



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

**OPTIMALIZACE PODMÍNEK DVOJITÉHO
PŘETAVENÍ ELEKTRONOVÝM PAPSREM V
PROCESU PŘÍPRAVY TBC POVLAKŮ**

OPTIMIZING THE CONDITIONS OF DOUBLE ELECTRON BEAM REMELTING IN THE PROCESS OF
PREPARING TBC

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Michal Hroš

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Petra Krajňáková, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání diplomové práce

| | |
|-------------------|---------------------------------------|
| Ústav: | Ústav materiálových věd a inženýrství |
| Student: | Bc. Michal Hroš |
| Studijní program: | Aplikované vědy v inženýrství |
| Studijní obor: | Materiálové inženýrství |
| Vedoucí práce: | Ing. Petra Krajňáková, Ph.D. |
| 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:

Optimalizace podmínek dvojitého přetavení elektronovým paprskem v procesu přípravy TBC povlaků

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Tepelné bariéry tvoří nejkomplexnější povlakové systémy používané v oblasti povrchových úprav pro vysokoteplotní aplikace (např. letecké turbíny). Povlak typu MCrAlY se díky svým vhodným mechanickým a fyzikálním vlastnostem nejčastěji využívá u tepelných bariér jako funkčně gradientní materiál mezi slitinou základního materiálu a izolačním keramickým povlakem. Elektronový paprsek představuje perspektivní technologii při redukci nežádoucích účinků při jejich nanášení a zpracování. Práce bude zaměřena na optimalizaci podmínek dvojitého přetavení vrstvy deponované žárovými technologiemi (HVOF, CGDS) pomocí technologie elektronového svazku.

Cíle diplomové práce:

Porozumění problematice jak v oblasti nanášení žárových nástřiků, tak v oblasti použití elektronového svazku pro povrchové zpracování formou literární studie. Experimentální studie a optimalizace podmínek dvojitého přetavení vrstev deponovaných žárovými technologiemi pomocí elektronového paprsku. Vyhodnocení mikrostruktur získaných přetavených vrstev.

Seznam doporučené literatury:

XU, Huibin and Hongbo GUO. Thermal barrier coatings. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2011.

DAROLIA, R. Thermal barrier coatings technology: critical review, progress update, remaining challenges and prospects. International Materials Reviews [online]. 2013, 58(6), 315-348 [cit. 2018-1-08]. 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. 2018-11-08]. 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

Tepelné bariéry (TBC) sa bežne používajú v oblasti povrchových úprav pre vysokoteplotné aplikácie ako sú letecké turbíny. Zvyčajne sú tvorené dvomi typmi povlakov, vrchným keramickým a kovovým CoNiCrAlY povlakom, ktorý bol nanosený na niklovú zliatinu Inconel 718 pomocou metód HVOF a CGDS. Tento kovový povlak bol následne pretavený pomocou elektrónového lúča do hĺbky približne 100 μm , čo viedlo k odstráneniu defektov vo vrstve a na medzifázovom rozhraní.

Primárnym cieľom tejto práce bolo preskúmať vplyv vstupných parametrov použitých na pretavenie elektrónovým lúčom, vrátane viacnásobného pretavenia na mikroštruktúrne a fázové zmeny či na konečný stav povlakov. Bola vyhodnotená veľkosť pórovitosti vrstiev a príslušná drsnosť povrchu. Skenovacia elektrónová mikroskopia a analýza röntgenovej difrakcie boli vykonané za účelom charakterizácie fázovej modifikácie pred a po pretavení elektrónovým lúčom.

Výsledky preukázali, že viacnásobný proces pretavovania zlepšil vlastnosti povlaku z hľadiska pórovitosti, hladšieho povrchu, pevnosti a chemickej homogenity. V neposlednom rade táto štúdia demonštruje, že aj metóda CGDS predstavuje zaujímavú a sľubnú alternatívu pre ich výrobu.

Kľúčové slová

tepelné bariéry, CoNiCrAlY povlak, vysokorýchlostný žiarový nástrek, studená kinetická depozícia, pretavenie pomocou elektrónového lúča

Abstract

Thermal barrier coatings (TBCs) are commonly used for thermal protection of components in modern gas turbine application and typically consisting of ceramic top coat and CoNiCrAlY bond coat (BC), both thermally sprayed. Nanostructured CoNiCrAlY bond coatings were deposited onto Ni-based alloy (Inconel 718) by both HVOF and CGDS spraying techniques. Subsequently the deposits were remelted by electron beam up to depth of about 100 μm which resulted in removal of defects on the substrate to the bond coat interface.

The primary objective of this thesis was to investigation of the influence of parameters used for EB remelting, including multiple remelting on the microstructural changes, phase modification and final state of the coatings. The amount of porosity in the coatings and surface roughness has been evaluated. Scanning electron microscopy and X-Ray diffraction were performed in order to characterize the phase modification before and after the applied treatment.

The results indicated that multiple remelting process improved the coating properties in terms of porosity, smooth surface, strength and chemical homogeneity and at last but not least this study demonstrate that low-temperature processing of CoNiCrAlY bond coat represents an interesting and promising alternative for their manufacturing.

Key words

thermal barrier coatings, CoNiCrAlY coatings, high velocity oxygen-fuel, cold gas dynamic spray, electron beam remelting

Bibliografická citácia

HROŠ, Michal. *Optimalizace podmínek dvojitého přetavení elektronovým paprskem v procesu přípravy TBC povlaků* [online]. Brno, 2019 [cit. 2019-05-28]. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/117614>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojího inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Petra Krajňáková.

Prehlásenie

Prehlasujem, že diplomová práca na tému "Optimalizace podmínek dvojitého přetavení elektronovým paprskem v procesu přípravy TBC povlaků" je mojim pôvodným dielom a vypracoval som ju samostatne pod vedením Ing. Petry Krajňákovéj, Ph.D. Bola použitá odborná literatúra a pramene, ktoré sú uvedené a riadne citované v zozname použitej literatúry v závere tejto práce. Táto práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty strojného inžinierstva VUT v Brne, a môže byť využitá na komerčné účely len so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FSI VUT v Brne.

PodĎakovanie

Týmto by som chcel poďakovať pani Ing. Petre Krajňákovéj, Ph.D. za jej odborné vedenie a poskytnutie cenný rád v priebehu riešenia a vypracovania teoretickej i praktickej časti mojej diplomovej práce, no najmä za trpezlivosť a ochotu, ktorú preukázala počas konzultácií na danú problematiku. Ďalej som veľmi vďačný pánovi prof. Ing. Ivovi Dlouhému, CSc. za profesionálny prístup pri korekcii teoretickej rešerše a za poskytnutie odborných podnetov pri kompletizácii výsledkov experimentu v praktickej časti práce. Moje ďakujem taktiež patrí pánom Ing. Zdeňkovi Spotzovi Ph.D., Bc. Janovi Kouřilovi a Mgr. Janovi Čuperovi za pomoc pri analýzach experimentálneho zámeru diplomovej práce.

Obsah

| | |
|---|----|
| Úvod..... | 3 |
| Teoretická časť | 4 |
| 1. Tepelné bariéry..... | 4 |
| 1.1. Materiál HPT komponenty | 5 |
| 1.1.1. Superzliatiny na báze niklu..... | 6 |
| 1.2. Kovový povlak..... | 7 |
| 1.2.1. Chemická kompozícia kovového podkladu..... | 7 |
| 1.3. Tepelne indukované oxidy | 9 |
| 1.1. Vrchná keramická vrstva | 10 |
| 1.1.1. Nanášanie keramickej vrstvy pomocou EB-PVD | 11 |
| 1.1.2. Nanášanie keramickej vrstvy pomocou APS..... | 11 |
| 2. Žiarové nástreky | 12 |
| 2.1. Mikroštruktúra | 14 |
| 2.2. Atmosférický plazmový nástrek - APS..... | 15 |
| 2.3. Vysokorýchlostný nástrek – HVOF..... | 17 |
| 2.4. Studená kinetická depozícia - CGDS..... | 18 |
| 2.5. Technológie nanášania kovovej vrstvy | 20 |
| 2.5.1. Pomocou metódy APS..... | 20 |
| 2.5.2. Pomocou metódy HVOF | 21 |
| 2.5.3. Pomocou metódy CGDS | 21 |
| 3. Elektrónový lúč | 21 |
| 3.1. Fyzikálny princíp | 22 |
| 3.1.1. Interakcia s materiálom | 23 |
| 3.2. Elektrónové delo | 24 |
| 3.3. Pretavenie pomocou elektrónového lúča | 26 |
| Ciele práce..... | 28 |
| Experimentálna časť | 29 |
| 4. Materiály | 29 |
| 4.1. Superzliatina na báze niklu Inconel 718 | 29 |
| 4.2. Práškový substrát CoNiCrAlY..... | 29 |
| 5. Technológia prípravy vzoriek | 31 |
| 5.1. Nanášanie kovovej vrstvy pomocou HVOF | 31 |
| 5.2. Nanášanie kovovej vrstvy pomocou CGDS | 32 |

| | |
|---|----|
| 5.3. Metalografická preparácia..... | 32 |
| 6. Štruktúrna analýza pred procesom dvojitého pretavenia | 32 |
| 6.1. Nanesená kovová vrstva CoNiCrAlY | 33 |
| 6.2. Porozita kovovej vrstvy | 34 |
| 6.3. Drsnosť povrchu kovovej vrstvy..... | 35 |
| 6.4. Mikrotvrdosť kovovej vrstvy | 36 |
| 6.5. EDS analýza kovovej vrstvy pred procesom pretavenia elektrónovým lúčom | 37 |
| 6.6. Fázový podiel štruktúrnych zložiek | 40 |
| 7. Proces dvojitého pretavenia pomocou EB | 42 |
| 8. Analýza vzoriek po procese dvojitého pretavenia..... | 44 |
| 9. Röntgenová analýza fázovej kompozície | 58 |
| 10. Diskusia | 61 |
| 11. Záver | 64 |
| Zoznam použitých zdrojov | 66 |
| Zoznam skratiek | 70 |

Úvod

Jednou z technológií, ktorá umožňuje zvýšiť pracovnú teplotu súčasti a ochrániť povrch pred oxidáciou je nanášanie ochranných vrstiev na povrch materiálu technológiou žiarových nástrekov. Vzniká viacfázový materiálový systém heterogénnych izolačných vrstiev, ktorý chráni súčasť pred pôsobením oxidačného a korózneho prostredia, a najmä dokáže znížiť pracovnú teplotu až o 200°C. Daná aplikácia sa označuje pod skratkou TBC (*Thermal Barrier Coating*), teda vrstva tepelnej bariéry.

Metóda nanášania povrchových vrstiev pomocou žiarového striekania sa čoraz viac využíva v priemyselnej praxi i vďaka neustálemu výskumu a bádaniu tejto technológie. V princípe sa jedná o nanášanie ochranného povlaku, najčastejšie v práškovej forme, pod vysokým tlakom a teplotou v charakteristickej pracovnej atmosfére. Práve tieto parametre komparatívne špecifikujú jednotlivé metódy nanášania. Najrozšírenejším žiarovým nanášaním povlakov je technológia HVOF (*High Velocity Oxygen-Fuel*) alebo APS (*Atmospheric Plasma Spray*), no v poslednej dobe je výrazne napreduje metóda CGDS, ktorá disponuje lepšími výslednými vlastnosťami deponovanej vrstvy. Oproti metódam HVOF a APS umožňuje princíp nanášania povlakov pomocou CGDS vytvoriť hutnú vrstvu s minimálnym výskytom defektov, a to vďaka charakteristickej vysokej rýchlosti nanášania a pomerne nízkej pracovnej teplote.

Implementácia pokročilejších technológií do bežnej praxe umožňuje zvýšenie efektivity celej výroby ako aj finančnú návratnosť. Jedným z príkladov je i elekterový lúč, ktorý svojou univerzálnosťou poskytuje riešenie v rôznych aplikáciách, ako je napríklad tepelné spracovanie, zváranie alebo i obrábanie súčasti s vysokou presnosťou. Možnosť optimalizácie vstupných parametrov u elektrónového lúča nám ponúka širokú škálu využitia, od povrchového žihania, pretavenia do určitej hĺbky či zvárania celého prierezu. Práve tepelná modifikácia vrstvy je zámerom tejto práce, kde bude bližšie študovaná problematika dvojitého pretavenia medzifázového rozhrania vyššie spomenutého TBC systému pomocou elektrónového lúča.

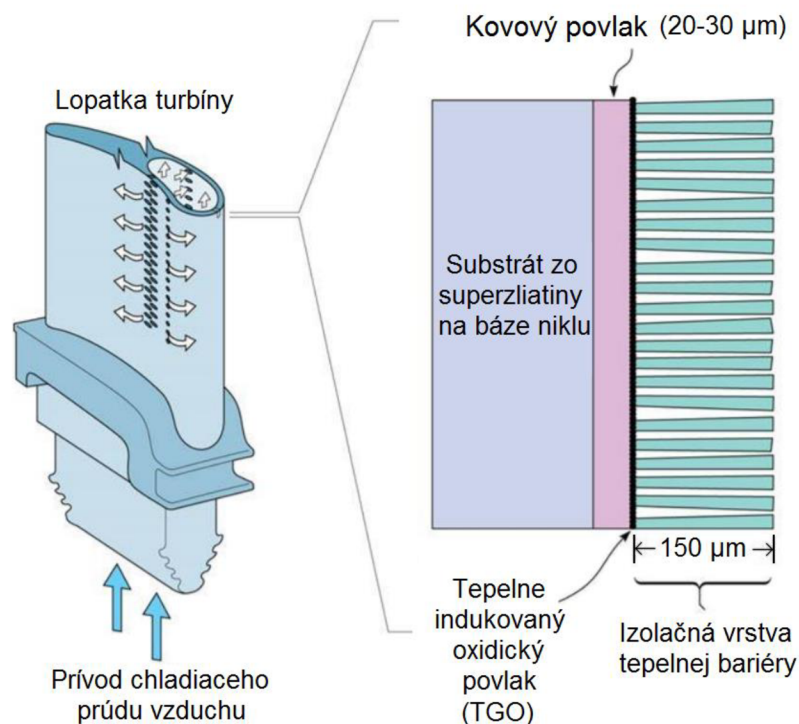
Teoretická časť

1. Tepelné bariéry

Typickým príkladom aplikácie vysokoteplotnej superzliatiny, kde sa vo veľkej miere využíva technológia nanášania vrstvy tepelných bariér na povrch materiálu sú HPT komponenty, teda aktívne súčasti plynovej turbíny (*High Pressure Turbine*). Faktor určujúci redukciu pracovnej teploty komponenty spočíva v konštrukčnej geometrii, v orientácii súčasti voči smeru prúdenia spalín, koeficientu prenosu tepla a tepelnej vodivosti no najmä v hrúbke danej izolačnej vrstvy. Dôležitou úlohou systému TBC (*Thermal Barrier Coating*) je taktiež ochrana proti oxidácii povrchu a jej vysokoteplotnej korózii v plynoch, čo je výsledok degradačných procesov súčasti pri expozícii za vysokých teplôt. Lopatky, trysky a spaľovacia komora HPT konštrukcie pracujú v atmosfére plynu, kde spaliny dosahujú teploty až 1300 °C, čo je hodnota blížiac sa k teplote tavenia niklovej superzliatiny. Depozícia viacfázových vrstiev, vrátane TBC, o hrúbke 100 až 500 µm dokáže zredukovať teplotu povrchu súčasti až o 200°C v celom priereze namáhanej komponenty [1] [2].

Štruktúra TBC systému sa skladá z kombinácie keramických a metalických povlakov, ktoré sú nanosené na povrch kovového substrátu superzliatiny, vid' *Obrázok 1*. Tieto heterogénne vrstvy a ich reagujúce rozhrania vytvárajú inherentný celok pozostávajúci z:

- kovový substrát (materiál komponenty – lopatky)
- kovový povlak
- tepelné indukovaný oxidický povlak
- izolačný vrchný keramický povlak [3]



Obrázok 1 Schéma prierezu kompozície TBC systému nanesenom na lopatke turbíny [4]

Jednotlivé zoskupenia vrstiev sú charakteristické heterogénnou mikroštruktúrou, ktoré obsahujú rôzne póry a trhliny rôznych veľkostí, určujúce výsledné fyzikálne a mechanické vlastnosti vrstvy ako aj jej životnosť.

Medzi faktory, ktoré sú zodpovedné za zlyhanie TBC systému patria: cyklické termomechanické namáhanie počas pracovného cyklu, rozličná tepelná rozťažnosť keramického a kovového povlaku počas teplotnej expozície, oxidačný charakter kovového povlaku a nasledujúci rast vrstvy tepelne indukovaných oxidov - TGO (*Thermal Grow Oxide*). K degradácii a nasledovnému zlyhaniu TBC vrstvy vo veľkej miere prispieva zmena chemickej kompozície mikroštruktúry medzifázového rozhrania povlakov následkom interdifúzie.

Z vyššie uvedených dôvodov sú odvodené základné primárne požiadavky kladené na TBC vrstvu, ktoré predstavujú: nízku tepelnú vodivosť, vysokú teplotu tavenia, odolnosť voči teplotným rázom, odolnosť voči oxidáciám a vysokoteplotnej korózii. Minimálny rozdiel v hodnotách teplotnej rozťažnosti medzi jednotlivými povlakmi či odolnosť voči creepu a fázovým transformáciám až do výšky prevádzkovej teploty [3] [5].

1.1. Materiál HPT komponenty

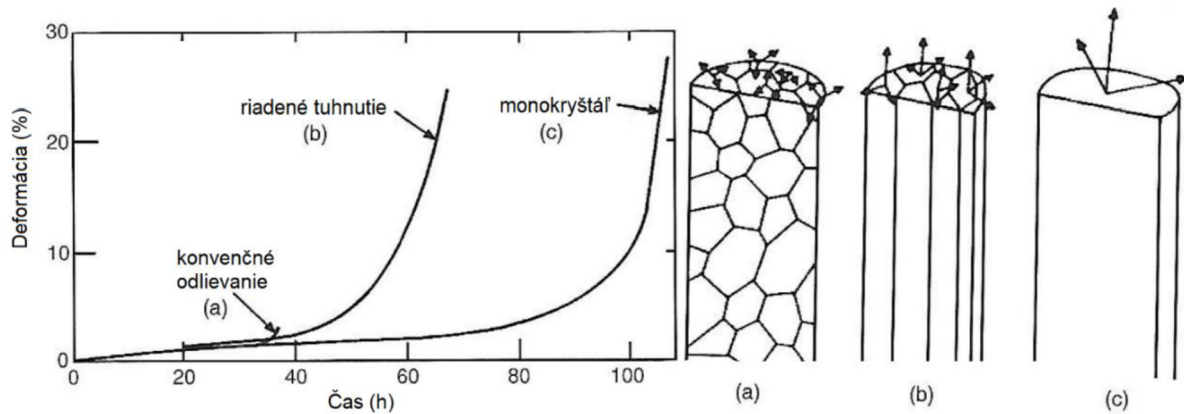
V rámci aplikácie tepelnej bariéry na povrch HPT súčasti je kovový substrát chápaný ako metalické heterogénne médium zabezpečujúce prenos a výdrž celkového mechanického zaťaženia počas pracovného cyklu. Príkladom pôsobiaceho napätia môže byť kombinovaný creep s odstredivou silou vznikajúcou pri rotácii disku rotoru za vysokých teplôt, po dobu rádovo desiatok až stoviek hodín.

V súčasnosti sú na tento účel primárne využívané superzliatiny na báze niklu, ale aj na báze železo-niklu či kobaltu, ktoré celkovo nahradili chróm-niklové korozivzdorné oceli používané v prvej polovici 20. storočia. Tieto superzliatiny sú špecifické zachovaním mechanických vlastností až do pracovnej teploty, ktorá sa pohybuje pri hranici 1000°C.

Moderné HPT lopatky sa vyrábajú striktno technologickým postupom usmerneného odlievania, metódou vytaviteľného modelu. Výsledným produktom je veľké stĺpovité zrno s absenciou priečných hraníc zŕn, ktoré tuhne kontinuálne v smere stúpania z taveniny, vid' *Obrázok 2 b*).

Faktom je, že creepové vlastnosti sú podstatne lepšie, ak stĺpkovitá štruktúra zrna je produkovaná bez hraníc zŕn. V tomto prípade sú hranice zŕn zdrojom mnohých mechanizmov tvoriace oslabenia štruktúry za vysokých teplôt, ako napríklad kavitácia. Monokryštál nedisponuje hranicami zŕn, vid' *Obrázok 2 c*), teda sa kavitácia nevyskytuje ako hlavný, a fatálny mechanizmus narušenia mikroštruktúry pri vysokých teplotách.

K príkladu, spomenutý *Obrázok 2* demonštruje závislosť deformácie na čase do lomu u creepovej skúšky materiálu Mar-M200. Výsledky popisujú maticu materiálu skúšobných telies vyhotovenú v troch štruktúrnych morfológiách. Creepová skúška prebiehala pri napätí 206 MPa na teplotnej expozícii 982°C, kde je zaznamenaný značný rozdiel v dobách do lomu pri rôznych technológiách vytvorenia štruktúry superzliatiny [6].



Obrázok 2 Pribeh creepovej skúšky niklovej superzliatiny pre vzorky vytvorené a) konvenčným liatím, b) riadeným tuhnutím, c) monokryštalickou mikroštruktúrou [6]

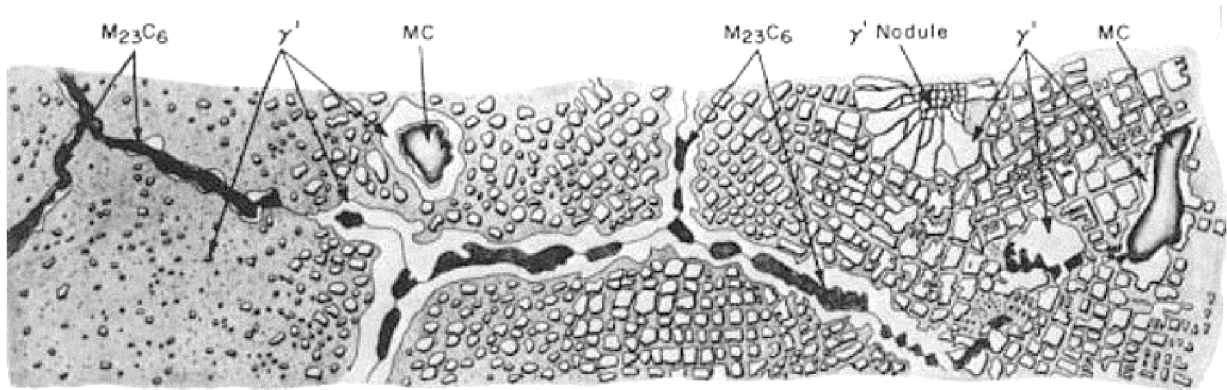
1.1.1. Superzliatiny na báze niklu

Štruktúra niklových superzliatin je zastúpená širokým výberom legujúcich prvkov, ktoré modifikujú ich špecifické mechanické a fyzikálne vlastnosti. Nemagnetická FCC matrica je u niklových superzliatin výsledkom priamej solidifikácie. Na rozdiel od superzliatin na báze kobaltu alebo nikel-železa, bola FCC matrica získaná transformáciou pôvodnej BCC kryštalografickej mriežky pri vysokej teplote cca 1000°C, a následnou substitučnou stabilizáciou pridaním prvkov ako chróm, molybdén, volfrám alebo tantal.

Významným zastúpením v chemickom zložení matrice je chróm, kobalt, hliník a titán. V menšej miere sa vyskytuje bór, zirkónium ale aj uhlík. Niektoré superzliatiny so zvýšenými požiadavkami na spevnenie hraníc zŕn, chrániace proti difúznemu creepu, obsahujú i réniu, hafnium, ruténium alebo niób či zirkónium.

Charakter každého pridaného prvku a jeho dopad na fázovú stabilitu je funkciou pozície prvku v periodickej tabuľke. Prvá časť prvkov ako nikel, kobalt, železo, chróm, ruténium, molybdén, réniu a volfrám majú podobný atómový polomer a vytvárajú a stabilizujú gama fázu γ . Druhá skupina prvkov, kde patrí hliník, titán, niób a tantal majú väčšie atómové polomery v porovnaní s niklom. Z tohto predpokladu podporujú formáciu usporiadaných fáz ako zlúčeniny $Ni_3(Al, Ta, Ti)$ známe ako fáza γ' . Bór, uhlík a zirkónium tvoria tretiu skupinu prvkov, ktoré segregujú na hraniciach zŕn gama fázy γ . Tieto prvky majú niekoľkonásobne menší atómový polomer ako nikel.

V mikroštruktúre superzliatin ďalej vznikajú fázy ako karbidy alebo boridy. Chróm, molybdén, volfrám, niób, titán či tantal tvoria obzvlášť stabilné formy karbidov ako MC , $M_{23}C_6$, M_6C a M_7C_3 . Taktiež chróm a molybdén vytvárajú boridy. Taktiež sa vyskytuje BTC (priestorovo centrovaná tetragonálna mriežka) fáza γ'' predstavujúca Ni_3Nb ale i stabilizovaná ortorombická štruktúra Ni_3Nb s názvom fáza δ , ktorá transformuje pri vysokoteplotnej výdrži nad 800°C. Ďalej je i pozorovateľná HCP fáza η tvoriaca Ni_3Ti . Náhľad na mikroštruktúru niklovej superzliatiny demonštruje *Obrázok 3*, ktorý detailne zobrazuje popísané fázy, ich morfológiu a priestorové rozloženie na polykryštalickej matrici [7].



Obrázok 3 Mikroštruktúra Ni- superzliatiny s jej charakteristickými fázami [7]

Pevnosť tuhého roztoku superzliatin vychádza najmä z existencie vytvrdzujúcich a precipitačných fáz. Hlavné spevňujúce precipitačné fázy sú γ' a γ'' . Tieto precipitáty sú koherentné s FCC maticou. V superzliatinách ich môžeme nájsť na báze niklu alebo nikel-železa. Karbidy poskytujú obmedzené spevnenie matrice priamo pomocou disperzného vytvrdenia alebo nepriamo pomocou stabilizácie hraníc zŕn. Tieto karbidy sa vyskytujú u všetkých troch typoch matrice superzliatin [7].

1.2. Kovový povlak

Kovový povlak (*Bond Coat - BC*) svojou funkciou predstavuje jednu z najdôležitejších častí systému TBC. Je schopný preniesť termo-mechanické napätie pracovného cyklu a zároveň poskytnúť odolnosť voči oxidácii a vysokoteplotnej korózii. Celkové chemické zloženie BC smeruje k prispôsobeniu sa chemickému zloženiu kovového substrátu, výsledkom čoho je, že počas aplikácie pri vysokej teplote nedochádza, vplyvom chemických reakcií a interdifúzie so substrátom, k negatívnemu ovplyvneniu vlastností na rozhraní a zároveň sa obmedzí tvorba nežiaducich fáz v zóne pretavenia. Mikroštruktúra BC je tvorená kombináciou húževnatej FCC matrice γ -Ni a príslušnej intermetallickej BCC fázy β -(Ni, Co)Al, poprípade aj FCC fázy γ' -Ni₃Al. Charakteristickou vlastnosťou týchto intermetalických fáz je vysoká krehkosť.

Z morfológického hľadiska by mala mikroštruktúra BC minimalizovať plastickú deformáciu, ktorá vzniká distorziou povrchu indukovanou tepelnými šokmi alebo fázovými transformáciami. Analogicky taktiež kovový povlak disponuje porovnateľnou hodnotou tepelnej rozťažnosti s okolitými medzivrstvami, čo má výrazný dopad na proces degradácie a výslednú životnosť TBC systému. Trend v znižovaní reziduálneho napätia je daný v príbuzných hodnotách elastických vlastností vrstiev [8].

1.2.1. Chemická kompozícia kovového podkladu

Ako BC sa najčastejšie využíva práškový depozit $M\text{CrAlX}_Y$, kde premenná M predstavuje prvky ako Ni, Co, Ni+Co alebo Co+Ni, charakterizujúci chemické zloženie výslednej matrice kovového povlaku. V prípade prevažujúceho podielu niklu sa jedná o γ -Ni maticu FCC tuhého roztoku, ktorá sa vyznačuje vysokou pevnosťou, teplotou tavenia a odolnosťou voči creepu.

Navýšenie podielu Ni zlepšuje odolnosť voči oxidácii povlaku. Kobalt, ako substituent niklu v kryštalickej mriežke, je nositeľom odolnosti voči vysokoteplotnej korózii v atmosfére spalín bohatých na síru.

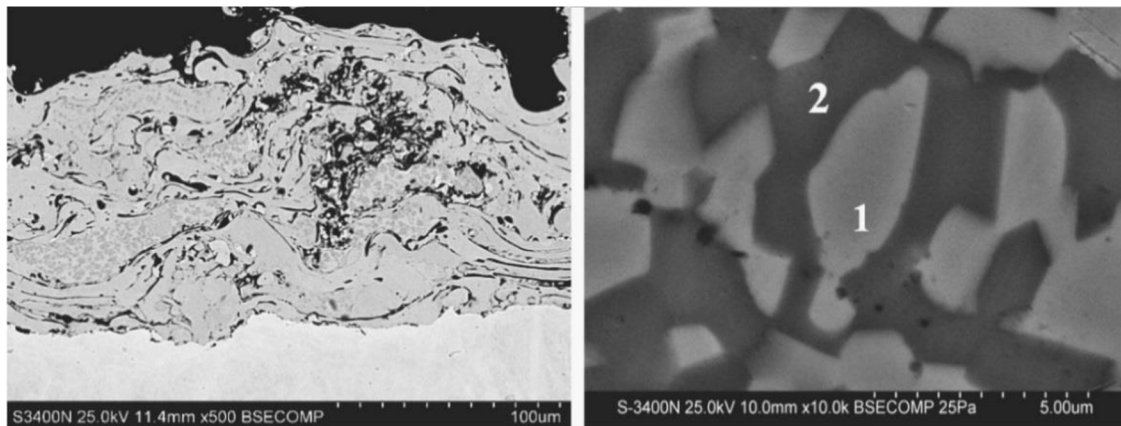
Prvky ako chróm, hliník a ytrium tvoria základ BC, a z nich sú vyvedené základné vlastnosti vrstvy. Orientačný interval zastúpenia hlavných prvkov je u chrómu 5-38 hm.%, hliníku 8-13 hm.% a ytria 0.5-1 hm.%. Množstvo chrómu v BC zvyšuje odolnosť voči korózii a vysokoteplotnej oxidácii. Vytvára oxidy typu Cr_2O_3 , ktoré podporujú tvorbu a rast TGO vrstvy na rozhraní kovového a keramického povlaku. Zvyšovanie podielu chrómu je však častokrát na úkor hodnoty creepovej pevnosti povlaku.

Ytrium zastúpené v nižšom množstve, približne 0,5 hm. %, zvyšuje adhéziu rozhrania BC a TGO vrstvy, čo prispieva k väčšej životnosti TBC systému a znižuje riziko výskytu delaminácie vrstiev. Ytrium segreguje po hraniciach zŕn, kde sa vytvárajú malé oblasti oxidu hlinitého $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ obohateného o ytrium, ktorý zvykne, vyplňať dutiny vyskytujúce sa v mikroštruktúre TGO vrstvy, a tým zvyšuje adhéziu ku kovovému povlaku a znižujú hodnotu difúzie kyslíka cez vrstvu. Ďalšou významnou funkciou ytria je vyviazanie atmosférickej síry z mikroštruktúry na rozhraní BC a vrchnej keramickej vrstvy, ktorá už nereaguje ani netvorí žiadne nežiadúce fáze.

Najvýznamnejším prvkom chemického zloženia BC je hliník, ktorý je v mikroštruktúre viazaný v rámci $\beta\text{-(Ni, Co)Al}$. Táto fáza je často nazývaná ako zásobník resp. rezervoár hliníku. Jeho primárnou úlohou je tvorba stabilných oxidov $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ v rámci rastu TGO vrstvy na rozhraní BC-TC. V rámci nekontrolovateľného rastu TGO vrstvy je zrejma kontinuálna strata množstva hliníku v povlaku rozpadom $\beta\text{-(Ni, Co)Al}$. Pokles množstva hliníku sa môže dostať až na takú úroveň, že z termodynamického hľadiska už nie je oxid hlinitý preferovaná fáza. Tento jav sa často označuje ako hliníkové vyčerpanie alebo vzniká takzvaná zóna hliníkového vyčerpania. Najmä v oblasti rôznych nečistostí alebo mikrotrhlín v BC štruktúre sa začínajú tvoriť oxidy, ktoré nemajú ochranný charakter, a difúzia kyslíku pokračuje až na úroveň BC. Lokálna vyčerpanosť hlinku umožňuje interdifúziu medzi rozhraním BC a substrátom, tým pádom je hliník odčerpávaný z kovového substrátu, čo negatívne vplyva na mechanické vlastnosti komponenty. Taktiež vyššia koncentrácia hliníka v štruktúre zvyšuje bod tavenia BC.

Parameter X býva zvyčajne nahradený chemickými prvkami ako Hf, Ce, Si v intervale zastúpenia 0,05-1 hm.%. Stopové množstvá týchto prvkov pozitívne ovplyvňujú odolnosť voči oxidácii, tvorbu a adhéziu TGO vrstvy, no pri vyšších koncentráciách tvoria nežiadúce krehké fáze, čo negatívne vplyva na celkovú krehkosť kovového povlaku. Obvykle nie sú tieto prvky v štruktúre kovovej vrstvy zastúpené.

Na *Obrázku 4 a)* je znázornená dvojfázová štruktúra γ/β nanosennej MCrAlY vrstvy pomocou metódy APS (*Atmospheric Plasma Spray*). Sú tam viditeľné fázové oblasti s vyskytujúcimi sa klastrami oxidov, ako aj oxidy v pásových, resp. žilovitých formách, takzvané "banding form oxide". Následne, *Obrázok 4b)* zobrazuje detail, kde sivá farba (1) znázorňuje tuhý roztok γ a tmavšia zóna predstavuje $\beta\text{-NiAl}$ (2) [8] [9].



