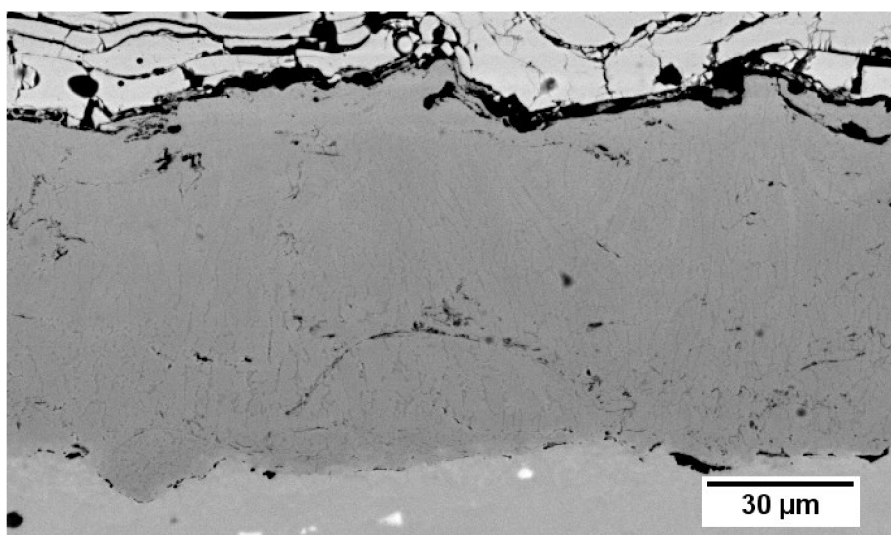
Prvek	Co	Ni	Cr	Al
CSN1P/CSN1S	35,46	31,59	20,25	8,85
HVN1P/HVN1S	37,06	32,23	20,16	8,14

U vzorků CSN2P, CSN2S, HVN2P a HVN2S bylo provedeno také dvojité přetavení, přičemž pro první a druhé přetavení byl použit stejný proud svazku 3 mA. Mikrostruktura vzorku CSN2P je na Obr. 46 a mikrostruktura HVN2P je viditelná na Obr. 47. Po přetavení vznikla ve vazebných nástřicích dendritická struktura.





*Obr. 46 Mikrostruktura vzorku CSN2P (BSE)*



*Obr. 47 Mikrostruktura vzorku HVN2P (BSE)*

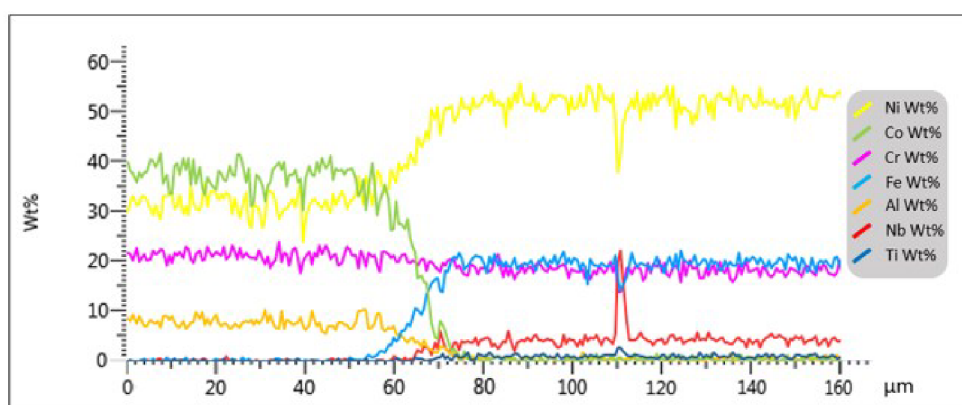
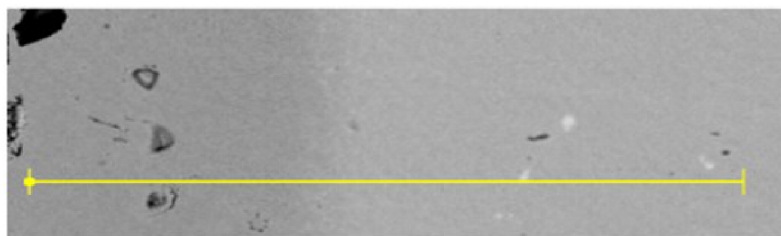
Hloubka přetavení vzorků CSN2P a CSN2S je přibližně 85  $\mu\text{m}$ . Z větší části došlo k přetavení rozhraní a jeho modifikaci. V nástřiku se objevují póry a bubliny zploštělého tvaru. Na rozhraní nejsou patrné trhliny ani oxidické částice.

U vzorků HVN2P a HVN2S bylo místy modifikováno rozhraní mezi vazebným povlakem a substrátem. Hloubka přetavení dosahovala přibližně 82  $\mu\text{m}$ . V nástřiku jsou patrné oxidy a drobné póry v místech okolo původních splatek. Na rozhraní vazebného povlaku a substrátu se vyskytují oxidy a porozita.

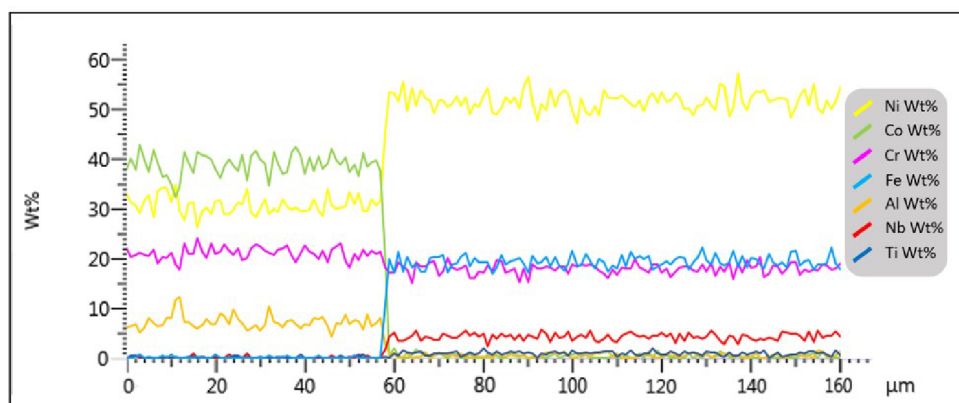
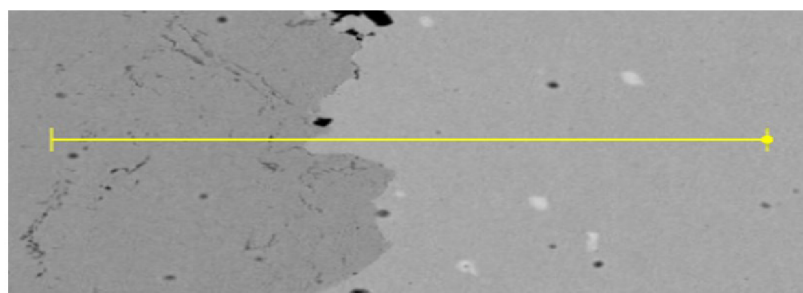
Průměrné chemické složení vazebných nástřiků CSN2P/CSN2S a HVN2P/HVN2S je uvedeno v Tab. 19. Pro vzorky CSN2S a HVN2S byly provedeny liniové analýzy chemického složení, které jsou patrné na Obr. 48 a na Obr. 49.

Tab. 19 Průměrné chemické složení vazebných povlaků CSN2P/CSN2S a HVN2P/HVN2S [hm. %]

Prvek	Co	Ni	Cr	Al
CSN2P/CSN2S	35,70	32,22	20,31	8,99
HVN2P/HVN2S	37,32	31,61	19,91	8,63



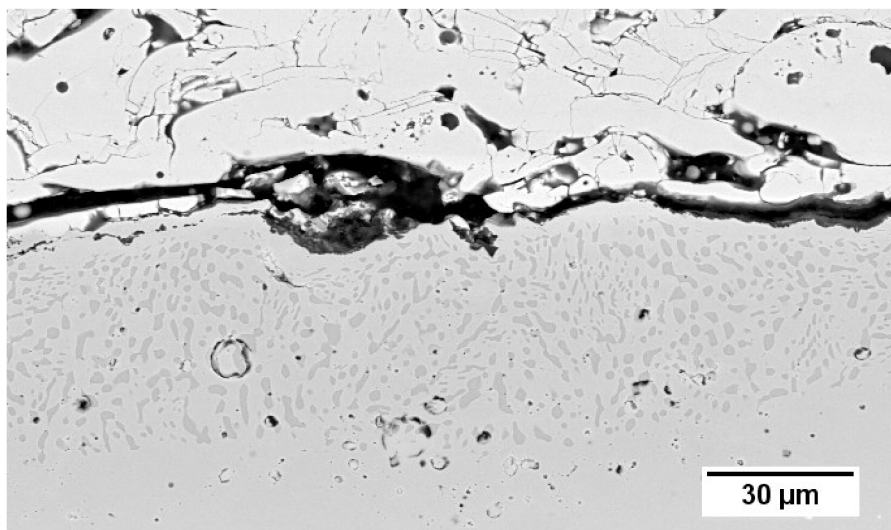
Obr. 48 Liniová analýza chemického složení – vzorek CSN2S



