

# 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

## NÁSTŘIKY NA VYSOKOPEVNOSTNÍ OCELI METODOU COLD SPRAY

COLD SPRAY COATINGS ON HIGH STRENGTH STEELS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

Stanislav Šesták

VEDOUCÍ PRÁCE SUPERVISOR Ing. Lukáš Řehořek, Ph.D.

**BRNO 2021** 



## Zadaní bakalářské práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Student:	Stanislav Šesták
Studijní program:	Strojírenství
Studijní obor:	Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce:	lng. Lukáš Řehořek, Ph.D.
Akademický rok:	2020/21

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

#### Nástřiky na vysokopevnostní oceli metodou cold spray

#### Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Studená kinetická depozice je nová metoda nanášení vrstev kovů, založená na vysoké kinetické energii dopadajících částic. Liší se od ostatních metod termálních nástřiků zejména v tom, že celý proces probíhá v tuhém stavu bez natavování vstupního materiálu. Díky tomuto faktu je možné nanášet s vysokou efektivitou vrstvy o tloušťce až stovek mm.

Tato metoda je velmi vhodná pro nanášení vrstev tvárných kovů na měkké substráty. Skutečnou výzvou je pak nástřik na tvrdé a vysokopevnostní oceli. Tyto nástřiky jsou však čím dál více požadovány a tímto směrem se ubírá i vědecký výzkum v oblasti nástřiků. Cílem práce je vytvořit rešerši v oblasti nástřiků na vysokopevnostní a tvrdé materiály a na základě toho stanovit vhodné parametry nástřiku modelového materiálu a ověřit je v praxi.

#### Cíle bakalářské práce:

Provést rešerši dané problematiky v oblasti nástřiků na vysokopevnostní oceli. Stanovit základní principy a technologické podmínky pro nástřik. Ověření stanovených parametrů nástřiku praktickým testem.

#### Seznam doporučené literatury:

YADAV, R., M. NAEBE, X. WANGA and B. KANDASUBRAMANIAN. Body armour materials: from steel to contemporary biomimetic systems. RSC Advances. 2016, Sv. 116, stránky 115145–115174.

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

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

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

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc. ředitel ústavu

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

## Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá aplikací metody Cold Spray na vysokopevnostní oceli. Teoretická část práce představuje obsáhlou rešerši současného poznání aditivní technologie Cold Spray a poskytuje souvislosti mezi jednotlivými mechanismy této metody. Tato část se rovněž zabývá vysokopevnostními ocelemi, jejich druhy, mikrostrukturou a vlastnostmi. Experimentální část této bakalářské práce se zabývá čtyřmi vzorky vysokopevnostních ocelí, které představují substráty pro povlak metody Cold Spray. Po depozici povlaků je provedena mikrostrukturní analýza těchto povlaků a měření jejich mikrotvrdosti.

#### Klíčová slova

Cold spray, vysokopevnostní oceli, aditivní technologie, nástřiky

## Abstract

This bachelor's thesis focuses on possible applications of the Cold Spray additive technology in context of high strength steels. The theoretical part of this work represents an extensive research on the topic of Cold Spray technology, showing connections between many of the mechanisms of this technology. This part also focuses specifically on high strength steels, their types, microstructures and properties. The experimental part of this work examines four samples of Cold Spray coatings on a high strength steel. After depositing these coatings, microstructure and microhardness analysis are provided.

#### Keywords

Cold Spray, high strength steels, additive technology, coatings

## **Bibliografická citace**

ŠESTÁK, Stanislav. *Nástřiky na vysokopevnostní oceli metodou cold spray.* Brno, 2021. Dostupné také z: <u>https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/132905</u>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Lukáš Řehořek.

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci s názvem **Nástřiky na vysokopevnostní oceli metodou cold spray** vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, které jsou součástí této práce.

V Brně dne:

Podpis:

## Poděkování

Rád bych poděkoval svému vedoucímu Ing. Lukáši Řehořkovi, Ph. D. za cenné rady, vedení a trpělivost při zpracovávání této bakalářské práce. Také bych rád poděkoval svým rodičům za to, že mi poskytli vhodné podmínky a oporu při zpracovávání této práce, a svým blízkým za podporu při zpracovávání této bakalářské práce.

## Obsah

Úvod		. 10
A) Teoretick	cá část	. 11
I. Metoda Cold	Spray	. 11
1. Definice	a charakteristika	. 11
1.1. Zákl	adní pojmy	. 11
2. Vybaven	í pro technologii Cold Spray	. 15
2.1. Zákl	adní popis CS systémů	. 15
2.2. Trys	ky	. 15
2.3. Poda	wače prášku	. 16
2.4. Před	ehřívače plynu a prášku	. 17
2.5. Lase	r	. 17
3. Vstupní j	prášek	. 18
3.1. Výzr	nam a požadavky na práškové materiály	. 18
<b>3.2.</b> Vlas	tnosti vstupních prášků	. 18
3.3. Výro	ba práškových materiálů	. 20
4. Pracovní	í plyny	. 22
4.1. Výzr	nam pracovních plynů	. 22
4.2. Para	metry unášecích plynů	. 22
5. Pracovní	í parametry procesu Cold Spray	. 24
5.1. Výzi	nam pracovních parametrů	. 24
5.2. Vlivy	y pracovních parametrů na kvalitu nanášeného povlaku	. 24
6. Substrát	y	. 27
6.1. Výzi	nam substrátů, geometrie	. 27
6.2. Vlivy povlaku	y vlastností substrátu a čistoty jeho povrchu na kvalitu nanášeného	. 27
7 Výhody	a nevýhody metody Cold Spray	.30
71 Výhou v	adv metody Cold Spray	.30
7.1. Vyh 7.2 Nevi	vhody a omeznijící faktory metody Cold Spray	.31
8 Anlikace	metody Cold Spray	.33
8.1 Och	ranné a nevnostní novlaky nro letecký nrůmysl	.33
8.7 Anti	hakteriální a hio-komnatihilní novlaky	.34
83 Ch	vtré" novlaky	. 35
8.4. Trib	ologické povlaky	. 35

II. Vysoko	pevnostní oceli	
1. Oce	li, jejich složení, výroba a rozdělení	
2. Vył	orané druhy vysokopevnostních ocelí	
2.1.	Bainitické oceli	
2.2.	Martenzitické oceli	
2.3.	Feritické a austenitické vysokolegované oceli	40
2.4.	Nástrojové oceli	
2.5.	Pancéřové oceli a jejich vlastnosti	
III. Povla	ky vysokopevnostních ocelí	
1. Zpi	acovatelnost povlakových materiálů	
2. Mil	krostruktura povlaků	
2.1.	Mikrostrukturní jevy a složení	
2.2.	Pórovitost	
2.3.	Konkrétní mikrostruktury povlaků vysokopevnostních ocelí	
3. Me	chanické vlastnosti povlaků	
3.1.	Pevnost a zkoušky pevnosti	47
3.2.	Tvrdost a zkoušky tvrdosti	
3.3.	Adhezní a kohezní síly	
3.4.	Tvárnost	
3.5.	Konkrétní mechanické vlastnosti povlaků vysokopevnostních ocelí	
3.6.	Únavová a korozní odolnost, zbytková napětí	51
4. Fyz	ikální vlastnosti povlaků	
B) Ex	perimentální část	54
I. Volba	n materiálů a parametrů depozice	54
II. Pří	prava vzorků	57
III. An	alýza mikrostruktury	59
1. Vz	orky A, B	59
1.1.	Světelná mikroskopie	59
1.2.	Analýza pórovitosti	61
1.3.	Elektronová mikroskopie	61
2. Vz	orky C, D	63
2.1.	Světelná mikroskopie	63

2.2.	Analýza pórovitosti	. 64
2.3.	Elektronová mikroskopie	. 64

IV.	Mikrotvrdost	
1.	Mikrotvrdost vzorku A	
2.	Mikrotvrdost vzorku B	
3.	Mikrotvrdost vzorku C	71
4.	Mikrotvrdost vzorku D	73
5.	Porovnání mikrotvrdosti vzorků	
C)	Závěr	76
Zdro	je, literatura	77

## Úvod

Metoda Cold Spray představuje moderní technologii nanášení povlaků práškových materiálů za studena. Patří do skupiny metod, které bývají souhrnně nazývány pojmem *Thermal Spray* (do češtiny možno přeložit např. jako nanášení za tepla). Tyto metody lze charakterizovat požadavkem roztavení vstupního materiálu pro umožnění následné tvorby vazeb částic povlaku se základním tělesem. Počátky vývoje metod *Thermal Spray* sahají až na začátek dvacátého století, během kterého zaznamenaly značný vývoj. Metody, kterými jsou například *Plasma Spray* (nanášení plazmou), *Low-velocity flame spray* (nízkorychlostní nanášení plamenem) apod. si během svého vývoje udržely svá využití, a jejich nasazení v dnešní době je stále časté.

Objev podstaty metody Cold Spray je přisuzován vědcům z Ústavu teoretické a aplikované mechaniky Ruské akademie věd v Novosibirsku, kteří v rámci svých studií interakce vícefázového proudění s tělesy pozorovali ulpívání částic hliníku na povrchu těchto těles. Bližší výzkum pak vedl k dalšímu popisu tohoto jevu a s ním i k založení metody Cold Spray. Následný vývoj této nové technologie ji rozšířil do dalších zemí po celém světě [1].

Jak již název vypovídá, jedinečnost této metody spočívá v tom, že celý proces depozice probíhá výhradně v tuhém skupenství použitých materiálů, tedy za studena, a nedochází k jakémukoliv roztavení vstupního materiálu či základního tělesa. Tato vlastnost propůjčuje metodě Cold Spray schopnost zpracovávat materiály, které by ostatními metodami *Thermal Spray* byly pouze obtížně zpracovatelné, a vytvářet povlaky velmi dobrých mechanických, fyzikálních a jiných užitných vlastností, které by dřívějšími metodami depozice nebylo možné vytvořit. Z tohoto důvodu nachází uplatnění v nejrůznějších odvětvích průmyslu, zejména při opravách a tvorbě ochranných povlaků strojních součástí, součástí letounů, helikoptér, rozměrných konstrukcí, ale také například k depozici antibakteriálních povlaků [1] [2].

Z několika důvodů, které jsou dále podrobně diskutovány v následujících kapitolách, se jeví nanášení materiálů vysokých pevností, či nanášení povlaku na tělesa vysokých pevností, jako poměrně obtížné. V současné době, a zejména v době budoucí, lze ale předpokládat požadavek zpracování vysokopevnostních materiálů touto metodou, a je tedy vhodné vytvořit podklady, které mohou sloužit k ustanovení optimálních technologických parametrů pro umožnění zpracování takových povlaků.

Cílem této bakalářské práce je poskytnout čtenáři přehled o metodě Cold Spray; o podstatě a principu, požadavcích na vstupní materiál a na základová tělesa, o procesních parametrech, vybavení a jeho účelu, o vlastnostech nanášených povlaků, a především o optimálních technologických parametrech depozice povlaků materiálů na vysokopevnostní oceli, včetně jejich experimentálního ověření. Následující kapitoly se zabývají výše uvedenými tématy a poskytují mezi nimi množství souvislostí, jejichž znalost je pro stanovení těchto technologických parametrů, a pro orientaci v širší problematice metody Cold Spray, zcela zásadní.

## A) Teoretická část

## I. Metoda Cold Spray

### 1. Definice a charakteristika

Metoda Cold Spray<sup>1</sup> představuje technologii výroby povlaků z práškových materiálů, při které nedochází k překročení teploty tavení materiálu, ze kterého jsou částice prášku zhotoveny. Tvorby uceleného povlaku je dosaženo urychlením těchto částic, jejichž velikost se pohybuje v řádech několika jednotek až desítek mikrometrů, nadzvukovým proudem unášecího plynu. Velké množství kinetické energie částic je uvolněno zejména prostřednictvím plastické deformace částic při dopadu na povrch základního tělesa (substrátu), důsledkem čehož je tvorba vazeb s povrchem substrátu či částicemi již nanesené vrstvy povlaku. Vytvořené vazby v naneseném povlaku jsou kombinací metalurgických a mechanických vazeb [1].

Základním předpokladem této metody je tedy již zmíněné nepřekročení teploty tavení částic prášku v průběhu celého procesu; částice zůstávají v tuhém skupenství a prodělávají pouze nezbytné strukturní změny (např. růst zrn). Tento předpoklad odlišuje metodu Cold Spray od metody Thermal Spray či od technologie navařování; ačkoliv tyto technologie umožňují tvorbu povlaků s potenciálně dobrými mechanickými vlastnostmi, přináší s sebou i jisté limitace z hlediska mechanických vlastností či např. tloušťky nanášených povlaků a s tím spojenou obtížnost depozice výchozího materiálu. Zamezení nepříznivých vlivů vysokých teplot na povlaky a substráty nabízí významné výhody, což dělá technologii Cold Spray slibnou při použití v mnohých průmyslových odvětvích a obecně při nanášení povlaku na substráty, zahrnujíc teplotně citlivé materiály [2] [3].

#### 1.1. Základní pojmy

#### 1.1.1. Kritická dopadová rychlost

Jak již bylo zmíněno, metoda Cold Spray je charakteristická tím, že celý proces depozice částic probíhá v tuhém stavu použitých materiálů. Pro vytvoření uceleného povlaku z výchozího materiálu, který je právě v případě metody Cold Spray ve formě velmi jemného prášku, je nutno dodat výchozímu materiálu dostatečně velké množství energie, a tedy vytvořit podmínky pro vznik příslušných vazeb mezi částicemi povlaku, zejména zprostředkovat dostatečnou plastickou deformaci částic při dopadu. Při svařování či navařování je tato energie dodávána výchozímu materiálu ve formě tepla. Při procesu Cold Spray však nelze dodávat velké množství tepelné energie, namísto čehož je dodáváno velké množství kinetické energie. Jinými slovy – částice prášku musí být urychleny na dostatečnou rychlost pro vytvoření povlaku. Tvorba povlaku probíhá pouze v omezeném rozmezí velikostí částic prášku a jejich dopadových rychlostí. Takové rozmezí je označováno termínem depoziční rozpětí (*Deposition Window*), jehož charakteristika je velmi důležitá při volbě optimální dopadové rychlosti částic při depozici povlaků [1].

Kritická dopadová rychlost (*Critical Velocity*)  $v_{cr}$  představuje minimální hodnotu dopadové rychlosti částic pro tvorbu povlaku, a je tedy klíčové při depozici povlaků dbát na její překročení.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> V češtině též nazýváno jako studená kinetická depozice.

Při snaze nanášet částice na povrch substrátu podkritickou rychlostí (hodnotě nižší kritické dopadové rychlosti) nedochází k tvorbě povlaku, ale pouze k abrazivnímu namáhání substrátu.



Hodnota kritické dopadové rychlosti tedy představuje spodní prahovou hodnotu depozičního rozpětí. Horní prahovou hodnotu depozičního rozpětí pak představuje stav, při kterém částice vlivem příliš vysoké dopadové rychlosti ztrácí schopnost přilnout k povrchu substrátu či již nanesené vrstvy povlaku a opět dochází k abrazivnímu namáhání substrátu [1].

Obr. 1 - Znázornění kritické dopadové rychlosti  $v_{cr}$  ( $V_{crit}$ ) a pásma abraze substrátu [1].

#### 1.1.2. Faktory ovlivňující hodnotu kritické dopadové rychlosti

Dodržení (překročení) hodnoty kritické dopadové rychlosti je základní podmínkou úspěšné tvorby povlaků. Mezi faktory, které ovlivňují hodnotu kritické dopadové rychlosti, lze řadit velikost částic prášku, jejich čistotu, fyzikální vlastnosti (teplotu tavení, hustotu), mechanické vlastnosti (zejména deformovatelnost – tvárnost) a parametry depozice (teplota okolí, teplota nárazu). Následující text se v heslovité formě věnuje těmto faktorům [1] [3] [4].

- Velikost částic materiálu ovlivňuje hodnotu kritické dopadové rychlosti z hlediska tepelné kapacity částic, což ovlivňuje rychlost odvodu tepla z částice při dopadu (snížení tvárnosti, zamezení vazebních mechanismů). Urychlení těchto částic na požadované rychlosti je však snazší, než je tomu u velkých částic. [1] [4]
- Relativně menší částice mají z důvodu vyššího poměru povrchu ku objemu vyšší obsah nečistot, např. oxidů či nitridů, které při usazení na povrchu částic značným způsobem ovlivňují jejich schopnost tvorby metalurgických a mechanických vazeb při depozici. Při přítomnosti těchto nečistot v objemu částic je snížena tvárnost těchto částic, což se při depozici projeví opět zvýšením hodnoty kritické dopadové rychlosti [1] [4].
- Tvárnost materiálu ovlivňuje hodnotu kritické dopadové rychlosti zcela zásadně, jelikož míra plastické deformace při nárazu odpovídá kvalitě vytvořených vazeb mezi částicí a povlakem, popř. substrátem. Materiály s krystalickou mřížkou FCC mohou být považovány za snadno zpracovatelné metodou Cold Spray z důvodu jejich vyšší tvárnosti. Do kategorie těchto materiálů patří například hliník, měď, zlato či nikl [1].

K výpočtu hodnoty kritické dopadové rychlosti částic mědi lze použít rovnici (1), kde  $\rho$ představuje hustotu materiálu částic,  $T_m$  značí jeho teplotu tavení,  $\sigma_u$  značí jeho mez pevnosti,  $T_i$  představuje teplotu dopadu částic a  $v_{cr}$  značí příslušnou hodnotu kritické dopadové rychlosti. Platnost této rovnice je však omezena v rovině materiálových vlastností, které by měly co nejvíce odpovídat vlastnostem mědi, pro kterou byla tato rovnice navržena [1] [5].

$$v_{cr} = 667 - 14 \cdot \rho + 0.08 \cdot T_m + 0.1 \cdot \sigma_u - 0.4 \cdot T_i \tag{1}^{[1]}$$

Z této rovnice je patrné, že zásadní vliv na hodnotu kritické dopadové rychlosti má hustota částic. Vyšší hustota materiálu částic znamená vyšší hmotnost částic při dané velikosti (objemu) a tedy i větší množství uvolněné kinetické energie částic v plastickou deformaci při dopadu na povrch substrátu. V rámci dalších kapitol je vhodné zmínit ještě teplotu dopadu částic  $T_i$ , s kterou se hodnota kritické dopadové rychlosti snižuje [5].

#### 1.1.3. Depoziční efektivita

Krom určení kritické dopadové rychlosti částic povlaku na substrát je důležitým parametrem též depoziční efektivita. Depoziční efektivitu (či efektivitu depozice) lze definovat rovnicí (2), kde  $\Delta m$  představuje změnu hmotnosti substrátu po nanesení povlaku,  $m_0$  představuje hmotnost dávky nanášeného prášku a  $\eta_d$  představuje příslušnou hodnotu depoziční efektivity. Depoziční efektivita je spolu s kritickou dopadovou rychlostí dalším ze základních parametrů procesu Cold Spray; udává hospodárnost procesu, a nepřímo také kvalitu nanášeného povlaku.

$$\eta_d = \frac{\Delta m}{m_0} \cdot 100 \tag{2}^{[1]}$$

Během depozice nedochází k úspěšnému přilnutí všech unášených částic; některé z částic se od substrátu odrazí, např. vlivem nedostatečné dopadové rychlosti  $v_i$ . Je patrné, že čím méně částic přilne k povrchu substrátu či k již naneseným vrstvám povlaku, tím menší tedy bude hodnota



Obr. 2 – Znázornění závislosti DE na kritické dopadové rychlosti částic prášku: 1,4 – hliníku, 2,5 – mědi, 3,6 – niklu za využití rozdílných unášecích plynů [1].

depoziční efektivity. Při využití metody Cold Spray je žádoucí dosáhnout co nejvyšších hodnot depoziční efektivity.