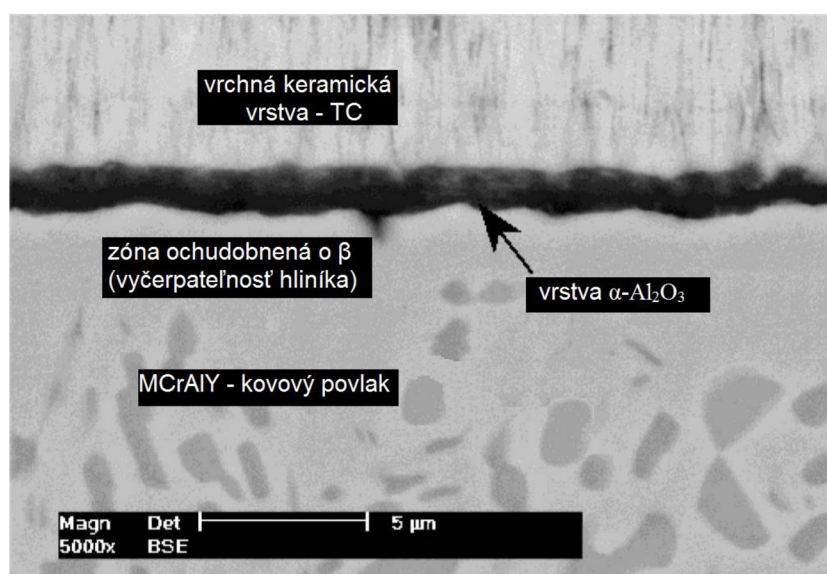
a)

b)

Obrázok 4 Mikroštruktúra a fázová kompozícia NiCoCrAl BC [8]

1.3. Tepelne indukované oxidy

Na nechránenom povrchu superzliatiny na báze niklu sa zvyknú pri vysokých teplotách formovať komplexné oxidy bohaté na nikel typu ako NiO či spinely $Ni(Cr, Co, Al, Ti, Ta)_2O_4$. Táto vrstva oxidov je nezlučiteľná s nanesenou vrchnou keramikou vrstvou TC (*Top Coat*), ktorá je vo väčšine prípadov tvorená ytriom stabilizovaným oxidom zirkoničitým YSZ (*Yttria Stabilised Zirconia*). Pri prevádzkových podmienkach pôsobí na oxidickú vrstvu cyklické termo-mechanické namáhanie pri ktorom sa začne kumulovať deformačná energia. Oslabené rozhranie medzi substrátom a TC vedie k delaminácii oxidickej vrstvy a k následnému zlyhaniu TBC systému. Z tohto dôvodu je potrebné medzi substrát a TC aplikovať vrstvu kovového povlaku ktorého primárnou úlohou je zabezpečiť dostatočnú oxidačnú odolnosť pre povrch substrátu a zaručiť adhéziu substrátu k vrchnej keramickej vrstve. **Obrázok 5** znázorňuje tvorbu pomaly rastúcej oxidickej vrstvy TGO na rozhraní BC-TC, ktorá vzniká pri vysokých teplotách a ktorá chráni vrstvu pred oxidačným pôsobením atmosféry [10] [11].



Obrázok 5 Mikroštruktúra TBC systému po 100h na 950°C, pretavené [10]

Vrstva TGO má vynikajúcu adhéznú schopnosť a slúži ako difúzna bariéra pred preniknutím kyslíka do substrátu a následnou reakciou s reaktívnymi prvkami v substráte. Tvoria ju najmä stabilné oxidy hliníka $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ktoré majú ochranný charakter pred nežiadúcou oxidáciou BC. Polykryštalická štruktúra je taktiež tvorená klastrami CSN (*Clusters of chromia, Spinel, and Nickel oxide*), čo je skratka pre kompozíciu klastrov oxidu chrómu Cr_2O_3 , spinelamy typu $\text{Ni}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ a oxidu niklu NiO . Oblasti CSN majú vyššiu hodnotu difuzivity kyslíka ako v prípade oxidu hliníka, ktorý je pre túto aplikáciu preferovaným typom oxidu. Tepelne indukovaný oxid sa vyznačuje pomalým cyklickým rastom až do hodnôt $10\ \mu\text{m}$, čo už sa uvádza ako kritická hrúbka.

V dôsledku rozdielných hodnôt tepelnej rozťažnosti vrstiev TBC systému vzniká v daných rozhraniach napätie evokované cyklickou zmenou teplôt. Vďaka tomu vznikajú na rozhraní BC a TGO diskontinuity a trhliny, ktoré predstavujú "únikovú" cestu pre kyslík k opätovnej oxidácii s BC. Pri cyklickom ohreve nastane opätovná tvorba $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, a dané poruchy celistvosti TGO vrstvy zarastú novými oxidmi. Tento proces trvá až do lokálneho „vyčerpania“ hliníka, kde následne vznikajú oxidy s nevhodnými ochrannými vlastnosťami ako napríklad Cr_2O_3 , ktorý sa vyznačuje vyššou rýchlosťou rastu ako u oxidu hlinitého. To spôsobuje, že kyslík voľne preniká ku BC, ktorý tak stráca požadované mechanické vlastnosti kvôli degradácii oxidáciou kyslíka pri vyšších teplotách [11].

1.1. Vrchná keramická vrstva

Z podstaty nanášania tepelných bariér na povrch superzliatiny vypláva fakt, že najdôležitejším aspektom danej aplikácie je zníženie pracovnej teploty, ale i zníženie rýchlosti prestupu tepla prierezom materiálu. Na tento účel sa nanáša vrchná keramická vrstva TC. Tento povlak je v kontakte so spalinami atmosféry, čo je i dôvod pre vyššie nároky na mechanické, chemické a fyzikálne vlastnosti. Vrstva je charakteristická vysokým bodom tavenia, odolnosťou voči teplotným rázom, mikroštruktúrnou a fázovou stabilitou, odolnosťou voči oxidáciám, vysokoteplotnej korózií a creepu. Dôležitou vlastnosťou je porovnateľná teplotná rozťažnosť s ostatnými vrstvami TBC systému a najmä nízkou tepelnou vodivosťou, ktorá najviac ovplyvňuje zníženie pracovnej teploty súčasti.

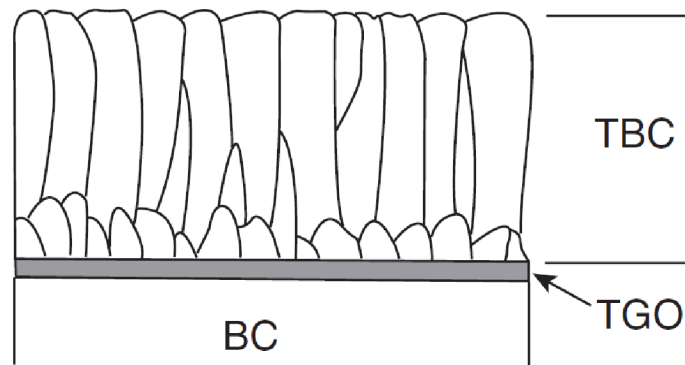
S prihliadnutím na vyššie spomenuté vlastností sa ako TC vrstva využíva najčastejšie ZrO_2 . Oxid zirkoničitý má jednu nevýhodu vo fázovej nestabilite, kedy monoklinická fáza $\alpha\text{-ZrO}_2$ transformuje pri teplote $1170\ \text{°C}$ na nežiadanú tetragonálnu fázu $\beta\text{-ZrO}_2$. Fázová transformácia je vedená objemovou zmenou s poklesom o 3 až 5%. To vedie k zvýšeniu tlakového napätia v povlaku a to môže spôsobiť delamináciu vrstvy s následným kolapsom celého TBC systému. Z tohto dôvodu sa vrstva ZrO_2 čiastočne stabilizuje pomocou 6-8 hm.% oxidu yttritého Y_2O_3 . V tetragonálnej modifikácii dôjde k stabilizačnej substitúcií niektorých iónov Zr^{4+} na ióny Y^{3+} . V rámci zachovania elektroneutrálneho stavu, je rozdiel v nábojoch kompenzovaný bodovými defektmi. Tvoria sa kyslíkové vakancie, ktoré zvyšujú difuzivitu kyslíka cez TC vrstvu. Po stabilizácii sa modifikácia vyznačuje väčšou pevnosťou, lomovou húževnatosťou a odolnosťou voči cyklickým teplotným šokom.

Vrchná keramická vrstva je nanášaná v intervale hrúbky od 125 do $1000\ \mu\text{m}$, kde navyšovanie hodnoty nemá efektívny dopad na vlastnosti TBC systému. V tomto prípade

pribúdajúca hmotnosť môže pod dynamickým napätím spôsobiť mechanické porušenie a následnú dekohéziu vrstvy. Ďalší negatívny vplyv hrubšej vrchnej vrstvy je, že môže nastať slinovanie povlaku, z dôvodu nízkej teplotnej vodivosti. Narastajúca teplota sa kumuluje v podpovrchovej časti TC, a súčasne ochladzovacie mechanizmy TBC systému nedosahujú požadovanú účinnosť vďaka nízkemu odvodu tepla vrstvou. Pri dosiahnutí kritickej hodnoty teploty dochádza k procesu slinovania povrchových YSZ zŕn [12] [13].

1.1.1. Nanášanie keramickej vrstvy pomocou EB-PVD

Metóda EB-PVD (*Electron Beam – Physical Vapor Deposition*) predstavuje fyzikálnu depozíciu plynnej fázy pomocou elektrónového lúča, ktorá je charakteristická hladkým a kvalitným povrchom nanesej vrstvy. Využíva sa najmä pri materiáloch, ktoré sú vystavené mechanickému namáhaniu, rotačných či inak dynamicky pracujúcich komponentoch spaľovacej turbíny. Mikroštruktúra sa vyznačuje kolumnárnou (vertikálnou) stĺpkovitou morfológiou, vid' *Obrázok 6*. Väzby medzi jednotlivými zrnami sú slabšie ako väzby medzi zrnom a povrchom podkladu, na ktorý je TC nanesený. Výhodou slabších väzieb medzi kolumnárnymi zrnami je vznik dilatačných medzier, ktoré umožňujú relaxáciu napätia kumulujúceho z termo-mechanického zaťaženia počas pracovného cyklu turbíny.



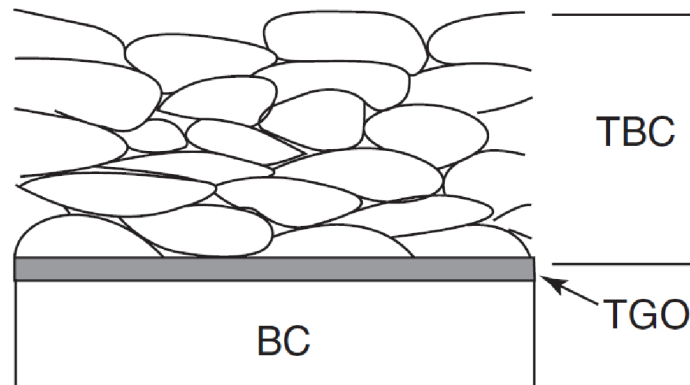
Obrázok 6 Morfológia mikroštruktúra TC vrstvy nanesej pomocou EB-PVD metódy [7]

Jednou z hlavných nevýhod kolumnárnej mikroštruktúry je orientácia hraníc zŕn a defektov ako napríklad mikrotrhliny, v smere gradientu tepla. Tento fakt je príčinou vyššej hodnoty tepelnej vodivosti u TC vrstvy nanesej technológiu EB-PVD približne 1,7-1,8 W/m K, kde monoklinická fáza YSZ disponuje hodnotou tepelnej vodivosti nad 2 W/m K [14].

1.1.2. Nanášanie keramickej vrstvy pomocou APS

Technológia APS (*Air Plasma Spray*) je v súčasnosti často využívaná pre nanášanie TC povlakov na povrch súčastí, ktoré sú vystavené statickému namáhaniu ako napríklad plášť spaľovacej komory, segmenty vonkajšieho vzduchového tesnenia alebo vodiace lopatky dýz. Pre povlak nanesený pomocou APS metódy je charakteristická kolumnárna mikroštruktúra, vid'

na *Obrázku 7*. spôsobená deformáciou častíc keramického prášku, ktoré sa pred dopadom na povrch natavili a po dopade plasticky deformovali do diskovitého tvaru. Bližšie v kapitole 2. *Žiarové nástreky*.



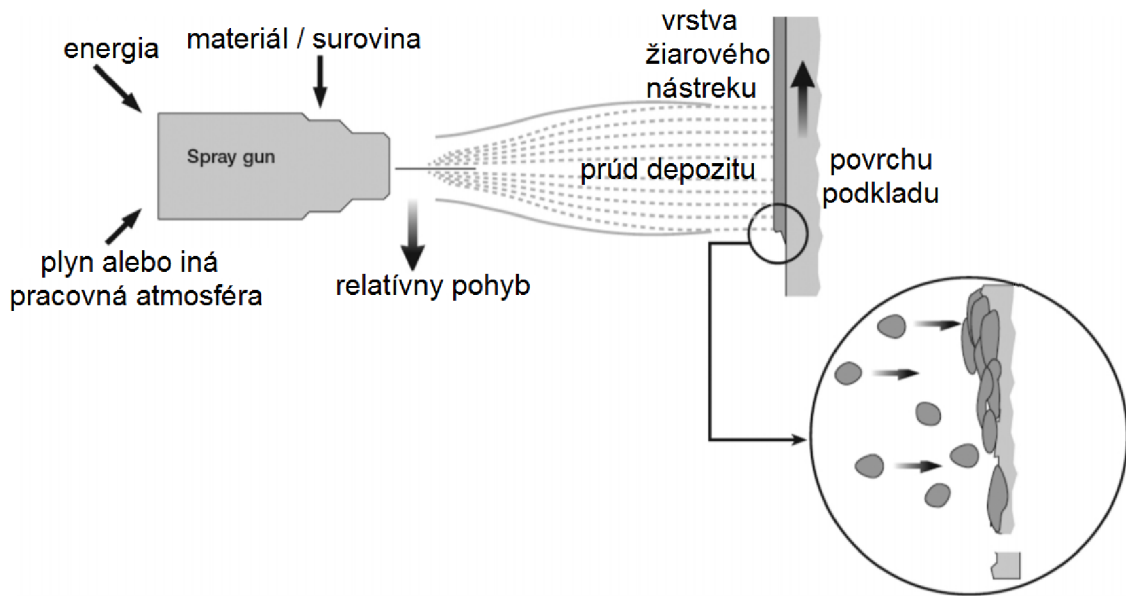
Obrázok 7 Morfológia mikroštruktúra TC vrstvy nanesej pomocou APS metódy [7]

Zrná kolumnárnej mikroštruktúry sú orientované paralelne s medzifázovým rozhraním jednotlivých vrstiev TBC systému. V tomto prípade teda kolmo na teplotný gradient, čo výrazne spomaľuje prestup tepla cez prierez vrstvy. Tepelná vodivosť je primárne ovplyvnená hustotou povlaku, počtom vnútorných hraníc a porozitou. U keramickej vrstvy nanesej pomocou metódy APS je hodnota tepelnej vodivosti približne 0,9-1,1 W/m. Taktó nanesej vrstvy sa vyznačujú veľkou pórovitosťou v intervale rádovo od 20 μm až niekoľko nm. Porozita percentuálne dosahuje hodnoty cca 10 až 15% a spolu s ďalšími defektmi určujú hustotu povlaku od 80 do 86%. V nanesej YSZ vrstve sa vyskytujú mikrotrhliny rovnobežné s orientáciou mikroštruktúry, heterogénne častice ako oxidy, medzery či už nedokonale roztavené častice práškového depozitu [14].

2. Žiarové nástreky

Výraz žiarové nástreky je pomenovanie pre skupinu povrchových úprav materiálu, ktoré vznikajú na základe nanesej kovovej alebo nekovovej homogénnej vrstvy na povrch súčasti, ako individuálnu fázovú zložku, viď *Obrázok 8*. Odborná literatúra proces nanášanja označuje taktiež ako nanášanje povrchovej vrstvy. Cieľom je vytvoriť nový funkčný povrch „vrstvu povlaku“ modifikáciou vlastností daného materiálu. Pridanou vrstvou povlaku docielime požadované vlastnosti, ako napríklad ochrana voči oxidácii či koróznej odolnosti, zvýšenie tvrdosti, oteruvzdornosti ale aj biokompatibilitu s okolím. Na základe požadovaných vlastností žiarového nástreku sa volí daný materiál substrátu, ktorý je limitovaný procesnými parametrami technológie či metodiky nanášanja.

Táto skupina povrchovej ochrany sa ďalej kategorizuje, v závislosti od typu zdroja energie. Jedná sa o metódy žiarových nástrekov vytvorených pomocou plameňa, elektrického oblúku poprípade pomocou plazmy. Zdroje energie sú využité na ohrev materiálu, depozitu, z ktorého sa bude skladať daný nástrek [15]



Obrázok 8 Princíp nanášania žiarového nástreku [15]

Substrát, či depozit, môže byť v podobe prášku o určitej zrnitosti, drôtu či tyče, ale i ako kvapalná suspenzia. Na základe výšky teploty sa daná častica materiálu môže vyskytovať v roztavenom, čiastočne natavenom alebo v tuhom stave. Častica je akcelerovaná vysokým tlakom pracovného plynu z automatizovanej dýzy na nanesený povrch. Teplota depozitu závisí od danej trajektórie dopadu, rýchlosti častice ale najmä od fyzikálnych a tepelných vlastností materiálu. Na základe interakčných procesov sa po dopade tvorí tenká vrstva s lamelárnym charakterom štruktúry. Toto štruktúrne usporiadanie sa skladá z jednotlivých plasticky deformovaných častíc depozitu, takzvaných splatov. V prípade kovových materiálov, sa splat po dopade ochladzuje vysokou rýchlosťou až $10^6 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$. Spomenuté interakčné procesy predstavujú adhézne a kohézne sily, ktoré pôsobia medzi splatom a jeho podkladom. Tieto interakcie prezentujú príľnavosť, ako základnú vlastnosť žiarového nástreku. Vo výsledku je príľnavosť súhrn pôsobenia sily mechanického zakotvenia, slabých síl vzájomného pôsobenia (Van der Waals) a síl chemických väzieb.

Medzi výhody žiarového nanášania povlakov patrí veľká variabilita a modulárnosť medzi materiálom substrátu s danými vlastnosťami a použitou metódou nanášania s príslušnými hodnotami vstupných a výstupných parametrov. Medzi tieto charakteristiky patrí: teplota ohrevu materiálu práškového depozitu, rýchlosť ako funkcia tlaku pracovného plynu a taktiež druh pracovného plynu. Dôležitou premennou je i konštrukcia samotného zariadenia, najmä dýzy. Taktiež vysoká ochladzovacia rýchlosť splatu a fakt, že nie je potrebný výrazný predohrev naneseného povrchu prispieva k zamedzeniu štruktúrnych zmien materiálu, na ktorý sa daný žiarový nástrek aplikuje, a k eliminácii prípadnej tepelnej deformácie. Z ekonomického ale i z environmentálneho hľadiska, je táto vrstva opraviteľná v prípade poškodenia či defektu. Obnova vlastností alebo funkčnej hrúbky vrstvy sa vykonáva za opätovného procesu nanášania nástreku na poškodenú oblasť, takzvaný "recoat".

Nevýhodou sa javí smer akcelerovaného prúdu nataveného depozitu, ktorý dopadá kolmo na nanesený povrch. Z tohto dôvodu nie je možné smerové rastrovanie dopadajúcich

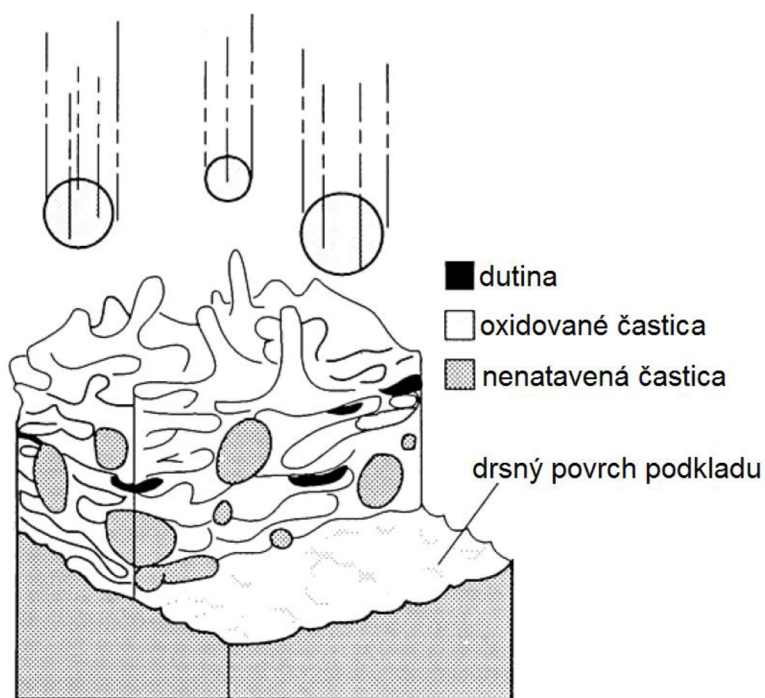
častíc. Zatižené miesta strojnej súčasti s nevyhovujúcim uhlom dopadu depozitu alebo konštrukčné prvky ako diery, drážky, zápichy a podobne nie sú pokryté kontinuálnou vrstvou depozitu, alebo nespĺňajú požadovanú funkčnú hrúbku vrstvy. Tento fakt znevýhodňuje žiarové nástreky oproti technológiám povrchového inžinierstva ako PVD (*Physical Vapour Deposition*) alebo CVD (*Chemical Vapor Deposition*), kde sú nanášané na povrch ióny, atómy či molekuly [16].

2.1. Mikroštruktúra

Výsledná štruktúra nanoseného žiarového nástreku má lamelárny charakter mikroštruktúry tvorenú z paralelne usporiadaných a navrstvených splatov. Natavený depozit, ktorého častice sa najčastejšie používajú v počiatočnej forme ako jemný prášok, dopadajú na povrchu materiálu a následne sa plasticky deformujú. Tak vznikne súvislá jemnozrnná polykryštalická vrstva danými pevnostnými vlastnosťami. Roztavená častica práškového depozitu po plastickej deformácii vykazuje guľovitý tvar. Ak dopadne na chladný podklad, vzniknuté nerovnomerné tepelné pole spôsobí nerovnomerné tepelné zmrštenie, a to má za následok nepravidelné tvary splatov, ktoré tvoria väčšinu celej vrstvy a môžu sa vyskytovať v rôznych formách, čo závisí od teploty a rýchlosti nanosennej častice a teploty povrchu na ktorý je nástrek nanosený. Teda pri nižších rýchlostiach ochladzovania vznikajú pravidelné diskovité útvary v rozmerovom intervale desiatok mikrometrov. Ďalej sa v nanosennej vrstve vyskytujú najmä čiastočne natavené alebo nenatavené častice, oxidické fázy či póry, znázornené na *Obrázok 9*. V menšej miere sú detekované metastabilné fázy, inklúzie alebo nečistoty.

Dôvod výskytu nenatavených a čiastočne natavených častíc v štruktúre povlaku je ten, že interval hodnôt zrnitosti práškového depozitu vykazuje Gaussovo rozdelenie. V tomto dôsledku, je daná častica väčšia ako priemer, na ktorý boli dimenzované parametre technologického procesu ako teplota a rýchlosť pracovného plynu. Nízka teplota procesu evokuje nedostatočný gradient tepla cez prierez častice, alebo pri vysokej rýchlosti plynu nie je dosiahnutý potrebný čas pre objemový ohrev na teplotu tavenia materiálu. Tieto interakcie spôsobujú zlyhanie plastickej deformácie prášku po dopade na povrch súčasti či na povrch už nanosennej predchádzajúcej vrstvy depozitu, a následnú tvorbu splatu o potrebných kohéznych a adhézných silách.

Použitá metóda žiarového nástreku a jej charakteristiky, najmä ako druh pracovného plynu a procesná teplota, vytvárajú podmienky pre tvorbu oxidických fázy. Reakcia kovových či nekovových častíc depozitu s atómami kyslíku, nachádzajúcich sa v pracovnej alebo okolitej atmosfére, prebieha už za akcelerovaného letu, ale i po dopade na povrch. Taktiež vysoká rýchlosť prúdu nataveného depozitu môže ovplyvniť rozdielnosť druhu vytváraného oxidu i jeho plastickej interakciu pri dopade na nanosený povrch. Platí, že čím vyššia teplota s väčší expozičný čas, tým lepšie podmienky pre tvorbu oxidov. Výskyt oxidických fázy v štruktúre zvyšuje jej tvrdosť, oteruvzdornosť i v mnohých prípadoch kľzne vlastnosti. Na základe ich zloženia znižujú tepelnú vodivosť vrstvy, čo je priaznivé pre rôzne vysokoteplotné aplikácie povrchového inžinierstva.



Obrázok 9 Schéma štruktúry žiarového nástreku s charakteristickými heterogénnymi fázami [17]

Z morfológie hľadiska sa vyskytuje i kontinuálna sieťová modifikácia oxidickej fáze, ktorá výrazne oslabuje kohézne sily medzi jednotlivými splotmi, a tým klesá celková pevnosť povlaku. Preto je dôležité dbať na správny výber metódy nanášania žiarového nástreku, ktorá by mala byť schopná monitorovať kyslíkový podiel atmosféry, či vytvoriť štruktúru schopnú akceptovať určitú úroveň výskytu oxidických fáz.

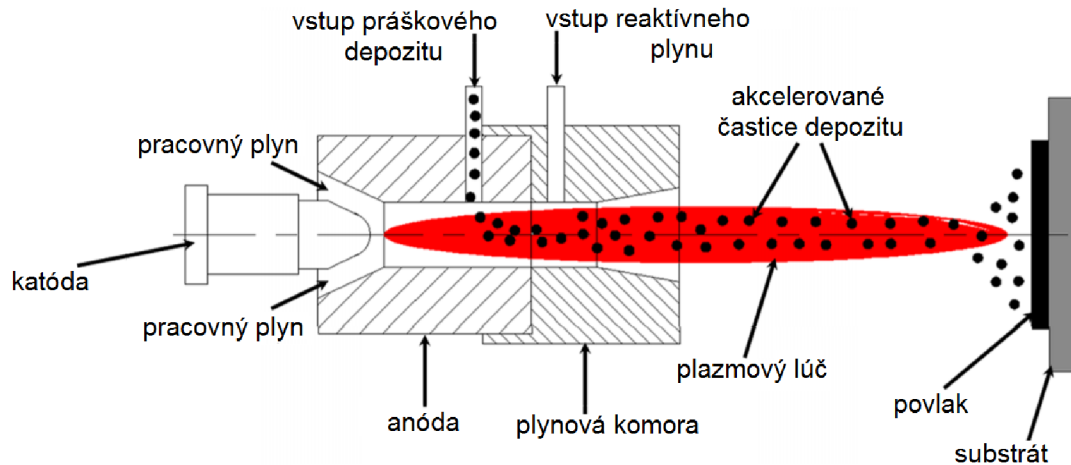
Porozita je faktor, ktorý je často posudzovaný ako negatívny vplyv na danú štruktúru. Pri vysokých hodnotách pórovitosti je znížená hodnota kohéznej pevnosti matrice, odolnosť voči korózii a taktiež negatívne vplýva na oteruvzdornosť. Výhodou sa javí pri klzných plochách, kde póry zachytávajú mazacie médium a vytvárajú kontinuálny film znižujúci trecí odpor. Taktiež pri aplikáciách TBC povlakov sa využíva nízka tepelná vodivosť ako vlastnosť porozity. Pórovitosť závisí od zvolenej metódy a procesu žiarového nástreku, distribúcie, zrnitosti a veľkosti častice práškoveho depozitu, ako aj jej rýchlosti dopadu na povrch materiálu. najčastejšie sa póry vyskytujú v mieste fázového [16].

2.2. Atmosférický plazmový nástrek - APS

Využitie plazmy pri technológii jednofázového žiarového nanášania prináša nový interval procesných teplôt, pri ktorých je možné nanášať materiály s vysokou teplotou tavenia. Celý princíp plazmatického nanášania povlakov vyplýva z teórie mechaniky plynu. Jedná sa o funkciu hybnosti a vzájomnej interakcie v rámci výmeny energie medzi atómami. Pri vysokých hodnotách energie elektrického poľa nastáva disociácia molekúl plazmového (pracovného) plynu a následne ionizácia atómu. Je vytvorený kladne nabitý ión a samotný elektrón, ktorí interagujú s ďalšími členmi v sústave procesnej zóny elektrického oblúka. Sústav sa snaží minimalizovať svoju energiu, teda nastáva stabilizácia, kde elektrón sa

rekombinuje s iónom za vylúčenia energie. Keď nastáva toto opätovné zlúčenie na povrchu substrátu, tak sa vylúčená energia mení na teplo, ktoré natavuje časticu.

Vznik plazmy sa deje v procesnej zóne zariadenia, kde je medzi katódou a anódou vytvorený elektrický oblúk ionizujúci plazmový plyn. Katóda, najčastejšie z volfrámu, je umiestená v konštrukčnom jadre prístroja a medenú anódu tvorí dýza, vid' *Obrázok 10*.



Obrázok 10 Schéma zariadenia pre metódu APS [18]

Z dôvodu vysokých procesných teplôt je dýza chladená pomocou vody, alebo plynného média. Elektricky neutrálny ionizovaný plyn o teplote $6 \cdot 10^3$ °C až 10^4 °C je schopný v rámci procesu nanášania nataviť častice depozitu na teplotu siahajúcu ďaleko nad hodnotu 3500 °C. Pri opomenutí, teplotný limit technológie HVOF je len do 3000 °C, a to s výkonnými zariadeniami. Metóda atmosférického plazmového nástreku (*Atmospheric Plasma Spray*), ďalej ako APS, nachádza uplatnenie hlavne u keramických materiálov, ale i u cermetov a kovov. Takéto vysoké hodnoty energie elektrického oblúka predstavujú taktiež ekvivalentný elektrický výkon prírodnej siete v intervale do 120 W.

Do procesnej zóny je zavedená injekcia, najčastejšie práškového, depozitu pomocou nosného plynu. Konštrukčne sa jedná o axiálne alebo radiálne prevedenie, kde výhodou je rôznobežná injekcia s plazmatickým tokom. Pri kontakte depozitu s ionizovaným plynom nastáva takmer okamžité tavenie častice. Vysoké teploty a pôsobenie pracovných a nosných plynov spôsobuje oxidáciu častice alebo nasycovanie danými prvkami plynu [20].

Vytvorený povlak je charakteristický štruktúrou s lamelárnou morfológiou o hrúbke v intervale 25 až 125 mikrometrov. Paralelný charakter usporiadania jednotlivých splatov je podobný ako u technológie HVOF. Pri vysokých teplotách a rýchlostiach častíc sa vytvára veľmi jemný a hustý povlak s výbornou adhéziou. Depozit môže nadobudnúť interval rýchlostí od $300 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ až do $500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, čo je sprevádzané negatívnym nadmerným hlukom do 150 dB. Ďalšou nevýhodou APS metódy je, že v dôsledku vysokých procesných teplôt a pôsobenia atmosfér môže nastať taktiež zmena fázového zloženia.

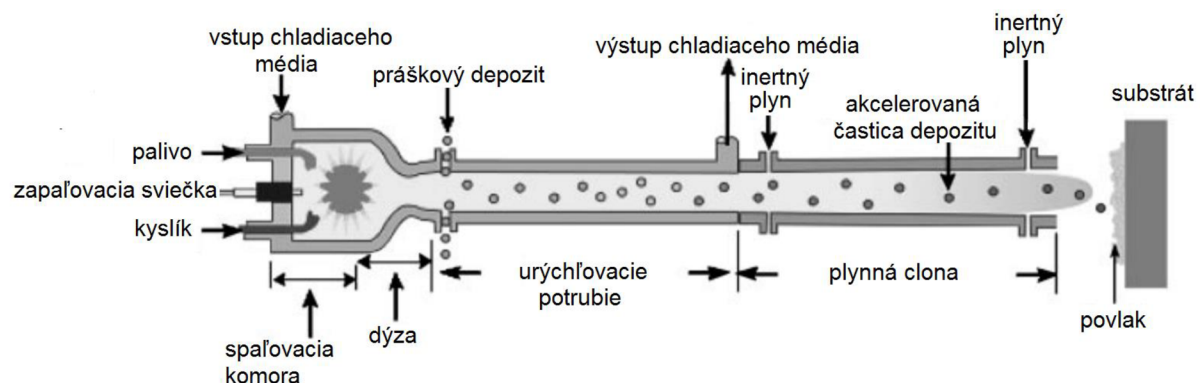
Technológia APS teda využíva ionizáciu plazmového plynu pre tvorbu spomenutej plazmy. Ako plazmový (pracovný) plyn sa využíva najmä argón, ale aj hélium či molekulárny dusík alebo vodík. Nie v každej prevádzke je argón výhodný z ekonomickej alebo z recyklačnej

stránky veci. Preto sa často používajú vzájomné zmesi spomenutých plynov ako napríklad majoritného argónu s 5% až 15% H_2 alebo s 20% až 50% He. Pri použití čistých inertných plynov je eliminovaná oxidácia povlaku, kde samozrejme hlavným faktorom tvorby oxidických fáz je technológia nástreku. Druh použitého plynu sa najviac prejaví v maximálnej výške teploty, ktorú je možné dosiahnuť. Taktiež aplikáciou vákuového zariadenie je možné získať kvalitnejšie výsledky žiarového nanášania vrstiev. Vzniká drahšia technológia (*Vacuum Plasma Spray*), ďalej ako VPS, ktorá vďaka prostrediu vákua poskytuje povlaky s vysokou čistotou, hustotou, bez oxidov alebo iných nežiadúcich fáz v štruktúre [19].

2.3. Vysokorýchlostný nástrek – HVOF

Táto metóda, pod skratkou HVOF (*High Velocity Oxygen Fuel*), tvorí vysokorýchlostný žiarový nástrek plameňom, kde sa ako palivo využíva rozpínavý vznetlivý plyn, čo častokrát predstavuje zmes kyslíku a aktívnej látky napríklad petrolej. Ten je následne privedený do spaľovacej komory valcovitého tvaru v rozmerovom intervale desiatok centimetrov. Komora je ukončená dýzou, cez ktorú pri expanzii uniká tok spalín zahriaty explóziou na vysokú teplotu, vid' *Obrázok 11*. Z konštrukčného hľadiska sa jedná o Lavalovú dýzu, tvoriaca konvergentne divergentný prúd. Do tohto kontinuálneho toku je pridávaný depozit, u ktorého nastáva okamžitý ohrev.

Maximálne teploty depozitu, závislé od druhu použitého plynu, dosahujú u technológie HVOF do $3000^{\circ}C$. Rýchlosť unikajúceho plynu môže nadobudnúť interval rýchlostí od $1525\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ až do $1825\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, no výsledná rýchlosť častice dosahuje iba tretinovú hodnotu rýchlosti plynu. Najčastejšie sa pre túto metódu používa ako palivový plyn vodík, propylén, propán, acetylén alebo parafín. Pri týchto reakciách je konštrukcia spaľovacej komory i celkovo komponenty prístroja vystavené tlaku okolo 240 kPa, kde komory pre spaľovanie parafínu pracujú pod tlakom v intervale od 620 kPa až do 820 kPa. Opláštenie zariadenia, no najmä spaľovacia komora s dýzou je chladená cirkulačným systémom za pomoci média ako je voda alebo vzduch [20].



Obrázok 11 Schéma zariadenia pre metódu HVOF [18]

Oproti ostatným konvenčným metódam žiarového striekania (plameň, plazma) poskytuje HVOF omnoho vyššie rýchlosti nanesenej častice s tým korešponduje vyššia hustota

a adhézia nanoseného povlaku, čo je výhodou metódy. Taktiež je charakteristická nižšou teplotou ohrevu depozitu oproti metódy využívajúcej ako zdroj tepla plazmu. Tento fakt znižuje vplyv oxidácie materiálu, no spôsobuje nedokonalý stav roztavenia niektorých častíc, čo je kompenzované vysokou rýchlosťou dopadu. Takto nanosená vrstva sa vyznačuje nízkou hodnotou pórovitosti štruktúry, okolo 1% až 2% objemu.