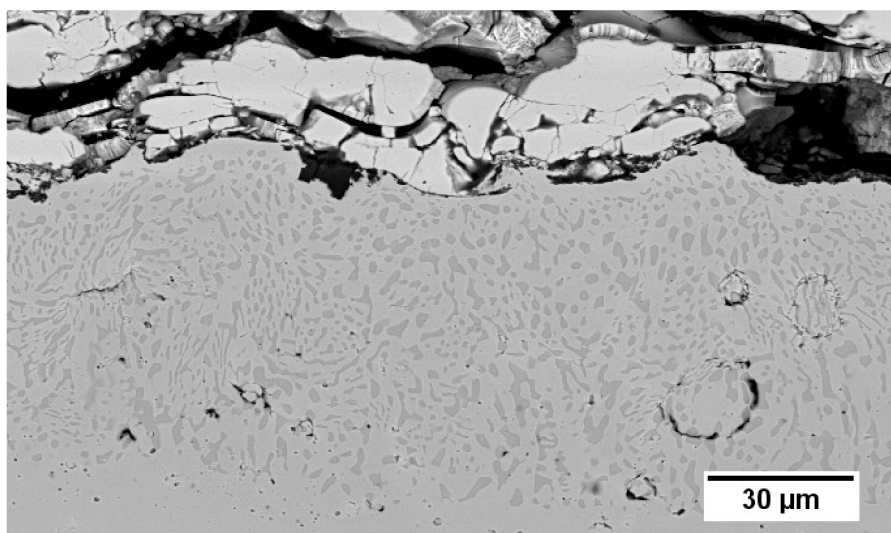
Obr. 49 Liniová analýza chemického složení – vzorek HVN2S

## 6.4.2 Žíhané vazebné povlaky

U vzorků, kde byly vazebné povlaky po přetavení podrobeny vakuovému žíhání při teplotě 1100°C, byla hodnocena jejich mikrostruktura a chemické složení. Mikrostruktura vzorku CSŽ1P je patrná na Obr. 50 a vzorku CSŽ2P na Obr. 51. Žíháním došlo ke zhrubnutí fáze  $\beta$  a jemná dendritická struktura byla nahrazena dvoufázovou strukturou. Rozhraní mezi vazebným povlakem a substrátem již není zřetelné, lze jej pouze odhadnout díky větším pórům a drobné porozitě, které se nacházejí v nástřiku. Je patrné, že v okolí rozhraní se ve vazebném nástřiku nevyskytuje fáze  $\beta$ , je zde pouze přítomný tuhý roztok  $\gamma$ .

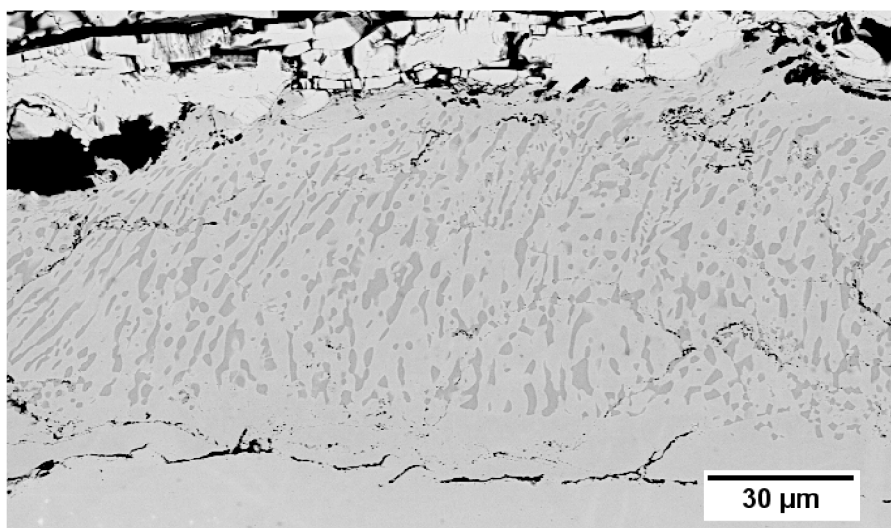


*Obr. 50 Mikrostruktura vzorku CSŽ1P (BSE)*

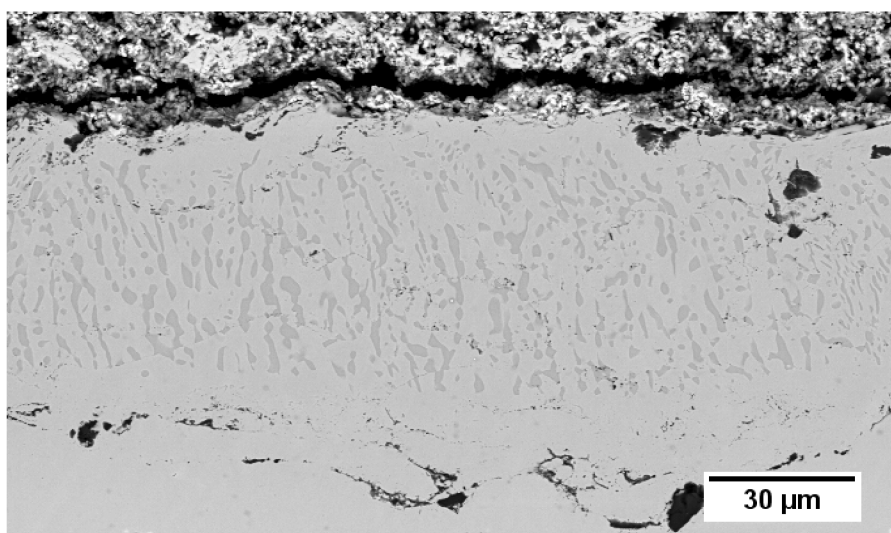


*Obr. 51 Mikrostruktura vzorku CSŽ2P (BSE)*

Na Obr. 52 je patrná mikrostruktura vzorku HVŽ1P a na Obr. 53 mikrostruktura vzorku HVŽ2S. Dendritická struktura byla žíháním nahrazena hrubou dvoufázovou strukturou, ve které je fáze  $\beta$  orientovaná ve směru původních dendritů. U obou vzorků je na rozhraní vazebného nástřiku a substrátu patrná řetězená porozita a velké množství oxidů. Rozhraní je zřetelné a lze v jeho okolí ve vazebném nástřiku pozorovat pouze tuhý roztok  $\gamma$ . Výskyt fáze  $\beta$  je posunut od rozhraní směrem do nástřiku.

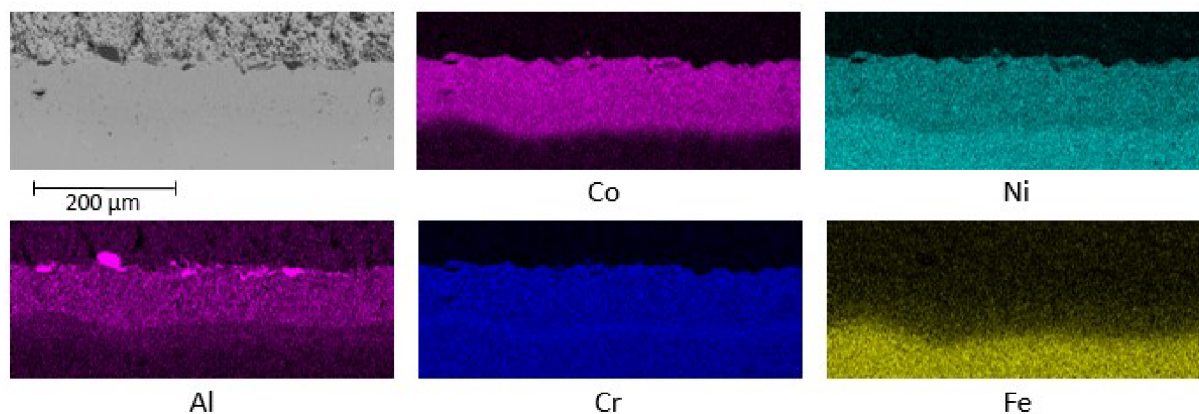


*Obr. 52 Mikrostruktura vzorku HVŽ1P (BSE)*

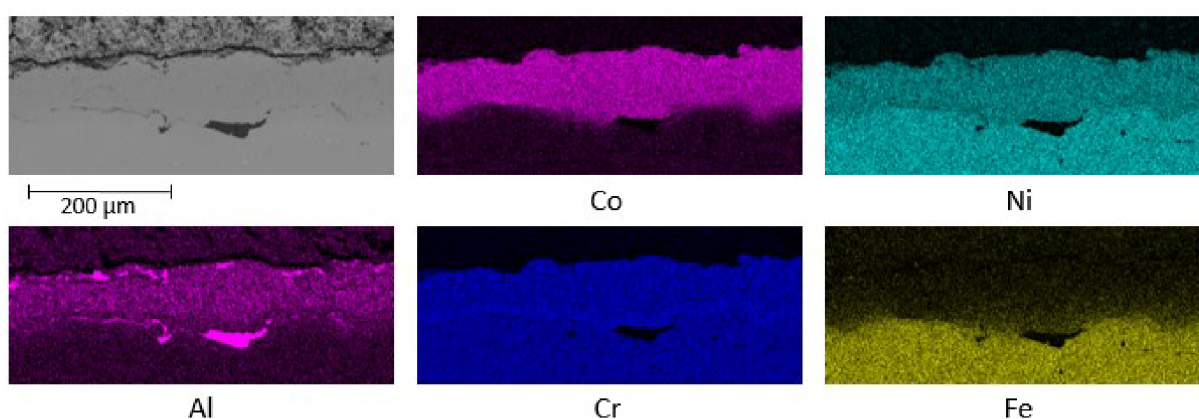


*Obr. 53 Mikrostruktura vzorku HVŽ2S (BSE)*

Průměrné chemické složení vazebných nástřiků CSŽ1P/CSŽ1S, CSŽ2P/CSŽ2S, HVŽ1P/HVŽ1S a HVŽ2P/HVŽ2S je uvedeno v Tab. 20. Pomocí mapování chemického složení, bylo pozorováno rozmístění kobaltu, niklu, hliníku, chromu a železa ve vazebných povlácích a substrátu. Výsledek mapování pro vzorek CSŽ1S je zobrazen na Obr. 54 a pro vzorek HVŽ2S na Obr. 55.