Při hodnotách rychlostí nižších kritické dopadové rychlosti je efektivita depozice rovna nulové hodnotě, což je patrné z obr 2., kde křivky protínají vodorovnou osu v hodnotě kritické dopadové rychlosti. Při dosažení kritické dopadové rychlosti a jejím překročení hodnota efektivity depozice narůstá až do určité míry, poté je možno předpokládat opětovný pokles na nulovou hodnotu při dosažení horní prahové hranice depozičního rozpětí. Je tedy zřejmé, že depoziční efektivita je funkcí dopadové rychlosti částic. Změna hodnot depoziční efektivity z téměř nulové hodnoty k vysokým hodnotám je poměrně strmá a obvykle zabírá oblast v rozpětí pouze pár stovek metrů za sekundu [1].

Zvýšením dopadové rychlosti částic lze značně zvýšit hodnotu efektivity depozice, což je také zobrazeno na obr. 2. Druhým možným způsobem zvýšení depoziční efektivity je snížení hodnoty kritické dopadové rychlosti. Jelikož kritická dopadová rychlost závisí na tvárnosti materiálu částic prášku, což je patrné z rovnice (1), lze její velikost snížit zvýšením teploty těchto částic při dopadu, čehož se nejčastěji dosahuje předehříváním substrátu nebo unášecího plynu. O těchto metodách zvýšení efektivity depozice pojednávají následující kapitoly [1] [6].

#### 1.1.4. Aktivace povrchu substrátu a inkubační doba

V sekci 1.2.1 bylo zmíněno, že tvorba povlaku nastává při překročení hodnoty kritické dopadové rychlosti částic. Tvorba povlaku však nemusí nastat okamžitě po překročení této rychlosti vlivem jevu, který je nazýván aktivací povrchu substrátu. Jedná se o porušení souvislé vrstvy oxidů, která je při běžných podmínkách přítomna na povrchu substrátu a zabraňuje přilnutí dopadajících částic k povrchu substrátu. Při rychlostech nižších kritické dopadové rychlosti částic nemají dopadající částice dostatečnou kinetickou energii k porušení vrstvy oxidů na povrchu substrátu. Zvyšováním dopadové rychlosti částic lze zvýšit schopnost částic porušovat tuto vrstvu a při dostatečně vysokých dopadových rychlostech dojde ke značnému porušení této vrstvy, což je doprovázeno zvýšenou adhezí povlaku k povrchu substrátu a minimálnímu znečištění rozhraní povlaku a substrátu [1].

Inkubační dobu lze definovat jako dobu trvání porušování pasivační vrstvy pro uskutečnění přilnutí povlaku k povrchu substrátu. Velikost inkubační doby je funkcí dopadové rychlosti částic; částice dopadající vyššími rychlostmi mají vyšší kinetickou energii a mohou snadněji porušovat pasivační vrstvu. Lze definovat další hodnotu dopadové rychlosti  $v_{cr2}$ , která spolu s kritickou dopadovou rychlostí  $v_{cr}$  rozděluje oblast hodnot dopadových rychlostí částic na tři podoblasti, přičemž platí závislost  $v_{cr2} > v_{cr}$ . V první podoblasti, za platnosti podmínky  $v_i > v_{cr2}$ , mají částice dostatečnou kinetickou energii na okamžité porušení pasivační vrstvy a okamžité přilnutí k povrchu substrátu. Při stavu  $v_{cr} < v_i < v_{cr2}$  mají částice dostatečnou energii k porušení pasivační vrstvy, čehož se však dosahuje postupně. Při dalším snižování hodnoty dopadové rychlosti částic inkubační doba roste. Při hodnotě  $v_i \leq v_{cr}$  je inkubační doba nekonečně velká, což zároveň odpovídá nesplnění podmínky dosažení kritické hodnoty dopadové rychlosti dle podkapitoly 1.1.1. [2].

Experimentální data lze zpracovat regresní analýzou, jejíž tvar křivky lze aproximovat rovnicí (3), kde *a* představuje experimentálně zjištěnou konstantu,  $v_i$  představuje dopadovou rychlost částic,  $v_{cr}$  značí kritickou dopadovou rychlosti částic,  $v_{cr2}$  značí dopadovou rychlost částic při okamžitém přilnutí k povrchu substrátu a  $t_i$  značí příslušnou hodnotu inkubační doby [2].

$$t_{i} = a \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{v_{i} - v_{cr}}} - \frac{1}{\sqrt{v_{cr2} - v_{cr}}}\right)$$
(3)<sup>[2]</sup>

### 2. Vybavení pro technologii Cold Spray

#### 2.1. Základní popis CS systémů

Pro nanášení povlaků metodou Cold Spray je zapotřebí specializovaného vybavení, které zabezpečí dostatečně kvalitní, hospodárnou a bezpečnou depozici práškových materiálů. Systémy pro technologii Cold Spray představují komplexní zařízení, které se skládají z několika klíčových částí, mezi které patří následující:

- Tryska,
- Podavač prášku,
- Předehřívač plynu,
- Předehřívač prášku,
- Systém hadic a ventilů pro dopravu unášecího plynu a prášku,
- Laser (v případě metody LACS Laser Assisted Cold Spray),
- Robot (manipulátor) v rámci automatizace procesu.

Cold Spray systémy se běžně také dělí dle pracovního tlaku na vysokotlaké (HPCS – *High Pressure Cold Spray*) a nízkotlaké (LPCS – *Low Pressure Cold Spray*). Oba ze zmíněných druhů systémů přináší jisté výhody a nevýhody a s nimi spojené oblasti využití, a je jim věnována pozornost v následujícím textu [1].



Obr. 3 – Schematické znázornění vybavení vysokotlakého systému Cold Spray [7].

#### 2.2. Trysky

Nadzvuková tryska je hlavní částí CS systému. Směs částic prášku a unášecího plynu je při průchodu tryskou urychlena na dostatečnou rychlost pro aktivaci povrchu substrátu a tvorbu uceleného povlaku. Obvykle se používá konvergentně-divergentní trysky, označované jako Lavalova tryska. Je to právě geometrie této trysky, jež umožňuje urychlení na nadzvukové rychlosti; urychlení na rychlost blízké rychlosti zvuku nejprve požaduje snižování průtočné plochy uvnitř trysky, a při následném urychlení na rychlosti násobné rychlosti zvuku je nutné její zvyšování. Výstupní rychlost částic prášku se pohybuje v rozsahu 300 až 1200 metrů za sekundu [1] [2] [3].

Geometrii nadzvukové trysky lze definovat rovnicí (4), kde D představuje výstupní průměr trysky a d představuje průměr krčku trysky – místa styku konvergentní a divergentní částí trysky. Je možné zavést pojem divergenční poměr trysky  $R_d$ , jenž je jedním z parametrů popisujících geometrii trysky používané při technologii Cold Spray [1].

$$R_d = \frac{D}{d} \tag{4}$$

Mezi další parametry, popisující geometrii nadzvukové trysky, patří tvar a délka divergentní části. Z rovnice (4) je též patrné, že příčný průřez popisované trysky je kruhového tvaru. Tyto nadzvukové trysky však mohou mít i obdélníkový tvar příčného průřezu. Tento tvar umožňuje oslabit tloušťku vrstvy stlačeného vzduchu před povrchem substrátu, která způsobuje nepříznivé zpomalení toku částic během depozice. Hodnota výstupního průměru trysky s kruhovým příčným průřezem se běžně pohybuje v rozsahu hodnot 2 až 12 mm a hodnota průměru krčku trysky mívá výrazně nižší průměr o hodnotách 1 až 3mm. Délka divergentní části pak bývá typicky v rozsahu 80 až 120 mm [1] [2].



Obr. 4 – Řez Lavalovou tryskou nízkotlakého (a) a vysokotlakého (b) CS systému: 1 – Injekční trubice částic prášku, 2 – komora, 3 – krček, 4 – divergentní část, 5 – tok částic prášku, 6 – rázová vlna (*bow-shock*), 7 – stlačená vrstva vzduchu, 8 – substrát [1].

#### 2.3. Podavače prášku

Podavače prášku slouží k přemístění dávky prášku, který je soustavou hadic dopravován do nadzvukové trysky a následně urychlen na příslušné rychlosti. Při metodě Cold Spray je využíváno prášků o velikostí jednotek až několika desítek mikrometrů, a často je obtížné umožnit plynulý tok prášku do trysky z důvodu jeho nashromáždění (aglomerace). Způsob přivedení prášku do komory trysky je závislý od pracovního tlaku Cold Spray systému, a tedy od jeho typu (HPCS a LPCS). V nízkotlakých LPCS systémech, které pracují při tlacích od 4 do 34 barů, je prášek přiváděn do divergentní části trysky, kde je tlak unášecího plynu nižší než tlak atmosférický a příslušný podtlak uskutečňuje samovolné nasávání prášku. Hovoříme o pojmu downstream injection (vysokotlaké vmíšení). Místo přívodu prášku lze nalézt z boku trysky poblíž krčku. Ve vysokotlakých HPCS systémech, které pracují při tlacích až 70 barů, je nutno přivést prášek na tlak vyšší, než je pracovní tlak unášecího plynu uvnitř trysky, k čemuž se využívají vysokotlaké podavače. Hovoříme o pojmu upstream injection (vysokotlaké vmíšení). Samotné přivedení prášku pak není provedeno radiálně, jak je tomu v případě LPCS, ale axiálně, což je patrné z obr. 4 [1] [2] [8].

#### 2.4. Předehřívače plynu a prášku

Předehřívač plynu se využívá k zvýšení teploty unášecího plynu z důvodu dosažení vyšší rychlosti na výstupu z trysky, a tedy zvýšení dopadové rychlosti částic, a také pro nahřátí částic prášku, které zvýšením své teploty dosáhnou vyšších hodnot tvárnosti, a tedy schopnosti se plasticky deformovat při nárazu, jak již bylo vysvětleno v kapitole 1.1.2. Jedním z nejjednodušších a nejspolehlivějších typů předehřívačů unášecích plynů je elektrický odporový předehřívač. Předehřívače unášecího plynu dosahují výkonů až 70 kW [1] [2].

#### 2.5. Laser

Použití laseru pro lokální nahřívání povrchu substrátu je charakteristickým prvkem metody LACS. Použitím laseru lze dosáhnout vyšší hodnoty depoziční defektivity, a to skrze zvýšení schopnosti plastické deformace substrátu při nárazech dopadajících částic prášku. K ohřívání povrchu substrátu se nejčastěji využívají lasery v kontinuálním režimu, poskytující hustotu výkonu paprsku okolo  $10^5$  až  $10^6$  W.cm<sup>-2</sup>. Je nutno podotknout, že příliš vysoká hustota energie či frekvence pulzů laseru (v případě pulzačního režimu) mohou vyústit v natavení substrátu a k nechtěné oxidaci. Další oblastí využití laseru při metodě LACS je ablace (čištění či odtavování) substrátu. Ablace laserem podněcuje odstraňování kontaminace (oxidů, mastnoty apod.) z povrchu substrátu, a to změnou z tuhé fáze na disperzi. Vyčištěním povrchu substrátu od nečistot lze dosáhnout vyšší přilnavosti povlaku k substrátu, a tedy i zvýšení zejména adhezní síly povlaku. Přechod od nahřívání povrchu substrátu k ablaci závisí na hustotě energie paprsku laseru, vlnové délce laseru a frekvenci jeho pulzů. Při ablaci se pohybuje hodnota hustoty výkonu od zhruba 10<sup>8</sup> W.cm<sup>-2</sup>, hodnota frekvence pulzů se pohybuje obvykle do 150 Hz. Pulzní lasery (ablační) rovněž pokrývají širší rozsah elektromagnetického spektra z hlediska vlnových délek než lasery nahřívací (kontinuální), jejichž vlnové délky se pohybují v rozsahu od 365 do 1000 nm. Výkony laserů se pohybují v rozsahu 1 až 4 kW. Výhodné je



Obr. 5 – Zařazení laseru do systému CS [6].

využití kombinace ablačního i nahřívacího laseru pro nejlepší možné vlastnosti výsledného povlaku [1] [6] [9].

Použitím laseru lze vytvářet povlaky takových materiálů, které by byly bez jeho použití obtížně zpracovatelné ien metodou Cold Spray. Jedná se zejména o materiály vysokých pevností a tvrdostí, které mají pouze omezenou schopnost plastické deformace. а schopnost zhoršená tohoto materiálu tvořit metalurgické a mechanické vazby při depozici musí být podpořena zvýšením teploty v místě depozice. Mezi takové materiály patří např. vysocepevnostní nerezové oceli [6].

### 3. Vstupní prášek

#### 3.1. Význam a požadavky na práškové materiály

Práškový materiál při metodě Cold Spray představuje vstupní materiál, který je touto metodou zpracován v koherentní celek. Práškové materiály mohou mít rozdílnou morfologii (tvar), velikost atp., a je tedy nutno při volbě těchto vstupních materiálů dbát na tyto parametry [1] [7].

Mezi základní vlastnosti vstupních prášků patří:

- Morfologie částic
  - Tvar částic, přítomnost satelitních částic, velikost částic
- Tekutost prášku
- Metalurgické (chemické) vlastnosti
  - Velikost zrn, přítomné fáze, chemické složení a čistota, krystalografie
- Fyzikální vlastnosti
  - Tepelná vodivost, elektrická vodivost nebo měrný elektrický odpor, hustota
- Mechanické vlastnosti
  - Pevnost, tvrdost, houževnatost, tvárnost

#### 3.2. Vlastnosti vstupních prášků

#### 3.2.1. Morfologie částic a tekutost prášku

Morfologie představuje geometrický popis částic prášku. Částice bývají nejčastěji kulového tvaru, v současné době se však zvyšuje poptávka po prášcích dělaných "na míru" za účelem zlepšení kvality povlaku (tyto částice mívají nepravidelné tvary), jelikož tyto částice dosahují vlivem vyššího aerodynamického odporu vyšších rychlostí. Obecně je také kladen důraz na morfologii bez satelitních částic (částic prášku menších rozměrů, usazených na povrchu větší částice), které mohou být příčinou nashromáždění více částic prášku a následného ucpání trysky. Také je kladen důraz na rovnoměrné rozložení velikosti částic prášku [1].

Zajímavé je pozorovat závislost depoziční efektivity na velikosti částic a jejich tvaru. Výsledky experimentálních měření ukazují, že DE není přímo závislá na velikosti částic, a závisí pouze na míře překročení kritické dopadové rychlosti částic  $v_{cr}$ . Zajímavější však je závislost DE na tvaru částic, kdy se sférické částice oproti nepravidelným liší snadnějším uspořádáváním do souvislého povlaku, kde mají částice nepravidelného tvaru potíže, a při jejich využití vykazují dané povlaky vyšší pórovitost. Na druhou stranu, částice nepravidelných tvarů dosahují vyšších rychlostí z důvodu vyšších součinitelů aerodynamického odporu, což má pozitivní vliv na hodnotu DE. V otázce vhodnosti tvaru částic se tedy nedá vyvodit jednoznačný závěr [1].

Kovové prášky používané při metodě Cold Spray mívají obvykle rozsah velikostí od 20 do 60 µm, tyto hodnoty se však v literatuře liší. Obecně lze říct, že kovové prášky běžně nabývají velikosti několika desítek µm. Velikost částic prášku má zásadní vliv na schopnost unášecího plynu tyto částice urychlovat z důvodu větších setrvačných účinků. Rovněž lze pozorovat rozdílné zpomalení částic při průchodu rázovou vlnou před povrchem substrátu v závislosti na jejich velikosti tak, že menší částice jsou zpomaleny intenzivněji než částice větší, což je opět možno vysvětlit vyšší mírou setrvačných účinků. Velikost použitých částic prášku se dále může projevit na výsledné pórovitosti nanášeného povlaku. Obecně platí, že čím menší jsou částice prášku, tím nižší je pórovitost výsledného povlaku [7] [10].



Obr. 6 – Grafické znázornění optimálního rozsahu velikosti částic prášku s ohledem na dopadovou rychlost [4].

Důležitým faktorem je také tekutost prášku, která charakterizuje proudění prášku konvergentně-divergentní tryskou. Nedostatečná tekutost prášku může způsobit ucpání trysky a zablokování jejího krčku, což popisuje článek [10], kde autoři při použití částic prášku velmi malých rozměrů pozorovali právě ucpávání krčku trysky, a tedy nedostatečnou tekutost prášku. Z toho plyne, že při použití prášků velmi malých velikostí částic lze pozorovat zhoršené vlastnosti povlaku vlivem nekvalitní mikrostruktury povlaku, způsobené nekonzistentním nanášením částic prášku [1] [10].



Obr. 7 – Pohled na částice prášku titanu (vlevo) a řez těmito částicemi (vpravo) [11].

#### 3.2.2. Chemické, fyzikální a mechanické vlastnosti prášků

Chemické složení prášku má zásadní vliv na mechanické vlastnosti naneseného povlaku. Důležitým aspektem je chemická čistota, která představuje podíl nečistot, které příslušný prášek obsahuje. S vysokým podílem nečistot, např. oxidů na povrchu částic prášku, může dojít k omezení schopnosti částic tvořit mechanické a metalurgické vazby, a tedy k zhoršení mechanických vlastností [1].

Povlaky nanášené metodou Cold Spray mají obecně horší mechanické či fyzikální vlastnosti než *bulk* varianty příslušných materiálů, což je způsobeno zejména defekty v mikrostruktuře naneseného povlaku. Při nanášení povlaků metodou Cold Spray je nutno uvažovat tento vliv zhoršení mechanických vlastností a při volbě práškových materiálů jej dostatečně zohlednit, a to zejména při depozici velmi tvrdých a pevných materiálů. Jejich povlaky obzvláště trpí zmíněnými defekty (zejména pórovitostí), které vedou ke snížení jejich pevnosti, tvrdosti, tvárnosti a v některých případech také modulu pružnosti. Depozice méně pevných a tvrdých prášků pak spíše vyústí v takové vlastnosti povlaku, které se blíže přibližují vlastnostem původního práškového materiálu. Vlivy mechanických a fyzikálních vlastností prášku na vlastnosti výsledného povlaku jsou dále diskutovány v části III [1] [7] [12].

Fyzikální a mechanické vlastnosti prášku jsou závislé zejména na jejich chemickém a fázovém složení a mohou se velmi lišit. Prášky pro elektrotechnický průmysl mohou mít například požadavek vysoké elektrické vodivosti, prášky pro průmysl strojírenský pak požadavek vysoké pevnosti či tvrdosti.

#### 3.3. Výroba práškových materiálů

Při výrobě práškových materiálů se používá několika metod, z nichž nejdůležitější je metoda atomizace. Zbylé metody budou pouze zkráceně charakterizovány.

#### 3.3.1. Atomizace

Atomizace patří mezi jeden z nejčastěji využívaných způsobů výroby práškových materiálů pro metodu Cold Spray. Jedná se o fyzikálně-mechanickou metodu výroby práškových materiálů, která je vhodná pro většinu kovů; používá se však také pro výrobu prášků skla, keramiky či polymerních materiálů. Proces atomizace je založen na rozstřiku taveniny kovu v jednotlivé kapičky, které prudkým ochlazením tuhnou a tvoří částice prášku, které mívají sférickou morfologii. Rychlé tuhnutí způsobuje zakalení částic prášku a zvyšuje tedy jejich pevnost a tvrdost. Rozstřik taveniny kovu se provádí v atomizéru a probíhá buď působením inertního plynu (zabránění oxidace a kontaminace kapiček kovu), nebo působením kapaliny. V současné době se více používá metoda atomizace vodou díky nízké rozstřikovacího ceně média а vysoké produktivitě [1] [13].



Obr. 8 – Princip atomizace plynem v atomizéru [13].

#### **3.3.2.** Metoda hydratace-dehydratace

Tato metoda se využívá pro výrobu prášků titanu. Tyto prášky mívají nepravidelné tvary. Princip funkce je založen na hydrataci vstupního materiálu, čímž tento materiál zkřehne, a dále na jeho mletí na jemnější částice a následné dehydrataci. Pro odstranění zbylého vodíku ve struktuře prášku je prášek umístěn do vakuové pece, kde je zahříván [1].