Pevnosť povlakov vytvorených HVOF metódou sa posudzuje normou ASTM C 633 ("*Standard Test Method for Adhesion or Cohesion*"), kde je popísaná limita adhéznej sily na pôsobiaca na plochu hodnotou 83 MPa. Príkladom priemyselnej aplikácie HVOF metódy je nanášanie metalických MCrAlY povlakov pri vytváraní viac fázových TBC systémov. Využitie taktiež nachádza u zliatin stredných teplôt tavenia, ako sú napríklad cermety typu (W, Cr, Ti)C. no nízka teplota prináša i obmedzenie pri nanášaní keramických povlakov. Typické povlaky dosahujú hodnoty hrúbky 10 až 500 mikrometrov. Pri väčších hrúbkach nastávajú v rámci vhodných procesných parametrov tlakové pnutia, pozitívne vplyvajúce na únavové charakteristiky povlaku.

Aby bol vôbec splnený predpoklad depozitu plastickej sa deformovať, nesmie byť dopadová rýchlosť častice príliš malá, čo by spôsobilo odrazenie od podkladu, respektíve nenaviazanie kohéznych a adhézných interakcii s povrchom. Táto podmienka sa definuje pomocou parametru kritickej rýchlosti dopadu. Od tejto hodnoty rýchlosti sa tvorí splat mechanizmom plastickej deformácie. Taktiež na druhú stranu, rýchlosť odpadu častice nesmie byť ani príliš veľká, ktorá by spôsobila degradáciu povrchovej vrstvy materiálu eróziou. Tieto dve kritické hodnoty rýchlosti nanosenej častice depozitu vymedzujú takzvané "depozičné okno", teda interval prijateľných procesných rýchlostí na vytvorenie povlaku o daných charakteristikách a vlastnostiach. Tým, že tento interval je v oblasti zvuku, zariadenie je pomerne dosť hlučné (cca 130 dB). Táto nevýhoda v prevádzkach zabezpečuje automatizovanú obsluhu [21].

2.4. Studená kinetická depozícia - CGDS

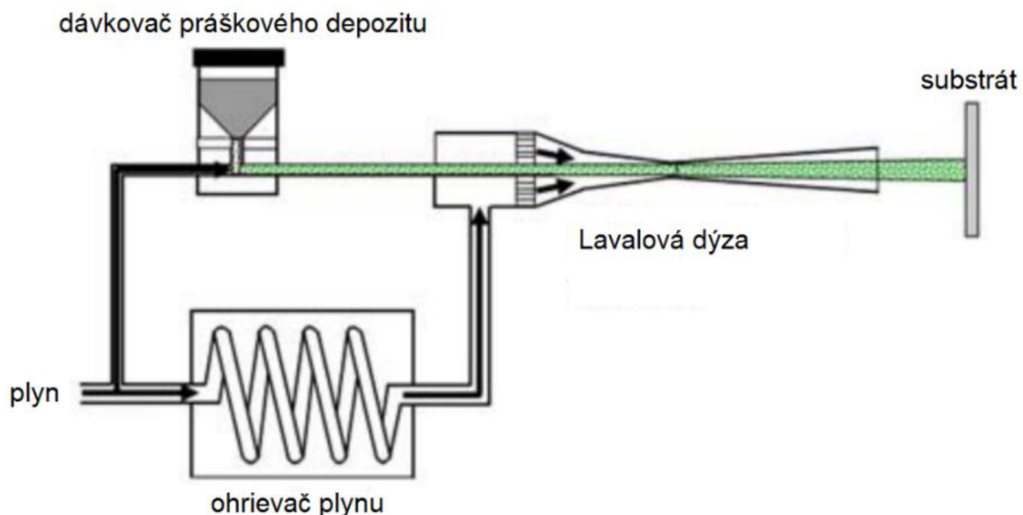
V technologických postupoch nepresahuje pracovná teplota atmosféry 700 °C, čo je nepredstavuje teplotu tavenia väčšiny materiálov pre žiarové nástreky. Práškový depozit je v kontakte s ohriatým plynom len po veľmi krátku dobu, čím sa jeho teplota zvýši iba v rádoch niekoľko desiatok stupňov. Pre vytvorenie požadovaného povlaku stále platí pre daný práškový depozit podmienka, aby jeho materiál bol schopný plastickej deformácie.

Vďaka nízkej procesnej teplote častice, musí byť potrebná plastickej deformácia získaná navýšením dopadovej rýchlosti. Rýchlosť, na ktorú sú častice depozitu akcelerované sa pohybujú v intervale od $300 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ do $1200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Rýchlostné rozmedzie je navrhované tak, aby bolo súlade s "depozičným oknom", ktoré bolo popísané pri metóde HVOF. Takéto vysokého hodnoty umožňuje už spomínaná Lavalová dýza. Po prechode cez konvergentnú oblasť dýzy je prúd plynu urýchlený na sonickú rýchlosť, a následné po akcelerácii v divergentnej oblasti dýzy sa pohybuje rýchlosť v intervale supersonických hodnôt. Podľa stupnice Machového čísla sa jedná o navýšenie stupňa 2 na stupeň 4. Opustením plynu z geometrie dýzy nastáva jeho veľká expanzii v pracovnom priestore konštrukcie, a tým i pokles pracovnej teploty. Proces je charakteristický tým, že teplota samotnej konštrukcie a jej opláštenia často býva pod úrovňou

teploty okolia. Práve týmto fyzikálnym prejavom získala metóda pomenovanie "cold" sprejovanie [22].

Odborná literatúra taktiež používa pre pomenovanie metódy *Cold Spray*(CS) taktiež výrazy ako *Cold Gas Dynamic Spray* (CGDS) alebo staršie pomenovanie "*high velocity deposition*" či "*kinetic spraying*". Dôvodom je to, že proces tvorby povlaku využíva kinetickej energie metalizácie. Pri dopade akcelerovanej častice do depozitu na povrch súčasti je približne 90% kinetickej energie premenené na teplo. Nastáva jav adiabatckej plastickej deformácie, čo predstavuje deformáciu, pri ktorej sa premenné teplo nestíha odvádzať do prostredia. Čím je vzniknutá deformácia väčšia, tým nastáva ekvivalentný nárast teploty a pri určitých hodnotách ohrevu materiálu dochádza k zníženiu medze klzu. Toto zníženie spôsobí to, že plastickej deformácia je ľahšie dosiahnuteľná, čo je potrebné pre adhézne vlastnosti splatov. Pri CGDS metóde sú práve adhézne sily princípom uchytenia sa častíc na nanosený povrch. V extrémnych prípadoch vysokých rýchlostí dopadu depozitu môže nastať čiastočné častice. Popísaný jav je prezentovaný ako adiabatcká šmyková nestabilita.

Hlavná konštrukcia prístroja sa skladá z kompresora, ohrievača plynu, dávkovača depozitu a Lavalovej dýzy, vid' *Obrázok 12*. Pracovný plyn z vysokotlakových zásobníkov sa privádza do kompresora, kde sa reguluje jeho tlak, poprípade zloženie, na pracovné hodnoty procesu.



Obrázok 12 Schéma zariadenia pre metódu CGDS [22]

Plyn prúdi dvojcestným rozvodovým ventilom do ohrievača plynu a dávkovača práškového depozitu. Natlakovaný plyn svojím pôsobením kontinuálne posúva depozit do kolízneho miesta dýzy, kde sa stretáva s už zahriatým plynom. Ohrievač pracovného plynu je koncipovaný ako trubka z elektricky odporového materiálu navinutý do cievky, či v tvare špirály. Pracovný plyn je zahrievaný na základe prietoku ohrievačom, ktorého materiál je na základe elektromagnetickej indukcie temperovaný na určitú teplotu [23].

Medzi pracovné plyny sa radí vzduch, dusík, hélium a ich zmesi. Najpoužívanejším sa považuje samotný dusík, ktorý nielen zabezpečuje minimálnu oxidáciu, ale taktiež je z ekonomického hľadiska výhodný oproti héliu. Nevýhodou je, že nie je možné doceliť vysokej depozičnej efektivity DE, alebo vysoko kvalitných povlakov. Pri aplikáciách héliovej pracovnej atmosféry sa dosahuje vysokých dopadových rýchlostí, a vzhľadom na jeho inertnosť

je možné pracovať s širokým výberom materiálov. Negatívny dopad hélia je taktiež zložitá recyklácia, poprípadе poplatky za ňu, alebo za nákup recyklačného zariadenia. V rámci technologického a finančného kompromisu je čoraz častejšie využívaná atmosféra pozostávajúca zo zmesi hélia a dusíka.

Výsledné chemické zloženie nástreku je identické s počiatočným zložením práškového depozitu. Spôsobuje to fakt, že pri nízkych teplotách nedochádza k oxidácií ani k fázovým premenám, a práca v inertnom pracovnom plyne zamedzuje depozitu reagovať s okolím. Najmä to je využívané pri nanášaní materiálov s vysokou afinitou ku kyslíku. Vďaka vysokým procesným rýchlostiam je depozičná efektívnosť na úrovni 99 %, čo vytvára vysokú hustotu daného povlaku s nízkou pórovitosťou okolo 1%.

Vrstva disponuje vynikajúcou adhéziou dovoľujúcu nanášať povlak vo väčších hrúbkach, a tak aktivovať reziduálne tlakové pnutia zlepšujúce únavové vlastnosti. Cieľovou skupinou materiálov pre nanášanie pomocou metódy CGDS sú tvárne kovy či polyméry, kde najčastejšie zavádzaný depozit má zrnitosť do 50 mikrometrov. Značne obmedzená je skupina keramických materiálov, ktorá nie je doporučená pre túto metódu [23] [24].

2.5. Technológie nanášania kovovej vrstvy

V súčasnosti existuje niekoľko metód nanášania kovového povlaku na substrát. Každá z týchto metód je rôzna svojimi fyzikálnymi vlastnosťami ako aj technológiou nanášania. Najčastejšie sa BC vrstvy nanášajú pomocou technológií APS, LPPS (*Low Pressure Plasma Spray*) či VPS (*Vacuum Plasma Spray*), no posledné roky sú čoraz častejšie populárne metódy HVOF a CGDS.

2.5.1. Pomocou metódy APS

Implementácia plazmy pri technológiách APS (LPPS, VPS) dovoľuje pracovať s vysokým intervalom teplôt nástreku, pri ktorom dochádza k úplnému roztaveniu častice depozitu. Tento fakt poskytuje po dopade a následnej solidifikácii vysokú hustotu vrstvy a celkovo vysokú charakteristickú kvalitu povrchu. Makroštruktúra pozostáva z dobre deformovanými splatmi s vysokým obsahom oxidačnej fázy. Depozícia za vysokých teplôt a pracovná atmosféra poskytujú dostatočný termodynamický predpoklad na bezproblémové tvorby oxidov spinelu či oxidov chrómu.

V poréznej štruktúre vyhotovenej pomocou APS sú zreteľné hranice častica-častica práškového depozitu. Jedná sa o diskontinuity nedostatočne priliehajúcich častíc naneseného práškového depozitu. Dôvodom je nedokonalá plastická deformácia dopadajúcej častice, u ktorej sa počas procesu sprejovania vytvárajú na povrchu oxidy. Taktiež kontinuálne prepojenie pórov spôsobujú si danej oxidácií veľký nárast hmotnosti. Zníženie hodnoty porozity povlaku je možné modifikáciou technológie za nižších tlakov ako je LPPS alebo VPS [25].

2.5.2. Pomocou metódy HVOF

U metódy nanášania BC pomocou HVOF je docielená relatívne hutná makroštruktúra obsahujúca i nenatavené hrubé častice práškového depozitu, kde je pozorovaná distribúcia jemných pórov. Neprepojené menšie póry nedovoľujú kyslíku až do takej miery ďalej prenikat' do štruktúry ako to je u technológie APS. Preto vrstvy vytvorené metódou HVOF sa prezentujú s najmenším rastom oxidov. Pri podmienkach oxidácie sa primárne tvorí oxid hlinitý, či výnimočnej disperznej rozmiestnený NiO. Po lokálnom vyčerpaní hliníku vzniká taktiež oxid chromitý. Z ekonomického hľadiska je metóda menej nákladná ako spomenutá technológia APS či CGDS, ktoré k zvýšeniu kvality potrebujú vákuové vývevy či inertné pracovné atmosféry [26].

2.5.3. Pomocou metódy CGDS

Relatívne nová, a v súčasnosti stále zdokonaľovaná metóda CGDS pracujúca pri nižších teplotách v porovnaní s ostatnými metódami ako HVOF či APS má vynikajúce predispozície v oblasti nanášania vrstiev vďaka niektorým vlastnostiam ktoré ju na to predurčujú. Vďaka vysokej rýchlosti dopadu častíc na substrát poskytuje dostatočnú plastickú deformáciu k tvorbe štruktúry s vysokou hustotou, tvrdosťou a drsnosťou povrchu. Tieto vlastnosti, spoločne s vynikajúcou oteruvzdornosťou poskytujú dobré podmienky pre kľzne a tribologické vlastnosti.

Nízka teplota procesu zaisťuje na jednej strane minimálnu oxidáciu a nízku hodnotu porozity, ale na druhej strane obmedzuje použiteľnosť keramických materiálov ako BC. Pri oxidačnom raste v rámci vysokoteplotnej expozície sa tvoria dominantne len oxidy hliníka bez dodatočnej disperzie NiO alebo komplexných oxidačných spinelov [26].

Štúdia [25] a [27] popisuje časový priebeh zmeny mikroštruktúry pri vysokoteplotnej expozícii pre dané kovové povlaky vyhotovené rôznymi metódami žiarových nástrekov. Jedná sa o porovnanie povlakov nanesených pomocou CGDS, HVOF, a LPPS. Je zrejmé že postupom času sa fáza bohatá na hliník termodynamicky rozpadá, a uvoľnený hliník difúziou preniká na povrch za predpokladu reakcie s kyslíkom a tvorby oxidu Al_2O_3 . Primárny rast oxidov je podmienený od spomínanej oblasti vyčerpania hliníka, ktorá je pri danej CGDS technológii ľahko pozorovateľná. Taktiež tvorba kontinuálnej mikroštruktúry TGO na povrchu BC, čo platí pre prípady nanesej vrstvy pomocou LPPS a HVOF.

Vysoká porozita v prípade APS dovoľuje kyslíku ďalej penetrovať skrz prierez a tvoriť oxidy vo kovovej vrstve. Pri kovovej vrstve nanesej HVOF technológiou sa vyskytujú taktiež póry, no tie nie sú prepojené ako u APS. Neprepojenie pórov spôsobuje tepelné spracovanie na vysokej teplote, ktoré je vykonávané hneď po nanášaní kovovej vrstvy, z dôvodu vyššej adhézie a prepojenia rozhrania substrát/BC [28] [29].

3. Elektrónový lúč

Technologické aplikácie elektrónového lúča, ako napríklad tavenie, zváranie a podobne, patria v súčasnosti k stále sa rozvíjajúcim procesom spracovania materiálu. Metodicky spočíva v lokálnom ohreve materiálu na vysokú teplotu, nad teplotu tavenia, pomocou prúdu

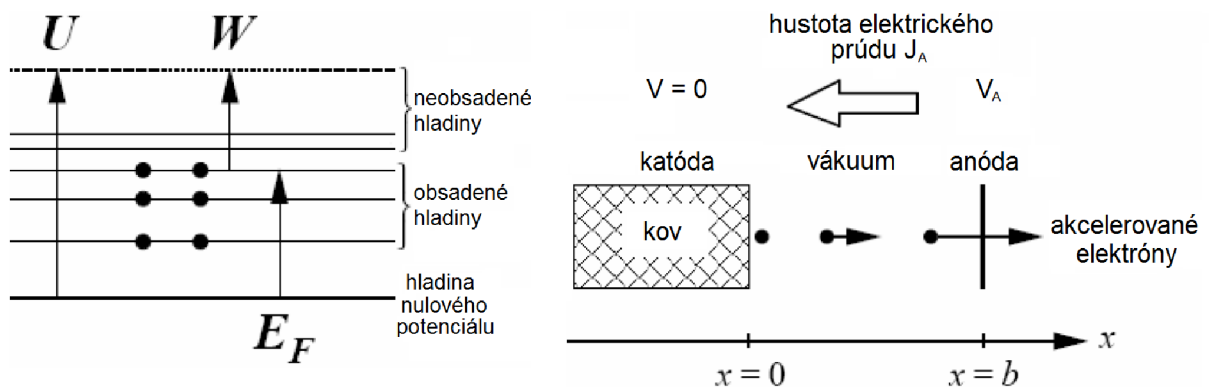
emitovaných elektrónov v prostredí vákuua. Vysoký teplotný gradient interakcie elektrónového lúča s povrchom materiálu je taktiež využívaný pre procesy tepelného spracovania či tavného legovania povrchu strojnej súčasti. Táto ekologicky priateľská technológia nachádza uplatnenie v automobilovom, leteckom a najmä kozmickom priemysle.

3.1. Fyzikálny princíp

Emitácia elektrónov vo vákuu z hľadiska fyzikálneho princípu je možné popísať dvoma rozličnými javmi, a to autoemisiou a termoemisiou. Studená emisía, alebo autoemisía, vzniká za pôsobenia vysokej intenzity elektrického poľa procesom tunelovania elektrónov. Je podmienená vákuom o veľmi nízkych hodnotách tlaku v rozmedzí $1 \cdot 10^{-5}$ až $1 \cdot 10^{-10}$ Pa, často kategorizované ako ultra-vákuum. Dosiahnutie takejto hodnoty vákuua je často z finančného hľadiska pre danú technológiu neprípustné.

Termoemisía sa javí ako lepšia voľba pre emitovanie elektrónového lúča, ktorý je generovaný z katódy zahriatej na vysokú teplotu. Podmienka pre emitáciu elektrónu je získanie potrebnej energie na prekonanie potenciálovej (energetickej) bariéry čo prezentuje potrebnú výstupnú prácu W častice na preskok, viď *Obrázok 13*. Hodnota E_F predstavuje Fermiho energiu, čo je maximálna hodnota energie, ktorú môže elektrón nadobudnúť v najvyššej valencii. Energetická bariéra je funkciou každého materiálu. Tento fakt slúžia ako parameter na výber vhodného materiálu pre aktívnu časť konštrukcie katódy.

Ďalším parametrom pre dimenzovanie materiálu katódy je taktiež vysoká teplota tavenia daného materiálu. Podľa týchto podmienok je najčastejším používaným materiálom volfrám o teplote tavenia 3422°C alebo tantal s teplotou tavenia 3017°C . Výstupne práce daných materiálov sú rádovo niekoľko jednotiek eV, kde jednotka energie pre subatomárne častice je vyjadrená jednotkou 1 eV, čo predstavuje $1,602 \cdot 10^{-19}$ J. Taktiež sa často využíva katóda z LaB_6 kryštálu o teplote tavenia 2273° , no vyžaduje vyšší stupeň vákuua ale disponuje vyššou intenzitou elektrónového toku [30].



Obrázok 13 Nákres princípu emitácie elektrónu [30]

Zoskupenie elektrónov šíriacich sa v prostredí vákuua s rovnakou charakteristikou pohybu, predstavujúci smer a rýchlosť, je možné definovať ako elektrónový lúč (*Electron Beam*), ďalej ako EB. Interval rýchlostí pohybujúceho sa elektrónu vo vákuu môže dosahovať

hodnôt 0,3 až 0,7 násobku rýchlosti svetla vo vákuu, čo je funkciou urýchľovacieho napätia U v rádoch desiatok až stoviek kV. V prostredí vákua je daný smer pohybu akcelerovaného elektrónu na základe katodicko-anodickej trajektórie, $x=0$ do $x=b$, ako je znázornene na Obrázku 13 [31].

Interakciou vonkajšieho elektrického a magnetického poľa je možné ovplyvniť charakteristiky pohybu elektrónu, ako častice so záporným nábojom $q_e = -1,602 \cdot 10^{-19}$ C. Elektrón je urýchľovaný elektrickým poľom, kde intenzita tohto poľa pôsobí v protismere toku elektrónov. Zároveň pôsobenie magnetického poľa je zodpovedné za smerové vychýlenie častice v priestore. Celkovo, elektromagnetické pole pôsobí na elektrón silou, ktorá je označovaná ako Lorentzová sila, a je vyjadrená vzťahom (1),

$$\vec{F} = -e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad [N] \quad (1)$$

kde vektorové veličiny o veľkosti a smeru vystupujúca vo vzťahu (1) je elektrická intenzita \vec{E} [$N \cdot C^{-1}$], magnetická indukcia \vec{B} [$N \cdot A^{-1} \cdot m^{-1}$] a rýchlosť elektrónu \vec{v} [$m \cdot s^{-1}$]. Existencia tejto sily umožňuje celkovú koreláciu v procese fokusácie elektrónového lúča [32].

3.1.1. Interakcia s materiálom

Pri dopade elektrónového lúča, respektíve samotného akcelerovaného elektrónu, na skúmaný objekt môže nastať jedná z možných situácií interakcie, a to nepružná zrážka s atómami na povrchu materiálu. Pri tejto interakcii dochádza k premene kinetickej energie dopadajúceho elektrónu na tepelnú energiu, no najmä k penetrácii elektrónu do podpovrchovej vrstvy daného materiálu. Schopnosť elektrónu prenikať do určitej hĺbky pod povrch a následne taktiež odovzdať jeho dodatočnú energiu okoliu je kľúčovým faktorom pre mnohé technologické procesy aplikovaného EB. Pre vyjadrenie hodnoty penetračnej hĺbky, rádovo v desatinách až tisícinách milimetra, je smerodajný vzťah (2) [32],

$$h = 2,1 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{U^2}{\rho} \quad [mm] \quad (2)$$

kde U je urýchľovacie napätie v jednotkách [V] a ρ predstavuje hustotu daného materiálu do ktorého elektrón preniká v jednotkách [$kg \cdot m^{-3}$]

Na základe premeny kinetickej zložky energetickej bilancie na teplo, nastáva výrazný ohrev povrchu materiálu, kde teoretické hodnoty ohrevu môžu siahať až do intervalu $10^7 - 10^8$ K $\cdot s^{-1}$. Pre vyjadrenie kinetickej energie dopadajúceho elektrónu je možné použiť vzťah [A3], kde U je urýchľovacie napätie. V nerelativistickej rovine sa dá so znalosťou vzťahu (3) odvodiť rýchlosť dopadajúceho elektrónu funkciou (4), kde m_e je statická hmotnosť elektrónu vyjadrená hodnotou $9,109 \cdot 10^{-31}$ kg [33].

$$E_k = |U \cdot q_e| = \frac{m_e \cdot v^2}{2} \quad [J] \quad (3)$$

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot |U \cdot q_e|}{m_e}} \quad [m \cdot s^{-1}] \quad (4)$$

V dôsledku interakcie dopadajúceho elektrónového lúča s povrchom materiálu taktiež vzniká charakteristické röntgenové žiarenie, ktorého intenzita stúpa s rastúcou hodnotou urýchľovacieho napätia. Z tohto dôvodu je potrebné pri vyšších hodnotách urýchľovacieho napätia dbať na prítomnosť RTG žiarenia, či na zamedzenie jeho šírenia do pracovného či manipulačného prostredia obsluhy. Ďalším možným povrchovým javom je svetelná emisia alebo vyrazenie sekundárnych elektrónov, iónov a podobne[33].

Kvantitatívnu hodnotu hustoty emitovaných elektrónov v elektrónovom lúči je možno vyjadriť pomocou Richardsonova zákona, vid' vzťah (5). Pri správnej úrovni fokusácie je možné doceliť hustotu elektrónov koncentrujúcich sa v osi lúča o výkone až $10^7 \text{ W}\cdot\text{mm}^{-2}$,

$$j = A \cdot T^2 \cdot \exp\left(-\frac{W_e}{k \cdot T}\right) [A \cdot \text{cm}^{-2}] \quad (5)$$

kde $A [A \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}]$ predstavuje konštantu emisie pre povrch katódy o absolútnej teplote $T [^\circ\text{C}]$, W_e reprezentuje výstupnú prácu elektrónu v jednotkách $[eV]$ a k je Boltzmanová konštanta vyjadrená hodnotou $1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ [33].

3.2. Elektrónové delo

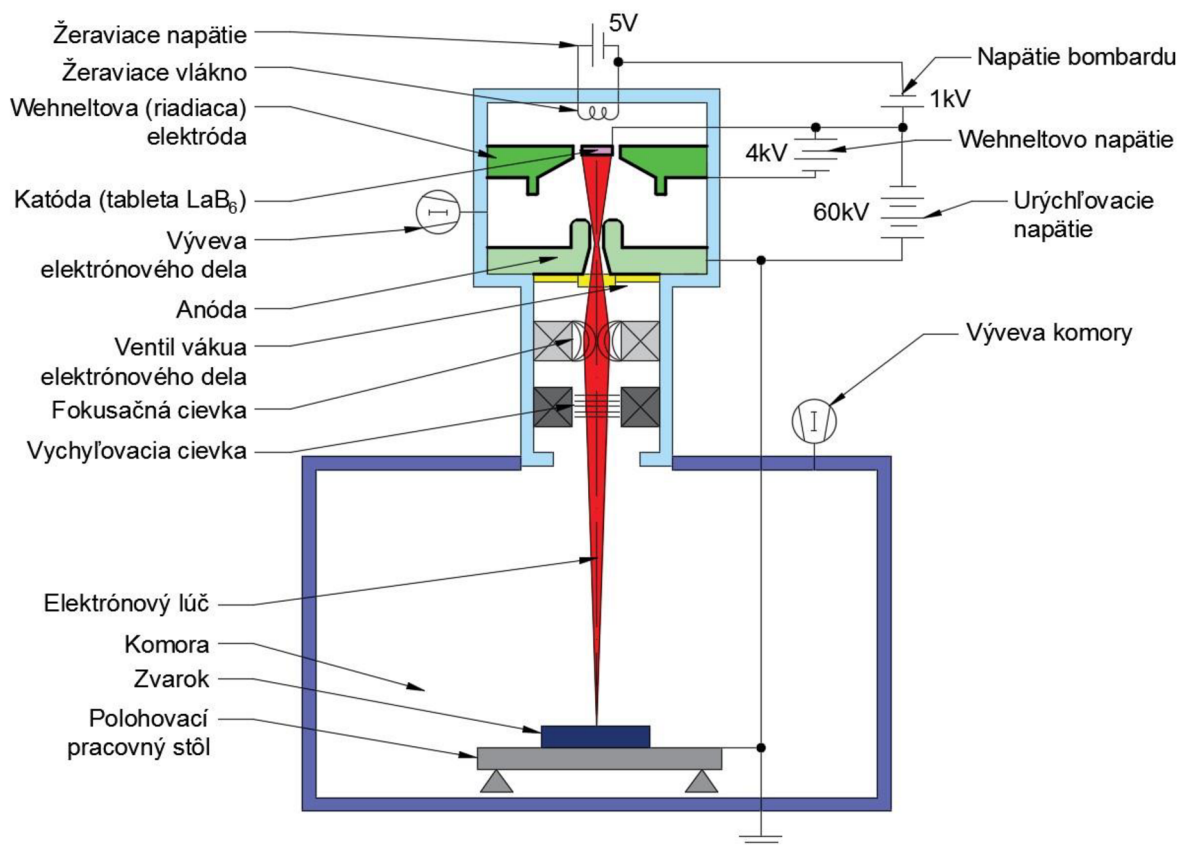
Primárne rozdelenie aplikačného zariadenia pre generovanie elektrónového lúča je možné rozdeliť na dve konštrukčné zoskupenia, elektrónová dýza a vákuová pracovná komora, čo je detaile popísané na *Obrázok 14*. Následne sa elektrónová dýza rozdeľuje na podsystem zdroja elektrónov a podsystem elektrónovej optiky. Ako zdroj voľných elektrónov je možné určiť termo-emisnú katódu s charakteristickou geometriou. Najčastejším prípadom praxe je volfrámový profil (drôt, pliešok) ohnutý do tvaru V. Emitované elektróny smerujú k anóde potenciálovým spádom urýchľovacieho napätia cez Wehneltov valec (elektródu).

Úlohou Wehneltovej valca, ktorý je oproti katóde záporne nabitý, je obmedzenie prechádzajúcich elektrónov z hľadiska hustoty (počtu) elektrónov i z geometrického hľadiska. Vzniká tak sústredený a lokalizovateľný bodový zdroj elektrónového lúča. Pomocou hodnoty predpätia na Wehneltovej elektróde a regulácie urýchľovacieho napätia je možná modulácia výkonu EB, čo predstavuje primárnu fokusáciu. Následne prechádza elektrónový lúč oblasťou elektrónovej optiky, kde nastáva proces sekundárnej fokusácie.

Charakteristickým prvkom zostavy elektrónovej optiky je valcová budiaca cievka, ktorej vinutie je uložené do krytu z feromagnetického materiálu. V konštrukčných schémach sa tento prvok všeobecne označuje ako elektromagnetická fokusačná šošovka. Pri prechode vstupného (budiaceho) elektrického prúdu sa v cievke generuje elektromagnetické pole. Práve v tomto okamžiku sa aplikuje spomínaná Lorentzova sila, ktorá pôsobí na nabitú časticu. Daná magnetická indukcia je regulovateľná v rozsahu intervalu eklektického prúdu, ako vstupnej veličiny pri budení cievky. Parameter ako optická mohutnosť elektromagnetickej šošovky závisí na magnetickej indukcii poľa vo vnútri cievky. Tento fakt umožňuje dynamickú zmenu ohniskovej vzdialenosti elektromagnetickej šošovky, čo zapríčiní zúženie elektrónového lúča a teda zvýšenie hustoty elektrónov v geometrickej osy. Vo výsledku je zaručený požadovaný priemer a geometria dopadajúceho elektrónového lúča na povrch daného materiálu.

Ako i prvky svetelnej optiky, tak i funkčné jednotky elektromagnetickej optiky, podliehajú čiastočnej alebo úplnej disfunkcii zapríčinenej optickými vadami. Medzi

charakteristické optické vady sa radí sférická a chromatická vada. Tento jav býva kompenzovaný centralizačným systémom šošoviek, centralizačnou šošovkou. V prípade výskytu astigmatizmu je potrebné konštrukčne aplikovať stigmátor korelujúci geometrický profil elektrónového lúča. Ďalším veľmi významným zoskupením elektrónovej optiky je vychýľovací systém šošoviek. Mechanizmus sa skladá z dvojice horizontálnych a vertikálnych deflektorov. Ich úlohou je systematicky riadiť zmenu daného smeru elektrónového lúča. Definovaný uhlový odklon od geometrickej osy optickej sústavy dovoľuje rastovanie plochy povrchu materiálu [35].



Obrázok 14 Konštrukčná schéma elektrónového dela [34]

Celá konštrukčná zostava elektrónovej dýzy ako aj pracovná komora je podmienená vystavená vysokému vákuu. Podstatou aplikácie vákuu je prenos energie voľným priestorom o definovanej vzdialenosti bez dodatočného kontaktu transportných médií ako napríklad vodič alebo elektrolyt. Inak by interakcia akcelerovaných elektrónov s atómami atmosféry znížila celkovú hustotu a intenzitu elektrónového lúča a teda i potrebný výkon pre danú technológiu.

Nesporňujúcou výhodou vákuovaného priestoru, že materiál nepodlieha oxidácii či prípadného nahličovania sa, výskytu vodíkovej krehkosti, vníkaní cudzorodých inklúzií či nečistôt. Ďalej sú eliminované finančné náklady pre aplikáciu plynného inertného prostredia, ktoré sú využívané v iných technologických postupoch. Medzi nevýhody sa kategorizuje aj čas potrebný pre odčerpanie prostredia na potrebný tlak, opomenúc i celkové náklady pre vybavenie vákuového systému. Existuje priama úmera medzi veľkosťou pracovnej komory

v závislosti od obrobku (zvarenca), od nej odvíjajúci sa objem atmosféry k evakuácií, a výsledného technologického parametru ako je operačný čas jedného cyklu.

Veľkosť vákuovanej pracovnej komory sa v priemysle pohybuje v intervale od stoviek m² až do rozmerov v jednotkách litra. Na základe použitého konštrukčného riešenia pre dosiahnutie potrebnej úrovne vákua dokážeme popísať tri typy evakuačných mechanizmov, ktoré nazývame výlevy. Rotačný výveva vytvára úroveň jemného vákua v hodnotách približne 1·10⁻¹ Pa, difúzna výveva do tlaku 1·10⁻⁵ Pa a turbomolekulárna výveva tvorí ultra-vákuum o hodnotách blízkych 1·10⁻¹⁰ Pa. Nízke hodnoty tlaku vákua, najmä ultra-vákuua, sa využívajú pri práci s reaktívnymi prvkami ako sú napríklad titán, niób, zirkónium a podobne. Pracovná komora disponuje pohyblivou doskou v osách x-y, taktiež nazývaný manipulátor, ktorý zabezpečuje koordináciu obrobku v manipulačnej či obslužnej časti komory [35].

3.3. Pretavenie pomocou elektrónového lúča

Využitie EB zariadenia v praxi poskytuje širokú škálu využitia tejto metódy najmä v technologickom procese výroby a tepelného spracovania výrobku. Ako bolo vyššie spomenuté, vysoká intenzita energie a fyzikálny princíp elektrónového lúča dokáže ovplyvniť povrch i objem daného materiálu. Hodnota ohrevu sa pohybuje v z rozmedzí 10⁷–10⁸ K·s⁻¹. Táto technológia nachádza najvyššiu využiteľnosť pri zváraní materiálu, kedy sú vytvorené zvary vysokej kvality s nízkou hodnotou napätia či deformácie a veľmi malou tepelne ovplyvnenou oblasťou, čo je zapríčinené nízkym prestupom tepla. Veľkou výhodou tejto metódy zvarania je možnosť zvärať ťažko zvarateľné materiály, či bimetalické komponenty.

Z ekonomického hľadiska nie je potrebný prídavný materiál ani ochranná atmosféra plynu. Vysoká rýchlosť a účinnosť procesu je regulovateľná a monitorovaná "on-line" na základe modulácii vstupných parametrov [35].

Rozdelenie procesov tepelného spracovania využívajúce EB sa delia na základe prekročenia charakteristickej hodnoty teploty tavenia T_m povrchu materiálu na:

- a) procesy v tuhej fáze T<T_m, napríklad: kalenie, žihanie a pod.
- b) procesy v kvapalnej fáze T<T_m, napríklad: pretavenie, legovanie, disperzia a pod.