Obr. 54 Výsledky mapování chemického složení vazebného povlaku – vzorek CSŽ1S



Obr. 55 Výsledky mapování chemického složení vazebného povlaku – vzorek HVŽ2S

Tab. 20 Průměrné chemické složení žíhaných vazebných povlaků [hm. %]

Prvek	Co	Ni	Cr	Al	Fe
CSŽ1P/CSŽ1S	32,15	35,70	18,89	8,51	1,94
CSŽ2P/CSŽ2S	33,69	34,93	19,23	8,55	1,56
HVŽ1P/HVŽ1S	34,64	34,37	19,32	8,10	1,34
HVŽ2P/HVŽ2S	33,57	34,30	18,91	8,39	1,46

Dále bylo bodovou chemickou analýzou u žíhaných vazebných povlaků změřeno průměrné chemické složení fáze  $\beta$  a tuhého roztoku  $\gamma$ . Výsledky jsou uvedeny v Tab. 21.

Tab. 21 Průměrné chemické složení fází vazebných povlaků v žíhaném stavu [hm. %]

Prvek	Co	Ni	Cr	Al	Fe
Fáze $\beta$	24,29	45,10	9,71	20,32	0,58
Fáze $\gamma$	39,24	30,79	24,32	4,39	1,26



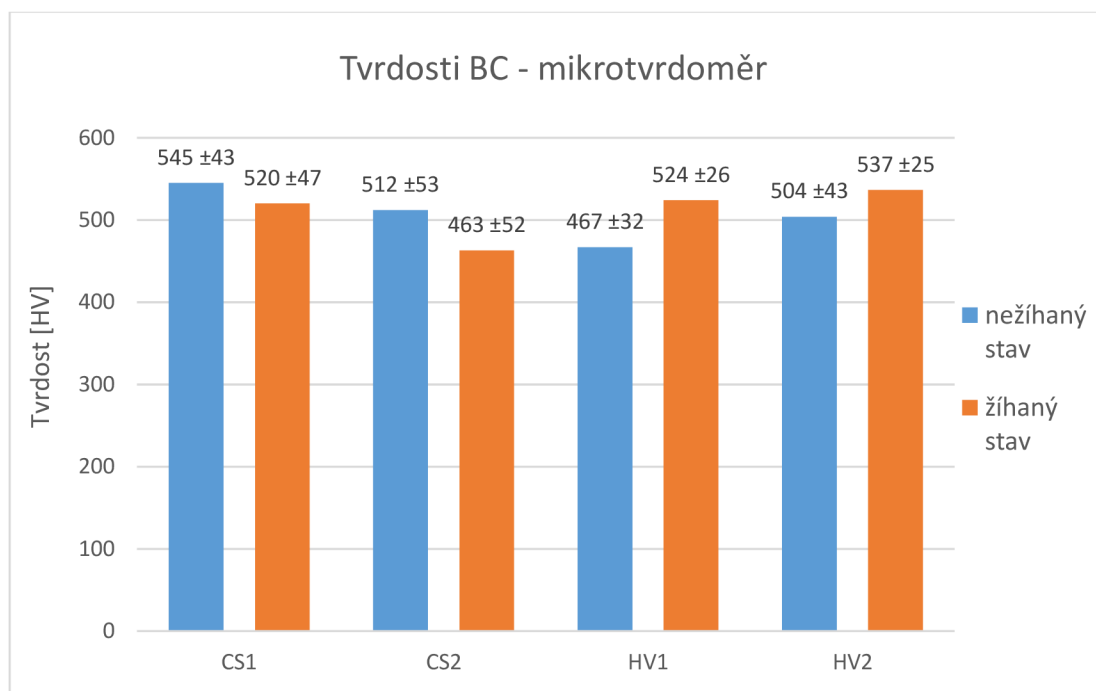
U žíhaných vzorků byla provedena obrazová analýza plošného obsahu fází ve vazebných povlacích. Výsledné průměrné hodnoty jsou uvedeny v Tab. 22.

Tab. 22 Výsledky obrazové analýzy plošného obsahu fází [%]

Fáze	$\gamma$	$\beta$
CSŽ1P/CSŽ1S	72,4	27,6
CSŽ2P/CSŽ2S	71,8	28,2
HVŽ1P/HVŽ1S	74,2	25,8
HVŽ2P/HVŽ2S	75,9	24,1

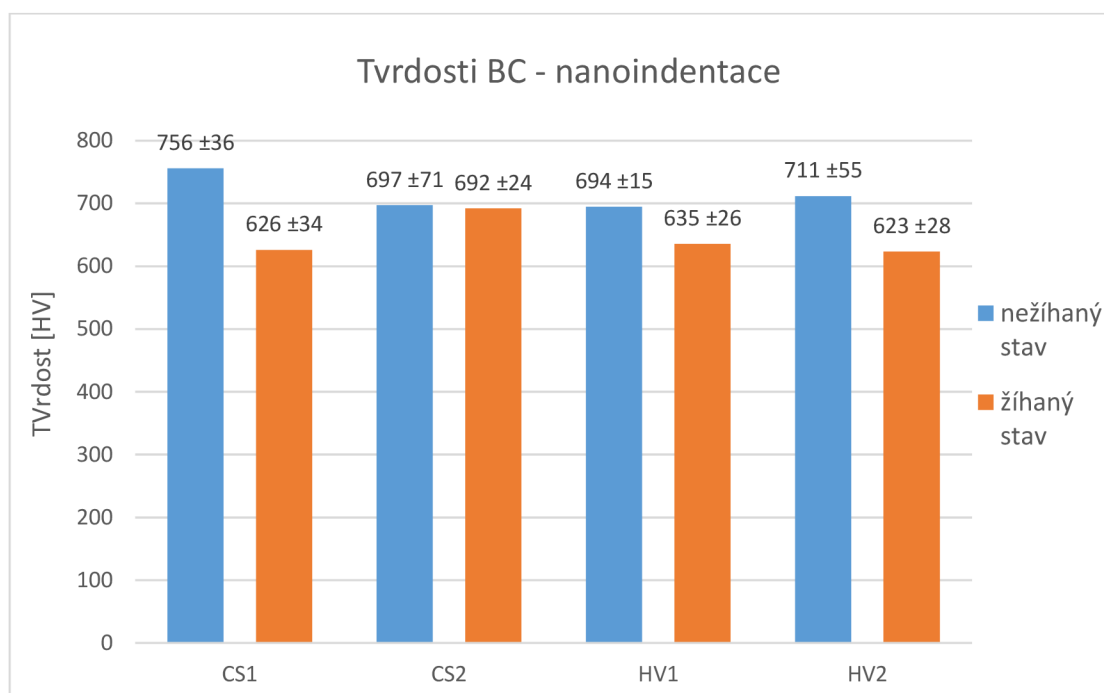
## 6.5 Mikromechanické vlastnosti vazebných povlaků

Pomocí mikrotvrdoměru byla změřena tvrdost vazebných povlaků při zatížení HV 0,2 (1,962 N). Výsledné průměrné hodnoty pro jednotlivé vazebné povlaky v nežíhaném a žíhaném stavu, jsou uvedeny na Obr. 56.

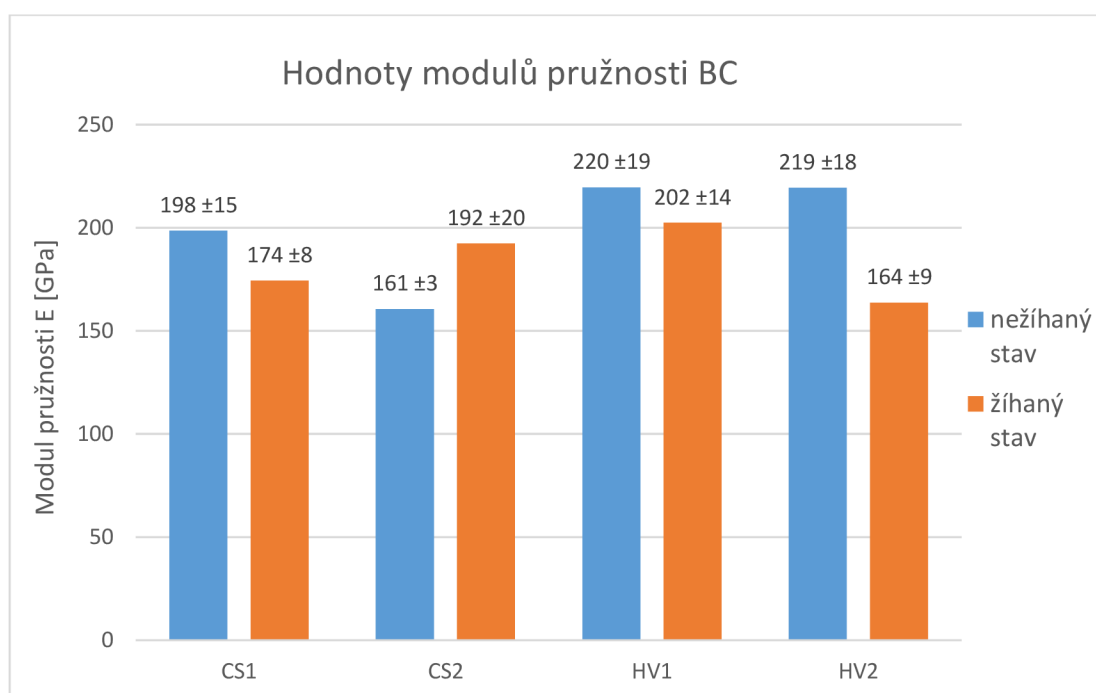


Obr. 56 Tvrlosti HV 0,2 vazebných povlaků změřené pomocí mikrotvrdoměru, kde CS1 a CS2 jsou vazebné povlaky nanesené studenou kinetickou depozicí a přetavené elektronovým paprskem v režimu 1 resp. 2; HV1 a HV2 jsou vazebné povlaky nanesené HVOF a přetavené elektronovým paprskem v režimu 1 resp. 2

Nanoindentací byla vyhodnocena tvrdost a Youngův modul pružnosti vazebných povlaků v nežíhaném i žíhaném stavu při zatížení 100 mN. Průměrné hodnoty tvrdosti pro jednotlivé povlaky jsou uvedeny na Obr. 57 a průměrné hodnoty modulu pružnosti jsou patrné na Obr. 58.