#### 3.3.3. Ostatní metody

Mezi ostatní metody výroby práškových materiálů patří například:

- Mechanické rozmělňování (drcení a mletí)
  - Tyto metody jsou založeny na principu mechanického působení tvrdých těles na kovový materiál, který je určen k rozmělnění. K tomuto se využívají buď drtiče (čelisťové a kladivové), nebo mlýny (kulové) [13].
- Chemické způsoby výroby
  - Redukce kovových sloučenin
    - Založené na principu redukce oxidů kovu redukčními činidly (vodíkem či uhlíkem) [13].
  - Výroba prášku z plynné fáze
    - Výroba prášků z kovových sloučenin jejich převedením do plynné fáze [13].

### 4. Pracovní plyny

#### 4.1. Význam pracovních plynů

Jak již bylo nastíněno v předešlých kapitolách, pracovní plyny, zejména unášecí plyn<sup>2</sup>, jsou důležitým prvkem CS procesu. Hrají důležitou roli v urychlování částic prášku na rychlosti potřebné k vytvoření uceleného povlaku. Dále lze hovořit o vlivu teploty unášecího plynu na mechanické vlastnosti nanášených povlaků, a tedy i na jejich mikrostrukturu [1].

#### 4.2. Parametry unášecích plynů

#### 4.2.1. Druh unášecího plynu

Počáteční otázkou při volbě optimálního unášecího plynu v rámci metody Cold Spray je otázka samotného druhu unášecího plynu. Mezi nejčastěji používané plyny patří zejména vzduch, dusík (N<sub>2</sub>), helium (He) a jejich směsi [1] [7].

Použití vzduchu je oproti zbylým druhům unášecích plynů nejekonomičtější volbou. Přináší však řadu nevýhod, mezi které patří možnost oxidace buď částic prášku, substrátu nebo vrstev povlaku, a to zejména při použití vysokých procesních teplot. Druhou značnou nevýhodou je vysoká atomární hmotnost vzduchu, což se v porovnání s ostatními plyny projevuje obtížnějším urychlením na požadované rychlosti [1].

Dusík je velmi používaným druhem unášecího plynu. Z ekonomického hlediska je jeho využití méně výhodné než využití vzduchu, a to především kvůli jeho vyšší ceně. Jedná se však o plyn inertní a nehrozí tedy oxidace jak prášku, tak substrátu nebo povlaku při depozici [1].



Obr. 9 – Závislost rychlosti částic prášku slitiny ZK61 a mědi na druhu použitého unášecího plynu [14].

Helium má velmi nízkou atomární hmotnost a jeho urychlení na požadované rychlosti je tedy méně obtížné, než je tomu např. při použití vzduchu. Stejně jako u dusíku jde o inertní plyn, který efektivně brání oxidaci během depozice. Kvůli své vysoké ceně však musí být použití helia opodstatněno vysokými požadavky na kvalitu povlaku [1] [14].

V rámci snahy o snížení ceny unášecího plynu a zachování užitečných vlastností je občas využíváno směsí plynů výše uvedených, např. směsí N<sub>2</sub>-He a vzduch-He [1] [14] [15].

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Unášecí plyn (propellant gas), též možno přeložit jako nosný plyn, je nosným plynem pro částice od trysky až k substrátu. Rozlišujeme také *podávací plyn (carrier gas)*, který se používá k dopravě částic prášku do trysky ze zásobníku prášku. Tyto plyny bývají zpravidla stejného druhu, jako plyny unášecí, a v následujícím textu tedy nebudou podrobně rozebrány [14].

#### 4.2.2 Tlak unášecího plynu

Tlak unášecího plynu má přímý vliv na jeho urychlení v trysce, a tedy na dopadovou rychlost částic prášku na substrát. Z teorie ideálních plynů vyplývá, že při požadavku urychlení plynu na nadzvukovou rychlost musí být dosaženo tzv. kritického tlakového poměru mezi tlakem uvnitř tlakové nádoby a tlakem okolí. Při splnění této podmínky, a dalším zvyšování tlakového poměru, se zvyšuje výstupní rychlost plynu, a to na násobky rychlosti zvuku. Zvýšením tlaku je možno dosáhnout nižší pórovitosti naneseného povlaku, vyšší pevnosti, vyšší přilnavosti povlaku k substrátu, vyšší hodnoty DE a vyšších hodnot tlakových zbytkových napětí [1] [7].

Při zvyšování tlaku však dochází ke zvyšování intenzity rázové vlny (v anglické literatuře nazýváno jako *bow-shock*), která dopadající částice prášku zpomaluje při jejich průchodu touto vlnou. Vyšší urychlení směsi částic prášku a unášecího plynu se rovněž projeví na kratší době, kterou plyn stráví v trysce, kde je zahříván. Tento fakt způsobuje nižší výstupní teplotu plynu a částic prášku. Tomuto rovněž přispívá závislost termodynamických parametrů proudícího plynu (zejména tlak, hustota a teplota) na rychlosti proudění; se zvyšující rychlostí se hodnoty těchto parametrů snižují. Použitím vyššího tlakového poměru tedy dojde k vysokému urychlení, ale k následnému intenzivnějšímu ochlazení, než je tomu při použití nižších tlakových poměrů [1] [7].

Tlaky unášecích plynů se obvykle pohybují v hodnotách 0,5 až 7 MPa [7].

#### 4.2.3 Teplota unášecího plynu

Z teorie ideálních plynů dále vyplývá, že zahříváním proudícího plynu se jeho rychlost zvyšuje. Zahříváním unášecích plynů se tedy dosahuje vyšších dopadových rychlostí částic prášku. Dalším důvodem pro předehřívání unášecího plynu je již zmiňované zvýšení tvárnosti částic (*thermal softening*), které se v tomto plynu nachází. Zvýšením teploty je tedy v kontextu kvality povlaku možno dosáhnout nižší pórovitosti, vyšší pevnosti, vyšší přilnavosti povlaku k substrátu, vyšší hodnoty DE a vyšších hodnot tlakových zbytkových napětí. Rovněž dochází k zahřívání substrátu a ke zvyšování jeho tvárnosti, ačkoliv tento vliv je méně výrazný, než při účelném zahřívání povrchu substrátu např. využitím laseru [1] [7].

Protože lze zvýšením teploty unášecího plynu zvýšit i dopadovou rychlost částic, lze opět hovořit o existenci intenzivnější rázové vlny před povrchem substrátu. Teploty unášecího plynu se běžně pohybují v rozsahu 25 až 1100°C [7].



Obr. 10 – Závislost dopadové rychlosti částic prášku mědi (a) a dopadové teploty částic prášku mědi (b) na teplotě a tlaku unášecího plynu [16].

### 5. Pracovní parametry procesu Cold Spray

#### 5.1. Význam pracovních parametrů

Proces studené depozice lze charakterizovat velkým množstvím parametrů. Mezi takové parametry patří například pracovní teplota (teplota unášecího plynu, teplota povrchu substrátu), pracovní tlak unášecího plynu, rychlost posuvu trysky, rychlost podávání prášku, vzdálenost průchodů trysky, úhel nástřiku, odstupová vzdálenost atd. V této kapitole budou jednotlivé parametry definovány a bude stručně uveden jejich vliv na kvalitu nanášeného povlaku [1].



Obr. 11 – Přehled pracovních parametrů, uplatňovaných při metodě Cold Spray [7].

#### 5.2. Vlivy pracovních parametrů na kvalitu nanášeného povlaku

#### 5.2.1. Rychlost posuvu trysky (nozzle traverse speed)

Rychlost posuvu trysky je definována jako jednotka vzdálenosti při konstantním odstupu od substrátu, kterou tryska urazí za jednotku času – udává se v milimetrech za sekundu. Určuje celkovou dobu trvání procesu, a také tloušťku nanášené vrstvy částic povlaku a její profil. Obecně lze říct, že nižší rychlosti posuvu trysky vedou k depozici silnější vrstvy se strmějším příčným profilem. Tato vrstva se rovněž projevuje kompaktnější mikrostrukturou s nižší pórovitostí. K nárůstu tloušťky nanášené vrstvy vede fakt, že při konstantní rychlosti podávání prášku dojde k depozici více částic prášku na danou velikost plochy [7] [17].

Rychlost posuvu trysky také ovlivňuje mechanické vlastnosti nanášeného povlaku. S její klesající hodnotou dochází ke zhoršení mechanických vlastností, například snížení modulu pružnosti povlaku, pevnosti a také adhezních sil. Adhezní síly jsou sníženy vlivem velmi vysokých zbytkových napětí, které mohou v krajních případech vést až k delaminaci jednotlivých vrstev povlaku. Rychlost posuvu trysky se běžně pohybuje v hodnotách desítek až stovek milimetrů za sekundu [7].

#### 5.2.2. Rychlost podávání prášku (feed rate)

Rychlost podávání prášku je definována jako množství práškového materiálu, které je přivedeno do trysky za jednotku času – udává se v gramech za sekundu. Při pozorování vlivu rychlosti podávání prášku na kvalitu nanášeného povlaku je v prvé řadě nutno si uvědomit, že

částice jsou do trysky podávacím plynem přiváděny s nižší rychlostí, než je rychlost plynu unášecího. Rychlost unášecího plynu musí vždy být mnohonásobně vyšší, aby došlo k dostatečnému urychlení částic prášku v průběhu trysky. V důsledku třetího Newtonova zákona je urychlení těchto částic podmíněno zpomalením částic unášecího plynu. S rostoucí rychlostí podávání prášku je tento jev stále více patrný, protože unášecí plyn je více zpomalován větším množstvím částic prášku. Důsledkem tohoto jsou nižší dopadové rychlosti částic a s tím spjaté snížení mechanických vlastností povlaku. Pro dosažení významných úrovní toho negativního vlivu je však nutno do trysky přivádět takové množství částic prášku, které je mnohem vyšší, než jsou běžně používané rychlosti podávání prášku. Dále – rychlost podávání prášku má vliv na tloušťku nanášené vrstvy stejným způsobem, jako je tomu při snížení rychlosti posuvu trysky. Příliš vysoké hodnoty rychlosti podávání prášku mohou též způsobit změnu trajektorie a rychlosti dopadajících částic vlivem srážek s částicemi odraženými od povrchu substrátu, a může docházet ke snížení efektivity depozice [1] [7] [17].



Obr. 12 – Závislost rychlosti podávání prášku a rychlosti příčného posuvu trysky na výsledné tloušť ce povlaku [17].

#### 5.2.3. Vzdálenost průchodů trysky (scanning step)

Povlaky při metodě Cold Spray nejsou nanášeny pouze po svislých vrstvách, ale tyto vrstvy jsou dále tvořeny nejčastěji rovnoběžnými vrstvičkami, jejichž parametry závisí zejména na rychlosti podávání prášku a rychlosti posuvu trysky. Vzdálenost průchodů trysky se uvádí v milimetrech, a představuje vzdálenost středů dvou rovnoběžně nanesených vrstev povlaku. Jednotlivé rovnoběžné vrstvy se vzájemně částečně překrývají tak, aby došlo k rovnoměrnému nanesení vrstev povlaku. Z tohoto důvodu je nutno volit vhodnou vzdálenost průchodů trysky tak, aby povlak byl nanesen rovnoměrně bez vzniku výrazně nerovnoměrného příčného profilu vrstev. Vzdálenost průchodů trysky se obvykle pohybuje v hodnotách několika málo milimetrů [7].

#### 5.2.4. Odstupová vzdálenost (standoff distance, spray distance)

Odstupovou vzdáleností (*standoff distance* či *spray distance*) se rozumí vzdálenost mezi koncem výstupní části trysky a povrchem substrátu, na který je povlak nanášen. Udává se opět v milimetrech. Odstupová vzdálenost musí být optimální z hlediska zpomalení proudu plynu, který vystupuje z nadzvukové části trysky do okolí; tento plyn je prudce zpomalován již na krátké vzdálenosti od výstupní části trysky a při zvýšení odstupové vzdálenosti by docházelo ještě k intenzivnějšímu zpomalení. Se zpomalením unášecího plynu se samozřejmě pojí i zpomalení částic ním unášených, a tedy zhoršení kvality povlaku a také efektivity depozice. Je

však nezbytné připomenout též existenci rázové vlny před povrchem substrátu, jakožto důsledek existence překážky nadzvukového proudu plynu. Při snižování odstupové vzdálenosti tato rázová vlna nabývá na intenzitě a při průchodu částic touto vlnou dochází k jejich prudkému zpomalení. Optimální odstupová vzdálenost je tedy kompromisem mezi uvedenými faktory, a běžně se pohybuje v řádu desítek milimetrů (12 až 60 mm) [1] [7].



Obr. 13 – Závislost DE (a) a relativní DE (b) na odstupové vzdálenosti [7].

#### 5.2.5. Úhel nástřiku

Úhel nástřiku představuje úhel mezi osou trysky a normálou plochy substrátu, na kterou je nanášen povlak. S rostoucím úhlem nástřiku klesá kvalita nanášeného povlaku, což se projevuje zejména zvýšením pórovitosti. Tento jev je možno vysvětlit rozkladem vektoru rychlosti dopadající částice na složku kolmou a rovnoběžnou s normálou plochy substrátu. Při zvyšování úhlu nástřiku lze pozorovat pokles složky rovnoběžné a nárůst složky kolmé; k uskutečňování vazeb částic k povrchu substrátu však přispívá pouze složka rovnoběžná. Zvyšováním úhlu nástřiku je tedy dosaženo změny efektivní dopadové rychlosti částic (vektoru rovnoběžného s normálou plochy substrátu), a tím jsou zhoršeny vlastnosti povlaku jakožto důsledek nedostatečně kvalitních vazeb částic. Zvyšováním úhlu nástřiku též dochází k nekonzistentní odstupové vzdálenosti napříč tloušť nanášené vrstvy povlaku a tím dochází ke vzniku nekonzistentní hodnoty efektivity depozice, a tedy i vzniku pórovitosti o určitém vzdálenostně-závislém profilu [1] [7] [18].

#### 5.2.6. Trajektorie pohybu trysky

Trajektorie pohybu trysky by měla zajistit zejména homogenní hustotu částic naneseného povlaku, a tedy i vlastností povlaku. Při nanášení povlaku na rovinnou plochu (např. plech) se obecně využívá trajektorie "cik-cak", tedy rovnoběžných průchodů trysky po celé rovinné ploše. Při plochách, které jsou však geometricky složitěji popsatelné, je vhodné použít takovou trajektorii trysky, která zajistí výše uvedené požadavky; tato trajektorie se od běžné trajektorie "cik-cak" liší. Může se využít například trajektorie spirály. Složitější trajektorie trysky jsou navrženy a řízeny použitím počítačového softwaru CAD/CAM [7].

#### 6. Substráty

#### 6.1. Význam substrátů, geometrie

Substrát představuje nejčastěji kovovou součást, jejíž povrch při metodě Cold Spray slouží jako základna pro nanášení povlaku. Jeho mechanické a fyzikální vlastnosti a geometrie tedy hrají zásadní roli při depozici povlaků a přímo určují kvalitu těchto povlaků. Substráty nejčastěji bývají buď rovinné (např. plech), nebo válcové (tyče nebo trubky).

#### 6.2. Vlivy vlastností substrátu a čistoty jeho povrchu na kvalitu nanášeného povlaku

Jak již bylo řečeno, vlastnosti substrátu mají nezanedbatelný vliv na vlastnosti naneseného povlaku, a to zejména z hlediska kvality rozhraní povlaku a substrátu, což určuje především přilnavost, a tedy adhezní síly na rozhraní povlaku a substrátu. Z hlediska vlivu fyzikálních vlastností pak lze hovořit o vlivu např. součinitele tepelné roztažnosti substrátu či jeho elektrické vodivosti, a to již v kontextu kvality celého povlakovaného systému, tedy souboru prvků povlak + substrát.

#### 6.2.1. Vlivy mechanických vlastností substrátu

Vliv mechanických vlastností substrátu (především tvárnosti) se projevuje zejména na uskutečňování vazeb dopadajících částic povlaku. Při dopadu částic na povrch substrátu dochází k deformaci jak částic povlaku, tak i samotného substrátu, a snížením tvárnosti materiálu substrátu lze jeho deformaci značně omezit, což se projeví zhoršením kvality vazeb mezi povlakem a substrátem. Při zvýšení tvárnosti lze pozorovat naopak zlepšení kvality zmíněných vazeb. Z této závislosti lze též usoudit, že při dopadu tvárné částice na méně tvárný substrát dojde přednostně k deformaci částic, deformace substrátu bude značně nižší. Při dopadu velmi tvrdých (a málo tvárných) částic na povrch substrátu dojde k deformaci substrátu, do jehož povrchu částice proniknou hlouběji než v opačném případě, a jejich konečný tvar bude bližší tvaru původnímu. Celková velikost deformace částic i substrátu závisí na materiálových a procesních parametrech metody Cold Spray. Rovněž lze pozorovat odlišný mechanismus tvorby vazeb při hladkém a členitém povrchu substrátu; při mikroskopicky hladkém povrchu substrátu nastává tvorba vazeb chemickou interakcí částice povlaku a substrátu, při členitějším povrchu lze pozorovat i tvorbu vazeb mechanických [1] [11].

Vliv mechanických vlastností substrátu na částice povlaku je podmíněn uvažovanou vzdáleností od rozhraní povlaku a substrátu. Jinými slovy – při tvorbě povlaku velké tloušťky je substrátem silně ovlivněno několik prvních nanesených vrstev a s rostoucím počtem vrstev se mechanické vlastnosti substrátu na jednotlivých vrstvách povlaku projevují stále méně a méně. Jeden z výzkumných článků [11] uvádí, že mechanické vlastnosti substrátu se na nanášeném povlaku projevují až do tloušťky povlaku 50 µm. Poté tyto vlivy zanikají [11].

#### 6.2.2. Vliv čistoty a stavu povrchu substrátu

Zde se hodí připomenout požadavek jisté chemické čistoty povrchu substrátu. Substráty bývají často pokryty nečistotami, jako jsou například oxidy pasivační vrstvy, a tyto nečistoty brání v uskutečňování vazeb částic povlaku k substrátu a značně tedy zhoršují adhezní sílu povlaku a substrátu. Dopadající částice mají sice schopnost poměrně efektivně rozbíjet tuto souvislou pasivační vrstvu v jednotlivé "ostrůvky" v závislosti na své dopadové rychlosti, přítomnost

těchto nečistot však nelze zcela odstranit. Při vysokých požadavcích na adhezní sílu povlaku a substrátu nebo použití materiálů, které jsou obtížně zpracovatelné metodou Cold Spray, je vhodné povrchy substrátu před depozicí chemicky či mechanicky ošetřit, k čemuž lze využívat např. brokování, otryskání apod. Proces odstraňování pasivační vrstvy dopadajícími částicemi je nazýván aktivací povrchu a byl blíže rozebrán v kapitole 1 [1] [2].



Obr. 14 – Narušení vrstvy oxidů na rozhraní povlaku titanu a substrátu titanu dopadem částic povlaku [1].

#### 6.2.3. Vliv zvýšené teploty substrátu

Během procesu Cold Spray dochází k zahřívání substrátu a částic, a to buď cíleně (např. předehříváním unášecího plynu či zahříváním povrchu substrátu), nebo volně (zahřívání místa dopadu částic jako důsledek jejich rozsáhlé plastické deformace). Dochází tedy ke změně teplot povlaku a substrátu a potenciálně i k projevu rozdílné tepelné roztažnosti těchto prvků. Výsledky experimentů ukázaly, že při pozorování negativních účinků tepelné roztažnosti je rozhodujícím faktorem rozdíl mezi součiniteli tepelné roztažnosti povlaku a substrátu. Pokud má materiál nanášeného povlaku vyšší hodnotu součinitele tepelné roztažnosti než substrát, dojde ke tvorbě tahových zbytkových napětí; tato napětí mají negativní vliv na životnost povlakovaného systému. Pokud má materiál nanášeného povlaku nižší hodnotu součinitele roztažnosti než substrát, dojde ke tvorbě zbytkových tlakových napětí, které naopak pozitivně ovlivňují životnost povlakovaného systému. Oba případy se projeví samovolným ohybem povlakovaného systému. Velikost takto způsobených pnutí je úměrná rozdílu mezi zmíněnými součiniteli tepelných roztažností. Negativní vlivy tepelných roztažností jsou pak obzvláště patrné při použití vysokých procesních teplot [1] [19].