V súčasnosti sa čoraz častejšie zameriavame na použitie elektrónového lúča pri pretavení rozhrania a kovového substrátu a kovového povlaku (BC) pri procese tvorby TBC povlakov. Tieto dve fázové zložky zvyčajne vykazujú podobné chemické zloženie. Tento fakt spôsobí to, že po pretavení EB je toto rozhranie, respektíve medzifázový prechod, štruktúrne a chemicky vyrovnaný po celom objeme. Finálna mikroštruktúra a materiálová kompozícia vykazuje jemný priebeh preskupenia oboch fázy, čo zamedzuje vzniku škodlivých fázy ako napríklad krehkých karbidov. Rekryštalizácia rozhrania má taktiež za následok zánik splatovej štruktúry BC, ako výsledok po nanášaní žiarovým nástrekom. Následne, kolmo na povrch kovového substrátu kryštalizuje dendritická štruktúra pretaveného kovu.

U kovového substrátu, ako napríklad niklová superzliatina Inconel, je v dôsledku tepelného gradientu elektrónového lúča pozorovateľné zjemnenie zrna v úzkej tepelne ovplyvnenej oblasti. Toto rozhranie vykazuje po pretavení vyšší Youngov modul (7-20%), nižšiu tvrdosť (17-43%) a nie v poslednom rade nižšiu hodnotu drsnosti povrchu. Všetky tieto

vlastnosti záležia na modularite vstupných procesných parametrov urýchľovacieho napätia, vstupného prúdu a rastrovacej rýchlosti elektrónového lúča. Je potrebné opomenúť, že výrazne klesá hodnota porozity metalickej kovovej vrstvy, ktorá vzniká na základe procesu aplikácie žiarového nástreku. Vzniká hutná pretavená vrstva o hrúbke rádovo v stovkách mikrometrov. Fakt, že nevznikajú oxidické reakcie vo vákuovanom prostredí zvyšuje potenciál tejto metódy difúzneho spoja v kvapalnej fáze dvoch "close-contact" fázových rozhraní [36] [37].

Práve experimentálna časť tejto diplomovej práce je zameraná na technologický proces pretavenia TBC systému pomocou elektrónovým delom. Pre príslušné informácie a súvisiace grafické ilustrácie pretavenej zóny kovového povlaku CoNiCrAlY s niklovou superzliatinou, vid' kapitola *Proces dvojitého pretavenia pomocou EB*.

Ciele práce

Práca sa zaoberá procesom tvorby povlakov s tepelnou bariérou. Cieľom práce je optimalizácia podmienok dvojitého pretavovania vrstiev nanesených metódami žiarového striekania HVOF a CGDS pomocou technológie elektrónového lúča.

Ciele práce je možné rozdeliť do niekoľkých bodov:

1. na základe literárnej rešerše oboznámiť študenta s technológiami žiarových nástrekov používaných v procese tvorby TBC a ich aplikáciou
2. vyhodnotiť mikroštruktúry získaných pretavených vrstiev a otestovať niektoré ich základné vlastnosti
3. zoznámiť študenta s technológiou dvojitého pretavenia elektrónovým lúčom a optimalizovať podmienky dvojitého pretavenia vrstiev nanesených metódami žiarových nástrekov HVOF a CGDS
4. vyhodnotiť základné štruktúrne, chemické a fázové analýzy vzniknutých materiálov pred a po aplikácii dvojitého pretavenia elektrónovým lúčom

Experimentálna časť

4. Materiály

4.1. Superzliatina na báze niklu Inconel 718

Zvoleným materiálom pre kovový podklad vzorky (lopatky turbíny) je superzliatina na báze niklu komerčnej značky Inconel 718, ktorej potrebné aplikačné vlastnosti sú závislé na definovanom intervale zastúpenia chemických prvkov v tuhom roztoku. Tento podiel bol skúmaný pomocou EDS analýzy na elektrónovom mikroskope ULTRA PLUS od firmy Carl Zeiss (Nemecká spolková republika). Meranie prebehlo na metalografickom výbruse vytvorenom konvenčnou metódou prípravy. Následne boli hodnoty porovnané s číselným intervalom chemických prvkov zastúpených v štruktúre, ktorý garantuje výrobca, viď *Tabuľka 1*. Z celého radu skúmaných prvkov boli mimo interval niób a molybdén, s rozdielom 0,15 hm. % od dolnej hranice garantovanej hodnoty výrobcom. Daná nepresnosť môže mať príčinu v technologickej príprave príslušnej tavby alebo štatistickou nepresnosťou merania pri spektroskopicko-analýze.

Tabuľka 1 Namerané a garantované hodnoty podielu chemických prvkov v tuhom roztoku Inconel 718

| chemický prvok v hodnotách hm. % | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------|
| | Ni | Cr | Nb | Mo | Ti | Al | Fe |
| EDS analýza | 49,85 | 17,81 | 4,6 | 2,65 | 1,00 | 0,73 | 19,69 |
| výrobca | 50-55 | 17-21 | 4,75-5,50 | 2,80-3,30 | 0,65-1,15 | 0,20-0,80 | zvyšok |

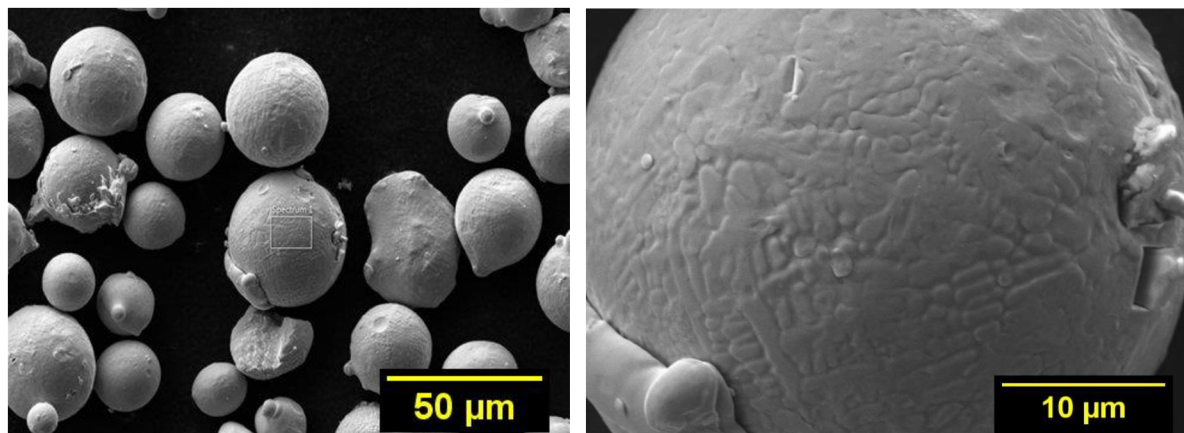
4.2. Práškový substrát CoNiCrAlY

Pre žiarový nástrek kovovej vrstvy bol zvolený materiál CoNiCrAlY v podobe metalického prášku DiamAlloy 4700 od firmy Oerlicon Metco (Švajčiarsko). Taktiež ako u superzliatiny, bola vykonaná EDS analýza práškoveho substrátu na povrchovej oblasti častice depozitu, viď *Obrázok 15*. Získané hodnoty chemického zastúpenia prvkov boli porovnané s číselnou garanciou spomenutého výrobcu, viď *Tabuľka 2*.

Tabuľka 2 Namerané a garantované hodnoty podielu chemických prvkov v depozite DiamAlloy 4700

| chemický prvok v hodnotách hm. % | | | | | | | | |
|----------------------------------|--------|-------|-------|------|-----------|------|------|--------|
| | Co | Ni | Cr | Al | Y | O | C | iné |
| EDS analýza | 36,91 | 34,38 | 19,35 | 6,16 | 0,47 | 0,74 | 0,98 | - |
| výrobca | zvyšok | 29-35 | 18-24 | 5-11 | 0,10-0,80 | - | - | max. 1 |

Porovnaním získaných a garantovaných hodnôt chemickej kompozície prášku je zrejmy rozdiel zastúpenia prvku uhlíka v štruktúre, čo je pravdepodobne výsledkom znečistenia prášku pri manipulácii, či v dôsledku absorpcie okolitých plynov. Výskyt kyslíku je pripisovaný oxidácií metalického prášku v priebehu manipulácie, alebo počas skladovania v nevhodných podmienkach či v nevyhovujúcej ochrannnej atmosfére. Spomenuté odchýlky mohli byť taktiež spôsobené nepresnosťou merania ľahkých prvkov v priebehu procesu EDS analýzy.



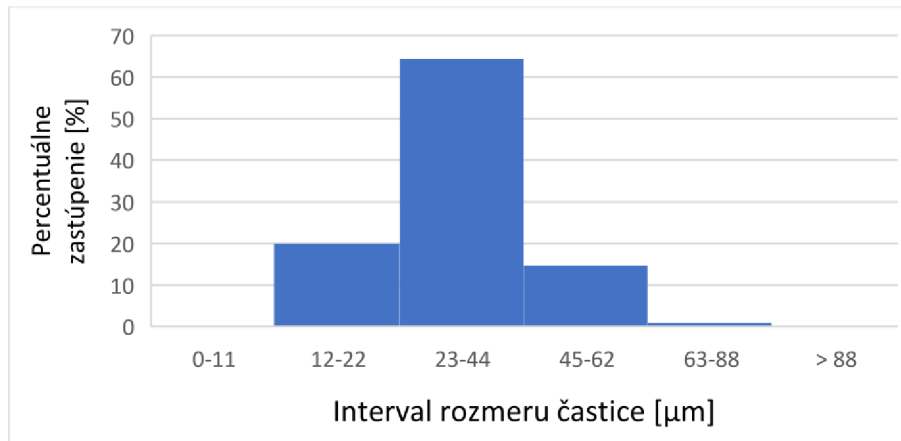
Obrázok 15 EDS analýza substrátu DiamAlloy 4700

Z Obrázku 15 je vidieť, že jednotlivé častice práškového depozitu sú z morfológického hľadiska prevažne sférického (gulovitého) tvaru. Táto skutočnosť vyplýva z technológie výroby prášku, ktorou býva najčastejšie plynná atomizácia taveniny. Rozmer jednotlivých častíc pozorovaných pomocou SEM sa pohybuje v rozmedzí 10 až 40 µm. Výrobca uvádza nominálny rozmer častíc prášku v intervale hodnôt 30 ± 15 µm, čo predstavuje dominantnú časť distribúcie danej zrnitosti substrátu. Spomenuté hodnoty boli taktiež potvrdené vykonaním rozmerovej analýzy pomocou laserovej difrakcie na prístroji Analysette 22 MicroTech Plus od firmy Fritsch (Nemecká spolková republika). Výsledok merania s percentuálnym zastúpením rozmerovej škály sa nachádza v *Tabuľke 3*.

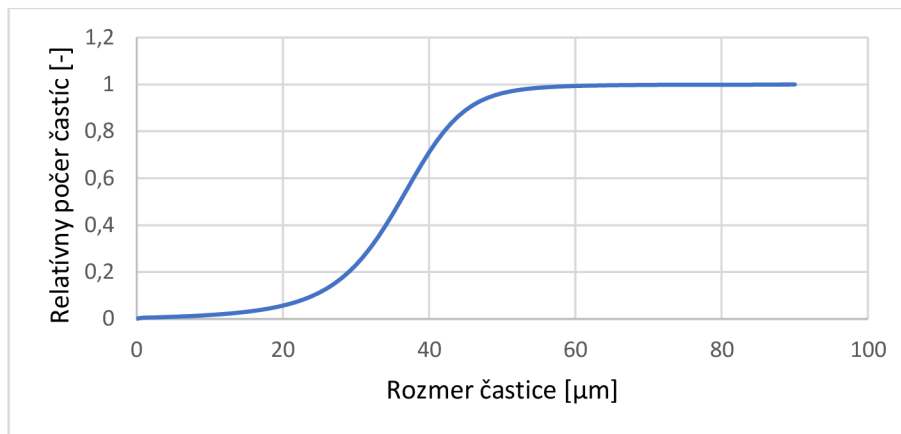
Tabuľka 3 Rozmerové hodnoty depozitu DiamAlloy 4700 a ich percentuálne zastúpenie

| interval rozmeru častice [µm] | 0-11 | 12-22 | 23-44 | 45-62 | 63-88 | > 88 |
|-------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|------|
| percentuálne zastúpenie [%] | 0 | 20 | 64,4 | 14,7 | 0,9 | 0 |

Na základe štatistických výsledkov merania z *Tabuľky 3* bol skonštruovaný histogram na *Obrázku 16*, zobrazujúci metódu normálneho rozdelenia ako závislosť intervalu zrnitosti depozitu v mikrometroch, a jeho percentuálneho zastúpenia v celkovej rozmerovej škále. Graf na *Obrázku 17* predstavuje krivku distribučnej funkcie daného normálneho rozdelenia príslušných nameraných hodnôt rozmeru častíc práškového substrátu.



Obrázok 16 Histogram normálneho rozdelenia hodnôt rozmeru častíc depozitu



Obrázok 17 Krivky distribučnej funkcie normálneho rozdelenia rozmeru častíc depozitu

Získané hodnoty reprezentatívneho rozmeru sférických častíc práškoveho depozitu je dôležitým parametrom pre voľbu aplikácie jednotlivých žiarových nástrekov. Nameraná zrnitosť depozitu je vyhovujúca pre technologický proces žiarového striekania pomocou metódy HVOF [38] a taktiež pomocou metódy CGDS [39], čo uvádzajú i príslušné zdroje. Na základe týchto hodnôt sa dimenzujú vstupné parametre technológie, ako napríklad priemer dýzy, či samotná kompozícia plynov pracovného prostredia.

5. Technológia prípravy vzoriek

5.1. Nanášanie kovovej vrstvy pomocou HVOF

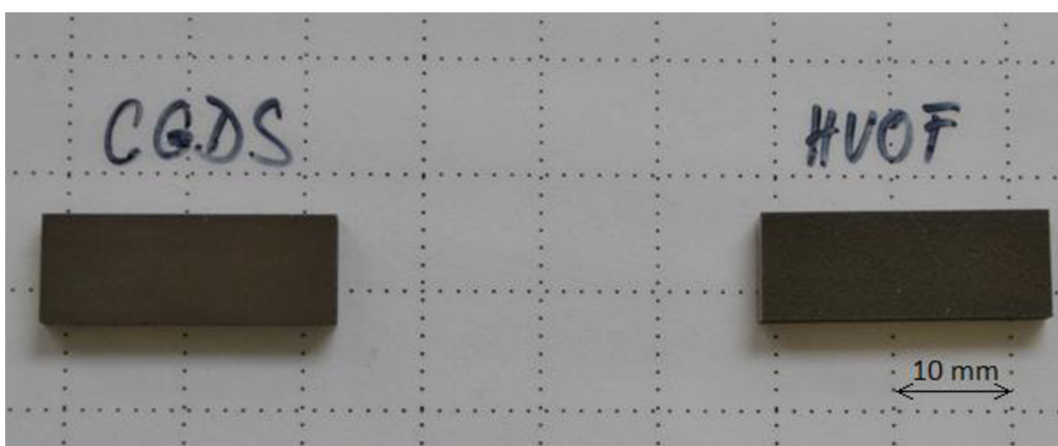
Nanášanie práškoveho substrátu pomocou metódy HVOF bolo vykonané prostredníctvom zariadenia K2-JP 5000 od firmy GTV Verschleißschutz GmbH (Nemecká spolková republika). Depozícia prebiehala v kyslíkovej atmosfére pri využití vzplanutia petroleja, ktorého spaliny boli použité ako tepelné a akceleračné médium. Natavené častice boli urýchľované pod tlakom 1,5 MPa, kde dopadali na kovový podklad z Inconel 718 vo vzdialenosti 360 mm od dýzy.

5.2. Nanášanie kovovej vrstvy pomocou CGDS

Pri použití technológie CGDS bol nástrek zhotovený zariadením PCS-1000 od firmy Plasma Giken Co., Ltd. (Japonsko). Depozícia práškoveho substrátu prebiehala na podkladový materiál Inconel 718 pod akceleračným tlakom 2 MPa, kde ako pracovný plyn bolo použité hélium temperované na teplotu 1000 °C.

5.3. Metalografická preparácia

Podkladový plátový materiál zo superzliatiny bol po nanosení nástreku kovovej vrstvy rozrezaný na vzorky o približných rozmeroch plochy 10 x 25 mm, vid' na *Obrázku 18*. Tie boli následne spracované do podoby metalografického výbrusu bežným spôsobom prípravy, na ktorých boli vykonané jednotlivé analýzy, vid' kapitoly 6.1 až 6.6. Mikroštruktúra kovovej vrstvy bola analyzovaná na metalografických výbrusoch, kde jednotlivé plochy boli pred analýzou naleptané roztokom kyseliny chlorovodíkovej (35%) s chloridom železitým v etanole. Pomer etanolu a kyseliny bol 5:1 s pridaním 2,5g FeCl₃. Pred expertízou na skenovacom elektrónovom mikroskope bolo nutné vzorky nauhličiť z dôvodu navýšenia vodivosti skúmanej plochy.



Obrázok 18 Vzorky substrátu s CoNiCrAlY nanosené pomocou metódy HVOF a CGDS

6. Štruktúrna analýza pred procesom dvojitého pretavenia

Jednotlivé analýzy boli vykonané pred, a taktiež po technologickom procese pretavenia vzoriek elektrónovým lúčom. Zámerom bolo získanie komparatívnych hodnôt meraní pre vzorky s nanosenou BC vrstvou pomocou HVOF a CGDS, ktoré sú nápomocné pri určení vlastností a štruktúrnych parametrov v oblasti pretavenia v skúmanom rozhraní materiálu.

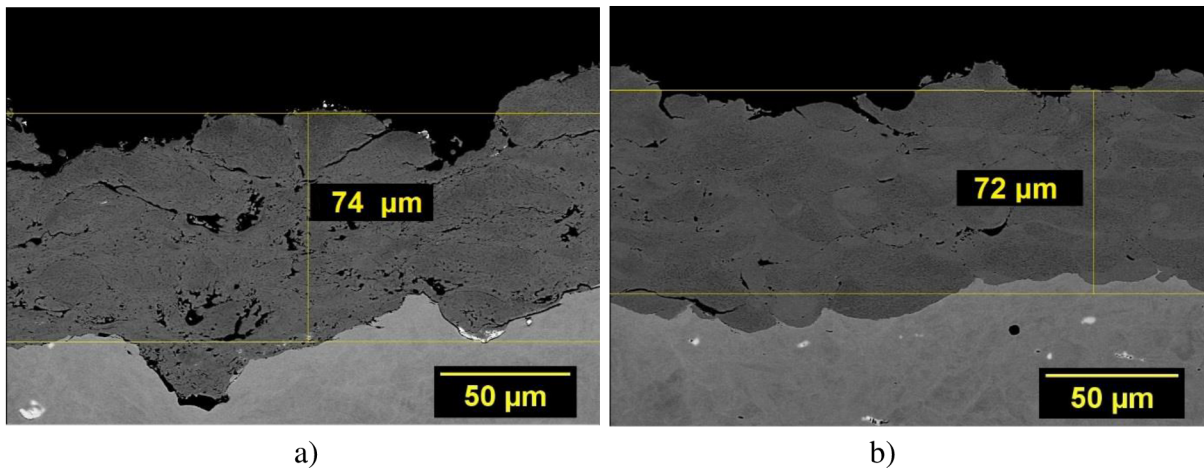
Vytvorenie snímok v rámci obrazovej analýzy prebiehalo pomocou elektrónového mikroskopu ULTRA PLUS firmy Carl Zeiss. Na zhotovených snímkach bola vykonaná celá rada meraní, ktoré boli jednotlivito vyhodnotené pre všetky analyzované vzorky. Na základe grafického rozhrania softvéru ImageJ boli namerané hrúbky nanosených vrstiev, vyhodnotená miera porozity a taktiež bola určená hodnota drsnosti povrchu. V rámci hodnotenia mechanických vlastností kovovej vrstvy bola vykonaná skúška mikrotvrdoosti. Hodnotenie chemického zloženia jednotlivých fáz bolo vykonané pomocou EDS analýzy, kde boli aplikované moduly bodovej alebo plošnej detekcie. Taktiež bola použitá metóda určenia

chemickej kompozície štruktúr pomocou mapovania elementárnych prvkov v skenovanej oblasti, čo prinieslo potrebné informácie pre charakterizáciu zloženia mikroštruktúry nástreku.

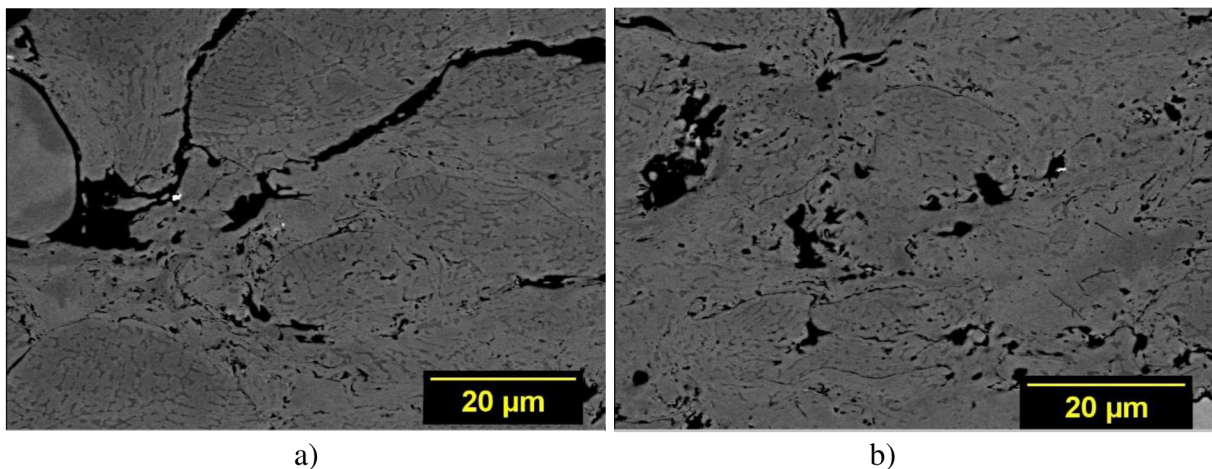
6.1. Nanesená kovová vrstva CoNiCrAlY

Pomocou uvedených parametrov procesu nanášania žiarových nástrekov boli nanesené kovové vrstvy CoNiCrAlY o priemernej hrúbke 74 μm u metódy nástreku HVOF, vid' *Obrázok 19 a*). Pri metóde CGDS bola na základe technologických parametrov nanesená vrstva o priemernej hrúbke 72 μm zobrazená na *Obrázku 19 b*).

Pri pozorovaní snímku na *Obrázku 20 b*) vidíme, že mikroštruktúra vrstvy nanesená metódou HVOF je výrazne porézna s výskytom trhlín, pórov, necelistvosti a dutín. Taktiež v oblasti medzifázového rozhrania došlo k odštiepeniu, čo je degradácia na základe výskytu asymetrických dutín na medzifázovom rozhraní kovovej vrstvy a superzliatiny vid' *Obrázok 19 a*). Táto negatívna predispozícia adhézie medzi jednotlivými fázami štruktúry môže viesť k delaminácii vrstvy, a následne ku kolapsu TBC systému.



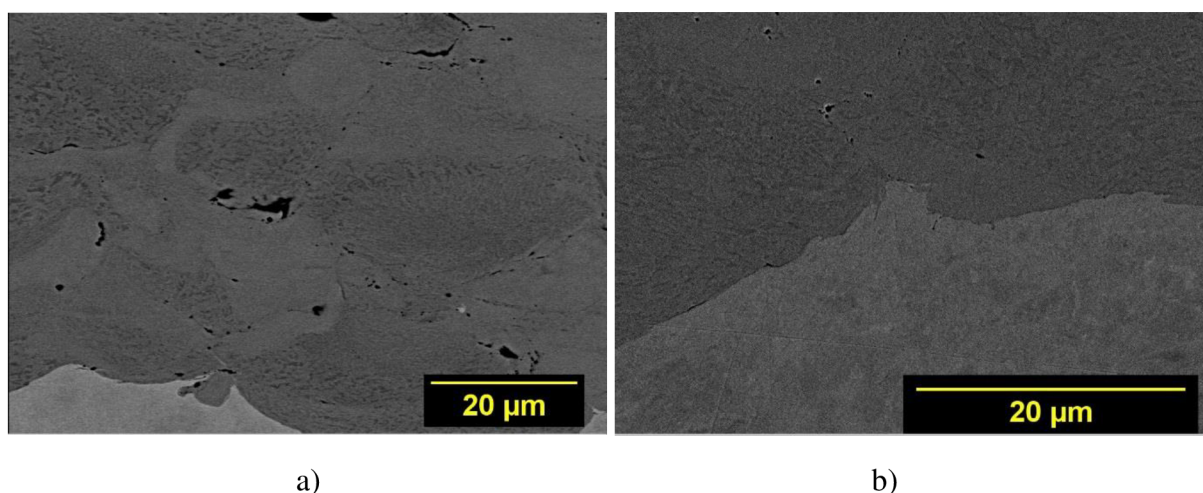
Obrázok 19 Mikroštruktúra BC vrstvy po nanesení metódou a) HVOF, b) CGDS



Obrázok 20 Detail mikroštruktúry BC vrstvy po nanesení metódou HVOF

Pri bližšom detaile, vid' *Obrázok 20 a)*, je pozorovateľné, že častice práškoveho depozitu nie sú dostatočne prepojené či slinuté, kde práve medzipriestor medzi jednotlivými splatmi je zdrojom pórov, diskontinuit či iniciácie trhlín. Je pozorovateľné, že častica vykazuje dendritickú morfológiu čo potvrdzuje, že depozit kovového prášku bol pred dopadom úplne roztavený.

U nástreku kovovej vrstvy pomocou metódy CGDS je viditeľná hutnejšia mikroštruktúra s minimálnou mierou porozity, vid' *Obrázok 21 a)*. Nie sú evidované žiadne trhliny ani výrazné diskontinuity vedúce k odlupovaniu vrstvy, alebo k jej degradácii. Taktiež je možné zaznamenať jednotlivé splaty, ktoré tvoria morfológickú kompozíciu štruktúry danej vrstvy. Je pozorovateľná vysoká miera priliehanie medzi okolitými splatmi, s evidentným výskytom jemných pórov na hraniciach splatových buniek. Oproti technológii HVOF, je u BC vrstvy vytvorenej pomocou metódy CGDS evidentné veľmi jemné fázové rozhranie medzi substrátom a kovovou vrstvou bez väčších defektov, pórov alebo trhlín, vid' *Obrázok 21 b)*. Absencia diskontinuit a trhlín prispieva k celkovému zvýšeniu mechanických vlastností kovovej vrstvy.



Obrázok 21 Detail mikroštruktúry BC vrstvy po nanosení metódou CGDS

6.2. Porozita kovovej vrstvy

Na základe tvrdení o výskyte porozity v nanosených kovových vrstvách v predchádzajúcej kapitole bolo vykonané meranie percentuálneho podielu pórov v štruktúre povlaku. Jednotlivo na vzorkách s vrstvou nanosenou pomocou metódy HVOF a CGDS prebehlo meranie piatich nezávislých poréznych oblastí, ktoré boli následne vyhodnotené. Analýza prebehla v pracovnom prostredí aplikačného softvéru pre obrazovú analýzu ImageJ. Prahovaním kontrastného obrazu príslušnej snímky z elektrónového mikroskopu, boli separované póry od hutnej matrice. Principiálne sa jedná o pomer obsahu skúmanej (prahovanej) plochy a plošného rozmeru okolitej oblasti. Následne bola vyhodnotená priemerná percentuálna hodnota porozity v štruktúre vrstvy. Hodnoty odpovedajúce daným meraniam zobrazuje *Tabuľka 4*.

Meranie porozity obrazovou analýzou potvrdilo tvrdenie, že nanosená štruktúra kovovej vrstvy pomocou HVOF disponuje hodnotou porozity 4,25 % so smerodajnou odchýlkou 0,73 %. Oproti tomu, kovová vrstva nanosená technológiou CGDS má obsah pórov v štruktúre

povlaku výrazne nižší, a to 0,78 % so smerodajnou odchýlkou 0,59. Výsledky potvrdzujú tvrdenie o tom, že kovová vrstva nanosená pomocou CGDS je výrazne hutnejšia oproti vrstve nanosenou pomocou metódy HVOF. Príčina hustejšej mikroštruktúry je vyvedená z princípu depozície jednotlivých technológií, čo je zdôvodnené v *Diskusii*.

Tabuľka 4 Hodnoty porozity kovovej vrstvy pre metódy nanášania HVOF a CGDS

| č. merania | HVOF | CGDS |
|---------------------|--------------|--------------|
| | porozita [%] | porozita [%] |
| 1 | 3,81 | 0,52 |
| 2 | 4,86 | 0,74 |
| 3 | 3,22 | 1,81 |
| 4 | 4,42 | 0,34 |
| 5 | 4,92 | 0,51 |
| priemer | 4,25 | 0,78 |
| smerodajná odchýlka | 0,73 | 0,59 |

6.3. Drsnosť povrchu kovovej vrstvy

Pomocou grafického modulu programu Image J bola vyhodnotená drsnosť povrchu nanesej vrstvy pre jednotlivé vzorky s nanosenou kovovou vrstvou pomocou metódy HVOF a CGDS. Bolo vykonaných šesť meraní profilu drsnosti, kde sa hodnotila stredná aritmetická hodnota drsnosti R_a [μm] a maximálna výška reliéfu profilu R_z [μm]. Výsledky analýzy parametrov drsnosti sú prehľadne zobrazené v *Tabuľke 5*.

Hodnoty merania vypovedajú o podobnosti strednej aritmetickej hodnoty drsnosti povrchov R_a u oboch metód nanášania. U metódy HVOF pre nanášanie vrstvy sa stredná hodnota drsnosti pohybovala v priemere 7,10 μm so smerodajnou odchýlkou 0,77 μm . S rozdielom 0,3 μm bola nameraná stredná aritmetická hodnota drsnosti povrchu povlaku nanesenom pomocou CGDS o hodnote 6,80 μm so smerodajnou odchýlkou 1,93 μm .

Rozdielnosť bola dokázaná pri analýze výšky nerovnosti profilu R_z , kde pre povlak nanesený pomocou HVOF bola nameraná hodnota nerovnosti 37,26 μm so smerodajnou odchýlkou 3,76 μm , a pre metódu CGDS tvorby povlaku hodnota 34,96 μm so smerodajnou odchýlkou 1,93 μm .

Meranie preukázalo, že v rámci prierezu je členitejšia HVOF vrstva, kde sú väčšie rozdiely medzi maximálnou a minimálnou hodnotou profilu. To i vychádza z mechanizmu nanášania nástreku pomocou metódy HVOF a princípu tvorby danej štruktúry. Hlavným dôvodom je vysoká miera objemovej distribúcie natavenej častice depozitu do priestoru pri dopadu na podklad a jej následné rozmerové zmeny pri kryštalizácii liquidu.

Tabuľka 5 Hodnoty drsnosti povrchu kovovej vrstvy nanosené pomocou metódy HVOF a CGDS

| č. merania | HVOF | | CGDS | |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | R _a [μm] | R _z [μm] | R _a [μm] | R _z [μm] |
| 1 | 7,47 | 38,34 | 6,81 | 33,58 |
| 2 | 6,60 | 36,63 | 6,75 | 33,79 |
| 3 | 7,63 | 38,76 | 6,28 | 32,57 |
| 4 | 6,56 | 33,72 | 6,30 | 35,76 |
| 5 | 8,17 | 43,20 | 7,00 | 36,50 |
| 6 | 6,19 | 32,91 | 7,65 | 37,54 |
| priemer | 7,10 | 37,26 | 6,80 | 34,96 |
| smerodajná odchýlka | 0,77 | 3,76 | 0,51 | 1,93 |

6.4. Mikrotvrdosť kovovej vrstvy

V rámci hodnotenia charakteristík kovovej vrstvy bolo vykonané meranie mikrotvrdoti na prístroji LM 247 AT od firmy LECO (Spojené štáty americké). Jednotlivo bolo nameraných osem hodnôt mikrotvrdoti HV 0,05 pre kovovú vrstvu CoNiCrAlY nanosenou pomocou metód HVOF a technológie CGDS. Doba zaťaženia vrypového telesa v priebehu merania bola 10 sekúnd pri zaťažení 0,49 N (50 gf). V *Tabuľke 6* sú hodnoty merania a ich aritmetické priemery tvrdosti s príslušnými smerodajnými odchýlkami.

Tabuľka 6 Hodnoty merania mikrotvrdoti na povlaku nanesenom metódou HVOF a CGDS

| č. merania | HVOF | CGDS |
|---------------------|--------------|--------------|
| | HV 0,05 / 10 | HV 0,05 / 10 |
| 1 | 589 | 697 |
| 2 | 544 | 687 |
| 3 | 627 | 733 |
| 4 | 540 | 697 |
| 5 | 565 | 673 |
| 6 | 566 | 673 |
| 7 | 524 | 723 |
| 8 | 584 | 683 |
| priemer | 567,4 | 695,8 |
| smerodajná odchýlka | 32,7 | 22,1 |

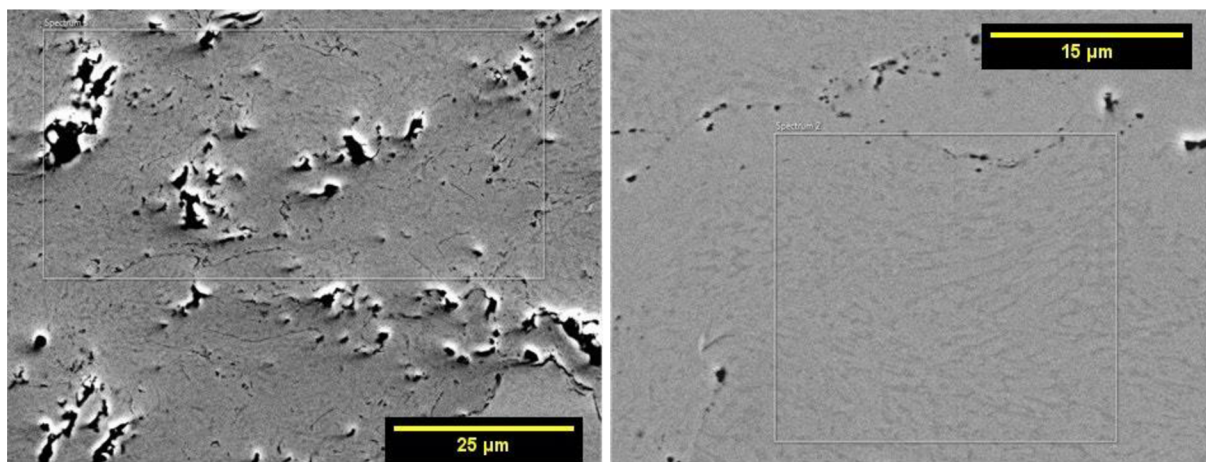
Podľa nameraných hodnôt posudzujeme, že povlak nanosený metódou HVOF vykazuje menšiu hodnotu mikrotvrdoosti, a to 584 HV 0,05/10 so smerodajnou odchýlkou 32,7 HV. U povlaku nanesenom technológiou CGDS dosahuje mikrotvrdosť hodnoty 695,8 HV 0,05/10 so smerodajnou odchýlkou 22,1 HV. Príčina rozdielnosti hodnôt mikrotvrdoosti nanoseného kovového povlaku je zapríčinená použitím rozličnej technológie nanášania, viď *Diskusia*.