Obr. 57 Tvrlosti vazebných povlaků změřené pomocí nanoindentace, kde CS1 a CS2 jsou vazebné povlaky nanosené studenou kinetickou depozicí a přetavené elektronovým paprskem v režimu 1 resp. 2; HV1 a HV2 jsou vazebné povlaky nanosené HVOF a přetavené elektronovým paprskem v režimu 1 resp. 2



Obr. 58 Hodnoty modulů pružnosti vazebných povlaků vyhodnocené nanoindentací, kde CS1 a CS2 jsou vazebné povlaky nanosené studenou kinetickou depozicí a přetavené elektronovým paprskem v režimu 1 resp. 2; HV1 a HV2 jsou vazebné povlaky nanosené HVOF a přetavené elektronovým paprskem v režimu 1 resp. 2

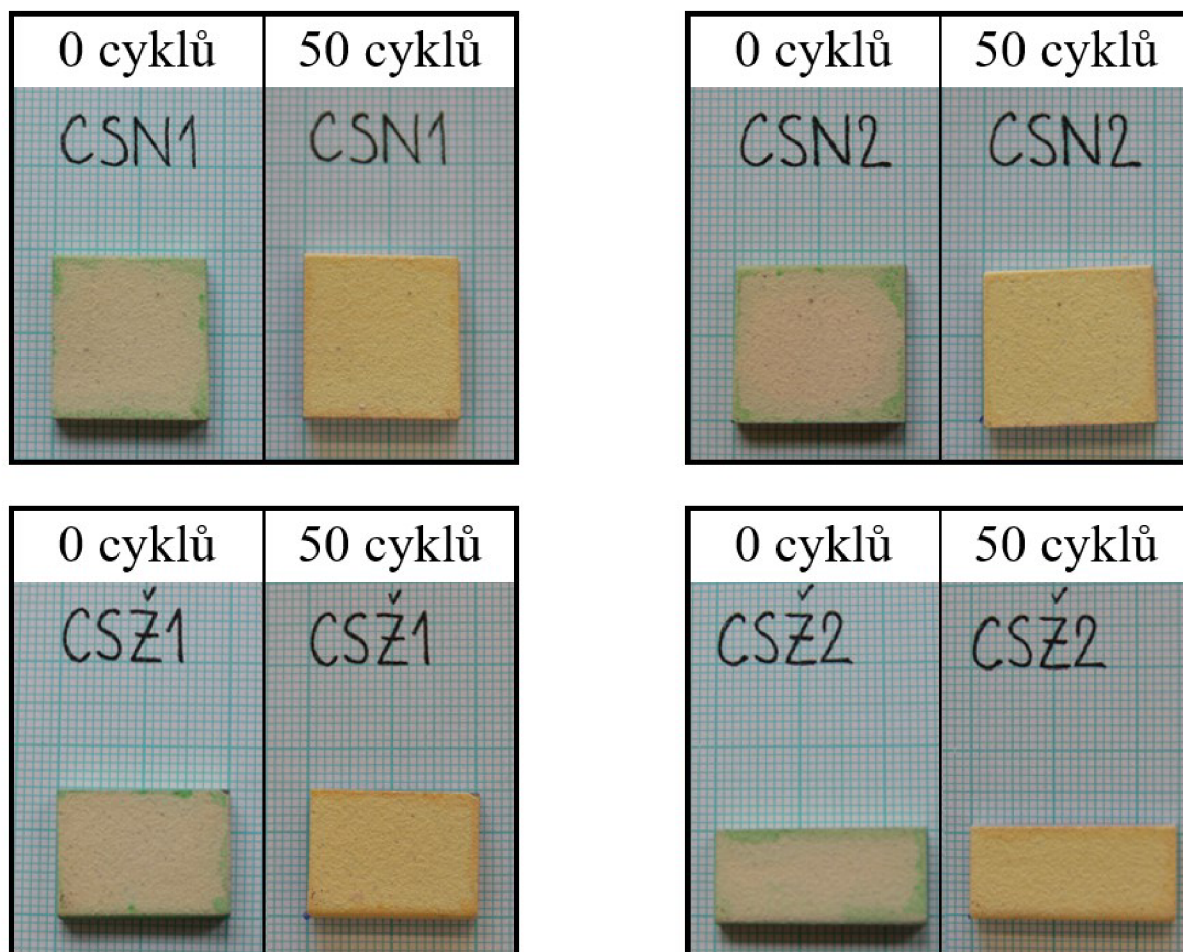
Při zatížení 25 mN byly nanoindentací změřeny tvrdosti fáze  $\beta$  a matrice  $\gamma$  v žíhaném vazebném povlaku u vzorku CSŽ2P. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 23.

Tab. 23 Hodnoty tvrdosti fází ve vazebném povlaku

Fáze	$\beta$	$\gamma$
Tvrdost [HV]	936	653

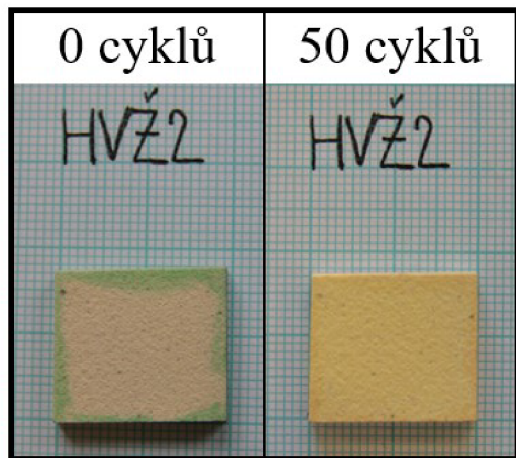
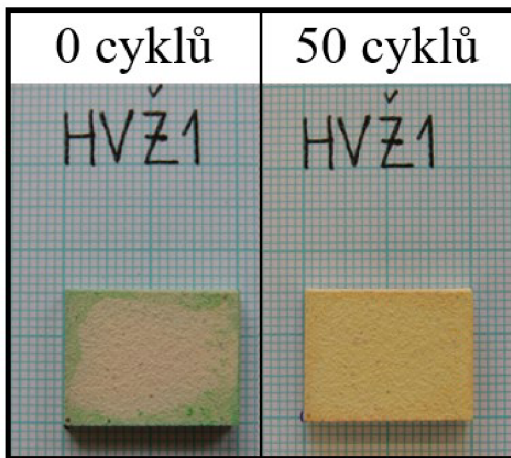
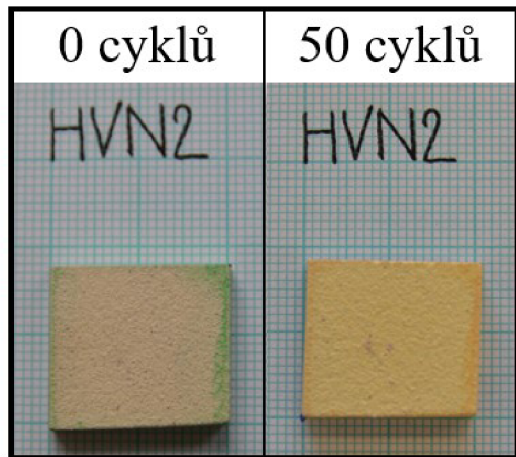
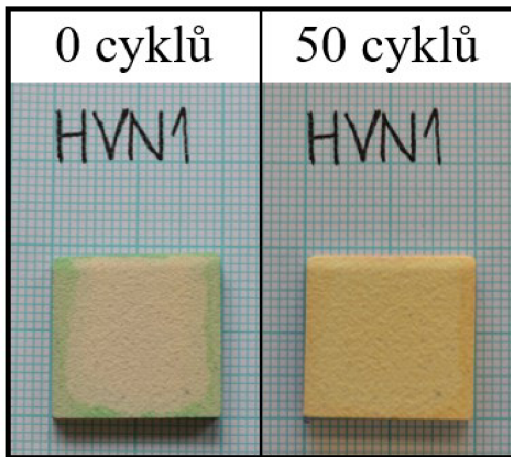
## 6.6 Vliv tepelného cyklování

Vzorky s keramickými povlaky nanesenými v prášku byly podrobeny tepelnému cyklování s cílem zjistit stabilitu a přílnavost keramické vrstvy k vazebné vrstvě. Na Obr. 59 je patrné srovnání vzorků s vazebnými povlaky nanesenými studenou kinetickou depozicí před cyklováním a po 50 cyklech, a na Obr. 60 je uvedeno porovnání vzorků s vazebnými povlaky nanesenými technologií HVOF.