Z hlediska mikrostruktury má zahřívání substrátu vliv na pokles jeho tvrdosti a pevnosti a nárůst tvárnosti, což je spojeno mimo jiné i s růstem zrn (zde dochází ke střetu vlivu růstu zrn a stále intenzivnějšího deformačního zpevnění substrátu). Pokles pevnosti a tvrdosti může být značný a teplotu předehřevu substrátu (pokud je substrát předehříván) je tedy nutno volit s ohledem na ztráty těchto vlastností. Při zvýšených teplotách substrátu během depozice rovněž dochází k relaxaci tlakových vnitřních napětí, které v substrátu vyvolávají dopady částic povlaku, což se projevuje krom poklesu mechanických vlastností také zhoršením únavové životnosti

substrátu. Tuto relaxaci napětí lze pozorovat i v samotném povlaku. Pokles zmíněných mechanických vlastností substrátu však může být vykompenzován vyššími adhezními silami povlaku a substrátu a též vyšší pevností povlaku, protože zvýšení teploty substrátu (a obecně místa dopadu částic) podporuje vznik ucelenějšího povlaku s nižší pórovitostí. Při zahřívání substrátu lze pozorovat například nárůst elektrické vodivosti povlakovaného systému, což značí vyšší ucelenost povlaku a nižší obsah pórů, a to napříč tomu, že vyšší deformace částic povlaku a substrátu zvyšují koncentraci mřížkových poruch, například dislokací, které elektrickou vodivost zhoršují [11].



Obr. 15 – Závislost tvrdosti povlaku na teplotě substrátu pro jednotlivé kombinace materiálů povlaku a substrátu. Odlišné kombinace těchto materiálů vykazují vlivem svých rozdílných mechanických vlastností i rozdílnou odezvu na zvýšenou teplotu substrátu [11].

## 7. Výhody a nevýhody metody Cold Spray

#### 7.1. Výhody metody Cold Spray

Mezi důležité výhody metody Cold Spray lze zařadit následující [1]:

- Proces probíhá výhradně v tuhém skupenství materiálů bez natavení prášku či substrátu
  - o Žádný či minimální růst zrn
  - Žádné fázové a pouze nezbytné strukturní změny
  - Žádná oxidace
- Vysoká síla vazeb částic povlaku a substrátu (v porovnání s jinými metodami depozice povlaků)
  - Nízká pórovitost
  - Velmi dobré mechanické vlastnosti povlaku
  - Velmi dobré fyzikální vlastnosti povlaku
  - Výborná korozní odolnost
- Příznivá (tlaková) zbytková napětí
  - Velmi dobrá únavová životnost
- Možnost zpracovávat kombinace materiálů s velmi rozdílnými vlastnostmi
- Možnost tvorby povlaků vysoké tloušťky

Výhody metody Cold Spray vyplývají zejména při srovnání této metody s jinými metodami nanášení povlaků, například s metodami rodiny *Thermal Spray* či při navařování. Výčet těchto výhod a nevýhod a jejich význam se tedy často nese právě v duchu porovnání těchto metod.

#### 7.1.1. Žádné natavení prášku a substrátu

Jak již bylo v předešlém textu několikrát uvedeno, zásadní specifikum metody Cold Spray spočívá ve skutečnosti, že tento proces probíhá při materiálech v tuhé fázi. Nedochází k žádnému globálnímu ani lokálnímu natavení substrátu či prášku, což je v mnoha ohledech shledáno jako benefiční z několika důvodů. Jedním z těch důvodů může být například zamezení výrazného růstu zrn, což by vedlo ke zhoršení mechanických vlastností povlakovaných systémů. Další výhodou této metody je schopnost velmi dobře zachovat původní fázové složení prášku a poskytuje tedy možnost velmi dobře ovládat výsledné vlastnosti povlakovaného systému. [1] [2].

#### 7.1.2. Vysoká síla vazeb částic povlaku a substrátu

Povlaky vytvořené metodou Cold Spray poskytují vysoké adhezní i kohezní síly. Kvalitní vazby částic povlaku, tvořící soudržný celek, jsou rovněž signalizovány nízkými hodnotami pórovitosti, která se obvykle pohybuje v řádech pouze několika málo procent. Tyto nízké hodnoty pórovitosti propůjčují povlakům vytvořeným metodou Cold Spray jednak velmi dobré mechanické vlastnosti (pevnost, tvrdost), dobré fyzikální vlastnosti (elektrická a tepelná vodivost) a výborné korozní odolnosti a únavové životnosti. Pórovitost povlaků, a tedy i mechanické a fyzikální vlastnosti, lze upravit vhodným tepelným zpracováním povlaku po jeho nanášení; k tomuto účelu se využívá žíhání [1] [10].

#### 7.1.3. Existence zbytkových napětí

Při depozici částic povlaku vzniká vlivem rozsáhlé plastické deformace substrátu a částic povlaku pole intenzivních tlakových napětí, které má pozitivní vliv na mechanické vlastnosti povlaku a také na jeho únavovou životnost. Oproti metodám depozice, při kterých dochází k tavení vstupního materiálu (HVOF, Plasma spray) a následně ke vzniku tahových napětí vlivem smršťování materiálu po vysokém zahřátí, mají tedy tyto povlaky prodlouženou životnost a výrazně lepší mechanické vlastnosti. Také se při těchto metodách nanášení povlaků za tepla projevuje takové nashromáždění intenzivních tahových pnutí v povlaku s jeho rostoucí tloušťkou, že dochází k delaminaci jednotlivých vrstev, a nanášení ochranných povlaků vysokých tlouštěk je značně obtížné či nemožné. V tomto hledisku opět vyniká metoda Cold Spray, která zmíněným omezením trpí mnohem méně. Při žíhání povlaků však dochází k relaxaci napětí, a tedy zániku tohoto benefičního napěťového pole [1] [18] [19].

#### 7.1.4. Možnost zpracovávat kombinace materiálů s velmi rozdílnými vlastnostmi

Při nanášení povlaků metodou Cold Spray na zvolený substrát je možnost spolehlivě volit kombinace materiálů prášku a substrátu. Tato skutečnost je umožněna zejména nízkými procesními teplotami, při kterých je zamezeno vzniku nechtěných fází zvolených materiálů. Tyto fáze mohou být velmi křehké a mohou výrazné zhoršovat mechanické vlastnosti povlakovaného systému. Zajímavé též může být použití kombinace prášků rozdílných materiálů pro vznik kompozitních povlaků – například použití kovového a keramického prášku. Velmi tvrdé keramické částice způsobují pěchování kovových částic povlaku při depozici a zásadně tedy zvyšují jejich deformaci. Zvýšená deformace těchto částic je považována za benefiční a může vést ke snížení pórovitosti či ke zlepšení mechanických vlastností výsledného povlaku. Rovněž dochází ke zvýšení únavové životnosti povlakovaných systémů [1] [12].

#### 7.2. Nevýhody a omezující faktory metody Cold Spray

Při pozorování metody Cold Spray je naprosto žádoucí krom výhod a jejich vysvětlení též uvést nevýhody a omezení, které tuto metodu doprovází. Tato podkapitola se těmto nevýhodám věnuje a stručně je charakterizuje. Mezi tyto nevýhody lze zařadit následující:

- Velmi nízká tvárnost naneseného povlaku
- Omezený rozsah zpracovatelných materiálů
  - Požadavek dostatečné tvárnosti za nízkých teplot
  - Požadavek dostatečné tvrdosti substrátu
- Požadavek přímé dosažitelnosti substrátu

#### 7.2.1. Velmi nízká tvárnost naneseného povlaku

Nízká tvárnost povlaku je spojena s velmi vysokou plastickou deformací částic při tvorbě povlaku. Lze hovořit o již vyčerpané plasticitě částic, a tvárnost povlaku je značně omezena. Tvárnost povlaku je opět zhoršena přítomností určité úrovně pórovitosti a nečistot v jeho mikrostruktuře. Při depozici povlaků (a při požadavku na dostatečnou tvárnost povlaku) touto metodou je tedy nezbytné dbát na navazující tepelné zpracování povlakovaného systému. Žíháním lze velmi efektivně docílit ucelenější mikrostruktury a též relaxace zbytkových tlakových pnutí [1] [12].

#### 7.2.2. Omezený rozsah zpracovatelných materiálů

Omezení rozsahu zpracovatelných materiálů je při nasazení metody Cold Spray kladeno zejména z hlediska jejich dostatečné tvárnosti při nízkých teplotách. Jak již bylo zmíněno, při nedostatečné plastické deformaci dopadajících částic a substrátu nedochází ke vzniku dostatečně kvalitních vazeb na rozhraní povlaku a substrátu (nebo mezi samotnými částicemi povlaku), což se projeví výrazným zhoršením mechanických vlastností povlaku, ale také například snížením depoziční efektivity. Je tedy nutno volit buď materiály dostatečně tvárné, nebo jejich tvárnost zvyšovat. K tomuto účelu lze využít buď předehřívání unášecího plynu nebo předehřívání substrátu, jak již bylo několikrát nastíněno. Rovněž je kladen požadavek na dostatečnou tvrdost substrátu, a to v rámci dostatečné plastické deformace dopadajících částic při depozici. Při nedostatečné tvrdosti substrátu by docházelo ke vzniku kráterů bez možnosti vytvoření kohezního celku. Při přílišné tvrdosti substrátu by naopak mohlo docházet k erozivnímu namáhání substrátu a k tvorbě nedostatečně kvalitních mechanických a metalurgických vazeb mezi substrátem a povlakem [1] [6].

#### 7.2.3. Požadavek přímé dosažitelnosti substrátu

Pod požadavkem přímé dosažitelnosti substrátu se označuje omezení metody Cold Spray jednoduše nanášet povlaky pouze na plochy, které jsou pod tryskou přímo dostupné, tzn. proud unášecího plynu s částicemi nelze snadno "zakřivit" tak, aby bylo dosaženo nanášení povlaku například na plochy vodorovné s podélnou osou trysky či na plochy vnitřní. K těmto účelům je nutno využít speciálních konstrukcí nadzvukových trysek, které tyto plochy zpřístupní; jedná se například o trysky pravoúhlé [1].

#### 8. Aplikace metody Cold Spray

Metodou Cold Spray je možno vytvářet buď samostatná tělesa plnící požadované funkce (například příruby a potrubí), nanášet povlaky na již stávající komponenty za účelem jejich korozní, únavové či erozní ochrany a také efektivně opravovat komponenty, poškozené těmito faktory. V rámci dosažení požadované rozměrové přesnosti nanášených povlaků a zvýšení jakosti povrchu se povlaky po depozici často zpracovávají třískovým obráběním. Při nevhodné geometrii poškozené komponenty, která má být opravena nanesením povlaku metodou Cold Spray, je v rámci úpravy této geometrie před depozicí rovněž možno využít třískového obrábění [7].

Povlaky, nanášené metodou Cold Spray, tedy mohou plnit funkce pevnostní, ochranné a speciální. Optimálními materiály, které splňují požadavky na mechanické, korozní či jiné fyzikální vlastnosti povlaků, mohou být kovy, kompozitní materiály (např. kovové matrice s keramickými částicemi), keramiky, polymetry, nanomateriály apod. V následujícím textu jsou uvedeny a podrobněji rozebrány některé z konkrétních nasazení metody Cold Spray [20].

#### 8.1. Ochranné a pevnostní povlaky pro letecký průmysl

Jednou z dominantních oblastí využití povlaků nanášených metodou Cold Spray je průmysl letecký. Na součásti letounů jsou kladeny velmi vysoké nároky z hlediska požadovaných mechanických vlastností, korozní odolnosti, odolnosti vůči otěru, únavové životnosti atp., a tedy na vysokou bezpečnost při provozu. Tyto součásti bývají vystaveny velmi vysokému namáhání a dochází tedy k jejich značnému opotřebení. Metoda Cold Spray zde nachází své uplatnění při opravách součástí, které jsou poškozeny vlivem koroze, otěru, abrazivního nebo erozivního opotřebení, či při jejich preventivní korozní a únavové ochraně. V leteckém průmyslu lze nalézt povlaky hliníku, hořčíku, titanu a jejich slitin, a to zejména z důvodu vysokého poměru pevnosti ku hmotnosti zmíněných materiálů. Může se jednat například o povlakování komponent v převodovkách vrtulníků, které bývají vyrobeny ze slitin hořčíku, a vlivem působení případného korozního prostředí dochází mezi těmito komponentami a komponentami přilehlými ke vzniku galvanického článku, a tedy k elektrochemické korozi. Tomuto lze efektivně zamezit povlakováním těchto komponent, k čemuž se využívá Cold Spray slitin hliníku. Tuto metodu nalézt dále při opravách mechanického a korozního poškození podpěr rotorů vrtulníků [1] [7].

Dalším příkladem využití této metody v leteckém průmyslu může být povlakování hydraulického potrubí bojových letounů, které je vlivem vibrací abrazivně opotřebováno. Kontaktní plochy se zde povlakují využitím povlaků titanu. Využití této metody lze nalézt také při opravách turboventilátorových motorů, jejichž spodní část vnitřního povrchu pláště motoru je poškozována nashromážděním vody, a dochází zde ke kontaktní únavě (pittingu). K opravě se využívá studené povlakování hliníkovými slitinami. Metoda Cold Spray nachází své uplatnění také při opravách vnějšího pláště trupu letadel, jehož plechy jsou poškozovány erozí při prudkých srážkách s drobnými tělesy zejména při vzletu a přistávání. Při těchto opravách jsou nanášeny povlaky slitin hliníku. V poslední řadě lze hovořit o opravách komponent podvozku letounů, které jsou rovněž vystaveny vlivům okolního prostředí a při opotřebení jsou opravovány nanášením povlaků niklu (slitiny typu Inconel), zpracovávaných metodou Cold Spray. Pro tento účel se používají také slitiny hliníku s vysokou korozní odolností [1] [7] [21].



Obr. 16 – Příklady oprav leteckých komponent metodou Cold Spray: a) Uložení rotoru vrtulníku AH-64, b) Oprava komponenty převodovky vrtulníku F18-AMAD, c) Oprava předního rámu motoru T-700 [7].

#### 8.2. Antibakteriální a bio-kompatibilní povlaky

Výzkumy ukázaly, že některé materiály mají zajímavou schopnost ničit určité druhy bakterií při chemických procesech mezi nimi a povrchem takového materiálu. Do kategorie těchto materiálů lze zařadit především měď a její slitiny a některé z kompozitních materiálů. Schopnost mědi zabíjet bakterie spočívá v reakci iontů mědi s těmito bakteriemi; ionty pronikají přes membránu bakterie a rozkládají ji. Mezi kompozitní materiály s antibakteriálními účinky lze také zařadit například kompozit, složený z titanové matrice a oxidu zinku (ZnO-Ti), nebo kompozitní materiál HA-Ag/PEEK (biokeramický materiál hydroxyapatit a plast polyetereterketon). Uvedené materiály nacházení svá použití zejména v medicíně (nemocniční vybavení), kde je požadavek sterilního prostředí naprosto zásadní. Stejný požadavek je kladen v průmyslu potravinářském a též v průmyslu chemickém, kde se povlaky těchto materiálů, zpracované metodou Cold Spray, také využívají [1].



Obr. 17 – Měděný povlak vysoké tloušťky pro zařízení potravinářského průmyslu [20].

Metodou Cold Spray byly také naneseny povlaky samotného hydroxyapatitu (HA či HAP), a to na řadu substrátů. Během těchto depozic nedošlo k porušení strukturní integrity povlaku a využití metody Cold Spray je zde považováno za úspěšné [22].

#### 8.3. "Chytré" povlaky

Metoda Cold Spray může být díky svým nízkým procesním teplotám využita k depozici mikrosnímačů spolu se speciálními funkčními povlaky na povrchy konstrukcí a zařízení, čehož se provádí za účelem diagnostiky provozního stavu těchto konstrukcí či zařízení v reálném čase. Jedná se například o monitorování zatížení mostních konstrukcí, stavu rozvodných sítí, větrných turbín, leteckých prostředků, automobilů, lodí, potrubí a stavební techniky [22].

#### 8.4. Tribologické povlaky

Účelem tribologických povlaků je zejména zamezení opotřebení vlivem otěru kontaktních ploch těles. Opotřebení na těchto plochách lze snížit buď snížením součinitele tření (mazáním kontaktních ploch) nebo zvýšením tvrdosti těchto ploch. Vhodnými povlaky, snižujícími opotřebení otěrem, jsou například povlaky WC-Co (karbid wolframu s kobaltovou matricí), WC-Ni (karbid wolframu s niklovou matricí) či Ni-Cr-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (Stellity) [1].

Zajímavé jsou rovněž povlaky samomazné, které prostřednictvím lubrikace snižují součinitel tření mezi kontaktními plochami a tím i opotřebení otěrem těchto ploch. Pro tento účel se využívají povlaky MoS<sub>2</sub> nebo povlaky hBN (hexagonální nitrid boru) [1].
# II. Vysokopevnostní oceli

# 1. Oceli, jejich složení, výroba a rozdělení

V technické praxi je často využíváno slitin železa a uhlíku, mezi které patří oceli a litiny. Oceli jsou slitiny železa a uhlíku s maximální koncentrací uhlíku rovné 2,14 hmotnostních procent. Tyto slitiny jsou běžně používané zejména pro své široké spektrum mechanických a technologických vlastností v závislosti na chemickém složení a stavu mikrostruktury. Význam ocelí a litin rovněž signalizuje jejich objem výroby [23] [24].

Proces výroby oceli počíná při výrobě surového železa ve vysokých pecích za redukce železných rud. Surové železo následně prochází procesem zkujňovaní, pod čímž se rozumí proces snižování uhlíku v železe. Ke zkujňování se využívají oxidační činidla, například oxid železnatý (FeO). Konečným krokem je dezoxidace železa, při které se využívají sloučeniny železa a dalších prvků, například FeMn či FeSi. Dle snížení obsahu oxidu železnatého ve struktuře výsledné oceli je možné oceli dělit na uklidněné, polouklidněné a neuklidněné. Je nutno podotknout, že kyslík má ve struktuře oceli nepříznivé účinky a oceli neuklidněné, tedy bez snížení obsahu kyslíku, mají kvůli jeho přítomnosti ve struktuře zhoršené mechanické vlastnosti a jsou považovány za málo kvalitní [24] [25].

Struktura ocelí běžně obsahuje prvky doprovodné, kterých nabude při své výrobě samovolně, nebo účelným přidáním s cílem zlepšení mechanických vlastností. Tyto doprovodné prvky mohou být prospěšné a škodlivé. Mezi škodlivé doprovodné prvky je možno řadit například fosfor, síru, kyslík, dusík a vodík. Na druhou stranu, prospěšnými doprovodnými prvky bývají mangan, křemík a hliník. Při dosažení stanovené koncentrace přísady ve struktuře oceli hovoříme o legovacích (či legujících) prvcích. Mezi nejčastější legovací prvky lze řadit chrom, nikl, mangan, molybden, wolfram, vanad, titan a hliník. Uvedené legující prvky zlepšují mechanické, fyzikální či technologické vlastnosti ocelí a dodávají jim specifické vlastnosti, kterými může být korozivzdornost, žáruvzdornost, žárupevnost a podobně [25].