6.5. EDS analýza kovovej vrstvy pred procesom pretavenia elektrónovým lúčom

Po nanosení kovového povlaku oboma metódami (HVOF, CGDS) bola vzorka podrobená EDS analýze. Cieľom bolo porovnanie chemického zloženia substance Diam Alloy 4700 po nanosení na podklad zo superzliatiny. Výsledky spektroskopickkej analýzy sú zobrazené v *Tabuľke 7* pre kovový povlak nanosený pomocou HVOF, a v *Tabuľke 8* pre povlak nanosený pomocou metódy CGDS. Jednotlivé výseky analyzovanej oblasti sú zobrazené na *Obrázku 22* pre jednotlivé metódy nanášania.

Tabuľka 7 Podiel chemických prvkov v nanosenom povlaku CoNiCrAlY pre metódu HVOF

| chemický prvok v hodnotách hm. % | | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|-------|-------|------|------|------|------|-----|
| | Co | Ni | Cr | Al | Y | O | C | iné |
| EDS po | 37,41 | 30,4 | 20,17 | 5,87 | 0,42 | 0,35 | 5,38 | - |
| EDS pred | 36,91 | 34,38 | 19,35 | 6,16 | 0,47 | 0,74 | 0,98 | - |



a)

b)

Obrázok 22 EDS analýza pre vrstvu BC naneseného pomocou a) HVOF, b) CGDS

Z nameraných hodnôt v *Tabuľke 7* a v *Tabuľke 8* je zrejmé, že sa všetky analyzované elementárne prvky nachádzajú v intervale, ktorý garantuje výrobca práškového substrátu CoNiCrAlY. Je zrejmý zvýšený výskyt ďalších prvkov ako je uhlík, čo spôsobuje viac aspektov v závislosti na použitej technológii nanášania, viď *Diskusia*.

Tabuľka 8 Podiel chemických prvkov v CoNiCrAlY pre metódu CGDS

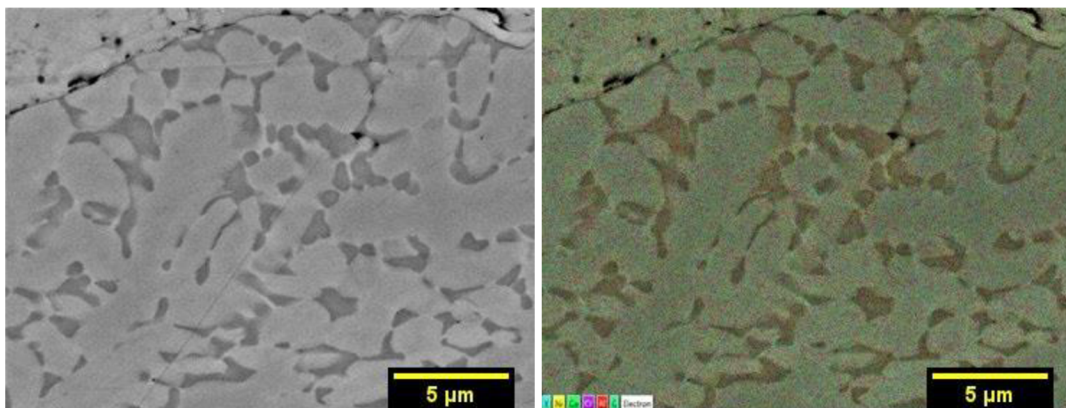
| chemický prvok v hodnotách hm. % | | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|-------|-------|------|------|------|------|-----|
| | Co | Ni | Cr | Al | Y | O | C | iné |
| EDS po | 37,30 | 31,69 | 20,64 | 6,75 | 0,41 | - | 3,23 | - |
| EDS pred | 36,91 | 34,38 | 19,35 | 6,16 | 0,47 | 0,74 | 0,98 | - |

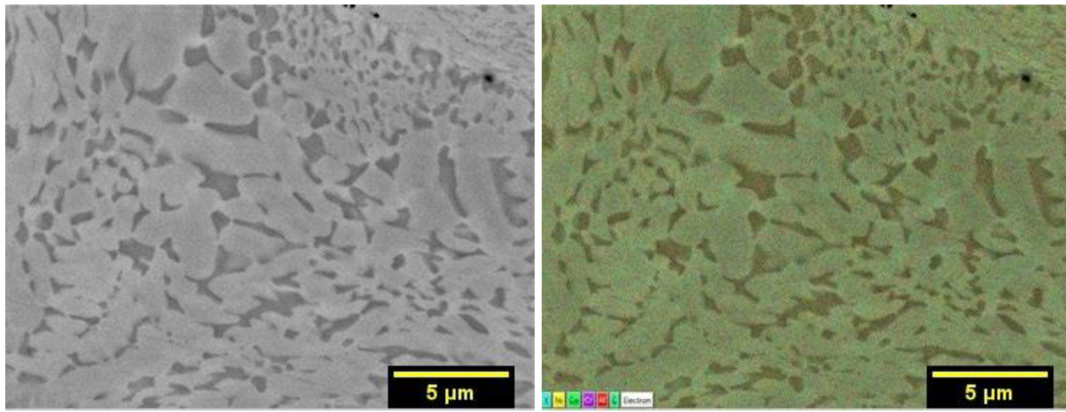
V rámci spomenutej EDS analýzy bolo taktiež určené plošné chemického zloženie naleptanej štruktúry metalografického vzorku pomocou modulu mapovania elementárnych prvkov. Výstupom merania boli hodnoty percentuálneho zastúpenia elementárnych prvkov vyskytujúcich sa vo vymedzenej oblasti príslušného skenovania. Analýza prebehla individuálne pre vzorky kovových vrstiev nanosených metódami HVOF s CGDS. Hodnoty chemickej kompozície jednotlivých vrstiev sú komparatívne uvedené v *Tabuľke 9*.

Tabuľka 9 Hodnoty EDS analýzy mapovania chem. prvkov v povlaku CoNiCrAlY pre metódu HVOF a CGDS

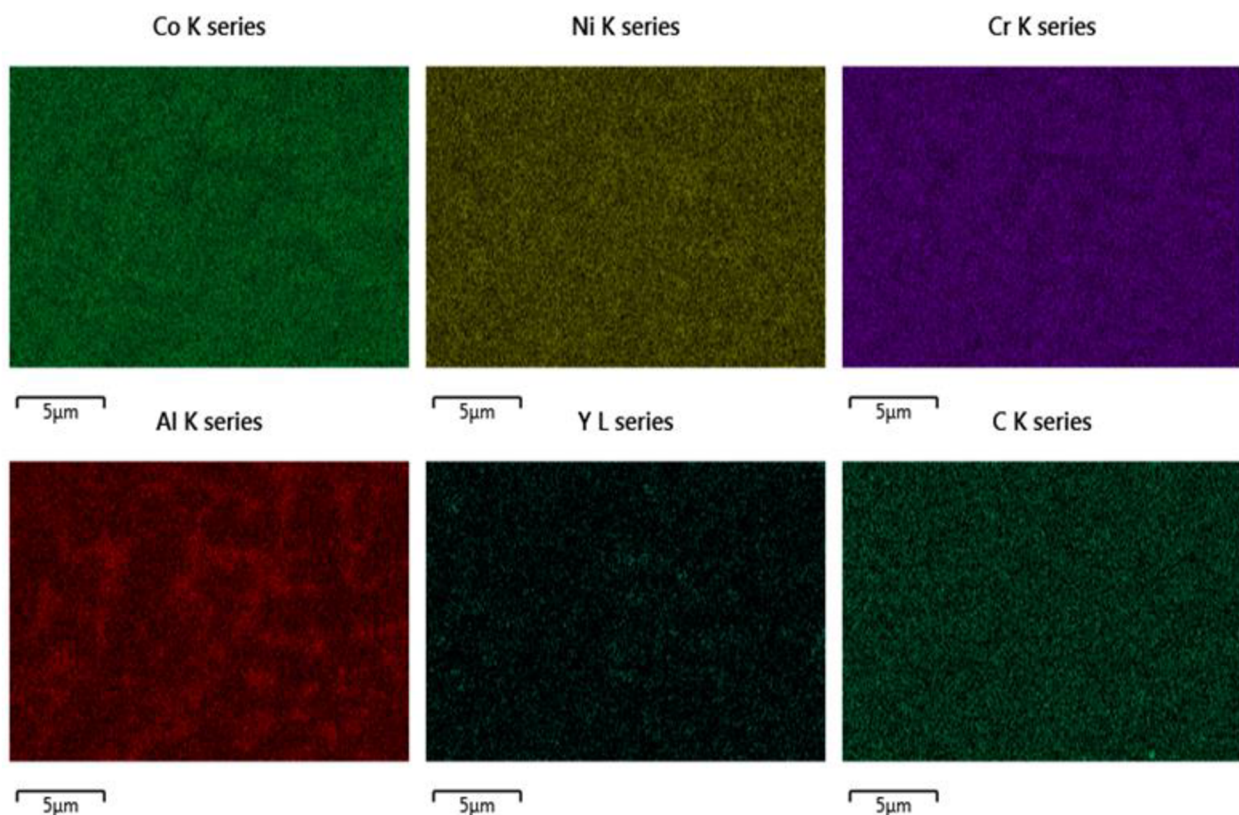
| chemický prvok v hodnotách hm. % | | | | | |
|----------------------------------|------|------|------|-----|-----|
| | Co | Ni | Cr | Al | Y |
| HVOF | 39,4 | 31,9 | 21,2 | 7,2 | 0,4 |
| CGDS | 38,2 | 32,1 | 21,5 | 7,8 | 0,5 |

Analyzovaná oblasť mikroštruktúry nanoseného povlaku pomocou HVOF je zobrazená na *Obrázku 23*, kde výstup mapového rozmiestnenia individuálnych chemických prvkov reprezentuje *Obrázok 25*. Obdobne pre mikroštruktúru vrstvy nanosennej technológiou CGDS je skúmaná oblasť zobrazená na *Obrázku 24*. Následne sú jednotlivé mapy zastúpenia chemických prvkov v štruktúre znázornené na *Obrázku 26*.

**Obrázok 23** EDS analýza BC vrstvy nanosenej pomocou metódy HVOF



Obrázok 24 EDS analýza BC vrstvy nanesej pomocou metódy CGDS

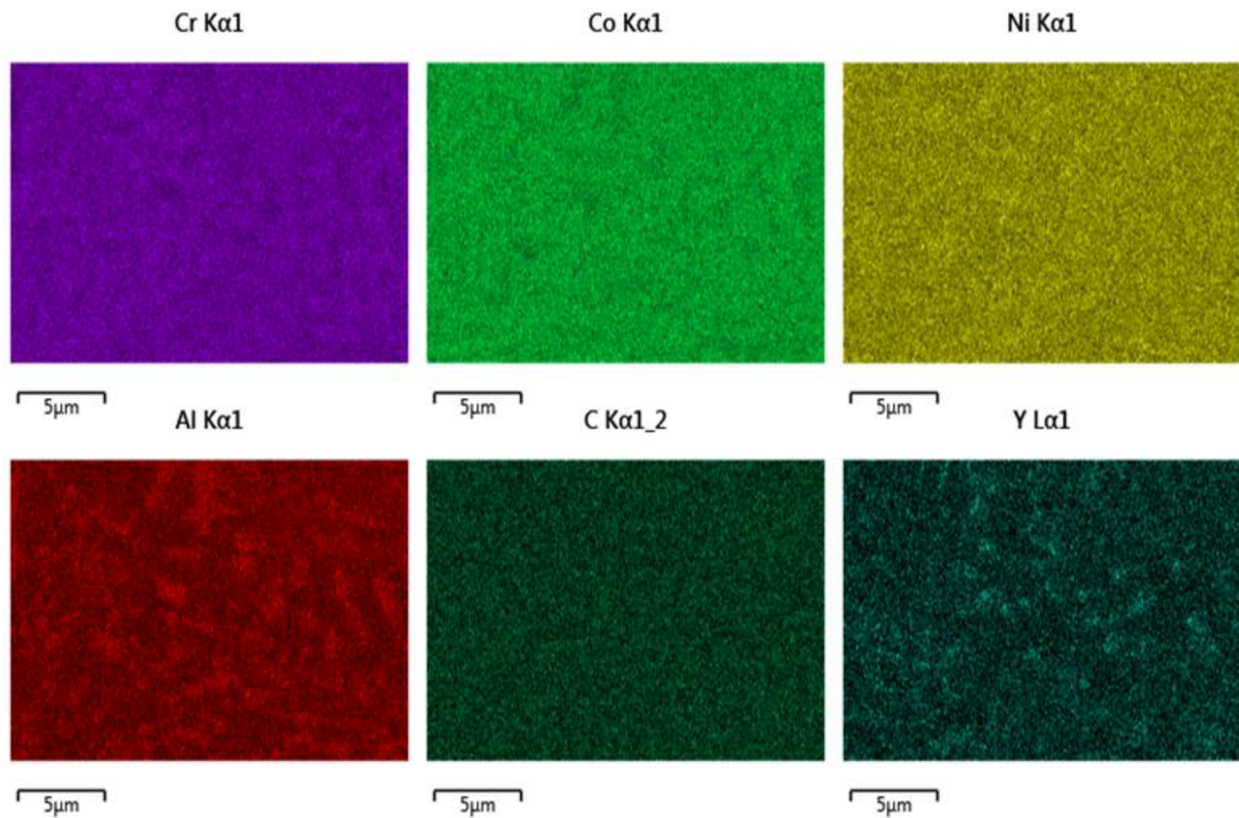


Obrázok 25 EDS mapy zastúpenia jednotlivých prvkov v štruktúre BC vrstvy nanesej pomocou metódy HVOF

Z nameraných hodnôt z *Tabuľky 9*, a s porovnaním hodnôt z *Tabuľky 7* a *Tabuľky 8* je zrejmé, že pri analýze nedošlo k žiadnemu výraznému rozdielu chemického zloženia štruktúry, i napriek rozdielnej metodike vykonania analýzy EDS. Hodnoty sú v tolerančnom intervale, ktorý garantuje výrobca práškoveho depozitu DiamAlloy 4700.

Na základe celkového procesu analýzy pomocou energiovo disperznej spektroskopie je dokázané, že z chemického hľadiska sú jednotlivé vzorky s minimálnymi odchýlkami podobné. Taktiež je pozorovateľné, že v určitých štruktúrnych oblastiach vzorky je zvýšený výskyt či

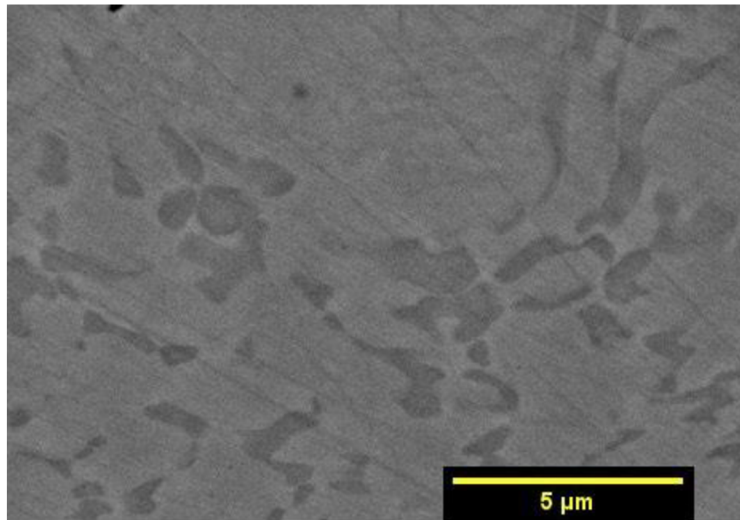
koncentrácia určitého elementárneho prvku. Príkladom je mapový výsek reprezentujúci výskyt hliníku na *Obrázku 25* a *Obrázku 26*, zobrazený červenou farbou. Je možné vidieť fázový kontrast farebnej kompozície zobrazenia. Tento rozdiel napovedá tomu, že v štruktúre analyzovanej oblasti sa vyskytujú fázy, ktoré majú z pohľadu stechiometrie rozdielny podiel hliníka. K danému rozdielu fázovej kompozície štruktúry nadväzuje nasledujúca kapitola.



Obrázok 26 EDS mapy zastúpenia jednotlivých prvkov v štruktúre BC vrstvy nanesej pomocou metódy CGDS

6.6. Fázový podiel štruktúrnych zložiek

Pri pohľade na *Obrázok 23* a *Obrázok 25* je vidieť, že mikroštruktúra kovovej vrstvy je kompozícia dvoch dominantných fáz, ktoré sa prezentujú na danej snímke vytvorenej pomocou SEM ako tmavá a svetlá fáza. Majoritnou fázou v štruktúre je svetlá fáza. V softvérovom rozhraní programu ImageJ bol zistený percentuálny podiel tmavej a svetlej fáze zobrazenej na snímkach zo SEM. Obrazová analýza bola vykonaná pre štruktúry kovovej vrstvy nanesej pomocou HVOF a taktiež pre vrstvu nanesenú pomocou CGDS. Zhrnuté výsledky merania percentuálneho obsahu tmavej fáze sa prehľadne zobrazené v *Tabuľke 10*. Následne bola opätovne použitá EDS analýza pre určenie hmotnostného podielu elementárnych prvkov kovovej vrstvy, kde daná spektroskopia bola vykonaná jednotlivo pre tmavú a svetlú fázu. Snímok z EDS expertízy, viď *Obrázok 27*, bol pre porovnanie taktiež zahrnutý do obrazovej analýzy určenia podielu daných fáz, viď *Tabuľka 10*. Dosiahnuté výsledky hodnôt chemického zloženia v rámci EDS analýzy pre tmavú fázu sú zhrnuté v *Tabuľke 11*, a komparatívne taktiež pre svetlú fázu v *Tabuľke 12*.



Obrázok 27 EDS analýza chemického zloženia fáz v oblasti BC nanesej pomocou metódy CGDS

Tabuľka 10 Výsledky obrazovej analýzy fázového zastúpenia v mikroštruktúre CoNiCrAlY vrstvy

| percentuálne zastúpenie jednotlivých fáz v skúmanej oblasti [%] | | | |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|
| | Obrázok 23 (HVOF) | Obrázok 25 (CGDS) | Obrázok 27 (CGDS) |
| tmavá fáza | 17,08 | 19,63 | 21,32 |
| svetlá fáza | 82,92 | 80,37 | 79,68 |

Tabuľka 11 Hodnoty EDS analýzy tmavej fázy mikroštruktúry v CGDS kovovej vrstvy CoNiCrAlY

| chemický prvok v hodnotách hm. % | | | | | | |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| | Co | Ni | Cr | Al | Y | O |
| priemer hm. % | 33,31 | 32,69 | 18,99 | 13,57 | 1,17 | 0,29 |
| priemer at. % | 27,96 | 27,55 | 18,07 | 24,88 | 0,65 | 0,90 |

Tabuľka 12 Hodnoty EDS analýzy svetlej fázy mikroštruktúry v CGDS kovovej vrstvy CoNiCrAlY

| chemický prvok v hodnotách hm. % | | | | | | |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| | Co | Ni | Cr | Al | Y | O |
| priemer hm. % | 35,88 | 31,78 | 20,67 | 10,68 | 0,82 | 0,18 |
| priemer at. % | 31,00 | 27,57 | 20,25 | 20,16 | 0,47 | 0,57 |

Z dosiahnutých výsledkov prechádzajúcej kapitoly popisujúcej chemické zloženie kovovej vrstvy pomocou modulu EDS máp a spomenutého určenia chemickej kompozície svetlej a tmavej fázy mikroštruktúry je možné určiť tmavú fázu ako zložku bohatšiu na hliník. Spolu so získaným pomerom atómového percenta chemických prvkov zložky nasvedčuje tomu,

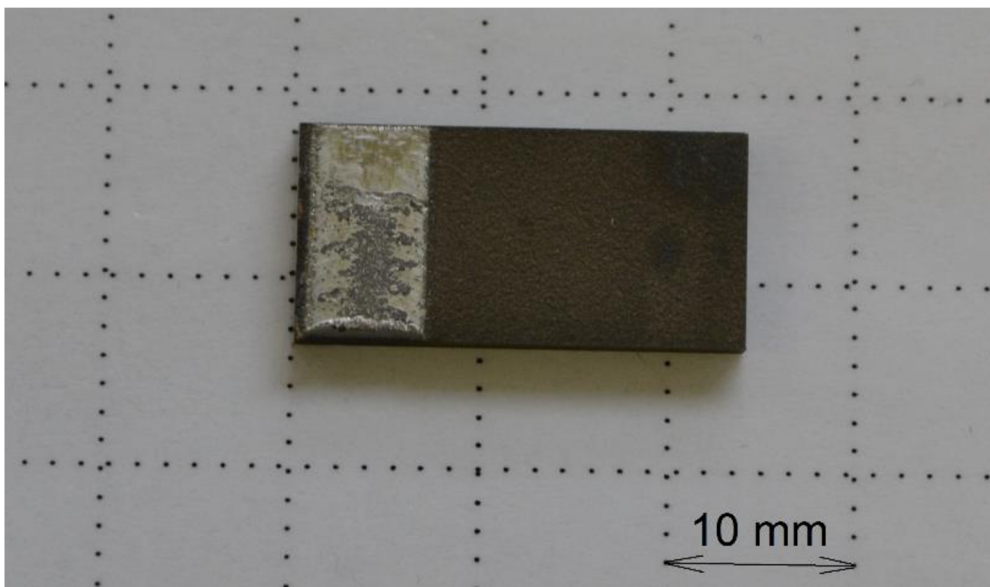
že danú fázu je možné pomenovať ako intermetalikum β -(Ni, Co)Al. Tomuto tvrdeniu taktiež nasvedčuje i literárna rešerš z kapitoly 1.2 *Kovový povlak*. Následne svetlá fáza predstavuje základnú niklovú maticu γ , substitučne stabilizovanú kobaltom. V rámci výsledkov kapitoly 7. *Röntgenová analýza fázovej kompozície* sú dané výroky potvrdené pomocou elektrónovej difrakcii RTG analýzy, kde je taktiež určené príslušné kryštalografické usporiadanie spomenutých štruktúr, ich príslušná stechiometria, poprípade výskyt ďalších fáz.

7. Proces dvojitého pretavenia pomocou EB

Narezané vzorky boli pomocou elektrónového lúča podrobené procesu dvojitého pretavenia, kde energetickým zdrojom bolo zariadenie, elektrónové delo, typu K26 od firmy Pro-Beam (Nemecká spolková republika).

Tento prístroj je schopný vyvinúť maximálnu výstupnú prácu o hodnote 15 kW pri pracovných hodnotách napätia 150 kV a prúdu 100 mA. Konštrukcia zariadenia dovoľuje amplitúdu rastrovania elektrónového lúča oscilujúcim pohybom do 7 mm, kde príslušná rýchlosť rastrovania po povrchu vzorky predstavovala $15 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ pre každé vykonané pretavenie. Urýchľovacie napätie elektrónov bolo po dobu experimentu konštantné o hodnote 100 kV. Taktiež frekvencia oscilačného pohybu zväzku bola nemenná pri jednotlivých procesoch pretavenia v rozsahu 10 Hz,

Na *Obrázku 28* je zobrazená vzorka s pretavenou oblasťou po spracovaní elektrónovým lúčom. Séria jednotlivých procesov dvojitého pretavenia vzoriek je prehľadne zobrazená v *Tabuľke 13*.



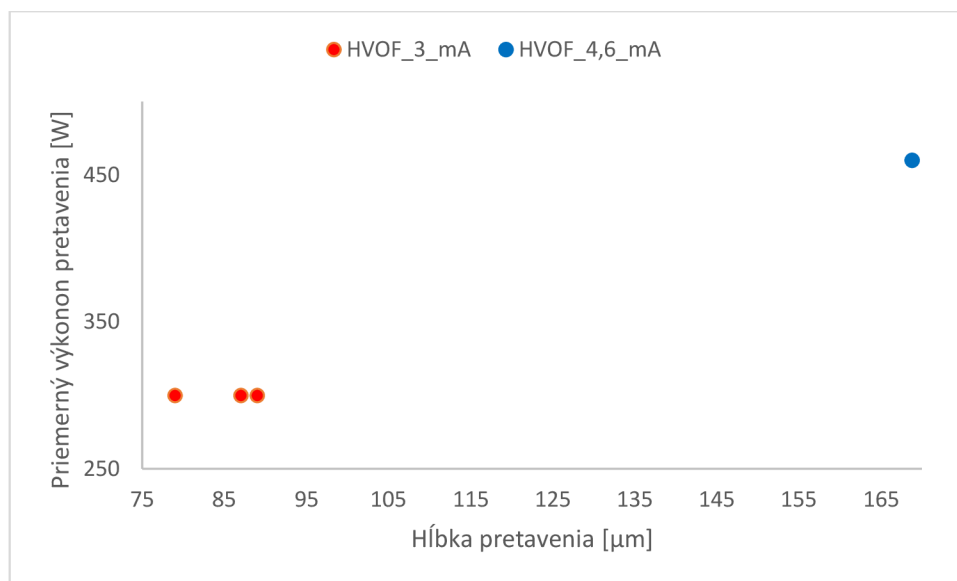
Obrázok 28 Vzorka s pretavenou oblasťou BC (ľavá časť, svetlá oblasť)

Tabuľka 13 Vstupné parametre procesu dvojitého pretavenia vzoriek pomocou elektrónového lúča

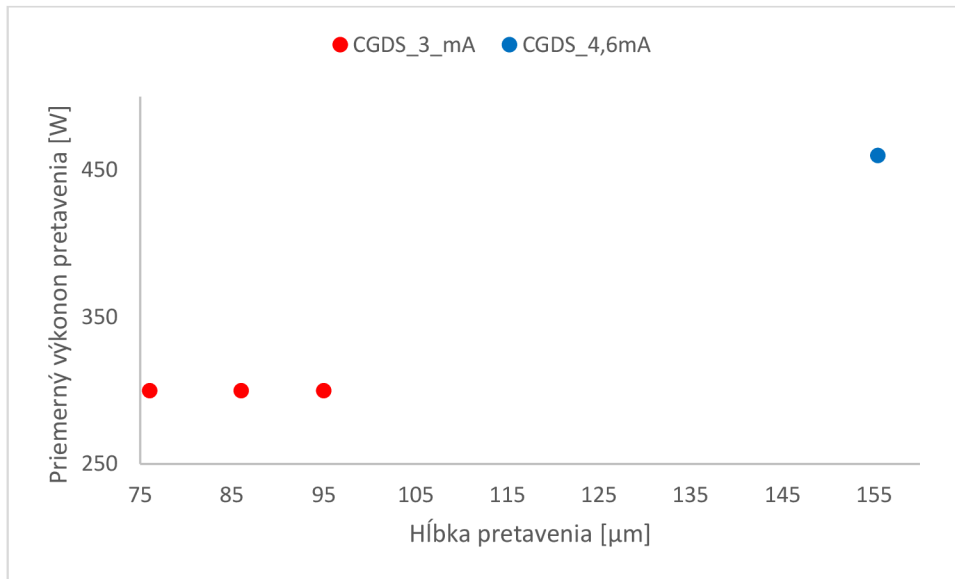
| vzorka | 1. pretavenie | 2. pretavenie | medzičas 1. a 2. pretavenia [s] | hĺbka pretavenia [μm] | |
|--------|------------------|------------------|------------------------------------|------------------------------------|------|
| | prúd zväzku [mA] | prúd zväzku [mA] | | HVOF | CGDS |
| A | 3,0 | 2,7 | 300 | 79 | 76 |
| B | 3,0 | 3,0 | 300 | 87 | 95 |
| C | 4,6 | 4,6 | 300 | 126 | 96 |
| D | 3,0 | 2,7 | 3 | 89 | 86 |

Po vykonaní jednotlivých procesov dvojitého pretavenia na vzorkách A až D, boli následne na získaných snímkach zo SEM namerané hĺbky pretavenej oblasti. Získané rozmery boli porovnané s hodnotou hrúbky nepretaveného kovového povlaku naneseného, vid' *Obrázok 19 a)* a *Obrázok 19 b)*, ešte pred EB pretavením. Na základe získaných hodnôt a z vyhodnotenia snímkov z elektrónovej mikroskopie a pomocou EDS analýzy je možné určiť, či došlo ku pretaveniu rozhrania kovovej vrstvy a substrátu a aká je hĺbka pretavenia. V kapitole 8. *Výsledky analýzy pretaveného fázového rozhrania*, sú v odsekoch *a)* až *d)* podrobne popísané jednotlivé procesy dvojitého pretavenia na daný vzorkách A-D

Na základe získaných hodnôt hĺbky pretavenej oblasti je zrejmé, že jednotlivé hodnoty majú so zvyšujúcim sa elektrickým prúdom pretavenia, ktorý je pre proces ako voliteľný vstupný parameter, rastúci charakter. Určenie výkonu elektrónového zväzku oboch procesov pretavenia, predstavuje funkciu práve použitého el. prúdu pre jednotlivé pretavenia, a konštantne nastavenú hodnotu urýchľovacieho napätia, viac v kapitole *Diskusia*. Na *Obrázku 29* a *Obrázku 30* je znázornený graf funkcie závislosti pretavenej hĺbky modifikovanej oblasti na výkone zariadenia počas procesu prvého pretavenia.



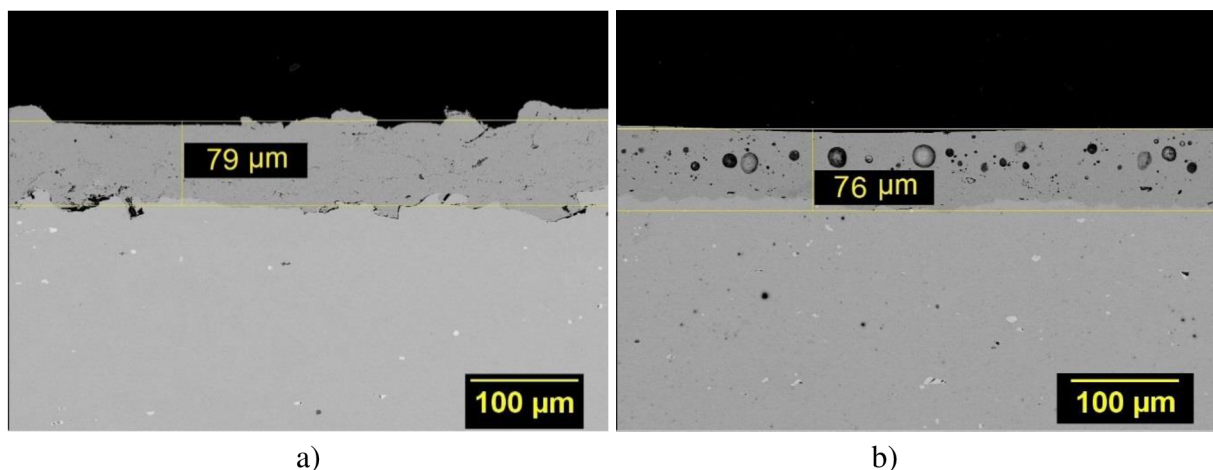
Obrázok 29 Graf hĺbky pretavenia v závislosti na výkone elektrónového lúča pre vrstvu nanesenú pomocou HVOF



Obrázok 30 Graf hĺbky pretavenia v závislosti na výkone elektrónového lúča pre vrstvu nanosenú pomocou CGDS

8. Analýza vzoriek po procese dvojitého pretavenia

Prvý proces dvojitého pretavenia kovovej vrstvy bol u vzorky A, kde ako vstupný parameter elektrického prúdu zväzku bola nastavená hodnota 3,0 mA pre prvé pretavenie. Po technologickom medzičase 300 sekúnd nasledovalo druhé pretavenie s hodnotou prúdu 2,7 mA. Rovnaké parametre pre dvojité pretavenie boli zadefinované pri oboch typoch nanoseného kovového povlaku, metódou HVOF CGDS. Na *Obrázku 31* je znázornená mikroštruktúra pretavenej BC vrstvy nanosennej pomocou HVOF metódy, kde hĺbka pretavenej oblasti dosahuje 79 μm . Pre metódu nanášania CGDS je snímok mikroštruktúry zobrazený na *Obrázku 31 b)* s pretaveným rozhraním o hĺbke 76 μm .



Obrázok 31 Mikroštruktúra BC nanosená metódou a) HVOF, b) CGDS, po pretavení EB

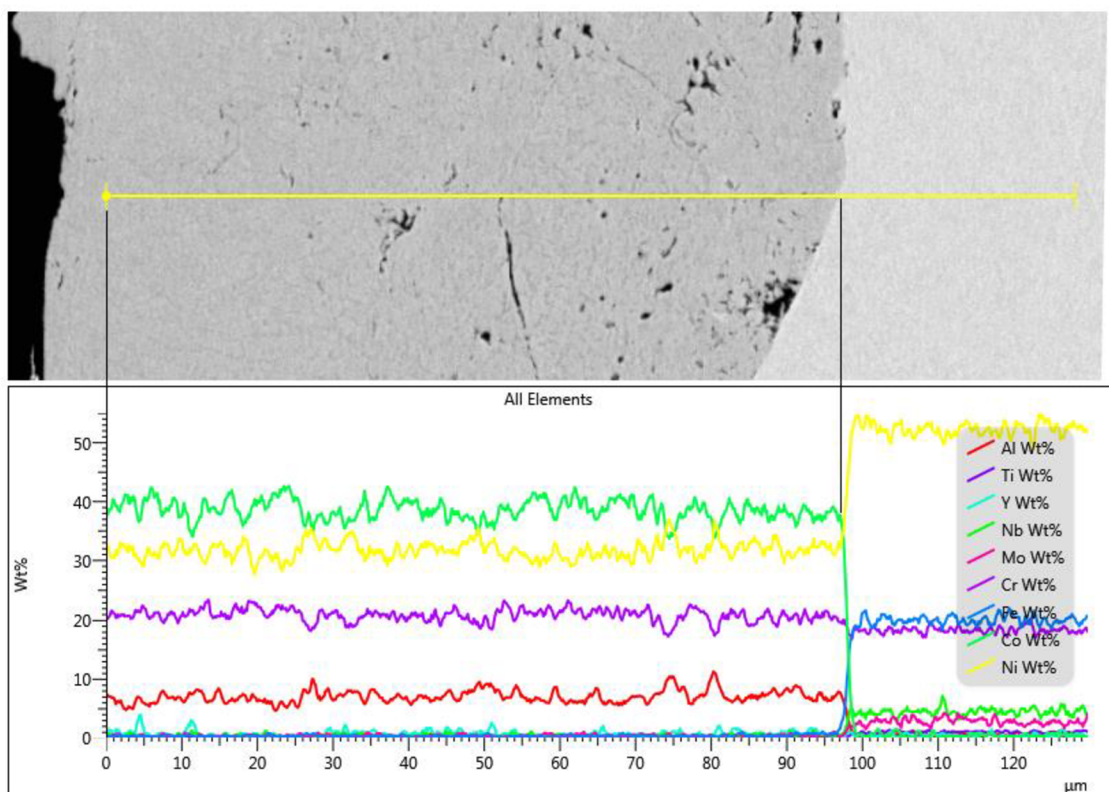
Z nameraných hodnôt hĺbky pretavenej oblasti pre vzorku A je zrejmé, že hĺbka pretavenia dosiahla hranicu medzi kovovou vrstvou a kovovým podkladom. No stále je ostro zreteľné rozhranie medzi jednotlivými fázovými zložkami u vzorky nanosennej pomocou

HVOF, a taktiež pomocou metódy CGDS. Ďalej môžeme pozorovať, v rípade vzorky nanesej pomocou HVOF výskyt trhlín a dutín, v niektorých miestach došlo k odlúpeniu povlaku od substrátu. V prípade vzorky nanesej pomocou CGDS sa síce nenachádza toľko trhlín ale opäť môžeme pozorovať v pretavenej oblasti výskyt pórov .