Obr. 59 Vliv tepelného cyklování u vzorků nanesených studenou kinetickou depozicí s keramickým povlakem naneseným v prášku





*Obr. 60 Vliv tepelného cyklování u vzorků nanesených technologií HVOF s keramickým povlakem naneseným v prášku*

## 7 Diskuze výsledků

### Přetavování vazebných povlaků

Podmínky přetavování pomocí elektronového paprsku byly zvoleny na základě poznatků zjištěných předcházejícím výzkumem, které ve své práci popisuje Gavendová a kol. [39] a kterými se ve své diplomové práci také zabýval Vacek [40]. U obou podmínek přetavování BC (bond coat – vazebný povlak), které byly nanесeny studenou kinetickou depozicí a technologií HVOF, bylo očekáváno, že přetavení dosáhne těsně pod rozhraní vazebného povlaku a substrátu, aby se rozhraní modifikovalo a vznikla tenká difúzní vrstva. Jednalo se přitom o protichůdné požadavky, na jednu stranu aby došlo k přetavení rozhraní, ale zároveň aby nedošlo k velkému promíchání prvků a nesnížil se tím obsah kobaltu a hliníku v BC kvůli jejich rozptýlení do většího objemu, jak také dokládá zmíněná práce [40]. Rozptýlení těchto prvků by mohlo mít za následek snížení oxidační odolnosti BC. U experimentálních vzorků s vazebným povlakem nanесeným HVOF toho bylo dosaženo jen částečně, s velkou pravděpodobností v důsledku nerovnoměrné tloušťky tohoto povlaku.

Po přetavení vznikla ve všech vazebných povlacích jemná dvoufázová dendritická struktura. U vazebných povlaků, které byly připraveny studenou kinetickou depozicí a přetavené elektronovým paprskem podle obou podmínek přetavování, bylo v užších místech přetaveno rozhraní. U podmínek dvojitého přetavování, kdy byl použit proud svazku 3 a 2,7 mA (pauza mezi přetaveními činila 3 s), dosahovala hloubka přetavení 82  $\mu\text{m}$ . Naopak při použití dvojitého přetavování s proudy svazku 3 a 3 mA (pauza mezi přetaveními činila 5 min), byla hloubka přetavení přibližně 85  $\mu\text{m}$ . Tento trend byl očekáván. U přetaveného rozhraní došlo k difúzi a promísení prvků vazebného povlaku a substrátu, jak dokládá liniová analýza chemického složení (kapitola 6.4.1, Obr. 48), což může poukazovat na lepší adhezi povlaku. U povlaků nanесených technologií HVOF, nedošlo na velké části rozhraní k jeho modifikaci. Hloubka přetavení u první podmínky přetavování dosahovala 80  $\mu\text{m}$  a u druhé podmínky 82  $\mu\text{m}$ , přičemž tloušťka povlaku se pohybovala v rozmezí 78–100  $\mu\text{m}$ , tudíž došlo k přetavení pouze místy.

V mikrostruktuře a ani na rozhraní BC a substrátu se u vazebných povlaků připravených studenou kinetickou depozicí nenacházely oxidy, na rozdíl od nástřiků nanесených technologií HVOF. U HVOF povlaků byly přítomné částice oxidů na rozhraní BC/substrát a také jemné oxidy v celém objemu povlaku okolo původních splatů. To je zapříčiněno povahou jednotlivých technologií, kdy při kinetické depozici nedochází k natavení částic a tedy ani k jejich povrchové oxidaci a spojení částic se substrátem je dáno plastickou deformací. Naproti tomu při technologii HVOF jsou částice povlakového materiálu roztaveny nebo částečně nataveny a při depozici dochází k jejich oxidaci, proto jsou v tomto typu povlaku a na rozhraní přítomny oxidy.

U vzorků připravených studenou kinetickou depozicí se v mikrostruktuře povlaku objevovaly velké kulaté póry/bublíny velikosti až 90  $\mu\text{m}$ , které se u povlaků nanесených HVOF nevyskytovaly. Přítomnost těchto bublin je dána kombinací vlivu technologie studené kinetické depozice a přetavení, jak dokládá ve své práci Vacek [40]. Ten ve své práci popisuje vznik sférických bublin, který je pravděpodobně způsoben adsorbovanými plyny na částicích prášku, který se uvolnil při roztavení nástřiku. V této práci byly pozorovány bubliny s jemně zploštělým tvarem, což bylo způsobeno tryskáním povrchu vazebného povlaku a tím vzniklou deformací nástřiku.

Vazebné povlaky nanесené studenou kinetickou depozicí a přetavené elektronovým paprskem podle první podmínky, vizuálně vykazují nižší množství bublin, než je tomu

u povlaků přetavovaných podle druhé podmínky (viz kapitola 6.4.1, Obr. 41 a Obr. 46). Příčinou může být délka pauzy mezi přetaveními, kdy po dvojitém přetavení, které následovalo rychle za sebou, mohlo dojít k většímu uvolnění bublin z povlaku na volný povrch. U vazebných povlaků deponovaných HVOF se při první podmínce přetavení vyskytovalo v povlaku více oxidů, ale drobnějších, než při přetavení podle druhé podmínky, kde se vyskytoval menší počet oxidů o větší velikosti.

Přítomnost podobných útvarů, jako jsou bubliny a velké póry, nemusí být na závadu funkci tepelných bariér za předpokladu, že nedojde k propojení těchto dutin s rozhraním, ať již na straně substrátu nebo na straně rozhraní s keramickou krycí vrstvou. Díky svému tvaru nemusí tyto bubliny působit jako koncentrátoři napětí. Naopak mohou díky volnému povrchu posloužit jako prostředek ke kompenzaci zbytkových napětí vznikajících v důsledku rozdílných tepelných roztažností jednotlivých vrstev a substrátu.

U všech vzorků se na rozhraní TC/BC objevovaly částice oxidu hlinitého, které se při tryskání zachytily na povrchu vazebného povlaku.

### **Žihání vazebných povlaků**

U vazebných povlaků po přetavení, bez tepelného zpracování žiháním, nebylo možné získat obrazovou analýzou plošného obsahu fází reprezentativní výsledky obsahu fáze  $\beta$ . Vizuálně je však možné usuzovat, že v žihaných nástřících je větší obsah fáze  $\beta$  než u nástřiků zpracovaných pouze přetavením. Tento rozdíl by mohl být pravděpodobně způsoben tím, že při přetavení a následném rychlém ochlazení došlo ve vazebných nástřících k tvorbě nerovnovážných struktur, které byly žiháním nahrazeny stabilní strukturou s vyšším obsahem fáze  $\beta$ .

Žihání vazebných povlaků probíhalo ve vakuové peci při teplotě 1100°C po dobu 10 h. Po žihání byla původní jemná dendritická struktura u všech vzorků nahrazena hrubou dvoufázovou strukturou, což také ve své práci dokládá Vacek [40]. Žiháním tedy došlo k precipitaci fáze  $\beta$  z přesyceného tuhého roztoku  $\gamma$  za vzniku stabilnější struktury. Z výsledků obrazové analýzy plošného obsahu fází je patrné (kapitola 6.4.2, Tab. 22), že množství fáze  $\beta$  je u povlaků nanesených studenou kinetickou depozicí a technologií HVOF téměř srovnatelné. Rozdíly jsou pozorovány v morfologii fáze  $\beta$ , která u povlaků deponovaných studenou kinetickou depozicí dosahuje oválného až rovnoosého tvaru (kapitola 6.4.2, Obr. 51), v případě povlaků připravených HVOF se jedná spíše o protáhlá zrna (kapitola 6.4.2, Obr. 53).

V oblasti rozhraní vznikla u všech žihaných vzorků difúzní vrstva a došlo ke změně chemického složení v nástřících. Z výsledků mapování chemického složení (kapitola 6.4.2, Obr. 54) je patrné, že došlo k difuzi hliníku od rozhraní směrem do objemu vazebného povlaku, kobaltu z vazebného povlaku do substrátu a naopak tomu bylo u železa, který difundoval ze substrátu do BC. Je možné, že jev difúze hliníku od rozhraní je zřejmě spojen s redistribucí železa v této oblasti. Difúzi jednotlivých prvků také dokládají průměrné hodnoty chemického složení ve vazebných nástřících před žiháním (viz kapitola 6.4.1, Tab. 18 a Tab. 19) a po žihání (kapitola 6.4.2, Tab. 20). Po žihání se ve vazebných povlacích snížil obsah kobaltu, zvýšil obsah niklu a také zde přibývalo železo, které před žiháním nebylo detekováno. Obsah hliníku se před a po žihání v BC významně neměnil. U povlaků nanesených studenou kinetickou depozicí došlo žiháním k zániku rozhraní a vzniku difúzní vrstvy, což poukazuje na zlepšení adheze vazebného nástřiku. Naopak u povlaků deponovaných technologií HVOF nedošlo k zániku rozhraní. Na rozhraní byla patrná řetězená porozita a oxidy. Nekvalita rozhraní u HVOF povlaků měla vliv na difuzi prvků mezi substrátem a povlakem, jak je patrné

z mapování chemického složení (kapitola 6.4.2, Obr. 55). Žiháním na rozhraní BC a substrátu také došlo k růstu oxidů.