Oceli lze rozdělovat dle několika hledisek:

- Dle navazujícího zpracování
  - Oceli ke tváření
  - Oceli k odlévání
- Dle chemického složení (oceli ke tváření)
  - o Oceli nelegované
    - Obvyklých jakostí
    - Jakostní
    - Ušlechtilé
    - Oceli legované
      - Jakostní
        - Ušlechtilé
- Dle využití

0

- Oceli konstrukční
- Oceli nástrojové
- Dle speciálních vlastností
  - o Oceli korozivzdorné
  - o Oceli žáruvzdorné
  - o Oceli žárupevné
  - Oceli otěruvzdorné

# 2. Vybrané druhy vysokopevnostních ocelí

# 2.1. Bainitické oceli

## 2.1.1. Bainitická přeměna a struktura

Prvním významným druhem ocelí s vysokou pevností jsou oceli bainitické. Jejich název je odvozen od názvu fáze, kterou je tvořena jejich mikrostruktura (bainit). Bainit je nelamelární feriticko-karbidická směs, která vzniká přeměnou z tuhého roztoku gama (austenitu) rychlým ochlazením. Typickým znakem této mikrostruktury jsou feritické jehlice či laťky spolu s jemnými karbidy, rozprostřenými v objemu nebo na hranicích těchto jehlic či latěk. Dle umístění karbidů lze mikrostrukturu bainitických ocelí dělit na bainit horní a dolní; struktura horního bainitu je charakterizována umístěním částic karbidů na hranicích jehlic a latěk, dolní bainit je specifikován umístěním těchto částic v objemu feritické složky [24].

Jak již bylo řečeno, pro vznik bainitu přeměnou z austenitu je nutno ocel ochlazovat dostatečnou rychlostí v rámci omezení difuze karbidů železa a případné tvorby struktury perlitické, a hovoříme o bainitické přeměně. Tato přeměna probíhá v rozsahu teplot, označovaných jako B<sub>S</sub> a B<sub>f</sub> (bainit start a bainit finiš). Dle intenzity omezení difuze vzniká ve struktuře oceli právě již charakterizovaný horní či dolní bainit. Oba druhy bainitu vznikají velmi podobným mechanismem, avšak samotné feritické laťky jsou při dolním bainitu přesycené uhlíkem, jehož difuze je omezena, a dochází tedy k vylučování karbidů uvnitř feritických latěk. Z tohoto důvodu mívá horní bainit zpravidla nižší pevnost než bainit dolní, jehož pevnost dosahuje až 1500 MPa. Charakter bainitické přeměny leží na rozhraní přeměn difuzních a bezdifuzních – lze hovořit o střihovém mechanismu, kontrolovaném difuzí uhlíku. Mezi typické znaky této přeměny patří existence inkubační doby zárodků bainitické fáze a následná inkubace a růst, substituční (přísadové) atomy však nemohou difundovat. Rovněž dochází k uplatňování střihového mechanismu a vzniku reliéfu na povrchu. Ve struktuře bainitické oceli se krom feritu a částic karbidů také nachází zbytkový austenit, který je v této struktuře však shledán jako žádoucí z důvodu zlepšení deformačních charakteristik této struktury l24] [25] [27].

Bainitických struktur je navozováno prostřednictvím bainitického kalení, které může být buď nepřetržité nebo izotermické. [25] [27].



Obr. 18 – Struktura horního a dolního bainitu [26].



Obr. 19 - Mikrostruktura dolního bainitu [26].



Obr. 20 – Podíl bainitu ve struktuře oceli dle kalící teploty [25].

#### 2.1.2. Vlastnosti a využití bainitických ocelí

Vysoká koncentrace malých částic karbidů v pevné a houževnaté matrici feritu vede k velmi dobrým mechanickým vlastnostem, zejména k vysoké pevnosti a tvrdosti, a to při zachování poměrně vysoké houževnatosti. Z tohoto důvodu nachází tato ocel uplatnění například při výrobě velmi namáhaných strojních součástí, v automobilovém průmyslu a zejména při výrobě kolejnic pro železniční dopravu. Nevýhodou bainitické struktury (v kontextu kolejnic železniční dopravy) je její značné opotřebení třením, které je vyšší než opotřebení perlitické struktury. Řešením tohoto problému je legování bainitických ocelí chromem nebo jinými legujícími prvky, které zvýší odolnost vůči opotřebení tvorbou velmi tvrdých karbidů. Oceli bainitické struktury, které jsou legované křemíkem, manganem a chromem, a s nízkým obsahem uhlíku, prokazují dostatečnou pevnost, vysokou odolnost vůči opotřebení třením a vysokou lomovou houževnatost, a používají se například pro výrobu kolejnic vysokorychlostních tratí japonských železnic. Dále je možno se s těmito kolejnicemi setkat v Anglii, USA a také v České republice. Mezi bainitické oceli zde používané k výrobě kolejnic lze zařadit například ocel s označením Lo8CrNiMo, což je ocel vyvinutá v rámci spolupráce firmy Železárny Třinec a.s. s firmou DT Výhybkárna a strojírna, a.s., ocel s označením bainite 1400, vyvinutá firmou Železárny Třinec a.s. a také ocel Dobain® MP380 výrobce voestalpine Schienen GmbH [27] [28] [29] [30].

# 2.2. Martenzitické oceli

#### 2.2.1. Martenzitická přeměna a nelegované martenzitické oceli

Martenzitické oceli tvoří druhou, velmi významnou kategorii vysokopevnostních ocelí. Vysoké pevnosti je zde dosaženo martenzitickou přeměnou, která vede k přeměně houževnaté austenitické struktury na velmi tvrdou, pevnou a křehkou strukturu martenzitickou. Martenzit je vysoce přesycený nerovnovážný tuhý roztok uhlíku v železe, typický svou deskovitou (vysokouhlíkový martenzit) či laťkovitou (nízkouhlíkový martenzit) strukturou. Martenzitická přeměna vede k dosažení vysokého vnitřního pnutí, což je dále signalizováno "roztažením" krystalické mřížky z mřížky kubické – plošně středěné (FCC) na mřížku tetragonální – prostorově středěnou (BCT). Při této změně dochází ke změně objemu oceli, která martenzitickou přeměnou prochází, což opět přispívá k nárůstu pevnosti a tvrdosti martenzitické struktury vlivem působení intenzivních vnitřních pnutí [24] [25].

Martenzitická přeměna je jednou z přeměn bezdifuzních a projevuje se tedy střihovým mechanismem, a to okamžitě po dosažení teploty  $M_S$  (martenzit start), která s množstvím legujících prvků (s výjimkou kobaltu a hliníku) klesá. Koordinovaný pohyb atomů probíhá pouze na krátké vzdálenosti, tedy na vzdálenosti menší parametru krystalické mřížky. Tato přeměna je dále specifická vysokou rychlostí průběhu (rychlost šíření zvuku v dané oceli), a také atermickým charakterem; dané teplotě martenzitické přeměny odpovídá daný podíl martenzitu ve struktuře oceli. S tímto souvisí definice teploty  $M_f$  (martenzit finiš), jež je teplotou, při které žádné další ochlazení martenzitické struktury nevede k nárůstu podílu martenzitu ve struktuře nikdy nedosáhne hodnoty 100%, protože vysoké hodnoty vnitřního pnutí, spojené s výskytem martenzitu, stabilizují nepřeměněný austenit ve struktuře, přičemž hovoříme o zbytkovém austenitu. Podíl zbytkového austenitu ve struktuře uhlíkových konstrukčních ocelí bývá zhruba 2 až 5%. K odstranění podílu zbytkového austenitu, spolu se snížením vnitřních pnutí, se využívá popouštění [24] [25] [31].



Obr. 21 – Martenzitická struktura [26].



Obr. – 22 Množství zbytkového austenitu dle obsahu uhlíku [26].

Pro dosažení martenzitické přeměny je nutno ocel ochlazovat nadkritickou rychlostí. Tento proces je označován termínem martenzitické kalení. Martenzitické kalení může být nepřetržité či přetržité, přičemž tyto termíny odkazují na průběh teploty při kalení [24] [25] [27].

#### 2.2.2. Vysokolegované martenzitické oceli

Martenzitické oceli se obvykle legují chromem (12 až 18 hmotnostních procent chromu), niklem (pro zvětšení oblasti výskytu austenitu) či oběma těmito prvky, díky čemuž získávají velmi dobrou korozivzdornost. Takto legované oceli bývají v porovnání s jinými vysokolegovanými ocelemi poměrně levné, poskytují možnost tepelného zpracování, nabízí vysokou škálu pevnostních hodnot a mají rovněž dobrou odolnost vůči kavitaci. Své použití nachází v rámci namáhaných dílců v korozním prostředí (součásti čerpadel a vodních turbín), nebo v rámci ručních nástrojů (žiletky, nůžky, chirurgické vybavení) [24] [25].

#### 2.2.3. TRIP oceli

Oceli s označením TRIP (Transformation induced plasticity – transformačně indukovaná plasticita) jsou druhem vysokolegovaných martenzitických ocelí (Cr-Ni oceli), kde je

martenzitické přeměny dosaženo intenzivní deformací austenitu. Vlivem rozsáhlé plastické deformace je teplota M<sub>S</sub> navýšena nad teplotu okolí a dochází k zakalení oceli. Struktura takto zakalených ocelí je tvořena především feritem, bainitem a martenzitem a dále malým podílem zbytkového austenitu. Oceli tohoto druhu dosahují pevnosti přes 2000 MPa a velmi dobrých tažností, kterou zvyšuje podíl zbytkového austenitu ve struktuře oceli. Úpravy mechanických vlastností těchto ocelí lze docílit přidáním legujících prvků, mezi které patří křemík a hliník. Tyto prvky potlačují precipitaci karbidů při bainitické přeměně, což zlepšuje mechanické vlastnosti těchto ocelí. Míru deformace, kterou je nutno vyvodit v rámci deformační přeměny austenitu na martenzit, lze upravovat obsahem uhlíku, jehož nízké hodnoty vedou k transformaci austenitu již za nízkých deformací. Vyšším obsahem uhlíku je austenit stabilizován a k martenzitické přeměně je nutno dodat vysoké množství deformační energie. Tato energie může být dodána ve formě prudkého nárazu, což je předmětem využití těchto ocelí v automobilovém průmyslu na součásti karosérií [24] [25] [32] [33].

#### 2.2.4. Maraging oceli

Oceli, označované termínem Maraging (spojení termínů *martensite* a *age-hardening*) jsou martenzitické oceli vytvrzené stárnutím. Jedná se o vysokolegované oceli (např. niklem, kobaltem, chromem) s nízkým obsahem uhlíku (nejvýše 0,03 hmotnostních procent), které jsou samokalitelné. Tvrdost těchto ocelí je po zakalení velmi nízká a pro její zvýšení se tyto oceli popouští. S rostoucí teplotou popouštění těchto ocelí se zvyšuje jejich pevnost při zachování dobré houževnatosti. Během popouštění těchto ocelí dochází k vylučování intermetalických fází (například Ni<sub>3</sub>Ti, NiAl, NiMn), které zpevňují strukturu těchto ocelí. Po popouštění se dosahuje vysokých pevností od 1400 až po 2000 MPa. Další výhodou těchto ocelí je dobrá svařitelnost a korozní odolnost. Jejich nevýhodou bývá nízká odolnost vůči opotřebení otěrem a vysoká cena, která může dosahovat až pětinásobku ceny vysokolegovaných austenitických ocelí. Maraging oceli se využívají v různých oblastech, mezi které lze zařadit vojenský průmysl, medicínu, letecký a kosmonautický průmysl [12] [23] [24] [25] [34].



#### 2.3. Feritické a austenitické vysokolegované oceli

Oceli feritické a austenitické spolu s již zmíněnými vysokolegovanými ocelemi martenzitickými tvoří skupinu vysokolegovaných ocelí se speciálními užitnými vlastnostmi (korozivzdornost, žáruvzdornost atd). Výslednou strukturu vysokolegovaných ocelí lze zásadně ovlivnit přidáním prvků, stabilizujících jednotlivé fáze. Závislost existence či koexistence těchto fází ve struktuře oceli na chemickém složení (chromovém a niklovém ekvivalentu) je blíže určena Schaefflerovým diagramem, který je zobrazen na přiloženém obrázku.

Obr. 23 – Schaefflerův diagram [25].

### 2.3.1. Feritické vysokolegované oceli

Vysokolegované oceli s feritickou strukturou jsou nízkouhlíkové a legovány chromem (až 30 hm.%). Chrom, spolu s molybdenem, křemíkem, titanem atd. představují tzv. feritotvorné prvky; jedná se o prvky, které ve struktuře oceli stabilizují ferit. Tyto oceli mají v porovnání s ostatními vysokolegovanými ocelemi poměrně malou pevnost (450 až 700 MPa) a plasticitu. Během tuhnutí těchto ocelí dochází k precipitaci karbidů (fáze sigma) které způsobují křehnutí oceli. Feritické oceli s nízkým obsahem uhlíku se označují jako superferity. Jsou houževnaté, dobře svařitelné a mají dobrou odolnost vůči koroznímu praskání pod napětím. Feritické oceli s vysokým obsahem uhlíku jsou při pokojových teplotách křehké a žáruvzdorné. Využívají se zejména pro součásti s vysokým teplotním zatížením, mezi které lze řadit rekuperátory, topné odpory, málo namáhané součásti tepelných zařízení a podobně [24] [25].

# 2.3.2. Austenitické legované oceli

Legující prvky, stabilizující austenit, jsou v hojné míře obsaženy ve vysokolegovaných austenitických ocelích. Mezi tyto prvky lze řadit nikl, mangan, měď, uhlík a dusík. Mezi vlastnosti těchto ocelí lze řadit poměrně nízkou mez kluzu (200-300 MPa) a pevnost (550-650 MPa), vysokou tažnost a houževnatost, dobrou svařitelnost (po stabilizaci niobem, tantalem či titanem) a obtížnou obrobitelnost. Tyto oceli se využívají v chemickém průmyslu, jako součásti sklářských a keramických pecí, na topné odpory, tlakové nádoby, kuchyňské náčiní atp. [24] [25].

### 2.3.3. Hadfieldova ocel

Hadfieldovy oceli patří do skupiny austenitických manganových ocelí s obsahem manganu mezi hodnotami 12 až 15 hmotnostních procent. Struktury těchto ocelí se dosahuje ohřevem na teploty 980 až 1100°C a následným prudkým ochlazením, přičemž musí tato rychlost odpovídat požadavku zamezení vzniku nepříznivého karbidického síťoví. Hadfieldovy oceli jsou typické svou vysokou schopností deformačního zpevňování při vystavení nárazům či vysokým hodnotám vnějšího zatížení, a to při relativně nízké ceně. Specifickým způsobem vytvrzování Hadfieldových ocelí je vytvrzování explozí, přičemž tyto oceli získávají typické vlastnosti, mezi které lze řadit výborné mechanické vlastnosti vlivem rozsáhlých tlakových vnitřních napětí a také schopnost deformace rozdílnými mechanismy plastické deformace – deformačně indukovanou martenzitickou přeměnou, TRIP, TWIP a MBIP mechanismy a řadou dalších. Nejvýznamnějšími mechanismy deformace, spojenými s nárůstem pevnosti, jsou však dvojčatění a skluz dislokací. Tvrdost těchto ocelí dosahuje hodnot až 1000 HV, pevnost těchto ocelí se pohybuje okolo 800 až 900 MPa při tažnosti 35 až 50%. Tyto oceli se používají například pro komponenty těžebních a stavebních strojů (lžíce bagrů), na sbíječky a též v železniční dopravě [25] [35] [36] [37].

#### 2.3.4. Duplexní oceli

Pod tímto pojmem jsou ukryty vysokolegované oceli dvoufázové, které bývají buď austeniticko-feritické nebo feriticko-martenzitické (též označovány jako poloferitické). Účelem těchto ocelí je kombinace příznivých vlastností obou fází, čehož je dosaženo jejich koexistencí ve struktuře oceli. Při ocelích austeniticko-feritických je upraven obsah chromu a niklu tak, aby spadaly do oblasti koexistence austenitu i feritu. Oproti čistě austenitické oceli dochází ke zvýšení meze kluzu a zvýšení obrobitelnosti. Houževnatost a plasticita jsou mnohem vyšší než

při oceli feritické. Tyto oceli mají také dobrou odolnost proti koroznímu praskání pod napětím a dobrou svařitelnost. Austeniticko-feritické oceli se používají zejména v chemickém a petrochemickém průmyslu. Oceli poloferitické pak kombinují korozivzdornost martenzitických a feritických ocelí, bohužel ale trpí nízkou houževnatostí. Pevnost dvoufázové martenziticko-feritické oceli je však vyšší než pevnost oceli čistě feritické. Tyto oceli se využívají například pro ventily spalovacích motorů a pro rekuperátory [24] [25].

### 2.4. Nástrojové oceli

Jak již název napovídá, nástrojové oceli jsou materiály k výrobě ručních a strojních nástrojů, zejména k třískovému obrábění a tváření. Mezi druhy nástrojových ocelí lze řadit nástrojové oceli nelegované (uhlíkové), legované a rychlořezné. Nelegované a legované oceli jsou určené pro práci za studena, kde pracovní teploty významně nepřesahují hranici 20°C. Pro práci za tepla jsou určeny oceli legované, jejichž povrch může dosahovat hodnot nad 200°C. Rychlořezné oceli, často označované zkratkou HSS (*high speed steels*), určené například pro výrobu řezných částí soustružnických nožů či fréz, snesou nejvyšší tepelné zatížení (až 600°C) díky své vysoké stabilitě za tepla. Struktura nástrojových ocelí je tvořena martenzitem, vzniklým přeměnou z austenitu při kalení, dále zbytkovým austenitem a karbidy [23] [24] [25].

Zajímavostí nástrojových ocelí jsou téměř protichůdné požadavky na jejich mechanické vlastnosti. Mezi tyto požadavky lze řadit vysokou tvrdost, pevnost v ohybu, houževnatost, kalitelnost a prokalitelnost, stálost rozměrů a odolnost vůči popouštění, otěru a otupení [24] [25].



Obr. 24 – Schéma tepelného zpracování nástrojových ocelí [38]

# 2.5. Pancéřové oceli a jejich vlastnosti

Velmi zajímavým druhem ocelí jsou ocelí pancéřové, tzn. oceli určené k obraně vůči projektilům a dalšímu nebezpečí. Vývoj obranných materiálů byl historicky podmíněn konflikty mezi národy, a v dnešní době se požadavky na vlastnosti obranných materiálů rozšířily z požadavků na vysoké mechanické vlastnosti také na vysokou flexibilitu a nízkou

hmotnost. Aby těmto požadavkům vyhovovaly i oceli, je nutno je dále vyvíjet, a to především z hlediska snižování hmotnosti, což se zdá být jednou z hlavních nevýhod pancéřových ocelí. Na druhou stranu, mezi jejich výhody patří především jednoduché zpracování, možnost vyrábět rozličné velikosti ochranných komponent a také souhrnná ochrana vůči vícero druhům poškození (poškození projektilem, výbušninou atd), a to zejména s rostoucí tloušťkou komponenty [39].

Pancéřové oceli se vyznačují vysokými pevnostmi a tvrdostmi. Závislost tvrdosti materiálu na odolnosti vůči penetraci projektilem je však velmi komplexní. Nedostatečná tvrdost oceli vyústí v nízkou penetrační odolnost vlivem snadné plastické deformace nárazem projektilu. Přílišná tvrdost způsobuje roztříštění oceli při nárazu projektilu. Zdá se být logické, že ideální tvrdost oceli tedy bude ležet mezi těmito dvěma extrémy, ale ani to není tak jednoduché; lze pozorovat ještě spád penetrační odolnosti vlivem adiabatického střihového mechanismu [40].