Následne bola vykonaná líniová EDS analýza chemického zloženia prechodovej oblasti medzi kovovou CoNiCrAlY vrstvou a podkladom zo superzliatiny Inconel 718. Na *Obrázku 32* je zobrazená sledovaná trajektória spektroskopie pre vzorku A s nanesenou vrstvou pomocou metódy HVOF. Súčasťou daného *Obrázku 32* je taktiež graf závislosti podielu hmotnostných percent jednotlivých elementárnych prvkov vyskytujúcich sa v štruktúre ako funkcia vzdialenosti trajektórie.

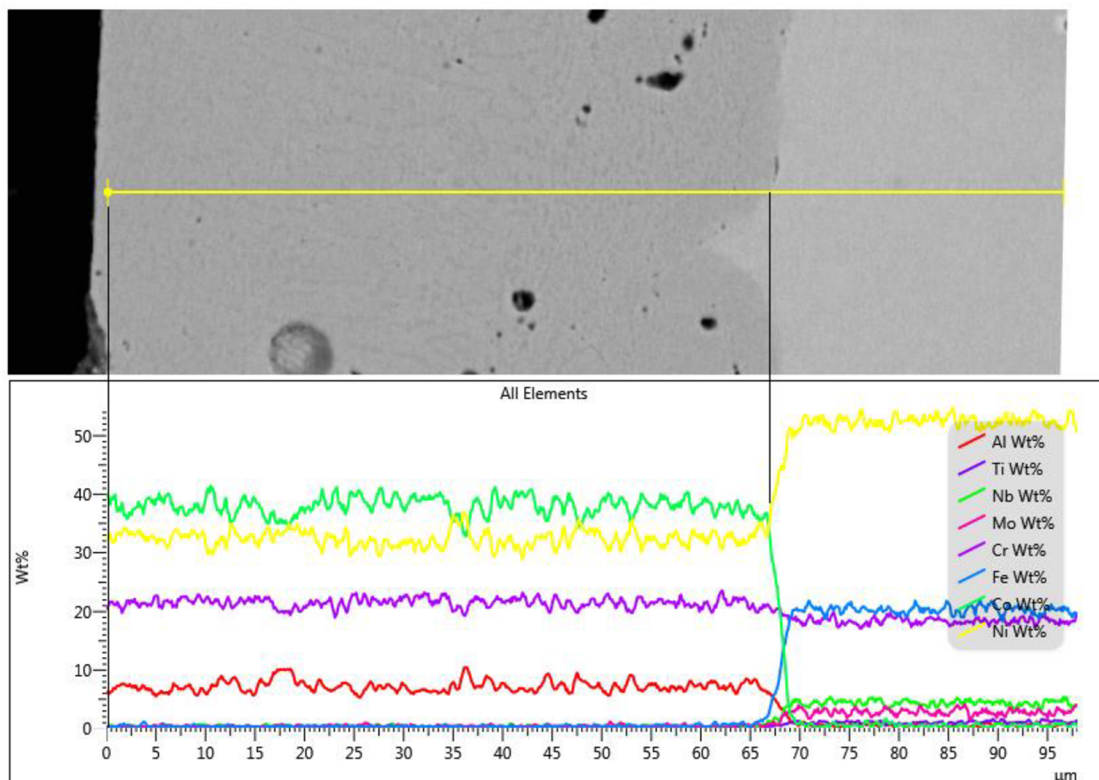
Z výsledkov líniového modulu EDS analýzy vyplýva, že vo fázovom rozhraní dochádza k veľmi miernemu ovplyvneniu chemickej kompozície jednotlivých fáz. Tomu nasvedčuje pozorovaná skoková zmena podielu hmotnostných percent elementárnych prvkov pri prechode hranice z fáze kovovej vrstvy do oblasti niklovej superzliatiny. Spomenutá skoková funkcia je charakteristická výraznou smernicou.

S prihliadnutím na hodnoty z EDS merania a z *Tabuliek 1 a 2*, je zjavné že pri prekročení medzifázového rozhrania smerom od vrstvy CoNiCrAlY do podkladu Inconel 718, sa zvyšujú hmotnostné percentá podielu chemických prvkov ako je nikel, molybdén a železo. Z príslušných grafov je viditeľný značný nárast výskytu niklu z fluktuujúcej hodnoty 35 hm. %, čo predstavuje zloženie vo vrstvy CoNiCrAlY, na charakteristickú hodnotu pre materiál Inconel 718, približne 50 hm. %.



Obrázok 32 Líniová EDS analýza pre vzorku“ A“ (HVOF)

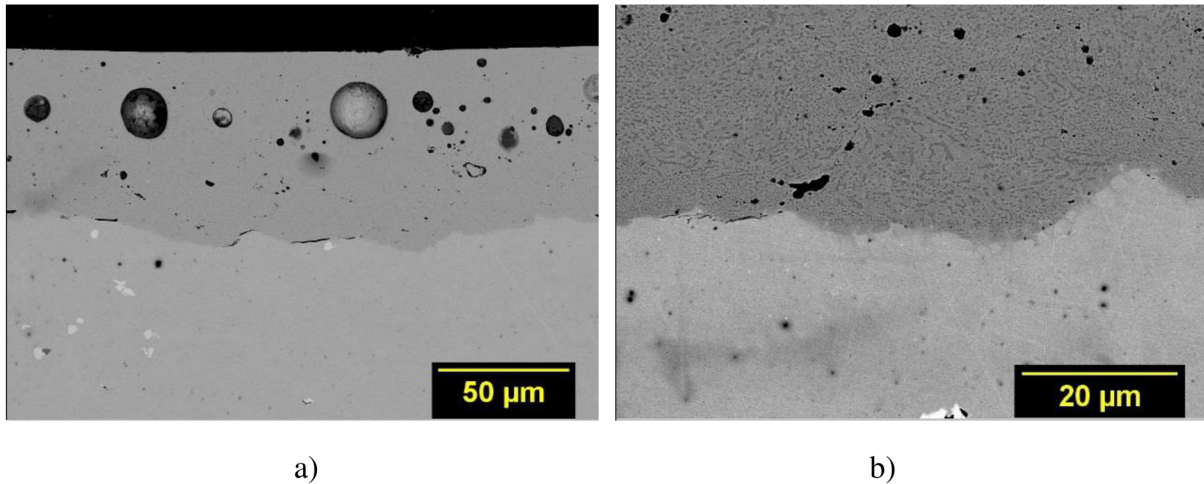
Obdobne je pozorovateľná hodnota výskytu železa, ktorý sa drží po prekročení hranice na približnej hodnote 20 hm. %, kde vo kovovej vrstve nemal zastúpenie. Analyticky je taktiež evidentný pokles hmotnostných percent hliníku po prechode medzifázového rozhrania na garantovanú stopovú hodnotu pod 1 hm. % v superzliatine.



Obrázok 33 Líniová EDS analýza pre vzorku "A" (CGDS)

Následne bola taktiež vykonaná líniová EDS analýza pre vrstvu nanosenú metódou CGDS. Výsledný priebeh podielu hmotnostných percent jednotlivých chemických prvkov cez štruktúru medzifázového rozhrania je zobrazený na Obrázku 33, spoločne s grafom závislosti hm.% na vzdialenosti od začiatku skúmanej trajektórie. Rovnako ako u analýzy vrstvy nanosenej pomocou HVOF bola potvrdená skoková zmena chemických prvkov pri prekročení hranice medzi vrstvou nanosenou technológiou CGDS. Z grafu na Obrázku 33 je zrejmé, že pri prekročení rozhrania nastáva náhly nárast výskytu prvkov ako je nikel, molybdén či železo. Nasleduje súbežný pokles výskytu hliníku a chrómu v mikroštruktúre superzliatiny oproti kovovej vrstvy CoNiCrAlY. Princiálne nastávajúci pokles alebo nárast fluktuálnych hodnôt chemického zloženia vyplýva z referenčných dát pre zloženie uvedené v Tabuľke 1 a Tabuľke 2.

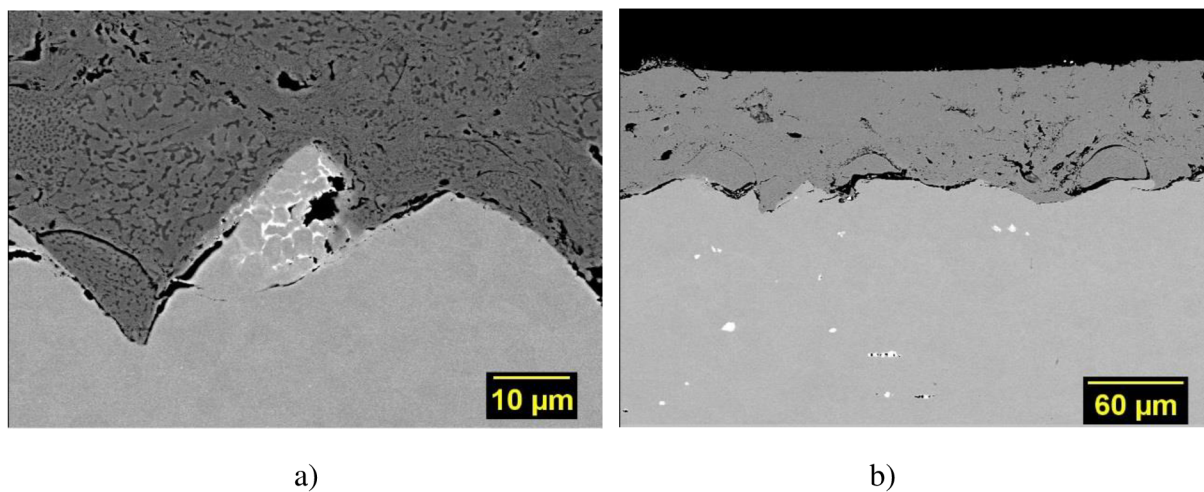
Pri pohľade na mikroštruktúru vzorky A u pretavenej kovovej vrstvy nanosenej pomocou metódy CGDS je jasný výskyt veľkých pórov, ktoré boli vytvorené v procese pretavenia vrstvy, viď Obrázok 34 a) i b). Mechanizmus vzniku tejto špecifickej morfológie a jej celkový dôsledok na pretavenú oblasť BC bude detailne vysvetlená v kapitole Diskusia. Konkrétna charakterizácia chemického zloženia bubliny, respektíve sublimujúceho prvku počas procesu pretavenia bude analyzovaná pri energiovo disperznej spektroskopie u vzorky v nasledujúcej podkapitole b) v vzorky B.



Obrázok 34 Detail mikroštruktúry BC vrstvy nanesej pomocou metódy CGDS, po pretavení EB

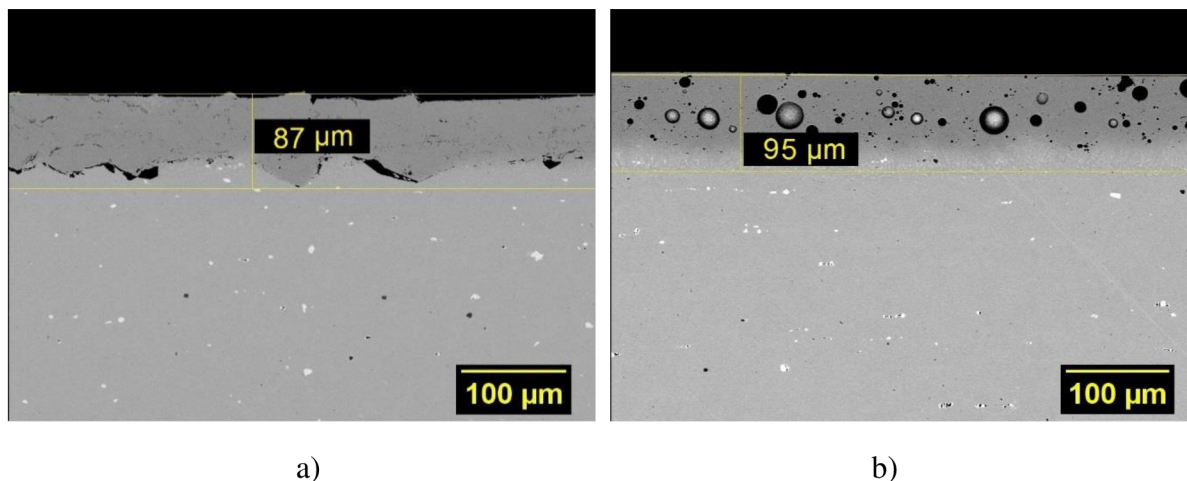
Daná tepelná modifikácia fázovej oblasti zapríčinila taktiež i zmeny mikroštruktúry, ako napríklad zníženie porozity v štruktúre pretavenej kovovej vrstvy nanesej metódou HVOF. Taktiež bol zaznamenaný znížený výskyt diskontinuit v priereze ovplyvnenej oblasti. Charakteristické nesymetrické dutiny v nepretavenom rozhraní BC a povrchom superzliatiny sú stále pozorovateľné, čo znižuje adhéziu akosť fázovej hranice, vid' *Obrázok 35 b*).

Tak ako u vrstvy vytvorenej pomocou HVOF, tak i u vrstvy CGDS bola znížená drsnosť povrchu po dvojitom pretavení, z dôvodu pôsobenia tiaže na povrchovú vrstvu taveniny a kauzálneho zníženia povrchového napätia. Práve výrazná fluktuácia výšok pôvodného reliéfu povrchu rozhrania a nanesej kovovej vrstvy pomocou HVOF zapríčiňuje výskyt veľmi malých oblastí pretavenia medzifázového rozhrania. Vyvýšený úsek pretaveného rozhrania je viditeľný na *Obrázku 35 a*). Daná oblasť je charakteristická polykryštalickou morfológiou novo vzniknutej pretavenej fáze, ktorá bude bližšie analyzovaná v nasledujúcich podkapitolách.



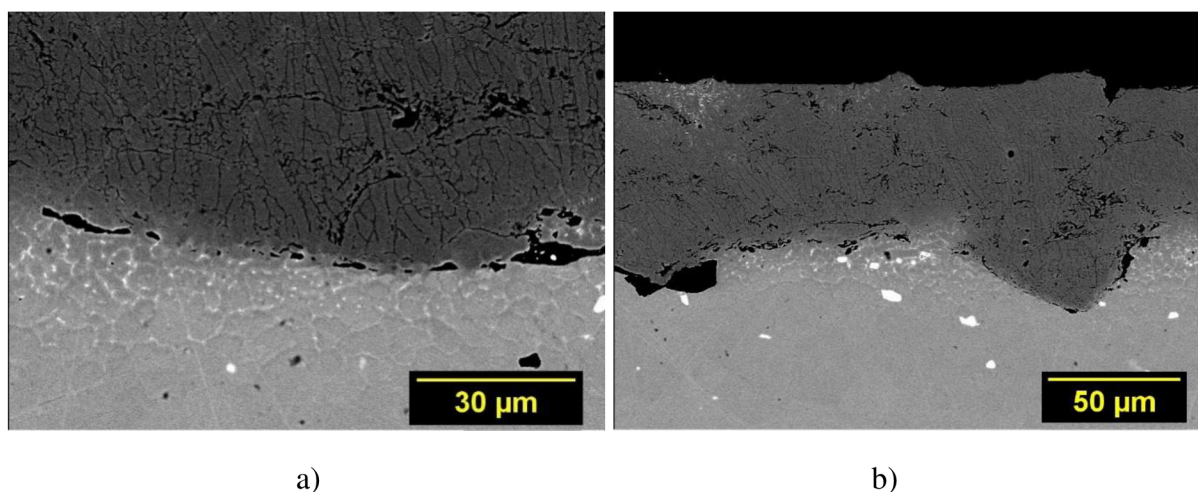
Obrázok 35 Detail mikroštruktúry BC vrstvy nanesej pomocou metódy HVOF, po pretavení EB

b) Ako vstupné parametre procesu násobnej modifikácie štruktúry vzorky B, boli nastavené hodnoty prúdu elektrónového lúča na 3 mA pre prvé i druhé pretavenie, s technologickým medziasom jednotlivých pretavení 300 sekúnd. Na *Obrázku 36 a)* je znázornená pretavená kovová vrstva nanosená pomocou metódy HVOF. Hodnota hĺbky pretavenej oblasti pre túto vzorku predstavuje 87 μm . Následne na *Obrázku 36 b)* je mikroštruktúra pretavenej vrstvy vzorky B pre nástrek metódy CGDS, kde hĺbka pretavenej oblasti dosahuje hodnotu 95 μm .



Obrázok 36 Mikroštruktúra BC vrstvy nanosená metódou a) HVOF, b) CGDS, po pretavení EB

Obdobne ako u predchádzajúcej vzorky A je opäť pri pozorovaní mikroštruktúry pretavenej oblasti vzorky B s nanosenou vrstvou pomocou metódy HVOF zreteľný výskyt nesymetrických dutín, predstavujúce nespojité miesta po nedostačujúcom nezaplnení členitého profilu podkladového materiálu. Na základe nameraných hodnôt hĺbky pretavenia a zo SEM snímok usudzujeme, že došlo k pretaveniu medzifázového rozhrania medzi BC a superzliatinou. Z *Obrázku 37 b)* je zrejmé, že na základe veľkej výškovej distribúcie povrchového profilu vzorky s BC nanosenou pomocou HVOF nedochádza v určitých oblastiach ku kontinuálnemu prepojeniu pretaveniu medzifázového rozhrania. Sprievodným javom je eliminácia výraznej porozity a výskytu diskontinuit v mikroštruktúre pretavenej kovovej vrstvy nanosennej pomocou HVOF.

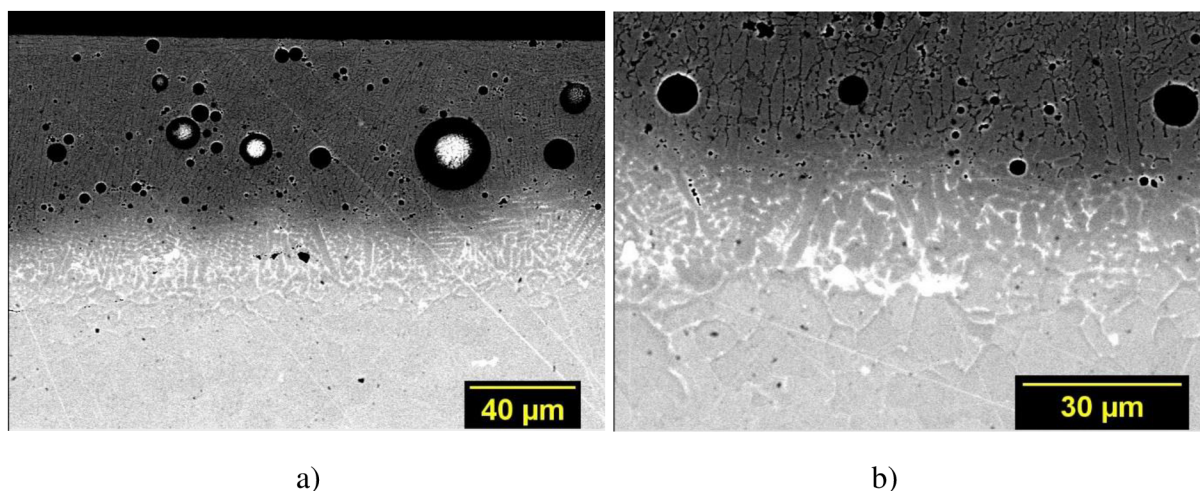


Obrázok 37 Detail mikroštruktúry BC vrstvy nanosennej pomocou metódy HVOF, po pretavení EB

Tak ako na *Obrázku 37 a)* a *Obrázku 37 b)* je možné pozorovať detail oblasti čiastočne pretaveného medzifázového rozhrania. Morfológia pretavenej oblasti BC je charakteristická dendritickou štruktúrou, ktorá vznikla procesom neriadeneho tuhnutia taveniny. Táto novo vzniknutá fáza je zmesou dvoch fázových zložiek, a to kovovej vrstvy CoNiCrAlY a kovového podkladu Inconel 718.

Pretavená oblasť vzorky B s naneseným BC pomocou metódy CGDS, vid' *Obrázok 38*, predstavuje kontinuálne prepojenie jednotlivých fázových zložiek na rozhraní. Pôvodná hranica kovovej vrstvy s kovovým pokladom zanikla, kde jej náznaky sú horšie pozorovateľné. Nanosená štruktúra pozostávajúca z deformovaných splatov bola v rámci tepelnej modifikácie pretavená za následného vzniku dendritickej morfológie.

Táto mikroštruktúra vznikla skryštalizovaním taveniny o chemickom zložení podieľajúcich sa fázových zložiek. Rovnako ako u vzorky A s kovovým povlakom naneseným pomocou CGDS, je prierez štruktúry poznačený výrazným výskytom bublín unikajúcich plynov počas pretavenia. Dané sférické dutiny budú podrobne analyzované v kapitole *Diskusia*.

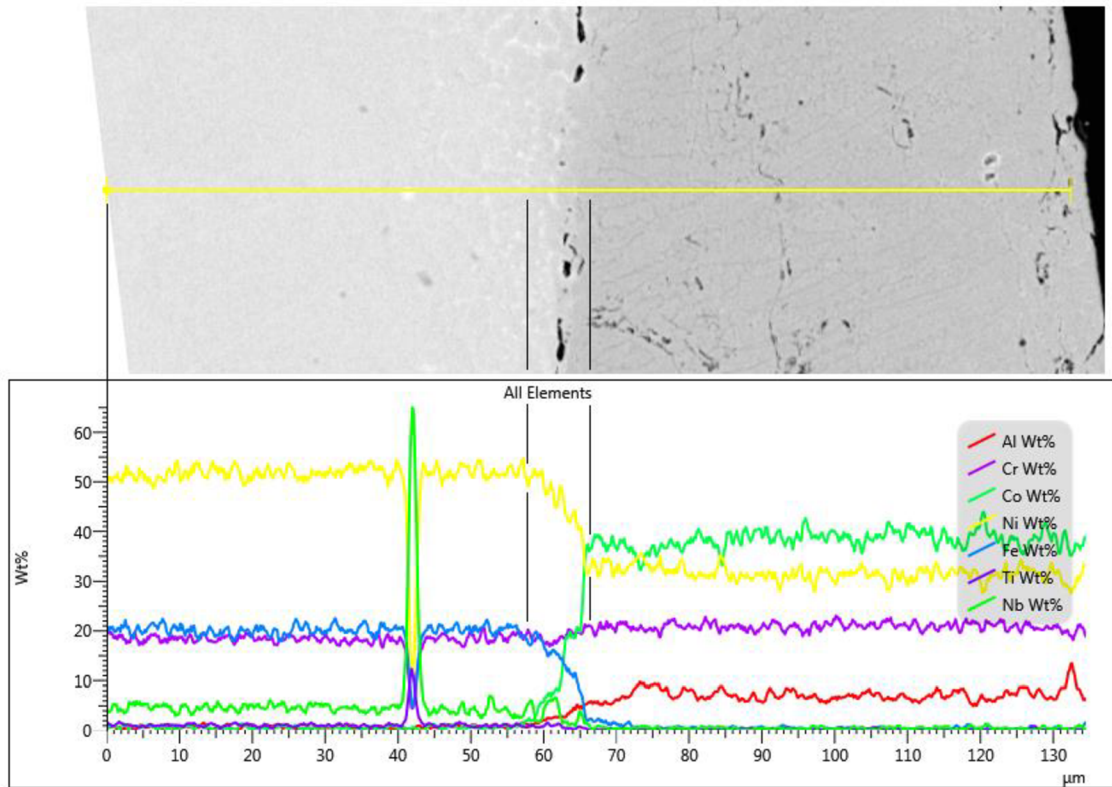


Obrázok 38 Detail mikroštruktúry BC vrstvy nanesej pomocou metódy CGDS, po pretavení EB

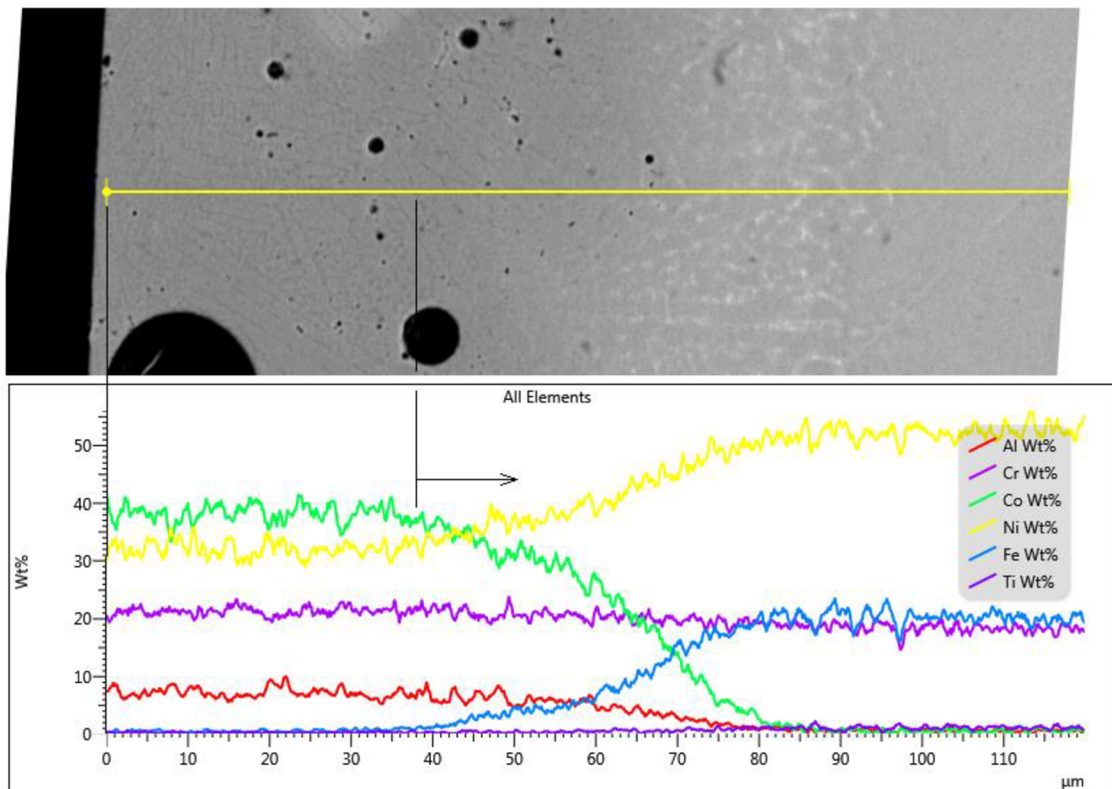
Ako u každého vzorku, bola analogicky vykonaná líniová EDS analýza skrz pretavenú oblasť, čo poskytlo informácie o chemickej kompozícii modifikovanej hranice medzi vrstvou CoNiCrAlY a podkladom z Inconel 718. Na *Obrázku 39* je prezentovaný priebeh EDS rozboru pre pretavenú vrstvu nanesenú technológiou HVOF. Priebeh podielu hmotnostných percent elementárnych prvkov na zväčšujúcej sa vzdialenosti v pretavenej oblasti kovovej vrstvy nanesej pomocou CGDS je zobrazený na *Obrázku 40*.

Smer analýzy pri líniovej metóde EDS bol nastavený od počiatku v oblasti niklovej superzliatiny, a pokračoval cez kovový povlak k smerom k povrchu vzorky. Z priebehu grafu na *Obrázku 39* je zrejmé, že pri dovŕšení určitej hodnoty vzdialenosti od počiatku merania započal pokles podielu hmotnostných percent dominantných chemických prvkov niklovej superzliatiny Inconel 718, ako je nikel a železo.

Na rozdiel od predchádzajúcej vzorky A, nie je daný pokles výskytu prvkov v štruktúre pretavenej oblasti skokový, ale kontinuálne sa meniaci na medznú hodnotu charakteristického zloženia prítomných fázových zložiek.



Obrázok 39 Líniová EDS analýza pre vzorku "B" (HVOF)

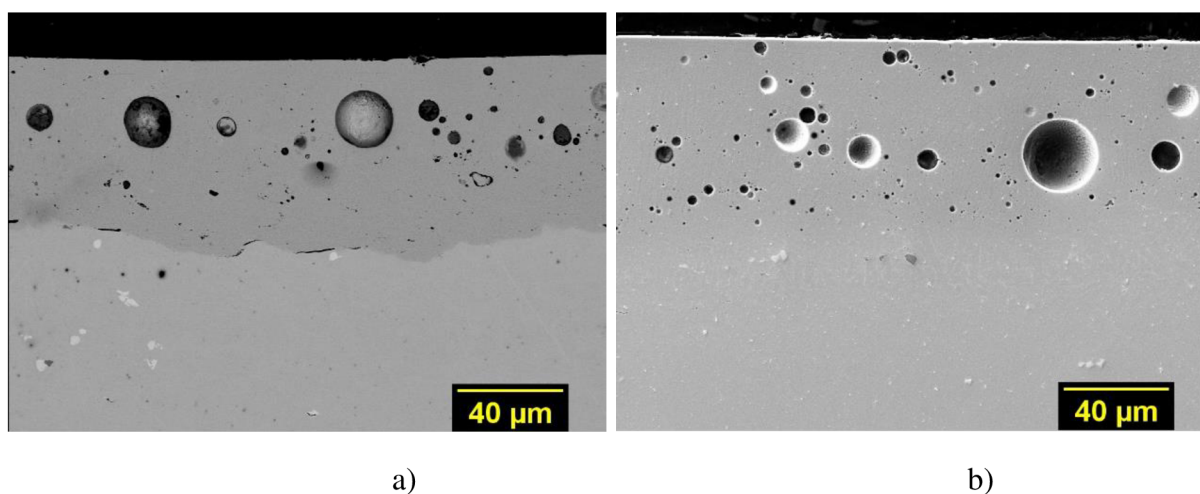


Obrázok 40 Líniová EDS analýza pre vzorku "B" (CGDS)

Táto spojitá zmena priebehu funkcie potvrdzuje fakt, že v pretavenej medzifázovej zóne bola vytvorená nová fáza s pomerným zložením chemickej kompozície reagujúcich zložiek. Analogicky taktiež ako spojitý pokles, bol evidentný aj kontinuálny nárast podielu hmotnostných percent elementárnych prvkov, ktoré reprezentujú chemické zloženie kovovej vrstvy ako je napríklad hliník alebo kobalt.

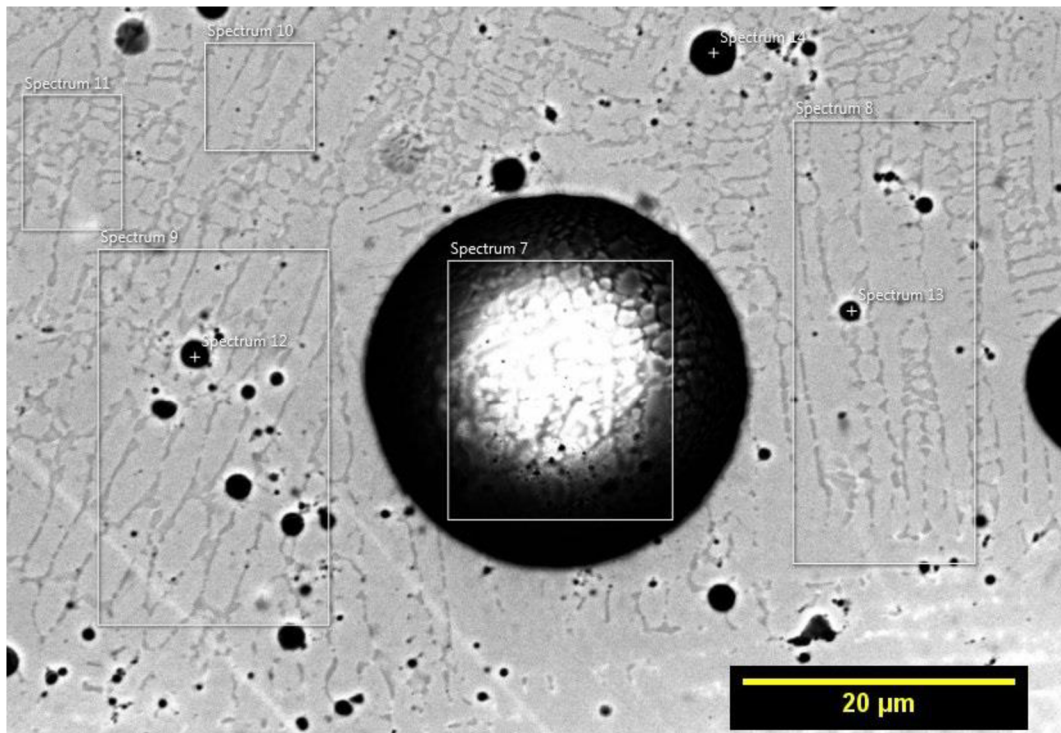
Z grafu taktiež vyplýva že ovplyvnená zóna charakteristická spomenutou kontinuálnou zmenou chemického zloženia dosahuje rozmerov 15 až 20 μm . Obdobne je taktiež pre situáciu BC nanesej pomocou technológie CGDS u vzorky B, evidentný kontinuálny pokles či nárast jednotlivých elementárnych prvkov v pretavenej oblasti danej mikroštruktúry. Trajektórie spektrometra je charakteristická smerom analýzy od povrchu vzorky ku superzliatine, viď *Obrázok 40*. Je pozorovaná zmena započatá od určitej vzdialenosti, kde sa vyskytuje už nová pretavená fáza s príslušným pomerovým zložením reagujúcich fáz. Z príslušného grafu EDS analýzy je odčítateľná hodnota hrúbky ovplyvnenej oblasti s charakteristickou kontinuálnou zmenou chemického zloženia, čo predstavuje približne 40 μm , čo je podstatne viac s porovnaním u metódy nanášania HVOF.

Na základe opätovnému výskytu výrazných pórov v štruktúre pretavenej oblasti bola vykonaná EDS analýza chemického zloženia pórov vytvorených v procese pretavenia. Spektrometria prebehla pre vzorku B s pretavenou kovovou vrstvou nanesenou pomocou metódy CGDS, teda pri metóde, u ktorej je charakteristický výskyt daného javu, viď *Obrázok 41 a) i b)*.