### **Mikromechanické vlastnosti vazebných povlaků**

Tvrdosti vazebných povlaků byly měřeny mikrotvrdoměrem při zatížení HV 0,2 (viz kapitola 6.5, Obr. 56). Přetavené vazebné povlaky nanesené studenou kinetickou depozicí vykazovaly vyšší tvrdost než povlaky nanesené technologií HVOF. U první podmínky přetavování tento rozdíl tvrdostí mezi nástřiky byl 14 % a u druhé podmínky přetavování 2 %. Rozdíl v tvrdostech nástřiků je zapříčiněn mechanismem tvorby povlaku, kdy při nanášení studenou kinetickou depozicí dochází k velké plastické deformaci částic a tedy i k velkému deformačnímu zpevnění povlaků v důsledku nahromadění dislokací.

Při žihání BC nanesených studenou kinetickou depozicí se snížily jejich tvrdosti i přesto, že během žihání došlo k precipitaci a nárůstu obsahu fáze  $\beta$ , která má vyšší tvrdost než matrice  $\gamma$ , jak dokládá měření pomocí nanoindentace (kapitola 6.5, Tab. 23). Snížení tvrdosti po žihání bylo pravděpodobně zapříčiněno relaxací napětí a tedy odpevněním materiálu při působení vysoké teploty, přičemž pokles zpevnění nebyl vyrovnán nárůstem v důsledku precipitace  $\beta$  fáze. Naopak tomu bylo u vazebných povlaků nanesených pomocí HVOF, kdy po žihání došlo k nárůstu jejich tvrdosti. Při depozici těchto nástřiků nedošlo k tak zásadnímu plastickému deformačnímu zpevnění povlaku, tudíž při žihání neprobíhaly odpevňovací mechanismy, ale došlo k nárůstu tvrdosti díky precipitaci  $\beta$  fáze.

Hodnoty tvrdostí měřené nanoindentací jsou vždy vyšší než hodnoty měřené mikrotvrdoměrem, což je způsobeno zmenšením vtisku po odlehčení o elastickou deformaci. Podíl elastické deformace na celkové velikosti vtisku roste s jeho klesající velikostí. Tvrdosti přetavených vazebných povlaků nanesených HVOF a studenou kinetickou depozicí dosahovaly vyšších hodnot než vazebné povlaky po žihání. Příčinou těchto výsledků může být nedostatečný počet měření, kdy u přetavených BC byla větší pravděpodobnost vtisku do místa s výskytem fáze  $\beta$  (díky jejich hustějšímu uspořádání ve struktuře), než u žihaných vazebných nástřiků.

### **Keramické povlaky**

Hybridní plazmatický systém nástřiku WSP-H patří k nově ověřovaným technologiím nanášení keramických povlaků pro tepelné bariéry. Jedná se o vysoce entalpický plazmový nástřik, kde teplota plazmatu dosahuje až 25 000 K [41]. Z důvodů nedostatku doposud publikovaných informací a výzkumů k tomuto způsobu depozice YSZ ve formě prášku, byla struktura těchto povlaků porovnána se strukturou YSZ nanesených pomocí konvenční technologie plazmového nástřiku na vzduchu.

Keramické povlaky YSZ nanesené v prášku technologií WSP-H mají tetragonální strukturu, jak dokazuje difraktogram (kapitola 6.1, Obr. 30). Vykazují vyšší výskyt porozity v řádu jednotek procent oproti povlakům nanesených pomocí plazmy. Obvykle se hodnota porozity těchto nástřiků pro aplikaci v tepelných bariérách pohybuje v rozmezí 10–15 % [1]. Vyšší porozita nástřiku mohla být způsobena nižší rychlostí deponovaných částic a tudíž i nižší adhezí mezi splaty, nebo příliš vysokou rychlostí pohybu trysky vůči nanášenému povrchu.

U téměř všech vzorků s keramickými povlaky nanesenými v prášku nedošlo k dokonalému propojení keramické krycí vrstvy k vazebnému povlaku nebo došlo k částečné delaminaci povlaku na rozhraní keramického a vazebného nástřiku. Možnou příčinou delaminace keramického nástřiku by mohl být vznik vnitřních napětí při jeho depozici, který je způsoben rozdílem tepelných roztažností TC a BC, popřípadě částic oxidu hlinitého

vyskytujících se místy na rozhraní. Nanášením nástřiku technologií WSP-H došlo k ohřátí BC na teplotu 250°C (viz kapitola 5.4.3). Při ochlazení tak pravděpodobně vznikalo na rozhraní větší reziduální napětí, než tomu je u nástřiku plazmou, při kterém dochází k ohřátí povrchu vazebného povlaku na teplotu okolo 150°C, jak dokládá [11]. Další možnou příčinou nepropojení keramické krycí vrstvy k vazebnému povlaku nebo delaminace rozhraní mohlo být zvolení nevhodných parametrů depozice. Na nedelaminovaném rozhraní TC/BC byly patrné póry a trhliny. Nedostatečná adheze keramického povlaku mohla být způsobena nízkou drsností vazebného povlaku. Nebyla pozorována žádná logická souvislost mezi tvrdostí vazebného povlaku a adhezí keramického povlaku.

Nanášení keramického povlaku YSZ ve formě suspenze technologií WSP-H popsal také Mušálek a kol. [42] za použití stejného suspenzního prekurzoru. Studované keramické nástřiky měly také strukturu s kolumnárními zrny tvořenou stabilním tetragonálním YSZ a obsahovaly 25 % porozity. V porovnání s tím vykazují naměřená data v rámci této diplomové práce hodnoty porozity 39 %. Vyšší hodnota porozity, stejně tak jako nízká adheze částic uvnitř povlaku, mohla být způsobena odlišnými podmínkami nanášení, jako vzdálenost dávkování prekurzoru, rychlost dávkování a počet cyklů a při případné aplikaci tyto procesní parametry musí být optimalizovány.

Všechny vzorky s keramickými povlaky nanášenými ve formě suspenze vykazovaly částečnou nebo úplnou delaminaci povlaku na rozhraní. Při deponaci YSZ suspenze technologií WSP-H došlo k ohřátí BC až na teplotu 550°C, což bylo způsobeno zvýšením entalpie v důsledku přítomnosti ethanolu. To mohlo mít pravděpodobně za následek, stejně jako u nástřiků nanášených v prášku, vznik vnitřních napětí na rozhraní. Pravděpodobná je i možnost závislosti delaminace povlaku na podmínkách nanášení, protože při přibližné drsnosti povrchu vazebného povlaku v této práci ( $R_a = 5,82 \mu\text{m}$ ) a oceli AISI 304 ( $R_a \approx 6 \mu\text{m}$ ), na kterou deponovali Mušálek a kol. [42] YSZ nástřik, nepozorovali delaminaci nástřiku ani vznik trhlin na rozhraní.

Delaminace keramických povlaků a vznik trhlin ve struktuře pravděpodobně nesouvisí s polymorfií oxidu zirkoničitého, protože rentgenovou difrakční analýzou byla u obou typů povlaků detekována pouze tetragonální fáze YSZ. Nebyla zde detekována monoklinická fáze, přičemž fázová transformace  $\text{ZrO}_2$  z tetragonální na monoklinickou je doprovázena zvýšením objemu o 3–5 % [1].

### **Mikromechanické vlastnosti keramických povlaků**

Modul pružnosti YSZ nanášeného prášku, který byl změřen nanoindentací, odpovídá hodnotám 60–150 GPa, které ve své práci popisuje Planques a kol. [43] pro YSZ povlaky nanášené pomocí konvenční technologie plazmového nástřiku na vzduchu. Tvrdost naměřená v rámci této práce se shoduje s rozsahem tvrdostí uváděných pro kompaktní keramický materiál YSZ. Tento výsledek je dán tím, že nanoindentace byla měřena uvnitř splatů. Pro YSZ povlak nanášený v suspenzi vychází hodnota tvrdosti o 35 % nižší než pro YSZ povlak deponovaný v prášku. To je pravděpodobně způsobeno měřením ve ztuhlé oblasti, která je tvořena z většího množství původních pevných částic ze suspenze.

### **Vliv přetavení BC na pevnost rozhraní s keramickým krycím povlakem**

Hlavním cílem provedené studie bylo ověřit vliv přetavení vazebného povlaku elektronovým paprskem na přilnavost keramické vrstvy tepelné bariéry. Předpokládalo se přitom, že přetavení povede ke ztuhnutí vazebného povlaku a současně odstranění slabé soudržnosti substrátu a vazebné vrstvy způsobené přítomností oxidů jako důsledku aplikované

metody nanášení. V pozitivním případě by bylo možno nahradit vysokoteplotní metody nástřiku vazebného povlaku studenou kinetickou depozicí spojenou obecně s menší defektností (porozitou) a menším obsahem oxidů díky nižším aplikačním teplotám. Současně by v takovém případě bylo možno ustoupit od vakuového žíhání vazebné vrstvy před nanášením keramické krycí vrstvy tepelné bariéry.

Experimenty ukázaly, že vzorek CSN2P (viz kapitola 6.1, Tab. 13), tj. vazebný CoNiCrAlY povlak nanášený studenou kinetickou depozicí a přetavený elektronovým paprskem v režimu 2, vykazuje nejmenší množství defektů a delaminace jak na rozhraní vazebné vrstvy a substrátu, tak rovněž a to zejména na rozhraní vazebné vrstvy a keramické krycí vrstvy. V prvním případě se jedná o pozitivní výsledek přetavení BC včetně rozhraní se substrátem. Ve druhém případě pak lze předpokládat, že zbytková napětí ve vazebné vrstvě nevyvolávají, nebo vyvolávají jen v omezené míře, napětí v nanášené keramické vrstvě, která by vyvolávala delaminaci.