Dalším ukazatelem penetrační odolnosti pancéřové oceli je hodnota její pevnosti v tahu. Vzhledem k vysokým rychlostem deformace se pro popis pevnosti využívá parametr označovaný jako *flow stress* (zde přeloženo jako *dynamická* pevnost) zohledňující právě tyto rychlosti deformací. Hodnoty dynamické pevnosti, označované  $\sigma_0$ , nabývají hodnot vyšších, než jsou hodnoty *"kvazistatické"* pevnosti. Při skutečné penetraci projektilem ocel klade vyšší odpor vůči průniku projektilu, zároveň je však redukována houževnatost oceli, jelikož prudký náraz projektilu rovněž vede ke značnému zkřehnutí oceli. Tento vliv je vnímán jako negativní, jelikož s nárůstem křehkosti klesá schopnost materiálu porušovat se tvárně, a tedy odebírat kinetickou energii projektilu v rámci svého porušování. Při pancéřových ocelích je ale stále snaha dosáhnout vysokých pevností, protože čím vyšší jsou hodnoty *kvazistatické* pevnosti, tím vyšší jsou hodnoty *dynamické* pevnosti [40].



#### 2.5.1. Mechanismy porušení pancéřových ocelí při dopadu projektilu

Při nárazu projektilu na povrch kovové obranné komponenty lze pozorovat několik ievů. Náraz projektilu ie doprovázen velmi silnými tlakovými vlnami na povrchu zbroje i projektilu. Tyto vlny se dále odráží od volných konců součásti. Při vzniku tlakových napětí vyšších, než jsou napětí tahové, dochází k odlupování či delaminaci materiálu (spalling). Velké množství tepla, generováno nárazem které ie projektilu spolu s vysokou deformací mohou způsobit lokální, velmi intenzivní deformaci a s tím spojený mechanických prudký pokles vlastností materiálu, snižujíc celkovou odolnost materiálu vůči penetraci. Vysoká deformace spojená s nárůstem teploty může vést také k lomu součásti [39] [41].

Obr. 25 – Mechanismy porušení pancéřové oceli [39].

Mechanismy, kterými se poškozuje kovová zbroj (a tedy i ocelová), jsou závislé na materiálových a geometrických parametrech komponenty, ale také na vlastnostech projektilu (jeho dopadové rychlosti, geometrii, atd). Mezi mechanismy porušování takových komponent lze řadit krom zmíněné delaminace a odlupování materiálu také dishing (dopředná či zpětná tvorba "okvětních lístků"), houževnatou penetraci (*ductile hole formation*) či křehkou penetraci (*fragmentation*). Skutečné poškození obranné komponenty je však téměř výhradně způsobeno kombinací těchto mechanismů, a nikoliv pouze jedním z nich [39].

# 2.5.2. Vybrané pancéřové oceli

### 2.5.2.1. Ocel Armox®

Oceli Armox® jsou oceli vyráběné švédskou společností SSAB. Plechy z ocelí typu Armox® jsou dostupné ve více provedeních dle požadavků, které jsou kladeny na jejich odolnost. Obecně se tyto oceli vyznačují velmi vysokou pevností v tahu (začínající na hodnotě 900 MPa a dosahující hodnot přes 2100 MPa), a ve formě plechů v tloušťkách 3 až 100 mm jsou určeny pro obranné účely, zejména pro obrněná vozidla a budovy [42] [43] [44].

### 2.5.2.2. Ocel Ramor®

Oceli s obchodním názvem Ramor® jsou další z nabídky pancéřových ocelí firmy SSAB. Stejně tak jako oceli Armox® jsou vyráběny ve více provedeních. Oceli Ramor® dosahují pevnosti v tahu až 2000 MPa a vyrábí se v tloušťkách plechu 3 až 30 mm [44] [45].

Společnost SSAB dále vyrábí vysocepevnostní oceli, mezi které lze patří oceli Hardox®, Strenx® a také nástrojová ocel Toolox® [44].

#### 2.5.2.3. Oceli MARS®

Oceli s označením MARS® jsou dalším zástupcem pancéřových ocelí. Jsou vyráběny francouzskou společnosti ArcelorMittal. Stejně tak jako oceli Armox® a Ramor® jsou i tyto oceli rozděleny do několika tříd dle odolnosti. Tyto oceli dosahují tvrdosti až 650 HBW (MARS 650) a pevnosti až 2150 MPa (MARS 600) při zachování dobré nárazové práce (KV až 23 J při -40°C) [46] [47].

#### 2.5.2.4. Oceli SECURE

Posledním uvedeným zástupcem pancéřových ocelí jsou oceli s názvem SECURE od německého výrobce Thyssenkrupp. Tyto oceli jsou též odstupňovány podle odolnosti a dosahují hodnot tvrdosti až 640 HBW a hodnot pevnosti až 2000 MPa při zachování nárazové práce 15 J při -40°C. Uvedené hodnoty popisují vlastnosti nejvyšší ochranné třídy, tedy ocelí SECURE 600 [48].

# III. Povlaky vysokopevnostních ocelí

# 1. Zpracovatelnost povlakových materiálů

V předešlých kapitolách byl vysvětlen princip metody Cold Spray a základní mechanismy, které se uplatňují při nanášení a tvorbě vazeb částic povlaku. Jedním ze závěrů ohledně těchto mechanismů může být, že materiály vhodné pro zpracování metodou Cold Spray spadají do kategorie materiálů s určitými mechanickými vlastnostmi, zejména s dobrou tvárností a nízkou pevností. Neželezné materiály, kterými jsou například měď či hliník, velmi dobře vyhovují těmto požadavkům, a jejich zpracování metodou Cold Spray je tedy velmi časté. Zpracování pevnějších a méně tvárných materiálů, například slitin železa, může být doprovázeno problémy z hlediska nedostatečně kvalitních vazeb či nevyhovujících mechanických vlastností výsledných povlaků, a je tedy nutno proces nanášení povlaků těmto okolnostem přizpůsobit. Zlepšení zpracovatelnosti těchto materiálů může být dosaženo jednak zvýšením procesních parametrů (zvýšení pracovní teploty a tlaku unášecího plynu), volbou vhodného unášecího plynu či například zařazením laseru do procesu depozice. Po dokončení depozice lze uvažovat o tepelném zpracování (žíhání) povlaku pro značné zlepšení jeho mechanických vlastností.

# 2. Mikrostruktura povlaků

# 2.1. Mikrostrukturní jevy a složení

Mikrostruktura CS povlaků je tvořena dvěma složkami, kterými jsou póry a deformované částice. Deformace částic povlaku je základním jevem při tvorbě povlaků metodou Cold Spray, a její míra určuje pórovitost povlaku. Deformace částic při nárazu probíhá jak skluzem dislokací, tak mechanismem dvojčatění. Jakožto důsledek intenzivní plastické deformace a prudkého ohřevu částic při dopadu, které nabývají hodnot až 10<sup>9</sup> s<sup>-1</sup> resp. 10<sup>9</sup> K.s<sup>-1</sup>, prochází zrna těchto částic dynamickou rekrystalizací. Důsledkem prudkého ohřevu pak může být též lokální natavení materiálu a při dostatečné rychlosti ochlazovaní vznik amorfní oblasti. Následkem prudké deformace částic za zvýšených teplot může být dále tečení materiálu a tvorba silně deformovaného prstence materiálu v okolí dopadající částice [1] [5].

Mikrostruktura povlaků nanášených metodou Cold Spray obsahuje též nečistoty, mezi které patří například oxidy, nitridy apod. Část těchto nežádoucích fází je ve struktuře udržena vlivem nedokonalé aktivace povrchu, kdy dochází k odstraňování souvislé vrstvy oxidů a jiných nežádoucích fází z povrchu substrátu. Další část těchto nečistot je do struktury povlaku přivedena během vlastního nanášení povlaku z toho důvodu, že tyto nečistoty se rovněž udržují na povrchu či v objemu částice dopadající na substrát. Úroveň nečistot na rozhraní deformovaných částic není konstantní; lze hovořit o vyšším podílu nečistot ve střední oblasti deformované částice a jeho snižování vzhledem k okraji, což je způsobeno teplotním gradientem při dopadu částice vzhledem k jejím okraji. Zvýšená teplota na okraji deformované částice podporuje difuzi těchto nečistot [1].

# 2.2. Pórovitost

Míra pórovitosti povlaků studené kinetické depozice je závislá na míře plastické deformace částic při nárazu na substrát, nebo na již nanesené vrstvy povlaku. Oproti metodám nanášení za tepla (*Thermal Spray*) je však pórovitost povlaků značně nižší. Obecně platí, že nanášení povlaků tvárnějších materiálů, které jsou schopny vyšší plastické deformace, snižuje pórovitost

povlaku. Ke zvýšení deformace částic povlaku málo tvárných materiálů, kterými mohou být například oceli, lze krom zvýšení hodnot pracovních parametrů procesu využít tvrdých částic (například keramických), které při přimíšení do základního prášku vytvoří prášek kompozitní. Tyto tvrdé částice při nanášení povlaku pěchují měkčí matrici a snižují pórovitost povlaku, což se projevuje zlepšením mechanických a fyzikálních vlastností. Rovněž lze pozorovat gradient pórovitosti povlaku v závislosti na vzdálenosti od substrátu. Vliv pěchování částic nárazy jiných částic povlaku je nejvíce intenzivní při rozhraní povlaku a substrátu a nejméně intenzivní v posledních vrstvách povlaku, což značí vyšší pórovitost posledních pár vrstev povlaku. Pórovitost povlaku lze pozorovat využitím metod dvojrozměrné či trojrozměrné metalografie souběžně s využitím optických metod nebo elektronové mikroskopie [1] [3] [7].

#### 2.3. Konkrétní mikrostruktury povlaků vysokopevnostních ocelí

Dynamickou rekrystalizaci, a tedy vznik velmi malých zrn, potvrzuje mikrostrukturní analýza kompozitního povlaku  $Cr_3C_2$ -Ni v článku [49], kde byl tento povlak nanášen ve formě částic sférického tvaru a průměrné velikosti 45 µm (prášek  $Cr_3C_2$  i Ni). Depozice proběhla s využitím helia pod tlakem 3 MPa a o teplotě 625°C na nerezovou ocel s označením 15-5 PH, zpracovanou aditivní technologií DMLS (*Direct Metal Laser Sintering*). Velikost těchto zrn se pohybovala v rozsahu 100 až 1000 nm, průměrná velikost zrna ve struktuře se pohybovala v rozmezí 1,4 až 2,0 µm. Dynamicky rekrystalizovaná zrna byla tedy násobně menší než ostatní zrna struktury. Důsledkem výrazné plastické deformace částic prášku při dopadu byl také vznik textury [49].

Článek [15] se věnuje zpracování austenitické nerezové oceli s označením 304L metodou Cold Spray. Vstupní prášek austenitické fáze měl částice sférického tvaru o velikostech v rozsahu 20 až 45  $\mu$ m. Po úspěšné depozici s použitím dusíku o tlaku 4 MPa a teplotě 550°C byla naměřena pórovitost 0,92 ± 0,35 % (dopadová rychlost 635 m/s), při použití směsi 25% dusíku a 75% helia o stejné teplotě i tlaku (dopadová rychlost 844 m/s) pórovitost povlaku významně poklesla, a to na hodnotu 0,07 ± 0,05 %. Tento fakt svědčí o již uvedených výhodách využití helia jakožto unášecího plynu [15].



Obr. 26 – Kolmý pohled na mikrostrukturu (a) vzorku nanášeného využitím dusíku, (b) využitím směsi 50%/50% dusíku a helia a (c) využitím směsi 25%/75% dusíku a helia [15].

Při depozici vysokopevnostní oceli typu MS300 (martenzitická ocel typu maraging, tedy vytvrditelná umělým stárnutím), původně v prášku částic sférického tvaru o velikostech 33 až 40 µm a martenzitické fázi, na brokovaný substrát oceli 304, pozorovali autoři článku [34] několik vzorků. První z nich, který byl nanesen tlakem unášecího plynu (helia) 5 MPa a teplotou 900 °C vykazoval pórovitost 1,055  $\pm$  0,324 %. Druhý z nich, který byl nanášen za stejných podmínek s výjimkou teploty 1000 °C, vykazoval nižší pórovitost o hodnotách 0,849  $\pm$  0,542 %. Zajímavý je pak pokles pórovitosti po žíhání, kdy se její hodnoty změnily na 0,440  $\pm$  0,135 %. Mikrostruktura vzorků bez tepelného zpracování je tvořena zrny o velikosti 97,9  $\pm$  76,7 nm

a 88,5  $\pm$  66,6 nm respektive. Martenzitická struktura obou vzorků vykazovala protáhlé martenzitické desky vlivem rozsáhlé plastické deformace, a také vykazovala známky dynamické rekrystalizace zrn. Po žíhání vzrostla velikost zrna na hodnotu 228,4  $\pm$  170,8 nm, ve struktuře došlo ke vzniku precipitátů a vzorek vykazoval mnohem lepší deformační i pevnostní charakteristiky při zkoušce tahem [34].



Obr. 27 – SEM snímky mikrostruktury vzorků AF1 a 2 (bez TZ) a SA (žíháno). Velmi dobře jsou viditelné hranice deformovaných částic (AF1 a 2) [34].

V poslední řadě, článek [12] poskytuje výsledky pozorování nanášení kompozitního povlaku vysokopevnostní oceli MS300 a karbidu wolframu, nanášeného na substrát oceli 304. Vstupní prášek měl opět částice sférického tvaru, tentokrát o velikostech 150  $\pm$  180,3 nm. Byly zpracovány dva vzorky při použití dusíku o teplotě 900 °C a tlaku 4 a 5 MPa. Zvýšením tlaku se zvýšil podíl částic karbidu wolframu ve struktuře povlaku, fázové složení se však oproti kompozitnímu prášku nezměnilo. Oba vzorky byly následně žíhány, přičemž všechny vzorky (před i po žíhání) vykazují pórovitost nižší než 0,3 %. Velikost zrn ve vzorku, zpracovaném tlakem plynu 4 MPa, byla 97,9  $\pm$  74,5 nm. Zvýšením tlaku dusíku bylo dosaženo velikosti zrna 93,5  $\pm$  78,6 nm, struktura rovněž vykazovala dynamicky rekrystalizovaná zrna. Po žíhání se velikosti zrn změnily na hodnoty 153,0  $\pm$  163,0 nm a 178,1  $\pm$  199,3 nm respektive [12].

Výše uvedené příklady potvrzují závislosti, které byly již uvedeny, a rozšiřují je o konkrétní hodnoty a materiály.

# 3. Mechanické vlastnosti povlaků

#### 3.1. Pevnost a zkoušky pevnosti

Pevnost materiálu je definována jako míra poškození, které způsobí jeho porušení. Pevnost povlaků nanášených metodou Cold Spray je přímo úměrná kvalitě vazeb mezi částicemi, popřípadě mezi částicemi a substrátem. Lze proto pozorovat korelaci pevnosti a depoziční efektivity při depozici. Pevnost povlaku je funkcí jeho mikrostruktury a obecně platí, že čím kompaktnější je mikrostruktura povlaku, tím vyšší je jeho pevnost. Tento fakt potvrzují i

následující vědecké články, kde u vzorků zpracovávaných metodou Cold Spray lze pozorovat značný nárůst pevnosti (ale také tažnosti) po žíhání, které velmi dobře redukuje pórovitost povlaku. Pozornost je také nutné věnovat čistotě částic; nečistoty v objemu či na povrchu částic povlaku způsobí vyšší podíl těchto nečistot i ve struktuře povlaku, což může značně zhoršit jeho mechanické vlastnosti [1] [7] [12].

Pro měření pevnosti povlaků se využívají testy typu MFT (*Micro flat tensile*), TCT (*Tubular coating tensile*), zkouška ohybem a jiné procedury. Test MFT je založen na testování povlaku při odebrání substrátu (například třískovým obráběním), což je však zdlouhavé a u křehkých povlaků může při přípravě vzorku dojít k lomu. Z tohoto důvodu se zkouškou MFT testují pouze tvárné povlaky. Zkouška TCT je mnohem rychlejší než MFT, protože zde nedochází ke kompletnímu odebrání substrátu, ale pouze k jeho modifikaci pro tahovou zkoušku [1].

# 3.2. Tvrdost a zkoušky tvrdosti

Tvrdost materiálu je definována jako míra odporu, kterou materiál klade vůči vnikání cizího tělesa. Jedná se o další ze základních materiálových parametrů. Při měření tvrdosti povlaků nanesených metodou Cold Spray je nutno uvažovat ovlivnění naměřené hodnoty tvrdosti substrátem. Z tohoto důvodu by zatížení při zkouškách tvrdosti nemělo být příliš velké a nemělo by se dosahovat hloubky vtisku větší, než je zhruba 10 až 20 % tloušťky povlaku [1].

Tvrdost povlaku je ovlivněna zejména rozsáhlou plastickou deformací částic při dopadu. V souvislosti s povlaky nanášenými metodou Cold Spray hovoříme o měření mikrotvrdosti, následující text však tento pojem nahrazuje obecnějším pojmem "tvrdost". Během krátkodobé a prudké plastické deformace dochází k intenzivnímu deformačnímu zpevňování materiálu částic a s tím se pojí nárůst tvrdosti povlaku. U tvárnějších materiálů lze tedy z důvodu vyšší plastické deformace částic předpokládat i vyšší tvrdost vlivem intenzivnějšího deformačního zpevnění. V kontextu pracovních parametrů lze usoudit, že vyšší teploty a tlaky unášecího plynu obecně povedou k vyšším hodnotám tvrdosti povlaků, která může být násobně vyšší základní tvrdosti práškového materiálu nebo tvrdosti *bulk* alternativy daného materiálu, a to právě z důvodu zmíněného deformačního zpevňování. Proces žíhání může tvrdost povlaku zvýšit i snížit. Přestože dochází k relaxaci zbytkových tlakových napětí, což je provázeno poklesem tvrdosti povlaku, rovněž dochází ke snížení pórovitosti a v některých materiálech také k precipitačnímu zpevnění [1] [7].

K měření mikrotvrdosti povlaků lze využít zkoušku dle Vickerse, zkoušku dle Knoopa a instrumentovanou zkoušku se spojitým snímáním hloubky vtisku (*Depth-Sensing indentation*) [1].

#### 3.3. Adhezní a kohezní síly

Dalším specifikem povlaků, přesněji povlakovaných systémů, je jejich přilnavost (adhezní síla) a soudržnost (kohezní síla). Přilnavost povlaku k substrátu představuje zatížení, které je nutné k oddělení povlaku od substrátu. Míra adhezní síly je ukazatelem kvality vazeb na rozhraní povlaku a substrátu, a tedy i čistoty tohoto rozhraní. Mezi způsoby, kterými lze zvýšit přilnavost povlaku, patří zvýšení dopadové rychlosti částic, využití kompozitních prášků s tvrdými částicemi nebo čistění povrchu substrátu laserem či pomocí brokování nebo otryskání. Kohezní silou je pak označována síla (popř. práce), která je nezbytná k porušení (lomu) povlaku. Zkoušku přilnavosti v tahu pak upravuje norma ČSN EN ISO 14916 [1].

#### 3.4. Tvárnost

V poslední řadě je vhodné zmínit tvárnost povlaku, která je základním předpokladem zpracovatelnosti daných materiálů metodou Cold Spray. Tvárnost je nezbytným požadavkem z hlediska nezbytné plastické deformace částic při nárazu, která má zásadní vliv na efektivitu procesu a mechanické a fyzikální vlastnosti povlaku. Během procesu depozice je vyčerpávána zásoba plasticity částic povlaku a lze tedy očekávat, že jejich tvárnost bude vzhledem k původní tvárnosti prášku klesat s rostoucí plastickou deformací při nárazu, a tedy s rostoucí dopadovou rychlostí částic prášku.