Obrázok 41 Mikroštruktúra pretavenej BC vzorky a) A a b) B nanesej pomocou CGGDS

Oblasť záujmu pri spektrometrickej analýze bola povrchová oblasť bubliny, teda jej plášť, viď *Obrázok 42*. Dôvodom výberu bol fakt, že najbližšie okolie je principiálne ovplyvnené unikajúcim plynom či prvokom. Pre porovnanie bolo v rámci merania analyzované i širšie okolie dutín, ktoré nebolo daným javom ovplyvnené. Celkovo bolo vykonaných 8 meraní, kde štyri merania boli venované analýze plášťa bubliny, a štyri merania analýze okolitého materiálu dutiny.



Obrázok 42 Detail mikroštruktúry BC nanesej pomocou metódy HVOF, po pretavení EB

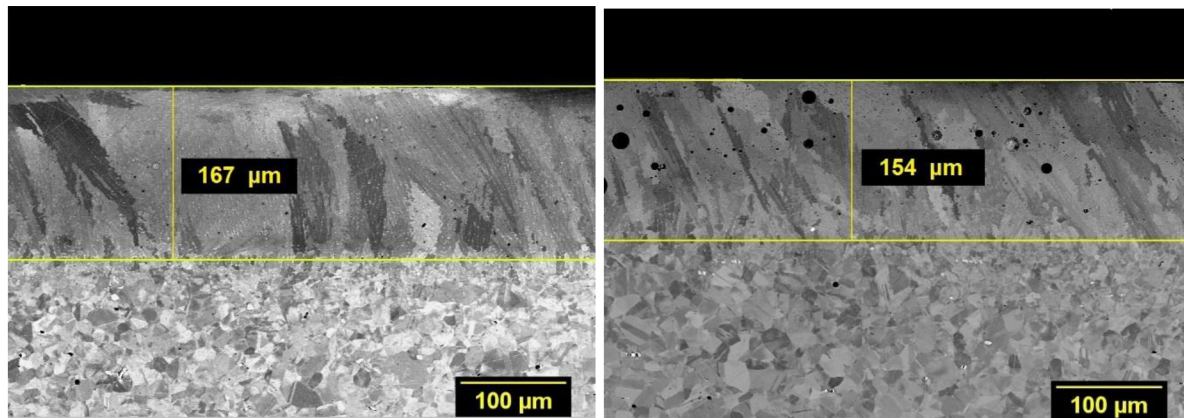
Cieľom bolo porovnať rozdiel hmotnostných percent chemických prvkov medzi týmito dvoma charakteristickými zónami štruktúry. Namerané hodnoty sú prehľadne zobrazené v *Tabuľke 14*.

Tabuľka 14 Hodnoty chemickej kompozície prvkov mikroštruktúry ovplyvnenej bublinami

| chemický prvok v hodnotách hm. % | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|-------|-------|------|------|---|------|
| | Co | Ni | Cr | Al | Y | C | Fe |
| Oblasť 7 | 34,61 | 36,65 | 23,32 | 3,67 | - | - | 0,65 |
| Oblasť 8 | 36,45 | 33,94 | 21,56 | 6,92 | - | - | 1,12 |
| Oblasť 9 | 37,64 | 32,91 | 21,55 | 6,85 | 0,68 | - | 0,37 |
| Oblasť 10 | 38,82 | 32,60 | 21,50 | 7,08 | - | - | - |
| Oblasť 11 | 38,24 | 32,76 | 21,50 | 7,50 | - | - | - |
| Oblasť 12 | 33,89 | 35,52 | 22,95 | 2,65 | 2,69 | - | 2,2 |
| Oblasť 13 | 36,44 | 35,38 | 22,75 | 3,73 | 0,78 | - | 0,92 |
| Oblasť 14 | 32,83 | 36,7 | 22,9 | 2,57 | 1,6 | - | 2,94 |

Namerané hodnoty z *Tabuľky 14* preukazujú výrazný pokles výskytu hliníku v analyzovanej zóne plášťa dutiny, čo znázorňujú *Oblasti 7, 12, 13 a 14*. Podiel hmotnostných percent hliníkovej zložky v mikroštruktúre povrchu dutiny je zrejmy v polovičných hodnotách od komparatívne analyzovaného materiálu, ktorý je vzdialeného od zóny výskytu daných bublín, *Oblasť 8, 9, 10 a 11*. Bližšie vysvetlenie spomenutých javov je vysvetlené v kapitole *Diskusia*.

c) Ďalší proces dvojitého pretavenia prebehol na vzorke C, kde pre modifikáciu mikroštruktúry elektrónovým lúčom boli zvolené parametre prúdu 4,6 mA, ako pre prvé tak i pre druhé pretavenie. Technologický čas medzi jednotlivými pretaveniami bol nastavený taktiež ako u vzoriek A a B na 300 sekúnd. Výsledkom danej kombinácie vstupných parametrov pre modifikáciu kovového povlaku nanoseného pomocou metódy HVOF bola hĺbka pretavenia 167 μm , teda cez celú BC. Spomenutá mikroštruktúra je znázornená na *Obrázku 43 a*). Obdobne bola pretavená BC nanosená metódou CGDS, kde hĺbka pretavenia dosahovala za hranicu oblasti fázového rozdelenia o hodnote 154 μm , vid' *Obrázok 43 b*).



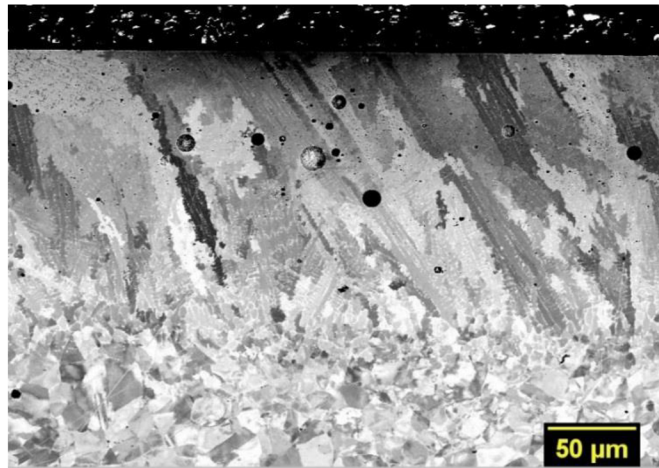
a)

b)

Obrázok 43 Mikroštruktúra BC vrstvy nanosená metódou a) HVOF, b) CGDS, po pretavení EB

Pri pozorovaní snímok na *Obrázku 43 a*) a *Obrázku 43 b*) a z nameraných hodnôt hĺbky pretavenia je zrejmé, že modifikácia elektrónovým lúčom bola dostačujúca skrz celú nanosenú kovovú vrstvu, až za medzifázovú hranicu s kovovým podkladom niklovej superzliatiny. Je pozorovateľné kontinuálne prepojenie jednotlivých fázových zložiek za vzniku novej fáze s pomerným zložením reagujúcich zložiek pri procese kryštalizácie. Štruktúra je charakteristická kontrastnou polykryštalickou morfológiou, vid' detailne *Obrázok 44*. Taktiež je možné sledovať polykryštalickú štruktúru niklovej superzliatiny Inconel 718.

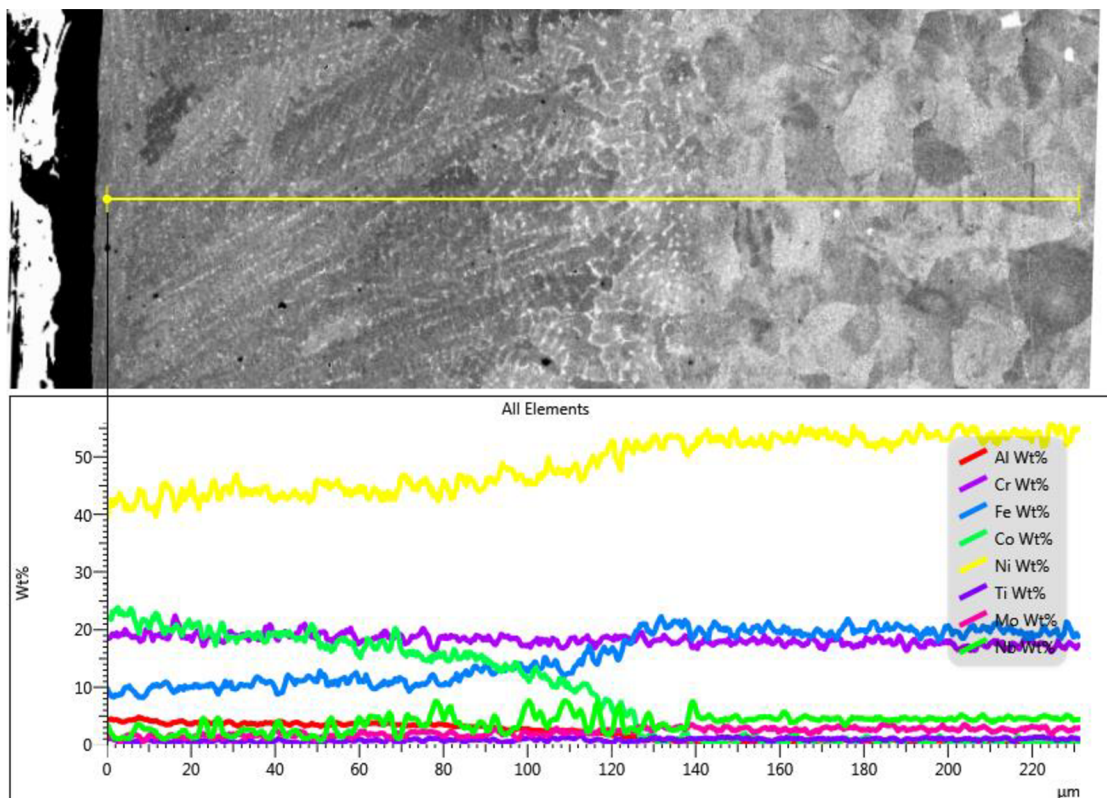
V štruktúre pretavenej oblasti kovovej vrstvy nanosennej pomocou metódy HVOF už nie sú evidentné akékoľvek náznaky výraznej porozity. Taktiež je eliminovaný výskyt diskontinuit či trhlín. Pozorujeme zánik nesymetrických dutín na medzifázovom rozhraní, kde následná akosť medzifázového pretaveného rozhrania je veľmi vysoká. U oboch typov vzoriek je pozorovateľná veľmi nízka drsnosť povrchu, zapríčinená ťažou povrchovej vrstvy taveniny v procese dvojitého pretavenia inklinujúce k zníženiu povrchového napätia.



Obrázok 44 Detail mikroštruktúry BC vrstvy nanesej pomocou metódy CGDS, po pretavení

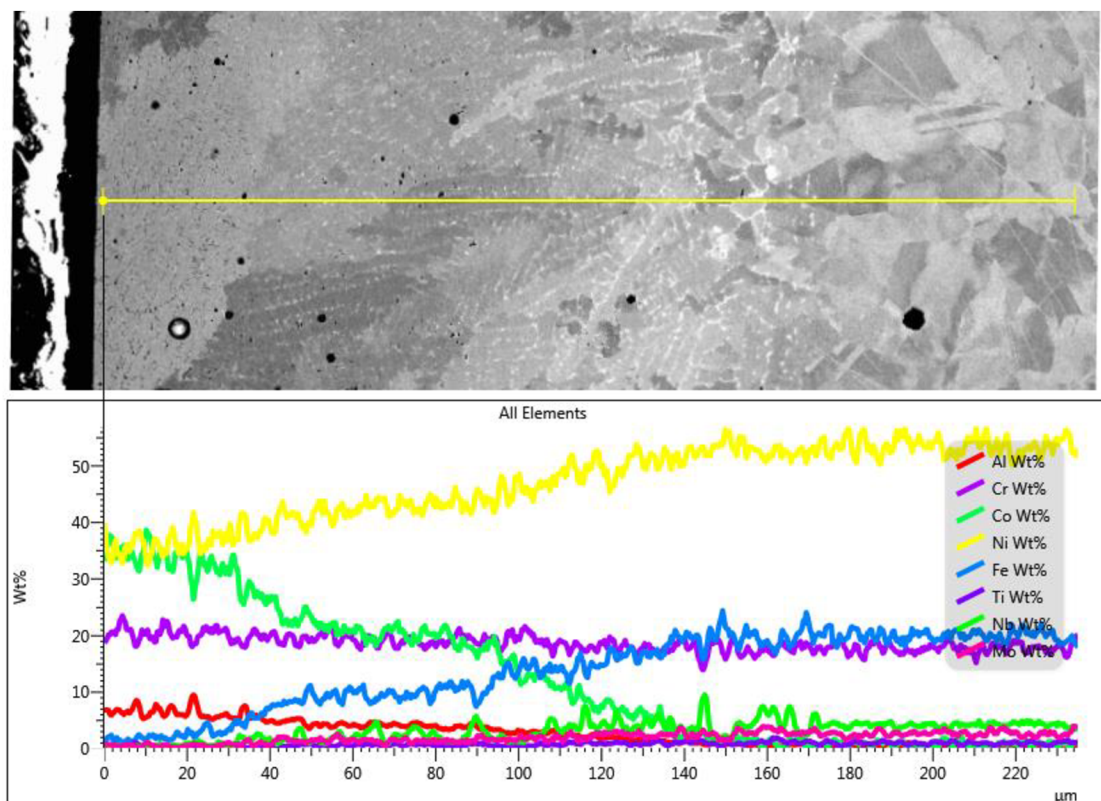
U vzorky C s nanosenou vrstvou pomocou technológie CGDS je opätovne zaznamenaný výskyt série bublín v priereze mikroštruktúry taktiež ako u vzoriek A a B. Dôvodom je rovnaký technologický čas medzi jednotlivými pretaveniami. Princíp výskytu je zdôvodnený v kapitolách vyššie.

Pre získanie povedomia o chemickom zložení pretavenej oblasti bola vykonaná líniová EDS analýza pre obe pretavené kovové vrstvy nanesené metódou HVOF, a taktiež metódou CGDS. Na *Obrázku 45* je prezentovaný priebeh EDS rozboru pre pretavenú vrstvu nanesenú technológiou HVOF. Priebeh podielu hmotnostných percent elementárnych prvkov v štruktúre na zväčšujúcej sa vzdialenosti u pretavenej kovovej vrstvy nanesej pomocou CGDS je zobrazený na *Obrázku 46*.



Obrázok 45 Líniová EDS analýza pre vzorku "C" (HVOF)

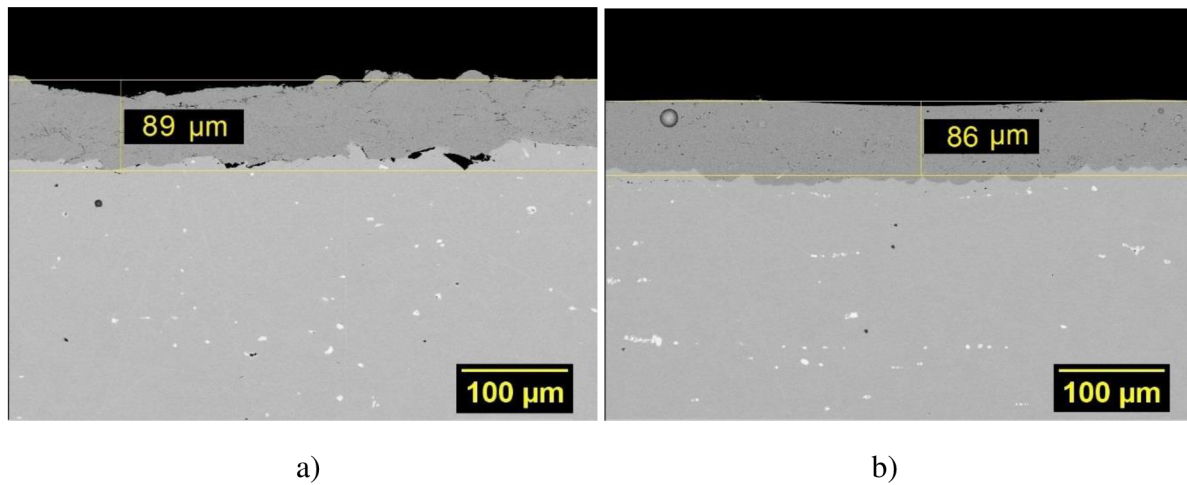
Priebeh funkcie trajektórie líniovej analýzy EDS, zobrazenej na *Obrázku 45*, poukazuje na spojité nárast či pokles hodnoty výskytu prvkov v pretavenej oblasti. Tento fakt potvrdzuje, že pretavená oblasť je z hľadiska kompozície zložená z fázy, ktorá zlučuje pretavené fázové zložky na rozhraní systému, a to kovovej vrstvy CoNiCrAlY a niklovej superzliatiny Inconel 718. V dendritickej štruktúre je pozorovateľný nárast hmotnostných percent charakteristických prvkov pre Inconel 718. Obdobne od zóny pretavenia je zrejмый pokles dominantných prvkov pre kovovú vrstvu CoNiCrAlY ako napríklad hliník alebo kobalt. Mechanizmus poklesu alebo nárastu hmotnostných percent reprezentatívnych chemických prvkov je rovnaký ako u predchádzajúcich vzoriek A-B. Na rozdiel od týchto vzoriek, vzorka C nevykazuje zreteľnú či definovateľnú hranicu začiatku a konca novej fázy. Chemické zloženie prvkov BC a superzliatiny je kontinuálne redistribuované po celej pretavenej oblasti, čo zapríčiňuje stratu požadovanej hodnoty výskytu chemického prvku v štruktúre príslušnej fázovej zložky. To môže spôsobiť stratu či zníženie požadovaných mechanických a fyzikálnych vlastností pre jednotlivé fázy, vid' kapitola *Diskusia*.



Obrázok 46 Líniová EDS analýza pre vzorku "C" (CGDS)

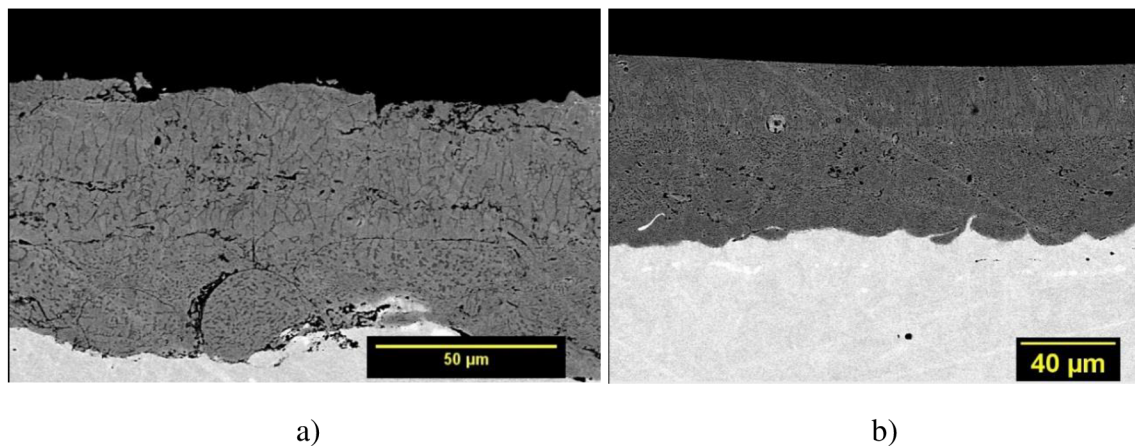
d) Ako posledný proces dvojitého pretavenia bol vykonaný na vzorke D, kde vstupné parametre procesu dvojitého pretavenia boli identický ako u modifikácie vzorky A. Teda vstupná hodnota prúdu prvého pretavenia bola 3 mA s nasledujúcim procesom druhého pretavenia s hodnotou prúdu 2,7 mA. Rozdiel spočíval v technologickom medzichase jednotlivých taviieb elektrónovým lúčom, čo predstavoval časový interval 3 sekundy. Na *Obrázku 46 a)* je zobrazená mikroštruktúra pretavenej kovovej vrstvy nanosennej pomocou metódy HVOF. Hodnota hĺbky pretavenej oblasti pre túto vzorku predstavuje 89 μm.

Analogicky na *Obrázku 46 b)* je mikroštruktúra vrstvy vzorky D pre nástrek kovovej vrstvy metódou CGDS, kde hĺbka pretavenia dosahuje nominálnu hodnotu 86 μm .



Obrázok 46 Mikroštruktúra BC vrstvy nanosená metódou a) HVOF, b) CGDS, po pretavení EB

Pri sledovaní mikroštruktúry pretavenej oblasti vzorky D, kde kovová vrstva bola nanosená metódou HVOF, je vidieť ostrý prechod na medzifázovom rozhraní substrát a BC vrstva.

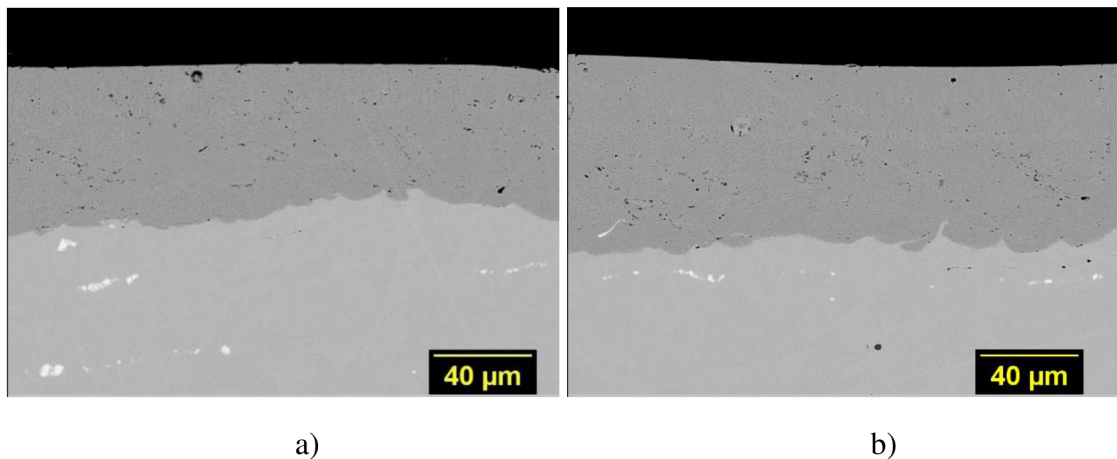


Obrázok 47 Detail mikroštruktúry BC vrstvy nanosená metódou a) HVOF, b) CGDS, po pretavení EB

Pri pohľade na *Obrázok 48a)* i *b)* je viditeľné, že spomenutý výskyt jednotlivých bublín je eliminovaný, ktorý bol charakteristický pre CGDS vrstvu u vzorky A, B a C. Dôvodom absencie týchto plynových dutín bola zmena časového intervalu medzi jednotlivými procesmi pretavenia. Eliminácia mikroštruktúry s vyskytujúcimi sa bublinami bude bližšie analyzovaná v kapitole *Diskusia*.

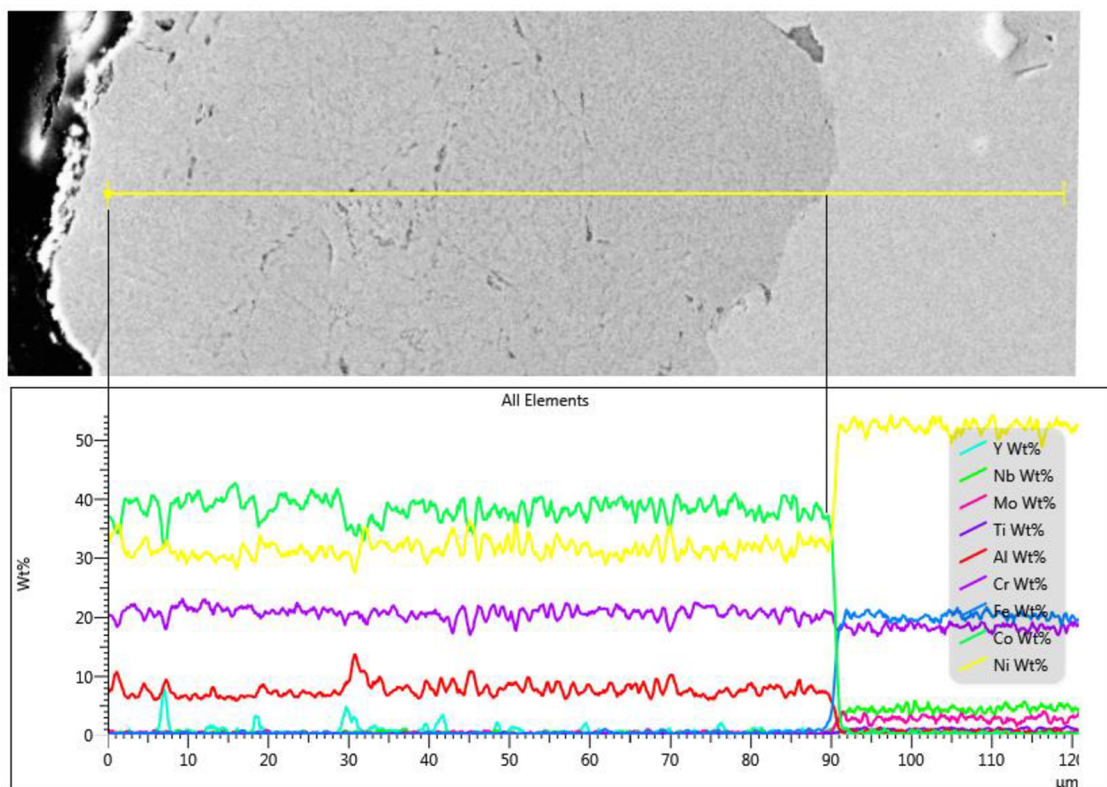
Daná modifikácia fázovej oblasti taktiež zapríčinila zníženie porozity v štruktúre pretavenej kovovej vrstvy nanosennej metódou HVOF, čo bolo pre túto technológiu charakteristické. Taktiež boli eliminované diskontinuity vyskytujúce sa v charakteristických oblastiach s nedostačujúcim kohéznym spojením. Výrazné póry v neovplyvnenom rozhraní kovovej vrstvy a kovového podkladu sú stále pozorovateľné, čo znižuje kvalitu medzifázového rozhrania. Pri pretavenej vrstve nanosennej technológiou CGDS bola rovnako znížená hodnota jemnej porozity, no nie eliminovaná. Tak ako u vrstvy vytvorenej pomocou HVOF, tak

i u vrstvy CGDS bola znížená drsnosť povrchu po dvojitom pretavení, z dôvodu pôsobenia tiaže na povrchovú vrstvu taveniny a následného zníženia povrchového napätia.

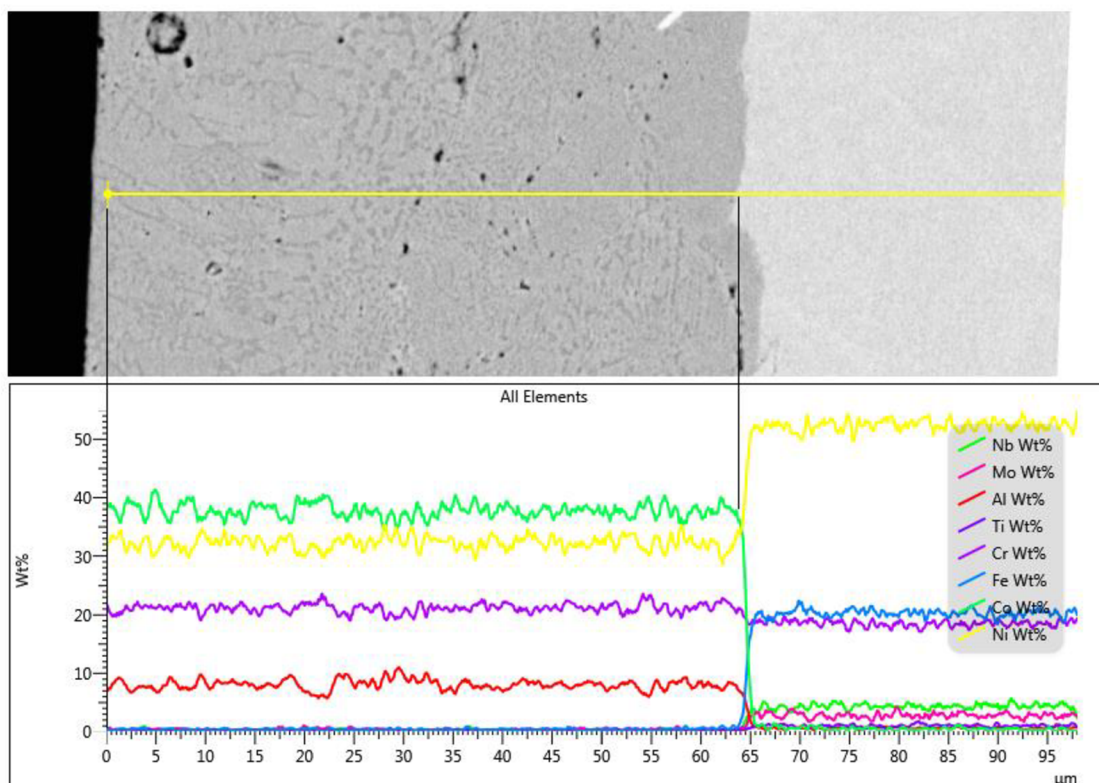


Obrázok 48 Mikroštruktúra pretavenej BC vrstvy vzorky D nanesej pomocou CGGDS

Zreteľne definované fázové rozhranie u vzorky D bolo podrobené líniovou EDS analýzou rovnako ako u predchádzajúcich vzoriek. Na *Obrázku 49* je zobrazený priebeh spektroskopie pre pretavenú kovovú vrstvu nanesenú technológiou HVOF. Priebeh podielu hmotnostných percent chemických prvkov vyskytujúcich sa v štruktúre pretavenej vrstvy nanesej pomocou CGDS na zväčšujúcej sa vzdialenosti je zobrazený na *Obrázku 50*.



Obrázok 49 Líniová EDS analýza pre vzorku“ D“ (HVOF)



Obrázok 50 Líniová EDS analýza pre vzorku " D " (CGDS)

Na základe výsledkov z líniovej spektroskopickkej analýzy je viditeľná opäť skoková zmena hodnôt percentuálneho hmotnostného podielu chemických prvkov pri prekonaní hranice medzi fázovými zložkami. Skoková zmena chemického zloženia je obdobná ako pri vzorke A, kde taktiež došlo k definovanej hĺbke pretavenia medzifázového rozhrania. Prechodom oblasti, smerom od povrchu vzorku ku podkladu zo superzliatiny, je pozorovateľné zvýšenie hm.% niklu, železa a molybdénu. Pri zachovaní fázového rozhrania je teda očakávaný náhly pokles podielu hmotnostných percent kobaltu, hliníku a mierne i chrómu. Toto tvrdenie platí pre obe technológie nanášania kovovej vrstvy, HVOF a taktiež CGDS. Usudzujeme, že v danom prípade nenastalo vplyvom dvojitého pretavenia k premiešaniu chemickej kompozície jednotlivých fáz vyskytujúcich sa na sledovanom rozhraní.

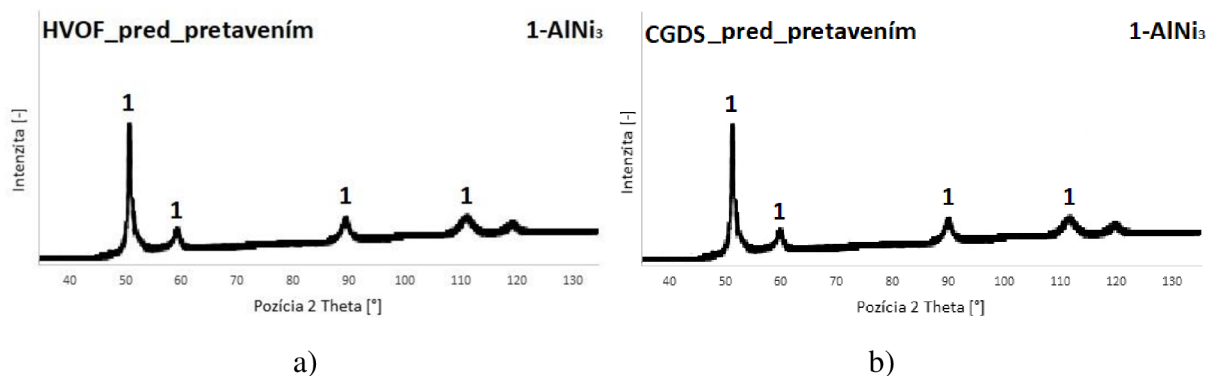
9. Röntgenová analýza fázovej kompozície

Zmena fázového zloženia pred a po pretavení elektrónovým lúčom bola určená pomocou elektrónovej difrakcie RTG analýzy, ktorý bola vykonaná na zariadení X'Pert od firmy Malvern Panalytical-Philips (Veľká Británia), využívajúce pre difrakciu elektrónov $\text{CuK}\alpha$ žiarenie v Bragg-Brentanovej geometrii. Výstupom analýzy je difraktogram, ktorý poukazuje na počet, stechiometriu a kryštalografického usporiadania mriežky zistených fáz.

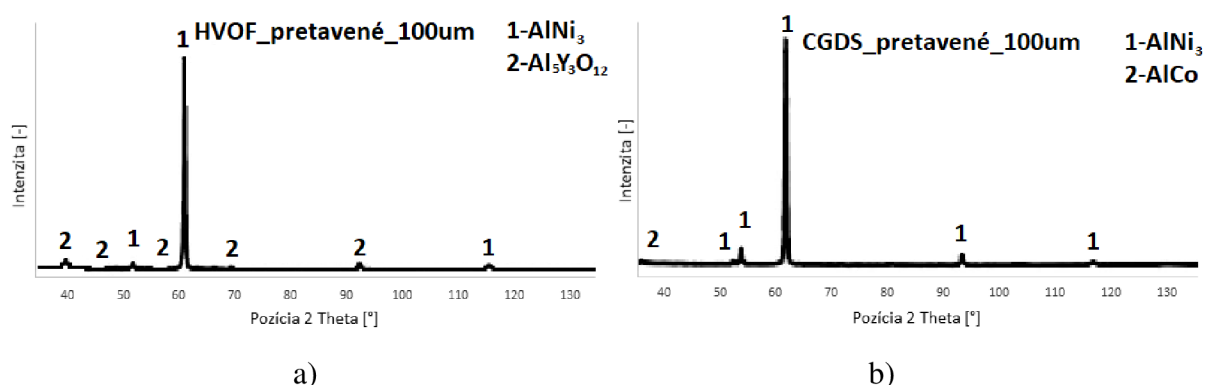
Stav pred pretavením elektrónovým lúčom charakterizuje *Obrázok 51 a*) pre vzorku deponovanú pomocou metódy HVOF, a *Obrázok 51 b*) pre vzorku deponovanú pomocou metódy CGDS. Pre analýzu stavu po pretavení boli vybrané dva hraničné prípady a to pre príliš veľkú hĺbku pretavenia (nad 100 μm) a v druhom prípade pre hĺbku pretavenia do (100 μm) *Obrázok 52* a *Obrázok 53*.