U vazebných povlaků nanášených metodou HVOF nepřineslo přetavení elektronovým paprskem takto výrazný efekt. Podíl delaminace je téměř 3x větší v porovnání s povrchem deponovaným studenou kinetickou depozicí (21,1 % oproti 7,7 %; kapitola 6.1, Tab. 13).

Skutečnou odolnost takto nanášené tepelné bariéry proti tepelné expozici a tepelným šokům/cyklování by mělo ukázat dlouhodobé cyklování teplot, příp. vysokoteplotní expozice. S ohledem na konstituci slitiny Inconel 718 byly pro tepelné cykly zvoleny teploty mírně vyšší, než jsou její aplikační teploty. V době dokončování této práce výše uvedené povlaky odolávaly spalaci bez náznaku delaminace rozhraní (kapitola 6.6, Obr. 59 – pro bariéru s vazebným povlakem připraveným studenou kinetickou depozicí a přetaveným elektronovým paprskem CSN2). Uvedený postup tak může realisticky nahradit konvenční přípravu tepelných bariér.

## 8 Závěr

Cílem práce byla charakterizace struktury a vlastností tepelných bariér typu YSZ (yttriem stabilizovaný oxid zirkoničitý) nanesených technologií hybridního plazmatického systému na krycí vazebné povlaky CoNiCrAlY přetavené elektronovým paprskem a žíhané ve vakuu. Vazebné povlaky byly deponovány na substrát z Inconelu 718 pomocí studené kinetické depozice a technologie vysokorychlostního nástřiku plamenem. Byly provedeny analýzy struktur keramických a vazebných povlaků a jejich chemického a fázového složení. Také byly vyhodnoceny jejich mikromechanické vlastnosti. Vzorky s keramickými povlaky nanesenými v prášku byly podrobeny experimentu tepelného cyklování. Na základě studia a získaných dat je možné vyvodit tyto závěry:

- Vazebné nástřiky měly po přetavení dendritickou strukturu s hlavní osou směřující od vazebného povlaku k volnému povrchu. Při použitých parametrech elektronového paprsku došlo u vazebných povlaků nanesených studenou kinetickou depozicí k částečnému přetavení rozhraní mezi vazebnou vrstvou a substrátem. U povlaků nanesených technologií vysokorychlostního nástřiku plamenem došlo v důsledku nestejněmorné tloušťky pouze k lokálním přetavením rozhraní.
- Přetavené vazebné povlaky připravené technologií studené kinetické depozice obsahovaly v nástřiku póry a zploštělé bubliny. Při přetavení rozhraní došlo k promíchání prvků povlaku a substrátu. Na nepřetaveném rozhraní nebyly přítomny trhliny ani oxidické částice.
- Mikrostruktura vazebných nástřiků je tvořena dvěma fázemi a to tuhým roztokem  $\gamma$  a intermediální fází  $\beta$ -(Co, Ni)Al. V žíhaném stavu bylo určeno chemické složení těchto fází.
- Žíhání vazebných povlaků mělo za následek zhrubnutí struktury. Žíháním došlo k přerozdělení prvků v povlacích a vytvoření difúzní vrstvy v oblasti původního rozhraní. Výskyt fáze  $\beta$  byl posunut do určité vzdálenosti od rozhraní se substrátem směrem do nástřiku.
- Žíhání vede u vazebného povlaku připraveného studenou kinetickou depozicí k poklesu mikrotvrdosti, který je výraznější v případě aplikace dvojího přetavení elektronovým paprskem s 5 min pauzou mezi přetaveními. Měření nanotvrdosti Berkovichovým indentorem tato zjištění podporují.
- Tento stav vykazuje po nanesení keramické krycí vrstvy v prášku nejvyšší defektnost rozhraní vazebného povlaku a krycí vrstvy.
- Žíhání vede u vazebného povlaku připraveného vysokorychlostním nástřikem plamenem k nárůstu tvrdosti, který je výraznější v případě aplikace dvojího přetavení elektronovým paprskem s 3 sekundovou pauzou mezi přetaveními. Měření nanotvrdosti vykazuje opačný trend, což je přisuzováno vlivu velikosti vtisku v relaci s velikostí a morfologií  $\beta$  fáze.
- Při aplikovaných postupech nanášení keramických povlaků ve formě prášku a suspenze došlo téměř u všech vzorků k delaminaci na rozhraní keramického krycího a vazebného povlaku.
- Keramické povlaky YSZ nanesené v prášku měly strukturu tvořenou splaty, které byly obklopeny póry a trhlínami. Na nedelaminovaném rozhraní krycí a vazebné vrstvy byla patrná porozita a trhliny.
- Povlaky YSZ nanesené v suspenzi měly strukturu s kolumnárními zrny. Vysoká porozita byla patrná napříč strukturou. Lokálně došlo ke slnutí deponovaných částic. Nedelaminované rozhraní krycí keramické a vazebné vrstvy bylo kompaktní s minoritní přítomností trhlín.

- V keramických povlácích nanesených v prášku i v suspenzi technologií hybridního plazmatického systému se vyskytuje fáze YSZ s tetragonální krystalovou strukturou.
- Krycí keramické povlaky nanesené v prášku vykazovaly větší tvrdost a hodnotu modulu pružnosti než povlaky nanesené v suspenzi.
- U vzorků s keramickými nástřiky deponovanými v prášku nedošlo po 50 tepelných cyklech k jejich porušení či spalaci.



## 9 Seznam použitých zdrojů

- [1] BOSE, Sudhangshu. *High temperature coatings*. Burlington: Butterworth-Heinemann, 2007. ISBN 978-0-7506-8252-7.
- [2] GUPTA, Mohit. *Design of Thermal Barrier Coatings: A modelling approach* [online]. University West, Sweden, 2014 [cit. 2018-09-05]. ISBN 978-91-87531-06-4. Dostupné z: <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:772200/FULLTEXT03.pdf>. PhD Thesis. University West.
- [3] DAROLIA, R. Thermal barrier coatings technology: critical review, progress update, remaining challenges and prospects. *International Materials Reviews* [online]. 2013, **58**(6), 315-348 [cit. 2018-09-05]. DOI: 10.1179/1743280413Y.0000000019. ISSN 0950-6608. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1743280413Y.0000000019>
- [4] HASEGAWA, Makoto a Sho YAMAOKA. Delamination Property of Modeled Air Plasma Sprayed-Thermal Barrier Coatings under Shear Loading: Effect of Difference in Chemical Composition of Bond Coat. *Procedia Materials Science* [online]. Elsevier, 2016, **2016**(12), 83-88 [cit. 2018-09-05]. DOI: 2211812816000249.
- [5] MERCER, C., J.R. WILLIAMS, D.R. CLARKE a A.G. EVANS. On a ferroelastic mechanism governing the toughness of metastable tetragonal-prime (t') yttria-stabilized zirconia. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* [online]. 2007, **463**(2081), 1393-1408 [cit. 2019-05-04]. DOI: 10.1098/rspa.2007.1829. ISSN 1364-5021. Dostupné z: <http://www.royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.2007.1829>
- [6] CLARKE, David R., M. OECHSNER a N.P. PADTURE. Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines. *MRS Bulletin* [online]. 2012, **37**(10), 891-898 [cit. 2019-02-23]. DOI: 10.1557/mrs.2012.232. ISSN 0883-7694. Dostupné z: [http://www.journals.cambridge.org/abstract\\_S0883769412002321](http://www.journals.cambridge.org/abstract_S0883769412002321)
- [7] HUIBIN, Xu a Guo HONGBO. *Thermal Barrier Coatings* [online]. Woodhead Publishing, 2011 [cit. 2019-02-15]. ISBN 978-0-85-709082-9. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpTBC00002/thermal-barrier-coatings/thermal-barrier-coatings>
- [8] CHEN, L. B. Yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings - a review. *Surface Review and Letters* [online]. 2006, **13**(05), 535-544 [cit. 2019-02-24]. DOI: 10.1142/S0218625X06008670. ISSN 0218-625X. Dostupné z: <http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S0218625X06008670>
- [9] DAVIS, J.R., ed. *Handbook of thermal spray technology* [online]. Materials Park, OH: ASM International, 2004 [cit. 2019-03-20]. ISBN 978-0-87170-795-6. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHTST0006/handbook-thermal-spray/handbook-thermal-spray>