#### 3.5. Konkrétní mechanické vlastnosti povlaků vysokopevnostních ocelí

Výše uvedené závislosti je opět vhodné podpořit konkrétními hodnotami a závěry při pozorování konkrétních povlaků. Autoři článku [34] pozorovali pevnost v tahu vzorků oceli MS300, které byly spolu se vstupním práškem blíže charakterizovány v předešlé sekci. Mez kluzu povlaku vzorku, jenž byl nanášen za teploty 900 °C, dosáhla hodnoty 324,0 MPa. Zvýšením teploty na hodnoty 1000 °C bylo dosaženo hodnoty meze kluzu zhruba 335 MPa. Hodnoty tažnosti obou vzorků nepřesáhly hodnotu 0,9 %. Po tepelném zpracování vzrostla mez kluzu žíhaného vzorku téměř dvojnásobně, a to na hodnotu 599,8 MPa. Výrazné zlepšení lze pozorovat i z hlediska tažnosti, která vzrostla na hodnotu 1,64 %. Mikrotvrdosti vzorků bez tepelného zpracování dosáhly hodnot okolo 400 HV. Žíháním se mikrotvrdost povlaku značně zvýšila na hodnotu okolo 600 HV [34].



Obr. 28 – Hodnoty meze kluzu v tahu a poměrného prodloužení (vlevo) a mikrotvrdosti povlaků (vpravo) vzorků AF1 (teplota 900°C), AF2 (teplota 1000°C) a SA (tepelně zpracováno) [34].

Podobné závěry poskytuje i článek [12], kde bylo dosaženo pevností povlaků 147,1 MPa u vzorku zpracovávaného tlakem unášecího plynu 4 MPa a 308 MPa pro tlak 5 MPa. Autoři článku uvádí, že tyto nízké hodnoty lze vysvětlit především vysokou teplotou tavení využitého kompozitního prášku a také jeho vysokou tvrdostí, omezujíc tvorbu metalurgických vazeb. Žíháním obou povlaků hodnoty jejich pevnosti vzrostly až na 744 MPa a 821 MPa respektive. Tepelně zpracované vzorky rovněž projevily mnohem vyšší tažnost, dosahujíc hodnoty 2,53 % a 3,06 % respektive, v porovnání s hodnotami 0,6 % a 0,96 % respektive. Mikrotvrdosti tepelně nezpracovaných povlaků dosáhly hodnot okolo 380 HV 0,2. Po vyžíhání byla mikrotvrdost navýšena na hodnoty přes 500 HV 0,2 [12].



Obr. 29 – Tahový diagram vzorků AF1 a AF2 (tlak unášecího plynu 4 a 5 MPa) a HT1 a HT2 (tepelné zpracování těchto vzorků) [12].

Článek [50] porovnává vlastnosti povlaků oceli s označením 316L nanesených metodou Cold Spray se stejnou ocelí, zpracovanou technologií SLM. Vstupní prášek pro depozici metodou Cold Spray měl sférický tvar částic o mediánu velikosti okolo 35 µm. Autoři tohoto článku pozorovali dva vzorky, z nichž jeden byl nanášen využitím dusíku o tlaku 3 MPa a teplotě 1000 °C a druhý z nich byl nanášen využitím helia o pokojové teplotě 25 °C a stejném tlaku. Výsledkem měření pevnosti byly hodnoty pevnosti v tahu 39,98 MPa pro vzorek zpracovávaný dusíkem a 153,86 MPa pro vzorek zpracovávaný heliem. Po tepelném zpracování došlo ke zvýšení těchto hodnot na 153,86 MPa a 300,60 MPa respektive. Pevnosti SLM vzorků byly však mnohem vyšší a dosahovaly hodnot 663,02 MPa před žíháním a 602,75 MPa po žíhání. Tažnosti CS vzorků před žíháním byly rovny hodnotám 0,07 % a 0,27 % pro vzorky s využitím dusíku a helia respektive, po žíhání se hodnoty zvýšily na 2,16 % a 2,31 %. Tažnosti SLM vzorků byly rovny 38,21 % před žíháním a 45,25 % po žíhání [50].

Rozdíly mezi hodnotami pevnosti v tahu a tažnosti jsou způsobeny rozdíly v mikrostruktuře, přičemž technologie SLM poskytuje kompaktnější mikrostrukturu, a tedy zlepšené mechanické vlastnosti. Mikrotvrdosti vzorků dosáhly hodnot 255,02 HV pro vzorek s využitím dusíku a 291,49 HV pro vzorek s využitím helia. Vlivem žíhání, a tedy růstu zrn, poklesly hodnoty tvrdosti na 171,98 HV a 176,19 HV. Mikrotvrdost SLM vzorků dosahovala hodnot 219,17 HV před žíháním a 183,96 HV po žíhání. Povlaky CS projevovaly vyšší mikrotvrdost z důvodu intenzivně deformovaných částic, což je patrné zejména před žíháním. Zajímavostí je také měření adhezní síly, která dosáhla hodnoty 22,02 MPa pro nevyžíhané vzorky a 51,48 MPa pro vyžíhané vzorky. Při měření adhezní síly tepelně zpracovaných vzorků však nedošlo k adheznímu či koheznímu porušení, ale k porušení lepidla, a skutečná hodnota adhezní síly tedy bude vyšší, než je uvedená hodnota [50].



Obr. 30 – Porovnání meze pevnosti v tahu a tažnosti vzorků zpracovaných metodami CS a SLM [50].

#### 3.6. Únavová a korozní odolnost, zbytková napětí

Únavovou odolnost lze definovat jako počet cyklů při cyklickém namáhání o daném zatížení, kterým bude dosaženo mezního stavu únavového poškození. Únavovou odolnost povlaků, vytvořených metodou Cold Spray, velmi pozitivně ovlivňuje zbytková napjatost o tlakovém charakteru. Jak již bylo zmíněno v předešlých kapitolách, výsledná zbytková napjatost je ovlivněna jednak z hlediska procesu, a to konkrétněji hustotou částic, jejich teplotou, velikostí, dopadovou rychlostí a míře deformace při nárazu, a jednak z hlediska fyzikálních vlastností použitých materiálů, konkrétněji hodnotami součinitelů tepelné roztažnosti [1] [18] [19].



Obr. 31 – Hodnoty zbytkových napětí v závislosti na vzdálenosti od středu nástřiku v jednotlivých směrech [18].

Korozní odolnost může být definována jako odolnost materiálu vůči vlivům okolního prostředí z hlediska znehodnocování materiálu těmito vlivy. Korozi lze dělit na chemickou a elektrochemickou. Chemická koroze probíhá především za vyšších teplot, a to na základě chemické reakce mezi povrchem komponenty a prostředím. Elektrochemická koroze probíhá v elektricky vodivém prostředí a je podmíněna tvorbou galvanického článku. Korozní odolnost materiálu bývá v zásadě zprostředkována buďto vyšší ušlechtilostí materiálu, nebo tloušťkou ochranné vrstvy, která koroduje a chrání jádro [1] [24].

Korozní odolnost povlaku je určena především jeho pórovitostí a tloušťkou. Odolnost povlaku s danou pórovitostí je určena jeho tloušťkou tak, že při malé tloušťce odpovídá korozní odolnost povlakovaného systému odolnosti substrátu a při dostatečné tloušťce odpovídá korozní odolnost systému korozní odolnosti povlaku. Mezi tímto horním a spodním prahem přechází korozní odolnost plynule od odolnosti substrátu k odolnosti povlaku, a výsledkem pozorování článku [10] je, že spodní prahová hodnota tloušťky povlaku, od které lze pozorovat zlepšení korozní odolnosti, je při ochraně substrátu slitiny hořčíku AZ91E-T6 povlakem oceli 316L rovna hodnotě okolo 105 µm. Horní prahová hodnota tloušťky povlaku pak leží okolo 305 µm. Uvedené měření korozní odolnosti se váže k pórovitosti povlaku okolo 4 % objemu povlaku a lze předpokládat zvýšení korozní odolnosti povlakovaného systému při poklesu pórovitosti povlaku, jelikož póry umožňují průnik agresivního korozního prostředí skrze povlak k substrátu [1] [10].

Zajímavé je též pozorování korozního praskání pod napětím. Článek [15] zkoumá ochranné vlastnosti CS povlaku na substrátu, kde se již nachází trhliny jakožto důsledek korozního praskání. Po nanesení povlaku o tloušťce zhruba 700 µm došlo k zastavení šíření trhlin, a to jednak z hlediska uzavření těchto trhlin částicemi povlaku, a jednak z hlediska uzavírání trhlin nově vzniklou tlakovou napjatostí v substrátu. Nanesený povlak dále představoval fyzickou bariéru, chránící substrát vůči průniku agresivního prostředí blíže k substrátu [15].



Obr. 32 – (a) Trhliny vyvolané v důsledku korozního praskání pod napětím, (b) uzavírání těchto trhlin CS povlakem, (c) detail uzavření trhliny CS povlakem, (d) uzavření trhliny v důsledku plastické deformace substrátu [15].

#### 4. Fyzikální vlastnosti povlaků

V této podkapitole bude věnována pozornost především tepelné a elektrické vodivosti povlaků. Oba tyto parametry jsou ovlivněny zejména mikrostrukturou povlaku. Jak již bylo zmíněno v kapitole věnující pozornost mikrostruktuře povlaku, běžná mikrostruktura je tvořena intenzivně plasticky deformovanými částicemi a dále podílem pórů a nečistot. Tyto nečistoty, póry, deformované oblasti a hranice zrn mají negativní vliv na elektrickou vodivost povlaku, který je však oproti vlivům provozní teploty a základní vodivosti částic prášku zanedbatelný. Zejména vyšší hodnoty pórovitosti a nečistot pak negativně ovlivňují hodnotu tepelné vodivosti povlaku. Po žíhání se tepelná vodivost povlaku zvýší, a to vlivem poklesu pórovitosti. Stejnou závislost lze očekávat i při pozorování elektrické vodivosti povlaku [1].

Článek [11] uvádí, že elektrická vodivost povlaku koreluje s jeho kohezní silou a může být použita jako měřítko kvality povlaku z hlediska vazeb. Při rostoucí dopadové rychlosti částic povlaku je hodnota elektrické vodivosti ovlivněna pozitivně z hlediska silnějších, a tedy kvalitnějších vazeb mezi částicemi povlaku, popřípadě mezi částicemi povlaku a substrátem, a zároveň negativně z hlediska vyšší koncentrace defektů, spojovaných s intenzivně plasticky deformovanými oblastmi [11].



Obr. 33 – Závislost elektrické vodivosti na pevnosti v tahu povlaku [11].

# **B)** Experimentální část

# I. Volba materiálů a parametrů depozice

Jak již vyplývá z teoretické části této bakalářské práce, volba vhodných kombinací materiálů je pro nanesení kvalitních povlaků metodou Cold Spray klíčová. Jakožto substrát byla zvolena vysokopevnostní, vysokolegovaná bainitická ocel Lo17MnCrNiMo, která představuje pokročilejší verzi starší oceli s označením Lo8CrNiMo. Tato ocel je používaná na vysoce namáhané součásti železničního svršku, zejména na monobloky srdcovek výhybek. Mechanické vlastnosti této oceli jsou shrnuty v tabulce 3 [51] [52].

Jakožto materiál povlaků byly voleny prášky kompozitního charakteru. Tato volba je opodstatněna efektem pěchování měkké matrice kompozitu tvrdými částicemi kompozitu, a tedy dosažením nižší pórovitosti a vyšší přilnavosti těchto povlaků i k velmi tvrdým materiálům. Prvním zvoleným práškovým materiálem je kompozitní prášek Ti+WC (kompozit karbidu wolframu a titanové matrice) s označením výrobce WC-22,5Ti. Číselný údaj v tomto označení reflektuje složení prášku – 23 hm.% Ti a 77 hm.% WC. Číslo šarže použitého prášku nese označení PM-CGS-02A01-03. Výrobcem tohoto prášku je společnost MBN Nanomaterialia SPA (Itálie). Tento výrobce uvádí hodnocení velikosti částic prášku -45+25 µm, hodnotu tvrdosti prášku (v naneseném povlaku, bez TZ) 800 HV a hodnotu hustoty prášku 9,5 g/cm<sup>3</sup> [53].

Druhým zvoleným práškovým materiálem je kompozitní prášek ocelí s označením 304L a H13. První z těchto ocelí představuje austeniticko-feritickou vysokolegovanou ocel, nám blíže známou pod označením 1.4307 či 17 249. Prášek této oceli vyrobila společnost Sandvik Osprey Powders. Uvedené hodnocení velikosti částic prášku odpovídá -45+15 µm, šarže je označena kódem 19D1739.

Druhá z těchto ocelí představuje rychlořeznou nástrojovou ocel, blíže známou jako ocel X40CrMoV5-1, 1.2344 či 19 554. Prášek této oceli rovněž dodala společnost Sandvik Osprey Powders. Uvedené hodnocení velikosti je -53+22 µm, šarže je označena kódem 19D1117.

Výsledný prášek obou ocelí je vyroben míšením obou zmíněných ocelových prášků v rotačním mísiči po dobu třiceti minut. Složení tohoto prášku bylo 75 hm.% H13 a 25 hm.% 304L. Tato kombinace materiálů byla již na FSI VUT testována v poměru 1:1; volba tohoto materiálu je tedy opodstatněna předešlými zkušenostmi a pokračujícím výzkumem. Změna poměru zastoupení těchto ocelí ve výsledném prášku představuje snahu o zvýšení kvality povlaku skrze snahu o zesílení vlivu pěchování měkké matrice oceli 304L [54].

Chemické složení (max. hm. %) - 304L   1.4307   X2CrNi 18-11   17 249								
Cr 20,0	Ni 12,0	Mn 2,00	Si 1,0	0	P 0.	,045	S 0,03	C 0,03
Mechanické vlastnosti								
Rp <sub>0,2</sub> min. 175 MPa Rm max.			0 MPa	A	50 min	. 45%	HB	max. 215

Tab. 1: Chemické složení (prášku) a mechanické vlastnosti (vývalku) oceli 304L [55] [56].

Chemické složení (max. hm. %) – H13   1.2344   X40CrMoV5-1   19 554							
Cr 5,5	Mo 1,75	Si 1,20	V 1,20	Mn 0,50	C 0,45	Ni 0,30	
Mechanické vlastnosti							
Rp <sub>0,2</sub> min. 1 000 MPa Rm min. 1 200 MPa				HRC max.	56 (popouště	ní) [57]	

Tab. 2: Chemické složení (prášku) a mechanické vlastnosti (celistvého polotovaru) oceli H13 [58] [59].

Mechanické vlastnosti <sup>3</sup> – Lo17MnCrNiMo							
Rp <sub>0,2</sub> 1 087 MPa	Rm 1 373 MPa	A 9,73 %	KV 29 J	$468 \text{ HV } 0.2^4$			

Tab. 3: Chemické složení a mechanické vlastnosti oceli Lo17MnCrNiMo [51].

Morfologie částic prášků Ti+WC a 304L+H13, spolu s jejich lokálními chemickými rozdíly, jsou zobrazeny na následujících snímcích.



Obr. 34 – Snímek prášku Ti+WC z rastrovacího elektronového mikroskopu. Částice prášku jsou tvaru nepravidelného mnohostěnu.



Obr. 35 – Detail částice prášku Ti+WC pořízený rastrovacím elektronovým mikroskopem v režimu BSE (*back-scattered electrons*). Částice WC jsou reprezentovány světle šedou barvou; titanová matrice pak tmavě šedou barvou. Je rovněž patrné nerovnoměrné rozložení velikosti částic WC v matrici titanu.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Hodnoty mechanických vlastností představují aritmetické průměry hodnot vzorků C1.3-Z2.3 v [51].

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Tato hodnota je výsledkem měření (aritmetickým průměrem), které byly provedeny v následujících kapitolách.



Obr. 36 – SEM snímek prášku 304L+H13. Je patrné, že částice na obrázku nabývají rozdílných geometrických tvarů. Kulovou morfologií se vyznačuje prášek oceli H13, částice prášku 304L nabývají spíše nerovnoměrných tvarů.



Obr. 37 – SEM snímek prášku 304L+H13 v režimu BSE. Na první pohled je patrné, ze lokální chemické rozdíly se zde nevyskytují, což je dáno skutečností, že obě oceli jsou dominantně tvořeny železem.

Při volbě pracovních parametrů metody Cold Spray byl brán ohled zejména na mechanické vlastnosti všech použitých materiálů; vysoká tvrdost a pevnost těchto materiálů vede na vysoké procesní teploty a tlaky unášecího plynu, ale také na nutnost ošetření substrátu před počátkem depozice v rámci odstranění pasivační vrstvy a jiných nečistot z povrchu substrátu, čehož bylo dosaženo otryskáním povlaku částicemi korundu. Volba pracovních parametrů byla rovněž ovlivněna zkušenostmi z předešlých testování depozic povlaků těchto vysokopevnostních ocelí, zejména v práci [54].

Zvolené parametry depozice byly zvoleny jako totožné při depozici obou povlaků, a jsou zpracovány v následující tabulce.

Pracovní parametry depozice obou povlaků								
Parametr	Druh unášecího plynu	Teplota unášecího plynu	Tlak unášecího plynu	Rychlost posuvu trysky	Vzdálenost trysky od substrátu	Vzdálenost průchodů trysky		
Hodnota	N <sub>2</sub>	1 000° C	45 bar	450 mm/s	40 mm	1 mm		

Tab. 4: Zvolené pracovní parametry depozice povlaků metodou Cold Spray.

# II. Příprava vzorků

Po depozici povlaků uvedených materiálů na substráty bylo nutno příslušné vzorky zpracovat tak, aby byla umožněna kvalitní a bezproblémová analýza mikrostruktury povlaku a rozhraní povlaku a substrátu a následné měření mikrotvrdosti těchto oblastí. Při přípravě metalografických vzorků bylo dbáno základních zásad, mezi které patří reprezentativnost a reprodukovatelnost vzorku a samozřejmě kvalita plochy zájmu.

Každý vstupní vzorek byl rozřezán tak, aby vznikly dva menší vzorky (dohromady celkem 4 vzorky). Na každém vzorku byla zvolena jedna plocha, která dále sloužila pro pozorování mikrostruktury a vyhodnocení mikrotvrdosti. Čtyři vzorky, každý s jednou plochou zájmu, byly označeny velkými písmeny A-D dle následujícího klíče:

- Vzorek A: Povlak Ti+WC, normála plochy zájmu je rovnoběžná se směrem posuvu trysky
- Vzorek B: Povlak Ti+WC, normála plochy zájmu je kolmá na směr posuvu trysky
- Vzorek C: Povlak ocelí 304L+H13, normála plochy zájmu je rovnoběžná se směrem posuvu trysky
- Vzorek **D**: Povlak ocelí 304L+H13, normála plochy zájmu je kolmá na směr posuvu trysky

Pozorování dvou dvojic ploch, které jsou na sebe vzájemně kolmé, bylo zvoleno v rámci stanovení možných rozdílů v mikrostruktuře a mikrotvrdosti povlaku v závislosti na orientaci pozorované roviny vzhledem k posuvu trysky, a také v rámci navýšení celkové pozorované plochy jednotlivých povlaků. Schematické a skutečné rozřezání vzorků A-D je zobrazeno na následujících obrázcích.



Obr. 38 – Schematické znázornění normál ploch vzorků A-D.



Obr. 39 – Vstupní vzorky pro zpracování (vlevo vzorek povlaku ocelí 304L+H13, vpravo vzorek povlaku Ti+WC).



Obr. 40 – Rozřezání vstupních vzorků na vzorky A-D a vyznačení příslušných ploch zájmu.

Po rozřezání vstupních vzorků na jednotlivé čtyři vzorky byly tyto vzorky pro následné zpracování a pozorování zality za tepla, a to za teploty 180°C a tlaku 25 MPa. Doba zalévání byla zhruba 14 minut. Jako výplňový materiál byla zvolena elektricky vodivá fenolová pryskyřice PolyFast.



Obr. 41 – Zalité vzorky A-D do jednoho celku.