Pri vyhodnotení všetkých difraktogramov, pred i po pretavení, bol primárny výskyt fáze FCC, čo reprezentuje maticu tuhého roztoku s príslušnou stechiometriou chemických prvkov vo forme γ/γ' -AlNi₃. Následne bola v pretavenej oblasti zistená intermediálna fáza β -AlCo kryštalizujúca v mriežke BCC. Túto charakterizáciu potvrdzuje taktiež literárna rešerš [8] v kapitole 1.3 *Kovová vrstva* a analýza fázového zloženia kapitoly 6.6 *Fázový podiel štruktúrnych zložiek*.

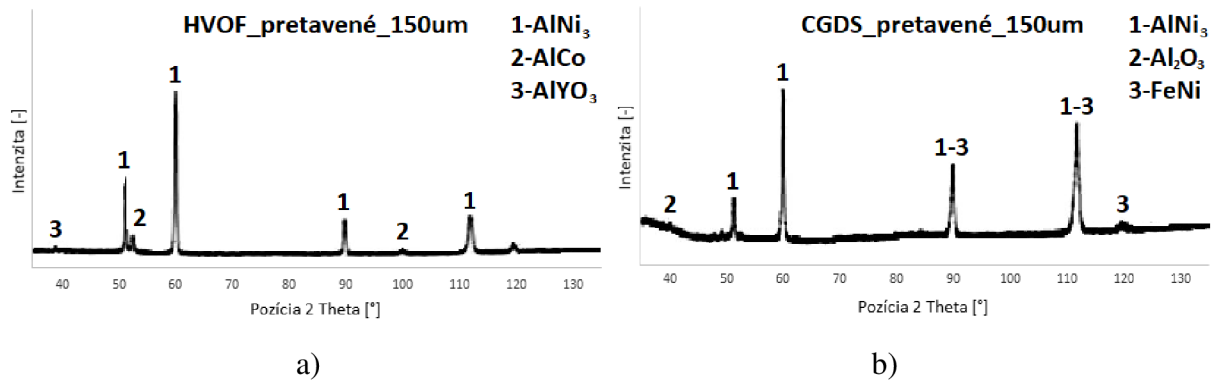
Proces dvojitého pretavenia a pomalá rýchlosť chladnutia taveniny poskytuje dostatočné termodynamické podmienky pre vznik precipitujuúcich fáz na báze hliníka s nízkym obsahom yttria, ako príklad AlYO₃ (fáza YAP) a Al₅Y₃O₁₂ (fáza YAG). Taktiež výsledkom solidifikácie liquidu je v pretavenej oblasti u vzorky CGDS zaznamenaný vznik stabilného oxidu Al₂O₃ v hĺbke 150 μ m, kde je taktiež evidentný výskyt fáze niklovej superzliatiny s príslušnou stechiometriou FeNi.



Obrázok 51 Difraktogram nepretavenej vzorky s BC nanosenou pomocou a) HVOF a b) CGDS



Obrázok 52 Difraktogram pretavenej vzorky (100 μ m) s BC nanosenou pomocou a) HVOF a b) CGDS



Obrázok 53 Difraktogram pretavenej vzorky (150 μm) s BC nanesenou pomocou a) HVOF a b) CGDS

10. Diskusia

1. Rozdielnosť vlastností BC na základe metódy nanášania pomocou HVOF a CGDS

Mnohé štruktúrne a morfológické vlastnosti BC vrstvy vychádzajú z použitej metódy nanášania. Z toho vyplýva, že pôvod rozdielnosti morfológie a mikroštruktúry medzi kovovým povlakom naneseným metódou HVOF a technológiou CGDS je mechanizmu vytvárania samotného nástreku. U metódy HVOF dosahuje nanosená častica v akceleračnom procese hraničnej teploty liquidu. Roztavená hmota dopadá na podklad, kde okamžite chladne a zmršťuje sa odvodom tepla do okolia. Vďaka rozmerovej dilatácii a zlému kontaktu s podkladom je zhoršená adhézia rozhrania či tvorba asymetrických dutín na hranici fáz. Tvorba týchto dutín je spôsobená nedokonalým zatečením natavenej častice depozitu do členitého reliéfu povrchu alebo nedokonalým natavením samotného depozitu. Tieto deje spôsobujú tvorbu trhlín a diskontinuit, čo inklinuje k samotnej tvorbe výraznej porozity. Po ochladení sa v nanesenom povlaku vyskytuje tlakové napätia podporujúce degradáciu vrstvy v podobe propagácie trhlín.

Oproti princípu HVOF, pri metóde CGDS vzniká mechanická väzba častice depozitu s pokladom výraznou lokálnou deformáciou. Plasticky deformovaná častica depozitu je schopná prilnúť k výraznej nerovnosti reliéfu a dokonale sa prispôbiť drsnosti povrchu podkladu. Tento mechanizmus vylučuje značné rozmerové dilatácie v rámci chladnutia materiálu, čo ma za následok elimináciu tvorby spomenutých trhlín, no nevylučuje výskyt jemnej disperzie pórov. Práve porozita ovplyvňuje mnohé mechanické vlastnosti vrstvy BC.

Príkladom je meranie tvrdosti, vid' *Tabuľka 6*, kde nižšia hodnota mikrotvrdosti u BC nanesej pomocou HVOF je spôsobená vyššou mierou porozity štruktúry, ktorá umožňuje napät'ovú relaxáciu v objeme vrstvy pri postupujúcom deformačnom poli počas vrypovania skúšobného telesa. Vrstva vytvorená pomocou CGDS disponuje hutnejšou mikroštruktúrou s nízkou mierou porozity, čo zamedzuje benevolentnejšiu tvorbu plastickej deformácie šíriaceho sa vrypu.

Výsledné meranie bolo však vypracované na základe 2D oblasti rezu metalografického výbrusu, čo je hlavným dôvodom, že namerané hodnoty nemusia vypovedať o skutočnej hodnote porozity skúmanej vrstvy. Dôvodom je, že asymetrická objemová dutina nie je v rámci metalografického výbrusu reprezentovaná rezom s najväčšou plochou. To spôsobuje, že objemovo výrazný pór sa javí v rámci obrazovej analýzy ako malý či podpriemerný. Alternatívnou metódou pre získanie presnejšej hodnoty celkovej porozity vrstvy by mohla byť ku príkladu ortuťová porozimetria.

2. Optimalizácia vstupných parametrov EB v procese dvojitého pretavenia BC vrstiev

Na základe nameraných hodnôt hĺbky pretavenej oblasti, vid' *Tabuľka 13*, je vidieť, že jednotlivé nominálne hodnoty pretavenia majú rastúci trend pri zvyšujúcom sa elektrickom prúde EB zväzku, ktorý je v pozícií premennej ako voliteľného vstupného parametru.

Je známe, že pri zväčšujúcom sa výkone EB rastie taktiež intenzita elektrónov vo zväzku, a tým aj dodaná energia k pretaveniu danej vrstvy. Je možné vypočítať výkon elektrónového zväzku, kde práve parameter predstavuje funkciu práve použitého el. prúdu pre jednotlivé pretavenia, a konštantne nastavenú hodnotu urýchľovacieho napätia. Na *Obrázku 29* a *Obrázku 30* je znázornený graf funkcie závislosti pretavenej hĺbky BC na výkone zariadenia

počas procesu pretavenia.

Výkon bol počítaný iba pre prvé pretavenie z nasledujúcich dôvodov. Z teórie vyplýva, že hĺbka penetrácie elektrónu závisí iba od urýchľovacieho napätia a hustoty daného materiálu, vid' vzťah (2). Taktiež príkladom je komparatívne posúdenie hĺbky pretavenia u vzoriek A a D, kde sa jednotlivé procesy líšili časom medzi prvým a druhým pretavením. U vzorky A sa po 300 sekundách uskutočnilo druhé pretavenie už do stuhnutej štruktúry BC. U vzorky D nestihla tavenina skryštalizovať za 3 sekundy od prvého pretavenia, teda druhý proces bol vykonaný do tekutej fáze BC. Výsledok je skoro rovnaká hĺbka pretavenej vrstvy.

Z grafov vyplýva, že práve optimalizáciou elektrického prúdu ako vstupného parametru EB je možné vytvoriť požadovanú hodnotu hĺbky pretavenej oblasti. Geometrickú závislosť je potreba dokázať s väčším počtom analyzovaných vzoriek s pretavenou BC vrstvou, ktoré by zadefinovali rovnicu trendovej priamky funkcie.

K porovnaniu je možné taktiež uviesť prípady medzifázového pretavenia u vzoriek B a C, ktoré majú nanosený kovový povlak pomocou CGDS, vid' *Obrázok 36 a Obrázok 43*. Vzorky sa líšia najmä hodnotou použitého elektrického prúdu EB v procese dvojitého pretavenia, kde vzorka B bola pretavená pomocou procesu (3,0-3,0 mA) a vzorka C s prúdom (4,6-4,6 mA). V oboch prípadoch bolo vytvorené rozhranie s kontinuálnym prepojením vplyvom pretavenia pôvodnej hranice a vznikom novej fáze

Rozdielom je, že v prípade vzorky B, je možné v mikroštruktúre stále definovať oblasť s určitou hrúbkou pôvodnej fáze BC, ktorá je charakteristická svojim chemickým zložením. Práve chemická kompozícia prvkov v určitom pomere zaisťuje výsledné fyzikálne a mechanické vlastnosti, ktoré sú v aplikácii TBC systému potrebné. Príkladom je významný prvok hliník, ktorý zvyšuje bod tavenia BC a je bezpodmienečne potrebný pre tvorbu TGO vrstvy. Táto vytýčená oblasť so zachovaným chemickým zložením zabezpečí požadovanú funkciu BC voči celej kompozícii tepelnej bariéry. Obdobný charakter výrazného rozptýlenia chemických prvkov mala taktiež vzorka s nanosenou kovovou vrstvou pomocou HVOF u vzorky C, ktorej hĺbka pretavenia dosahovala hodnoty 167 μm . Následné hĺbky pretavenia u ostatných vzoriek, ktoré disponujú pretaveným rozhraním ale zároveň si zachovávajú oblasť s pôvodným chemickým zložením, sú číselne v intervale do 100 μm .

Z uvedeného vyplýva, že výsledkom optimalizácie hodnoty elektrického prúdu v procese dvojitého pretavenia je vytvorenie kontinuálnej pretavenej oblasti medzifázového rozhrania, kde vyhovujúca hĺbka pretavenia predstavuje interval v rozmedzí od hodnoty hrúbky nanesej BC do hornej hranice predstavujúcu hodnotu 100 μm . Z experimentu vyplýva, že optimálna hodnota elektrického prúdu EB by nemala presiahnuť limity 3,0 mA pre prvý a taktiež druhý proces dvojitého pretavenia, čo je príkladom u procese pretavenia vzorky B.

3. Výskyt výrazných pórov v pretavených BC vrstvách nanesených pomocou CGDS

Pri pozorovaní pretavených BC nanesených pomocou CGDS u vzoriek A, B, a C je zrejmé, že u týchto štruktúr je pozorovaný výskyt výrazných pórov vo forme bublín, ktoré sú rozptýlene po celej pretavenej oblasti kovového povlaku, vid' *Obrázok 41*. Rozmerová distribúcia týchto bublín sa pohybuje v intervale od jednotiek mikrometra až po hodnoty okolo 30 μm .

Pri výsledkoch EDS analýzy, vid' *Tabuľka 14*, zrejmé, že hliník ako elementárny prvok má spomedzi všetkých skúmaných prvkov v štruktúre pretavenej oblasti najnižšie hodnoty fyzikálnych vlastností, ako je teplota tavenia alebo teplota vyparovania. To môže prispieť

k jeho úniku v procese vysokoteplotnej v procese dvojitého pretavenia elektrónovým lúčom.

Túto interpretáciu výskytu bublín popiera fakt, že tieto výrazné póry sa nenachádzajú v žiadnom vzorku s nanosenou kovovou vrstvou pomocou metódy HVOF, pri ktorých bola teplota pretavenia rovnaká ako u CGDS povlakov. Tento jav je pripisovaný použitej technológii nanosenia BC pomocou CGDS

Taktiež táto štruktúra nebola pozorovaná na daných vzorkách pred pretavením, teda chronologicky je určená doba výskytu počas procesu dvojitého pretavenia. Je zrejme, že tvorbu bublín v mikroštruktúre spôsobuje kombinácia metódy nanášania BC a proces dvojitého pretavenia pomocou EB.

Dôvod tohto tvrdenia je, že pri nanášaní BC metódou CGDS sú dopadajúce častice plasticky deformované, a nie roztavené. Adsorbovaný pracovný plyn na plášti akcelerovanej častice je vplyvnom mechanického pretvorenia depozitu uväznený v tvoriacom sa povlaku. Na rozdiel od princípu nanášania pomocou HVOF, kde sa pri natavení častice eliminuje adsorpcia procesných plynov na plášti danej častice. Teda natavená častica práškoveho substrátu nie je nositeľom adsorbovaných plynov pri tvorbe povlaku.

K tomuto tvrdeniu prispieva fakt, že pri procese nanášania kovovej vrstvy pomocou technológie CGDS bol použitý ako pracovný plyn hélium. Hélium nie je detekovateľné pomocou EDS analýzy, z dôvodu jedinej energetickej hladiny, teda vôbec nedochádza ku vzniku charakteristického RTG žiarenia. Teda v mikroštruktúre vytvoreného povlaku je hélium ako inertný plyn, a nereaguje za vzniku stabilnejších fáz. Pri procese dvojitého pretavenia na základe výskytu liquidu sa jednotlivé molekuly hélia zhlukujú do bublín, ktoré následne smerujú k povrchu kvapalnej fáze.

Spoločným ukazovateľom vzoriek, ktoré disponujú mikroštruktúrou s bublinami, je rovnaký technologický čas medzi prvým a druhým pretavením, a to 300 sekúnd. Ako bolo spomenuté vyššie, dostačujúca prestávka medzi prvým a druhým pretavením umožňuje tavenine okamžite kryštalizovať po ukončení prvého rastrovania EB. Tým pádom vytvorená bublina nemá dostatok času aby dosiahla povrchovej vrstvy taveniny a zanikla.

Pre porovnanie, u vzorky D s nanosenou BC pomocou CGDS je pozorované, že spomenutý výskyt jednotlivých bublín je eliminovaný, vid' *Obrázok 48*. Dôvodom absencie týchto plynových dutín bolo zvýšenie časového intervalu pre dobu tuhnutia taveniny. Navýšenie doby tuhnutia pri procese dvojitého pretavenia bolo zapríčinené krátkym technologickým medzičasom jednotlivých procesov tavenia. Opakované rastrovanie elektrónového lúča po troch sekundách od prvého procesu pretavenia nedovolilo tavenine skryštalizovať, a bola dlhšiu dobu udržiavaná v stave liquidu, kde dôsledkom bolo, že bublina mala dostatok času na to aby dosiahla k povrchu taveniny a zanikla. S cieľom potlačiť vznik bublín v mikroštruktúre pretavenej oblasti, je potreba zaradiť v rámci optimalizácie vstupných parametrov EB, technologický čas medzi prvým a druhým pretavením na hranicu 3 sekúnd.

Spomínaná negatívna prepozícia v podobe výskytu bublín v pretavenej oblasti BC nanesej pomocou metódy CGDS u vzoriek A, B a C je možné taktiež vnímať ako pozitívny ukazovateľ pre danú aplikáciu. Z technologického postupu prípravy celého TBC systému je zrejme, že na kovovú vrstvu nasleduje nanášanie keramického povlaku YSZ. Spojenie medzi týmito fázami je zabezpečené silami mechanického charakteru ako je adhézia a kohézia. Je známe, že spomenuté sily vzájomnej interakcie sú funkciou styčnej, teda spájajúcej plochy medzi jednotlivými povrchmi. Zvýšenie členitosti reliéfu podkladu pre nanosenie keramického

povlaku zabezpečuje vysokú mieru adhézneho a kohézneho pôsobenia, čo celkovo prispieva k efektívnemu priľnutiu depozitu. Z toho vyplýva, že práve jamková morfológia na povrchu pretavenej oblasti má potenciál pre lepšie mechanické ukotvenie keramických vrstiev TBC aplikácie. Dané povrchové jamky sú pozostatok bublín zanikajúcich pri kryštalizácii taveniny v podpovrchovej oblasti liquidu.

Táto aplikácia by mala taktiež výhodu v tom, že pri šírení spallingových trhlín v rozhraní TGO vrstvy je smer šírenia rovnobežný s vrstvou, a tak pri dovŕšení spomenutého jamkového ukotvenia je následné šírenie ovplyvnené geometriou oblasti. Tento fakt môže prispieť k celkovej životnosti TBC systému či zníženiu miery degradácie v rámci mechanizmu spallingu TC. Na druhú stranu, táto morfológická nevyváženosť je výrazným znehodnotením pretavenej vrstvy, kde relatívne nezaplnené miesta oslabujú daný prierez povlaku. To má za následok zníženie mechanických vlastností vyplývajúcich z požadovanej hrúbky vrstvy.

11. Záver

Na základe experimentov a následne získaných výsledkov je možné formulovať nasledujúce závery:

- a) Pri porovnaní BC vrstvy, nanesej metódou HVOF, preukázala analýza elektrónovým mikroskopom výskyt trhlín, necelistvosti, pórov a malých defektov hlavne na medzifázovom rozhraní, čo viedlo v určitých miestach k oddeleniu kovového povlaku a substrátu.
- b) Pri analýze BC vrstvy nanesej pomocou technológie CGDS sa naopak preukázal nízky podiel výskytu defektov, pórov a trhlín. Medzifázové rozhranie je bez viditeľných trhlín a je tvorené lamelárnym charakterom štruktúry, ktorá je pre túto metódu charakteristická.
- c) Dosiadnutá tvrdosť povlaku nanesej pomocou metódy HVOF predstavujúca hodnotu 567,4 HV 0,05/10, je nižšia s porovnaním hodnoty tvrdosti vrstvy nanesej pomocou technológie CGDS, ktorá je 695,8 HV 0,05/10.
- d) S rastúcou hodnotou elektrického prúdu elektrónového zväzku v procese dvojitého pretavenia sa hĺbka pretavenej oblasti u vzoriek spracovaných pomocou metódy HVOF aj CGDS zväčšovala.
- e) Proces dvojitého pretavenia výrazne znížil drsnosť povrchu vzorky pôsobením tiaže na povrchovú vrstvu v roztavenom stave, čo viedlo k zníženiu povrchového napätia
- f) Výsledkom chladnutia taveniny je kryštalizácia liquidu do dendritickej morfológie mikroštruktúry, ktorá v celej pretavenej oblasti nahradzuje pôvodnú lamelárnu-splatovú štruktúru kovovej vrstvy. Cieľom dvojitého pretavenia elektrónovým lúčom je eliminácia defektov, pórov a necelistvosti
- g) V pretavenej medzifázovej oblasti u vzoriek vzniká nová polykryštalická štruktúra, ktorá z hľadiska chemického zloženia je charakteristická pomernou kompozíciou vstupujúcich fáz do pretavenej oblasti. V pretavenej oblasti má zmena podielu hmotnostných percent jednotlivých elementárnych prvkov spojitý charakter.

- h) Fázová hranica medzi kovovou vrstvou a superzliatinou, ktorá neprekonała stav liquidu je charakteristická skokovou zmenou podielu hmotnostných percent chemických prvkov vystupujúcich v daných fázach.
- i) Pri vzorkách s nanosenou kovovou vrstvou pomocou metódy CGDS boli po procese dvojitého pretavenia pozorované výrazné póry v mikroštruktúre povlaku. Tvorba bublín je spôsobená zhlukovaním pohlteného hélia v priebehu pretavenia a následného úniku bublín k povrchu taveniny. Hélium, ako pracovný plyn technológie CGDS, bolo adsorbované akcelerovaným práškovým depozitom pri nanášaní povlaku a zanesené do štruktúry vrstvy.
- j) Eliminácia pórov v štruktúre pretavenej BC vrstvy nanosenej pomocou CGDS metódy nastala pri použití kratšieho technologického času medzi jednotlivými pretaveniami. Tento princíp udržal taveninu dlhší čas v stave liquidu, čo stačilo na vyplávanie bublín na povrch a ich následný zánik.
- k) RTG analýza pretavenej BC vrstvy nanosenej pomocou metód HVOF a CGDS preukázala výskyt fázy predstavujúcu FCC maticu tuhého roztoku s príslušnou stechiometriou štruktúry γ' -AlNi₃. Taktiež bola zistená intermediálna zložka β -AlCo kryštalizujúcou v mriežke BCC, ale i fáze AlYO₃ a Al₅Y₃O₁₂. V hlbších pretavených oblastiach u vzorky s BC vrstvou nanosenou pomocou CGDS bol pozorovaný stabilný oxid hlinitý a fáza FeNi.

Metóda nanášania BC vrstvy pomocou CGDS a následné pretavenie pomocou elektrónového lúča sa javí ako vhodná kombinácia pri procese tvorby TBC systémov. Technológia studenej kinetickej depozície disponuje lepšími mikroštruktúrnymi parametrami v porovnaní s inými metódami nanášania kovového povlaku. Využitie metódy dvojitého pretavenia elektrónovým lúčom sa javí ako vhodná alternatíva namiesto pôvodného 10 hodinového žihania s minimálnym negatívnym ovplyvnením okolia. Práve tento fakt posúva technológiu EB do popredia oproti iným metódam.

V závere je možné konštatovať, že všetky spomenuté ciele, ktoré boli zadefinované na začiatku experimentálnej časti boli splnené, a jednotlivé body zadania práce boli zdôvodnené.

Zoznam použitých zdrojov

- [1] SOECHTING, F. A design perspective on thermal barrier coatings. *Journal of Thermal Spray Technology* [online]. New York: Springer-Verlag, 1999, 8(4), 505-511 [cit. 2018-09-29]. DOI: 10.1361/105996399770350179. ISSN 1059-9630.
- [2] RAJENDRAN, R. Gas turbine coatings – An overview. *Engineering Failure Analysis* [online]. Elsevier, 2012, 26(C), 355-369 [cit. 2018-09-29]. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2012.07.007. ISSN 1350-6307.
- [3] DAROLIA, R. Thermal barrier coatings technology: critical review, progress update, remaining challenges and prospects. *International Materials Reviews*. 2013, 58(6), 315-348. DOI: 10.1179/1743280413Y.0000000019. ISSN 0950-6608. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1743280413Y.0000000019>
- [4] AABID, A. a S.a. KHAN. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* [online]. Institute of Physics Publishing, 2018, 370(1), <xocs:firstpagexmlns:xocs=""/> [cit. 2019-05-13]. DOI: 10.1088/1757-899X/370/1/012022. ISSN 17578981.
- [5] PADTURE, N. P. Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications. *Science*. 296(5566), 280-284. DOI: 10.1126/science.1068609. ISSN 00368075. Dostupné také z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1068609>
- [6] REED, Roger C. *The superalloys: fundamentals and applications*. New York: Cambridge University Press, 2006. ISBN 978-0-521-85904-2.
- [7] DONACHIE, Matthew J a Stephen James DONACHIE. *Superalloys: a technical guide*. 2nd ed. Materials Park, OH: ASM International, 2002. ISBN 08-717-0749-7.
- [8] MOSKAL, G. Thermal barrier coatings: characteristics of microstructure and properties, generation and directions of development of bond [online]. Katowice, Poland, 2009 [cit. 2019-02-24]. Dostupné z: http://jamme.acmsse.h2.pl/papers_vol37_2/37216.pdf. Journal Volume 37. Silesian University of Technology.
- [9] CHEN, Ying. *STUDY OF BOND COATS FOR THERMAL BARRIER COATING APPLICATIONS*. Manchester, 2015. Dizertácia. TheUniversity of Manchester.
- [10] DRAGOS, Utu, Marginean GABRIELA, Brandl WALTRAUT a Cartis IOAN. Improvement of the oxidation behaviour of electron beam remelted MCrAlY coatings. *Solid State Sciences*. 2005, 7(4), 459-464. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2005.01.003. ISSN 12932558. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1293255805000154>
- [11] CHEN, W.r., X. WU, B.r. MARPLE, D.r. NAGY a P.c. PATNAIK. TGO growthbehaviour in TBCswith APS and HVOF bond coats. *Surface & Coatings Technology* [online]. Elsevier B.V, 2008, 202(12), 2677-2683 [cit. 2019-02-24]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.09.042. ISSN 0257-8972.
- [12] MA, W. a H. DONG. *Ceramic thermal barrier coating materials*. Thermal Barrier Coatings. Elsevier, 2011, s. 25-52. DOI: 10.1016/B978-1-84569-658-0.50002-8. ISBN 9781845696580.

[13] Nickel, cobalt, and their alloys. Materials Park, OH: ASM International, c2000, s. 281-290. ISBN isbn:0-87170-685-7.

[14] FEUERSTEIN, Albert, James KNAPP, Thomas TAYLOR, Adil ASHARY, Ann BOLCAVAGE a Neil 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*. 2008, 17(2), 199-213. DOI: 10.1007/s11666-007-9148-y. ISSN 1059-9630. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s11666-007-9148-y>

[15] AHMAD, Zaki, AsadUllah KHAN, Robina FAROOQ, Tahir SAIF a NailaRiaz MASTOI. Mechanism of Corrosion and Erosion Resistance of Plasma-Sprayed Nanostructured Coatings. *High Temperature Corrosion*. InTech, 2016, 2016-09-07. DOI: 10.5772/64316. ISBN 978-953-51-2507-5. Dostupné také z: <http://www.intechopen.com/books/high-temperature-corrosion/mechanism-of-corrosion-and-erosion-resistance-of-plasma-sprayed-nanostructured-coatings>

[16] Handbook of thermal spray technology. Materials Park, OH: ASM International, 2004. ISBN 978-0871707956.

[17] GURAYDIN, Alec D. Analysis of Bimetallic Adhesion and Interfacial Toughness of Kinetic Metallization Coatings. San Luis Obispo, 2013. Diplomová práca. Faculty of California Polytechnic State University.

[18] KAWAKITA, J, S KURODA, T FUKUSHIMA, T KODAMA a J KAWAKITA. Corrosion Resistance of Hastelloy C Coatings Formed by an Improved HVOF Thermal Spraying Process. *Materials Transactions (Japan)* [online]. 2003, 44(2), 253-258 [cit. 2019-02-24]. DOI: 10.2320/matertrans.44.253. ISSN 1345-9678. Dostupné z: <http://search.proquest.com/docview/27819302/>

[19] SCHÜTZE, Michael. Protective systems for high temperature applications: from theory to industrial implementation. Leeds, U.K.: ManeyPub., 2011. ISBN 978-190-6540-357.

[20] ZHU, Lin, Jining HE, Dianran YAN, Hanlin LIAO a Nannan ZHANG. Oxidation Behavior of Titanium Carbonitride Coating Deposited by Atmospheric Plasma Spray Synthesis. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2017, 26(7), 1701-1707. DOI: 10.1007/s11666-017-0620-z. ISSN 1059-9630. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s11666-017-0620-z>

[21] FAUCHAIS, Pierre L. Thermal spray fundamentals: from powder to part. New York, NY: Springer Science Business Media, 2013. ISBN 978-0-387-28319-7.

[22] SCHMIDT, Tobias, Hamid ASSADI, Frank GÄRTNER, Horst RICHTER, Thorsten STOLTENHOFF, Heinrich KREYE a Thomas KLASSEN. From Particle Acceleration to Impact and Bonding in Cold Spraying. *Journal of Thermal Spray Technology* [online]. Boston: Springer US, 2009, 18(5), 794-808 [cit. 2019-02-21]. DOI: 10.1007/s11666-009-9357-7. ISSN 1059-9630.

[23] POPYRIN, A. N. Cold spray technology. London: Elsevier, 2007. ISBN 978-0-08-045155-8.

- [24] KLINKOV, Sergeivladimirovich, Vladimirdedorovich KOSAREV a Martin REIN. Cold spray deposition: Significance of particle impact phenomena. *Aerospace Science and Technology* [online]. Elsevier SAS, 2005, 9(7), 582-591 [cit. 2019-02-21]. DOI: 10.1016/j.ast.2005.03.005. ISSN 1270-9638.
- [25] RICHER, P., M. YANDOUZI, L. BEAUVAIS a B. JODOIN. Oxidation behaviour of CoNiCrAlY bond coats produced by plasma, HVOF and cold gas dynamic spraying. *Surface & Coatings Technology* [online]. Elsevier B.V, 2010, 204(24), 3962-3974 [cit. 2019-02-23]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.03.043. ISSN 0257-8972.
- [26] KHANNA, A.s. a W.s. RATHOD. Development of CoNiCrAlY oxidation resistant hard coatings using high velocity oxyfuel and cold spray techniques. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [online]. Elsevier, 2015, 49(1), 374-382 [cit. 2019-02-23]. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2014.08.010. ISSN 0263-4368.
- [27] SHIBATA, Mitsuhiro, Seiji KURODA, Hideyuki MURAKAMI, Machiko ODE, Makoto WATANABE a Yukihiro SAKAMOTO. Comparison of Microstructure and Oxidation Behavior of CoNiCrAlY Bond Coatings Prepared by Different Thermal Spray Processes. *MATERIALS TRANSACTIONS*. 2006, 47(7), 1638-1642. DOI: 10.2320/matertrans.47.1638. ISSN 1345-9678. Dostupné také z: https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/47/7/47_7_1638/_article
- [28] KARAOGLANLI, A. c., H. CALISKAN, M. s. GOK, A. ERDOGAN a. TURK. A Comparative Study of the Microabrasion Wear Behavior of CoNiCrAlY Coatings Fabricated by APS, HVOF, and CGDS Techniques. *Tribology Transactions* [online]. Taylor&Francis Group, 2014, 57(1), 11-17 [cit. 2019-02-23]. DOI: 10.1080/10402004.2013.820372. ISSN 1040-2004.
- [29] CHEN, W. R., E. IRISSOU, X. WU, J.-G. LEGOUX a B. R. MARPLE. The Oxidation Behavior of TBC with Cold Spray CoNiCrAlY Bond Coat. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2011, 20(1-2), 132-138. DOI: 10.1007/s11666-010-9601-1. ISSN 1059-9630. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s11666-010-9601-1>
- [30] GRILJ, Marjan. Thermionicemission. Ljubljana, 2008. Seminár. University of Ljubljana. Vedoucí práce Prof. dr. Gorazd Planinšič.
- [31] ZHOU, Weili a ZhongLin WANG. Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications. New York: Springer, 2007. ISBN 03-873-3325-8.
- [32] HALLIDAY, David, Robert RESNICK a Jearl WALKER, DUB, Petr, ed. Fyzika. 2., přeprac. vyd. Brno: VUTIUM, c2013. Překlady vysokoškolských učebnic. ISBN 978-80-214-4123-1.
- [33] DUPÁK, Libor. Mikroobrábění nekovových materiálů elektronovým svazkem [online]. Brno, 2012 [cit. 2019-02-21]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=59589. Dizertácia. Vysoké Učení Technické v Brně. Vedoucí práce Prof. RNDr. Bohumila Lencová, CSc.
- [34] MARÔNEK, Milan. Princíp zariadenia na zvaranie elektrónovým lúčom. In: Keď elektróny zvarajú [online]. Materiálovotechnologická fakulta STU v Trnave: STU, 2017, 17. 12. 2017 [cit. 2019-02-20]. Dostupné z: <http://www.quark.sk/ked-elektrony-zvaraju/>
- [35] ElectronBeamWelding: The fundamentals of a fascinating technology. In: Pro-beam [online]. Nemecko: pro-beam AG & Co., 2011, 2011 [cit. 2019-02-21]. Dostupné z: <https://www.pro-beam.com/en/media/publications/blue-books/>

- [36] GAVENDOVÁ, Petra, Jan ČÍŽEK, Jan ČUPERA, Makoto HASEGAWA a Ivo DLOUHÝ. Microstructure Modification of CGDS and HVOF Sprayed CoNiCrAlY Bond Coat Remelted by Electron Beam. *Procedia Materials Science*. 2016, 12, 89-94. DOI: 10.1016/j.mspro.2016.03.016. ISSN 22118128. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211812816000250>
- [37] CIZEK, J., M. MATEJKOVA, J. KOURIL, J. CUPERA a I. DLOUHY. Potential of New-Generation Electron Beam Technology in Interface Modification of Cold and HVOF Sprayed MCrAlY Bond Coats. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2016, 2016, 1-6. ISSN 1687-8434. Dostupné také z: <http://www.hindawi.com/journals/amse/2016/9070468/>
- [38] LI, Chang-jiu a Wen-ya LI. Effect of sprayed powder particle size on the oxidation behaviour of MCrAlY materials during high velocity oxygen-fuel deposition. *Surface & Coatings Technology* [online]. Elsevier B.V, 2003, 162(1), 31-41 [cit. 2019-04-27]. DOI: 10.1016/S0257-8972(02)00573-X. ISSN 0257-8972.
- [39] SINGH, H, Ts SIDHU, Sbs KALSI a J KARTHIKEYAN. Development of cold spray from innovation to emerging future coating technology. *Journal Of The Brazilian Society Of Mechanical Sciences And Engineering* [online]. SPRINGER HEIDELBERG, 2013, 35(3), 231-245 [cit. 2019-04-27]. DOI: 10.1007/s40430-013-0030-1. ISSN 1678-5878.

Zoznam skratiek

| skratka | význam (preklad) |
|---------|---|
| APS | Air Plasma Spray (atmosférický plazmový nástrek) |
| BC | Bond Coat (kovový povlak) |
| BCC | Body Centred Cubic (objemovo centrovaná kubická mriežka) |
| BTC | Body Tetragonal Centred (priestorovo centrovaná tetragonálna mriežka) |
| CGDS | Cold Gas Dynamic Spray (studená kinetická depozícia) |
| CSN | Clusters of chromia, Spinel and Nickel oxide (klastre oxidu chrómu, spinely a oxidu niklu NiO) |
| CVD | Chemical Vapor Deposition (chemická depozícia z plynnej fáze) |
| DE | Deposit Efficiency (účinnosť nanášania) |
| EB | Electron Beam (elektrónový lúč) |
| EB-PVD | Electron Beam – Physical Vapor Deposition (Fyzikálna depozícia par pomocou elektrónového lúča) |
| FCC | Face Centred Cubic (plošne centrovaná kubická mriežka) |
| gf | gram force (jednotka záťaže predstavujúca tiaž jedného gramu) |
| HPT | High Pressure Turbine (spaľovacia turbína) |
| HVOF | High Velocity Oxygen Fuel (vysokorýchlostná žiarový nástrek) |
| LPPS | Low Pressure Plasma Spray (plazmový nástrek za nízkeho tlaku) |
| TBC | Thermal Barrier Coating (vrstva tepelnej bariéry) |
| TC | Top Coat (vrchná "keramická" vrstva) |
| TGO | Thermal Grow Oxide (tepelne indukovaný oxid) |
| VPS | Vacuum Plasma Spray (plazmový nástrek vo vákuu) |
| WSP-H | Hybrid Water Stabilized Plasma Torch (plazmový nástrek s pracovnou atmosférou na báze vody) |
| YSZ | Yttria Stabilised Zirconia (yttriom stabilizovaný oxid zirkoničitý) |