- [10] FAUCHAIS, Pierre L., J.V.R. HEBERLEIN a M.I. BOULOS. *Thermal spray fundamentals: from powder to part*. New York, NY: Springer Science Business Media, 2014. ISBN 978-0-387-28319-7.
- [11] RUŽBARSKÝ, Juraj a Anton PANDA. *Plasma and thermal spraying*. Springer International Publishing, 2017. ISBN 978-3-319-46272-1.
- [12] Použité technologie. In: *PLASMAMETAL* [online]. [cit. 2019-03-23]. Dostupné z: <http://www.plasmametal.cz/pouzite-technologie>
- [13] VILLAFUERTE, Julio, ed. *Modern cold spray: materials, process, and applications*. Cham (Switzerland): Springer International Publishing, 2015. ISBN 978-3-319-16771-8.
- [14] FEUERSTEIN, Albert, J. KNAPP, T. TAYLOR, A. ASHARY, A. BOLCAVAGE a N. HITCHMAN. Technical and Economical Aspects of Current Thermal Barrier Coating Systems for Gas Turbine Engines by Thermal Spray and EBPVD: A Review. *Journal of Thermal Spray Technology* [online]. 2008, **17**(2), 199-213 [cit. 2019-03-19]. DOI: 10.1007/s11666-007-9148-y. ISSN 1059-9630. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11666-007-9148-y>
- [15] BENGTTSSON, P. a T. JOHANNESON. Characterization of microstructural defects in plasma-sprayed thermal barrier coatings. *Journal of Thermal Spray Technology* [online]. 1995, **4**(3), 245-251 [cit. 2019-03-23]. DOI: 10.1007/BF02646967. ISSN 1059-9630. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF02646967>
- [16] ERIKSSON, Robert, K. YUAN, X.H. LI a R. LIN PENG. MCrAlY coating design based on oxidation–diffusion modelling. Part II: Lifing aspects. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2014, **253**, 27-37 [cit. 2019-03-28]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.05.010. ISSN 02578972. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.05.010>
- [17] MENG, Guo-Hui, B.Y. ZHANG, H. LIU, G.J. YANG, T. XU, Ch.X. LI a Ch.J. LI. Highly oxidation resistant and cost effective MCrAlY bond coats prepared by controlled atmosphere heat treatment. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2018, **347**, 54-65 [cit. 2019-03-29]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.04.068. ISSN 02578972. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.04.068>
- [18] SAEIDI, Saman, K. VOISEY a D. MCCARTNEY. Mechanical Properties and Microstructure of VPS and HVOF CoNiCrAlY Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology* [online]. 2011, **20**(6), 1231-1243 [cit. 2019-03-17]. DOI: 10.1007/s11666-011-9666-5. ISSN 1059-9630. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11666-011-9666-5>
- [19] CHEN, Hao, Y.Q. SI a D.G. MCCARTNEY. An analytical approach to the  $\beta$ -phase coarsening behaviour in a thermally sprayed CoNiCrAlY bond coat alloy. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2017, **704**, 359-365 [cit. 2019-04-01]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.02.002. ISSN 09258388. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.002>

- [20] ELSAß, Moritz, M. FROMMHERZ, A. SCHOLZ a M. OECHSNER. Interdiffusion in MCrAlY coated nickel-base superalloys. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2016, **307**, 565-573 [cit. 2019-03-28]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.09.049. ISSN 02578972. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.09.049>
- [21] DI FERDINANDO, Martina, A. FOSSATI, A. LAVACCHI, U. BARDI, F. BORGIOLO, C. BORRI, C. GIOLLI a A. SCRIVANI. Isothermal oxidation resistance comparison between air plasma sprayed, vacuum plasma sprayed and high velocity oxygen fuel sprayed CoNiCrAlY bond coats. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2010, **204**(15), 2499-2503 [cit. 2019-04-02]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.01.031. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0257897210000526>
- [22] KHANNA, A.S. a W.S. RATHOD. Development of CoNiCrAlY oxidation resistant hard coatings using high velocity oxy fuel and cold spray techniques. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [online]. 2015, **49**, 374-382 [cit. 2019-04-03]. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2014.08.010. ISSN 02634368. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263436814002091>
- [23] BACH, Friedrich-Wilhelm, ed., A. LAARMANN, ed. a T. WENZ, ed. *Modern surface technology*. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. ISBN 3527315322.
- [24] SIDHU, T.S., S. PRAKASH a R. AGRAWAL. Studies on the properties of high-velocity oxy-fuel thermal spray coatings for higher temperature applications. *Materials Science* [online]. 2005, **41**(6), 805-823 [cit. 2019-04-06]. DOI: 10.1007/s11003-006-0047-z. ISSN 1573-885X. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11003-006-0047-z>
- [25] RICHER, Patrick, M. YANDOUZI, L. BEAUVAIS a B. JODOIN. Oxidation behaviour of CoNiCrAlY bond coats produced by plasma, HVOF and cold gas dynamic spraying. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2010, **204**(24), 3962-3974 [cit. 2019-03-19]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.03.043. ISSN 02578972. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897210002379>
- [26] CAVALIERE, Pasquale, ed. *Cold-spray coatings: recent trends and future perspectives*. Cham (Switzerland): Springer International Publishing, 2018. ISBN 978-3-319-67182-6.
- [27] SCHMIDT, Tobias, H. ASSADI, F. GÄRTNER, H. RICHTER, T. STOLTENHOFF, H. KREYE a T. KLASSEN. From Particle Acceleration to Impact and Bonding in Cold Spraying. *Journal of Thermal Spray Technology* [online]. 2009, **18**(5-6), 794-808 [cit. 2019-03-18]. DOI: 10.1007/s11666-009-9357-7. ISSN 1059-9630. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11666-009-9357-7>
- [28] DAVIS, J.R. *Heat-resistant materials*. Materials Park, Ohio: ASM International, 1997. ISBN 9780871705969.
- [29] REED, Roger C. *The superalloys: fundamentals and applications*. New York: Cambridge University Press, 2006. ISBN 9780521859042.

- [30] DURAND-CHARRE, Madeleine. *The Microstructure of superalloys*. Amsterdam, The Netherlands: Gordon and Breach Science Publishers, 1997. ISBN 9056990977.
- [31] DONACHIE, Matthew J. a Stephen J. DONACHIE. *Superalloys: a technical guide*. 2nd ed. Materials Park, OH: ASM International, 2002. ISBN 0871707497.
- [32] Alloys Literature: Inconel 718. *SPECIAL METALS* [online]. b.r. [cit. 2019-04-25].
- [33] VOLKER, Adam, U. CLAUß, D. DOBENECK, T. KRÜSSEL a T. LÖWER. *Electron Beam Welding: The fundamentals of a fascinating technology*. 1. vyd. Germany: pro-beam AG & Co. KGaA, 2011.
- [34] MATLÁK, Jiří. *Povrchové zpracování vybraných ocelí pomocí elektronového svazku* [online]. Brno, 2013 [cit. 2019-04-10]. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=67374](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=67374). Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Miloslav Kouřil.
- [35] ORÍŠEK, Petr. *Povrchové zpracování vybraných ocelí pomocí elektronového svazku* [online]. Brno, 2016 [cit. 2019-04-10]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/60838>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Miloslav Kouřil.
- [36] ZENKER, R. Electron beam surface treatment: industrial application and prospects. *Surface Engineering* [online]. 1996, **12**(4), 296-297 [cit. 2019-04-09]. DOI: 10.1179/sur.1996.12.4.296. ISSN 1743-2944. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/sur.1996.12.4.296>
- [37] WANG, Q., ed. a Yip-Wah CHUNG, ed. *Encyclopedia of tribology*. New York: Springer Reference, 2013. ISBN 978-0-387-92896-8.
- [38] CAI, J., S.Z. YANG, L. JI, Q.F. GUAN, Z.P. WANG a Z.Y. HAN. Surface microstructure and high temperature oxidation resistance of thermal sprayed CoCrAlY coating irradiated by high current pulsed electron beam. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2014, **251**, 217-225 [cit. 2019-04-22]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.04.029. ISSN 02578972. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S025789721400351X>
- [39] GAVENDOVÁ, Petra, J. ČÍŽEK, J. ČUPERA, M. HASEGAWA a I. DLOUHÝ. Microstructure Modification of CGDS and HVOF Sprayed CoNiCrAlY Bond Coat Remelted by Electron Beam. *Procedia Materials Science* [online]. 2016, **12**, 89-94 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1016/j.mspro.2016.03.016. ISSN 22118128. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211812816000250>
- [40] VACEK, Petr. *Modifikace vrstev deponovaných technologiemi HVOF a cold spray pomocí technologie elektronového paprsku* [online]. Brno, 2016 [cit. 2019-05-20]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/60671>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Jan Čížek.

- [41] Nová technologie nástřiku: Hybridní vodní Plazmatron WSP®-H 500. *ProjectSoft* [online]. b.r. [cit. 2019-05-18].
- [42] MUSALEK, Radek, J. MEDRICKY, T. TESAR et al. Controlling Microstructure of Yttria-Stabilized Zirconia Prepared from Suspensions and Solutions by Plasma Spraying with High Feed Rates. *Journal of Thermal Spray Technology* [online]. 2017, **26**(8), 1787-1803 [cit. 2019-05-19]. DOI: 10.1007/s11666-017-0622-x. ISSN 1059-9630. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11666-017-0622-x>
- [43] PLANQUES, Pierre, V. VIDAL, P. LOURS, V. PROTON, F. CRABOS, J. HUEZ a B. VIGUIER. Mechanical and Thermo-physical Properties of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings: A Literature Survey. *Oxidation of Metals* [online]. 2017, **88**(1-2), 133-143 [cit. 2019-05-19]. DOI: 10.1007/s11085-016-9693-1. ISSN 0030-770X. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11085-016-9693-1>

## 10 Seznam použitých zkratek

Zkratka	Význam
BC	kovový vazebný povlak (bond coat)
BCC	kubická prostorově centrovaná mřížka
BCT	tetragonální plošně středěná mřížka
BSE	zobrazení v režimu zpětně odražených elektronů
D-Gun	detonační nástřik
EBH	kalení elektronovým paprskem (electron beam hardening)
EB-PVD	fyzikální depozice z plynné fáze elektronovým paprskem
EDS	energieově disperzní spektrometrie
FCC	kubická plošně centrovaná mřížka
HVOF	vysokorychlostní nástřik plamenem
SE	zobrazení v režimu sekundárních elektronů
TBC	system tepelných bariér (thermal barrier coating)
TC	svrchní keramický povlak (top coat)
TGO	tepelně indukovaný oxid (thermally grown oxide)
WSP-H	plazmový nástřik s hybridním systémem stabilizace oblouku/ hybridní plazmatický systém
YSZ	yttriem stabilizovaný oxid zirkoničitý