Zalité vzorky A-D byly následně broušeny brusnými papíry o zrnitostech P320 až P4000 za konstantního přítlaku. Každé broušení trvalo 3 minuty, mezi broušeními byly vzorky a hlavice brusky řádně očištěny od možných volných částic. Chlazení při broušení bylo zajištěno ustáleným tokem vody do místa broušení. Vzorky byly od volných částic rovněž ošetřeny pomocí ultrazvuku.

Po broušení byly vzorky mechanicky leštěny využitím diamantové pasty o velikosti abrazivních částic 0,7 µm a následně 0,3 µm. Proces leštění trval 2 x 5 minut, mezi leštěními byly vzorky důkladně ošetřeny ethanolem.

Na takto zpracovaných vzorcích byla následně provedena analýza mikrostruktury povlaku, spolu s analýzou mikrotvrdosti, čemuž je věnována pozornost v následujících kapitolách.

# III. Analýza mikrostruktury

# 1. Vzorky A, B

# 1.1. Světelná mikroskopie

Mikrostruktura povlaků vzorku A a B vykazuje typické znaky mikrostruktury povlaků, které se vyskytují při zpracování metodou Cold Spray. Jedná se zejména o dobře pozorovatelnou, vysoce deformovanou strukturu částic prášku, ale také rozhraní povlaku a substrátu, s jistým obsahem nedokonalostí. V tomto případě lze hovořit o vysoce deformované matrici titanu, která je tlakem částic karbidu wolframu intenzivně pěchována a deformačně zpevňována. V teorii tento jev přispívá ke vzniku kompaktní struktury povlaku s nízkým obsahem nedokonalostí, které by u materiálů nižších pevností a tvrdostí představovaly určitý, avšak poměrně nízký podíl pórovitosti v objemu povlaku.

Uvedené vzorky vykazují značně vyšší hustotu nedokonalostí, než je tomu u méně pevných a tvrdých materiálů. Vysoká pevnost, tvrdost, a tedy i křehkost povlaku, která je dána zejména zvoleným materiálem povlaku, se podílí na vysoké hustotě rozsáhlých trhlin v povlaku, a to zejména poblíž rozhraní povlaku a substrátu. Rovněž lze hovořit o nerovnoměrném rozložení těchto defektů, což je neočekávaný a zajímavý výsledek, jelikož by se vzhledem k materiálovým vlastnostem povlaku (ale také substrátu) dala spíše očekávat rovnoměrná hustota nedokonalostí v objemu povlaku. Možné vysvětlení tohoto jevu může spočívat v nečistotách, nacházejících se na povrchu substrátu, a to i navzdory mechanickému ošetření substrátů před depozicí. Tato hypotéza bude důsledněji zkoumána v navazující kapitole, kde bude využito obrazu sekundárních elektronů (*back-scattered electrons*) pořízeného v rámci elektronové mikroskopie.

Mikrostruktura vzorků A a B je zobrazena na následujících obrázcích. Z těchto obrázků rovněž plyne, že struktura povlaků nevykazuje v jednom či v druhém směru (vzhledem ke směru vektoru rychlosti posuvu trysky při depozici) zásadní vzájemné odlišnosti, a lze tedy prohlásit strukturu totoho povlaku za nevýznamně směrově závislou.



Obr. 42 – Mikrostruktura povlaku vzorku A. Na první pohled jsou patrné rozsáhlé trhliny ve struktuře povlaku, při bližším pohledu lze rozpoznat vzory mikrostruktury povlaku. Tmavší místa ve struktuře povlaku představují vyšší podíl částic WC, světlejší místa představují stejnoměrnou koncentraci titanové matrice a částic WC.



Obr. 43 – Mikrostruktura povlaku vzorku A. Tento obrázek je uveden pro demonstraci proměnné kvality povlaku; v těchto místech je povlak deponován téměř bez trhlin a vysokou kvalitou rozhraní povlaku a substrátu. Rovněž je patrná rovnoměrná hustota defektů ve vertikálním směru, a to i v posledních nanášených vrstvách, což svědčí o schopnosti částic povlaku dostatečně se deformovat i bez pěchování od dalších vrstev povlaku.



Obr. 44 – Mikrostruktura povlaku vzorku B. Zde lze pozorovat kombinaci kvalitního rozhraní povlaku a substrátu a zároveň síť vnitřních trhlin ve struktuře povlaku, způsobených jeho křehkostí. Tyto rozsáhlé trhliny by se značně projevily na výsledcích mechanických zkoušek povlaku, a to např. při zkoušce tahem.

Obr. 45 – Mikrostruktura povlaku vzorku B. Tento obrázek je přiložen pro demonstraci velmi proměnné kvality povlaku nejen vzorku A, ale i vzorku B.

### 1.2. Analýza pórovitosti

Fotografie, pořízené kamerou světelného mikroskopu, byly zpracovány softwarem *ImageJ* v rámci analýzy pórovitosti. Jedná se o deset rozdílných fotografií každého ze vzorků. Je ale nutno podotknout, že vzhledem k vysokému podílu trhlin ve struktuře povlaku, ale také k jeho nízké tloušťce (což je patrné z přiložených fotografií), je nutno tyto hodnoty brát pouze jako orientační. Výstupy analýzy, jejichž vstupem bylo měření částic velikosti až 80  $\mu$ m<sup>2</sup> (plocha na snímku) a kruhovitosti 0,15 až 1, bylo nutno dále korigovat na plochu povlaku, protože software *ImageJ* vztahuje hodnoty pórovitosti k ploše snímku, která je však mnohonásobně vyšší, než je plocha povlaku – výsledky bylo nutno matematicky upravit dle následujícího vztahu, kde *P<sub>A</sub>* představuje hodnotu "surové" pórovitosti ze softwarové analýzy, *S<sub>A</sub>* značí celkovou plochu snímku, *S<sub>K</sub>* značí korekční plochu (plochu povlaku na snímku) a *P<sub>K</sub>* představuje korigovanou hodnotu pórovitosti (pórovitost povlaku).

$$P_K = P_A \cdot \frac{S_A}{S_K} \tag{5}$$

Výsledky analýzy pórovitosti povlaků A a B jsou zpracovány v následující tabulce.

	Výstup z analýzy	Korigované hodnoty					
Vzorek	Střední hodnota pórovitosti	Střední hodnota pórovitosti	Směrodatná odchylka	Interval 95% spolehlivosti			
Α	0,51 %	1,08 %	0,51 %	$1,08 \pm 0,30$ %			
В	0,65 %	1,15 %	0,63 %	$1,15 \pm 0,39$ %			

Tab. 5: Analýza pórovitosti vzorků A a B.

# 1.3. Elektronová mikroskopie

Snímky, pořízené využitím rastrovací elektronové mikroskopie (dále SEM – *Scanning electron microscopy*), blíže rozšiřují pozorování mikrostruktury povlaků, jelikož umožňují větší zvětšení obrazu než světelná mikroskopie. Ve snímcích pořízených využitím SEM lze již rozpoznat jednotlivé strukturní jednotky povlaku – samotné částice povlaku.

Při pozorování struktury povlaků Ti+WC vzorků A a B si lze na první pohled všimnout světlých částic, které představují částice WC. Tyto částice, které na snímcích nabývají rozdílných velikostí, si udržují svůj původní kulovitý tvar, což opět svědčí o jejich vysoké tvrdosti. Ve struktuře povlaku se vyskytují místa, kde jsou tyto částice rozmělněny v matrici titanu, ale také místa, kde došlo ke nashromáždění částic WC. Tento jev je možno vysvětlit nerovnoměrným rozložením velikosti částic WC v deponovaném prášku, viz. obr. 34 a 35.

Z následujících snímků lze rovněž vyvrátit hypotézu znečištěného rozhraní povlaku a substrátu; z obr. 46 (ale i 47) je patrné, že rozhraní povlaku a substrátu vykazuje vysokou čistotu, a nejsou zde přítomné cizí nežádoucí částice. Trhliny, vznikající na rozhraní povlaku a substrátu, tedy nejsou těmito částicemi iniciovány, a o jakémkoliv možném vlivu na trhliny, umístěné v objemu povlaku, též nelze hovořit.

V rámci diskuse o existenci trhlin v povlaku, ale i na rozhraní povlaku a substrátu, lze však diskutovat o vnitřních pnutích tlakového charakteru, která jsou vlivem vysoké tvrdosti částic WC a relativně nízké tvárnosti titanové matrice (vůči např. neželezným kovům) natolik intenzivní, že způsobují rozsáhlé praskání.

Možným řešením tohoto problému je zařazení laseru do procesu depozice, který by předehříval substrát a následně povlak, což by vedlo ke značnému zvýšení tvárnosti v místě depozice, a pravděpodobně by zamezilo (či alespoň omezilo) praskání povlaku a rozhraní povlaku a substrátu. K řešení tohoto problému by také přispělo předehřívání substrátu, což by mohlo efektivně zamezit tvorbu trhlin. V poslední řadě lze zvažovat navýšení pracovních parametrů depozice, které evidentně nebyly dostatečné pro tvorbu dobře ucelených povlaků; zejména lze hovořit o zvýšení pracovní teploty unášecího plynu alespoň na 1 100°C, nebo místo dusíku využít helium v rámci volby druhu unášecího plynu.



Obr. 46 – Snímek mikrostruktury povlaku vzorku B pořízený pomocí SEM. Křehkost povlaku se zde projevuje trhlinami uvnitř struktury povlaku. Při depozici došlo rovněž k rozšíření trhlin z povlaku do substrátu.

Obr. 47 – Snímek BSE povlaku vzorku A. Díky principu snímků BSE lze rozpoznat chemické rozdíly ve struktuře; světle zobrazené jsou částice WC, světle šedě je zobrazena matrice titanu. Substrát je označen tmavě šedou barvou. Naleptáním substrátu vynikla silně deformovaná bainitická struktura.

# 2. Vzorky C, D

# 2.1. Světelná mikroskopie

Mikrostruktura povlaků ocelí 304L+H13 vzorků C a D, zobrazená světelnou mikroskopií, se od mikrostruktury povlaků vzorků A a B liší. Stejně tak jako strukturu povlaků Ti+WC ji však lze charakterizovat silně deformovanou matricí měkčího z použitých materiálů, kterým je ocel 304L, jež je pěchována tvrdší ocelí H13. Tento povlak vykazuje vyšší pórovitost, než povlaky A a B, ale značně menší podíl trhlin. Zdá se, že pórovitost je také relativně rovnoměrně rozdělena v objemu povlaku, a na rozdíl od povlaků vzorků A a B nevznikají lokální, silně narušené oblasti povlaku (vysoká koncentrace lokálních pórů, síť lokálních trhlin). Rovnoměrné rozdělení pórovitosti se také reflektuje v absenci vertikálního gradientu pórovitosti, míněno z hlediska nedostatečného pěchování vrchních vrstev povlaku oproti intenzivnímu pěchování spodních vrstev.

Zajímavým výsledkem je, že téměř jediné trhliny, které se v tomto povlaku vyskytují, jsou umístěny na rozhraní povlaku a substrátu. Existence zvláštní trhliny, jejíž přímý tvar kopíruje značnou část rozhraní povlaku a substrátu, nelze vysvětlit jednoduše. V určitých oblastech tloušťka trhliny nabývá hodnoty až okolo 30 µm, v jiných oblastech pak trhlina téměř zaniká. V práci [54] navíc povlak těchto ocelí (avšak v poměru 1:1) vykazuje velice kvalitní rozhraní povlaku a substrátu.

Důvod existence této trhliny je spojením několika faktorů. Oproti práci [54] došlo ke změně poměru obou ocelí v prášku a zdá se, že tímto se dosáhlo stavu, kdy zásoba plasticity matrice oceli 304L již není dostatečná, a dochází k tvorbě pórů. Důkazem tohoto tvrzení je také nižší pórovitost uvedeného povlaku v práci [54]; zde bylo navíc užito nižší teploty unášecího plynu, což dále podporuje tvrzení o vyčerpání plasticity matrice. K vyšší hodnotě pórovitosti také přispěla nepravidelná morfologie částic prášku oceli 304L, viz obr. 36 a 37.

Řešením tohoto problému by bylo snížení podílu oceli H13 ve struktuře povlaku; bude však zaveden předpoklad, že v rámci zachování vysoké pevnosti a tvrdosti povlaku tato změna není možná. V tomto případě se jako řešení nabízí další zvýšení teploty unášecího plynu, což by vedlo k teplotně indukovanému poklesu tvrdosti a nárůstu plasticity matrice oceli 304L.

Z předešlého argumentu vyplývá, že adhezní síly na rozhraní povlaku a substrátu byly kvůli vyčerpané plasticitě oceli 304L zásadně zhoršeny oproti optimálnímu stavu. Rozhraní povlaku a substrátu tedy nemohlo odolávat intenzivnímu tlakovému pnutí, které je způsobeno pěchováním částic vrstev povlaku. S rostoucí tloušťkou povlaku tedy docházelo k růstu těchto napětí a pravděpodobně došlo k lomu právě při dosažení kritického pnutí v místě rozhraní povlaku a substrátu.

V poslední řadě lze hovořit o vlivu drsnosti substrátu. Substráty oceli Lo17MnCrNiMo byly ošetřeny otryskáním částicemi korundu, což oproti práci [54], kde byly substráty leštěny, znamená vyšší drsnost povrchu substrátu. Při zpracování pevných a tvrdých materiálů metodou Cold Spray je kladen důraz na co nejnižší drsnost povrchu substrátu, jelikož drsnost povrchu způsobuje předčasnou deformaci částic povlaku (při kontaktu s vrcholky drsnostního profilu), jejichž zásoba plasticity následně není dostatečná k penetraci substrátu (což u měkkých a tvárných materiálů není problém), a tedy tvorbě kvalitních vazeb. Lze tedy očekávat, že i tento jev zhoršil stav na rozhraní kvalitu povlaku a substrátu, a ve spojení s vyčerpanou plasticitou oceli 304L způsobil praskání při tomto rozhraní [60] [61].

Následující obrázky zobrazují strukturu povlaků vzorků C a D. Stejně tak jako u předešlé dvojice povlaků tyto povlaky nevykazují zásadní vzájemné odlišnosti v závislosti na směru roviny pozorování vůči směru posuvu trysky při depozici.





Obr. 48 – Zobrazení mikrostruktury povlaku vzorku C. Tmavší deformovaná místa povlaku představují ocel H13, světlejší místa pak představují deformovanou matrici oceli 304L. Na první pohled je patrná vyšší koncentrace pórů, než je tomu u povlaků vzorků A a B, a rovněž trhlina podél rozhraní povlaku a substrátu. O zhruba konstantní hustotě pórovitosti svědčí i další snímky mikrostruktury povlaku vzorků C a D.

Obr. 49 – Mikrostruktura povlaku vzorku D. Od mikrostruktury povlaku vzorku C nevykazuje výrazné odlišnosti. Tento obrázek je přiložen pro demonstraci proměnlivé tloušťky trhliny na rozhraní povlaku a substrátu.

# 2.2. Analýza pórovitosti

Analýza pórovitosti byla provedena stejným způsobem, jako je popsáno v této kapitole u vzorků A a B. Výsledky, jež byly výstupem z obrazové analýzy, byly upraveny dle vztahu (5). Všechny výsledky analýzy pórovitosti povlaků C a D jsou zpracovány v následující tabulce.

	Výstup z analýzy	]	Korigované hodnoty					
Vzorek	Střední hodnota pórovitosti	Střední hodnota pórovitosti	Směrodatná odchylka	Interval 95% spolehlivosti				
С	1,10 %	1,32 %	0,16 %	1,32 ± 0,10 %				
D	1,09 %	1,31 %	0,25 %	1,31 ± 0,15 %				

Tab. 6: Analýza pórovitosti vzorků C a D.

#### 2.3. Elektronová mikroskopie

SEM snímky povlaků C a D rovněž prohlubují náhled do mikrostruktury těchto povlaků. Na rozdíl od vzorků A a B však struktura těchto povlaků na snímcích SEM nevyniká tak dobře, což je dáno rozdílnými použitými materiály. Částice WC, které ve vzorcích A a B velmi dobře vynikají, zde nejsou přítomny, a strukturní jednotky povlaku C a D nepředstavují takto výrazné částice. Pro vyniknutí struktury i těchto povlaků by bylo nutno tuto strukturu naleptat, což vzhledem k časové náročnosti a nízké očekávané informační hodnotě nebylo provedeno. I na nenaleptané struktuře však lze pozorovat nepatrné chemické rozdíly použitím BSE a

samozřejmě lze pozorovat také detail rozhraní povlaku a substrátu. SEM snímky povlaků C a D jsou zobrazeny na následujících obrázcích.





Obr. 50 – Snímek mikrostruktury vzorku C pořízený využitím SEM a BSE. Chemické složení je téměř konstantní napříč celým snímkem, což plně odpovídá převaze Fe napříč všemi ocelemi na snímku. Světlá místa snímku, např. označené místo v pravé části snímku, představují lokální změnu chemického složení; pravděpodobně jde o karbid jedné z legur oceli 304L.

Obr. 51 – SEM snímek povlaku vzorku D. Na rozhraní povlaku a substrátu se nenachází nečistoty, a nízkou kvalitu tohoto rozhraní nelze tedy přisoudit nedostatečně kvalitnímu ošetření povrchu substrátu.



Obr. 52 – Zobrazení rozhraní povlaku a substrátu vzorku D. Po naleptání opět vynikla silně deformovaná bainitická struktura substrátu. Zvýrazněna je mechanická vazba povlaku k substrátu, v anglické literatuře označovaná pojmem *mechanical anchor*, volně přeloženo jako mechanický zámek.



Obr. 53 – Zobrazení rozhraní povlaku a substrátu vzorku D. I zde lze pozorovat vysoce deformovanou bainitickou strukturu substrátu.

# IV. Mikrotvrdost

Součástí hodnocení kvality povlaků je také hodnocení jejich mikrotvrdosti. Mikrotvrdost povlaků odpovídá míře plastické deformace jednotlivých částic povlaku, jelikož více deformované krystalické mřížky částic jsou schopny klást vyšší odpor vůči vnikání indentoru. Hodnoty mikrotvrdosti byly měřeny na plochách A-D, a v souvislosti s kapitolou 3.2 sekce III teoretické části této práce tedy nedochází k přímému ovlivnění hodnot tvrdosti přítomností substrátu, jelikož směr indentace není rovnoběžný se směrem dopadu částic prášku při depozici.

Měření mikrotvrdosti jednotlivých vzorků se skládalo z měření mikrotvrdosti základního materiálu (substrátu – oceli Lo17MnCrNiMo), měření mikrotvrdosti rozhraní povlaku a substrátu (tedy indentace v těsné blízkosti tohoto rozhraní) a následně měření mikrotvrdosti samotného povlaku. Měření mikrotvrdosti substrátu a těsného okolí rozhraní povlaku a substrátu je prováděno v rámci určení míry plastické deformace těchto oblastí vlivem dopadu velmi tvrdých částic povlaku. Lze očekávat, že mikrotvrdost na tomto rozhraní bude nabývat hodnot vyšších, než je tvrdost substrátu před depozicí.

Měření mikrotvrdosti probíhalo na počítačem řízeném mikrotvrdoměru *Qness 10 CHD Master* s řídícím softwarem *Qpix Control2*. Tento mikrotvrdoměr nabízí živý náhled, plánování míst indentace a automatické snímání hodnot mikrotvrdosti měřením velikosti (délky úhlopříček) vtisku svými kamerami. Voleny byly dva režimy zatížení v závislosti na tloušť ce povlaku, a to konkrétně zatížení HV 0.2 a HV 0.1. Hodnoty mikrotvrdosti jsou vždy aritmetickým průměrem více měření, jelikož zejména u měření mikrotvrdosti povlaku může být mikrotvrdost zásadně ovlivněna místem indentace (vtisk do částice nižší či vyšší tvrdosti). Vzdálenost vtisků od rozhraní povlaku a substrátu při měření mikrotvrdosti okolí této hranice činí průměrně 10 až 20 µm, a příklad umístění vtisků při tomto měření je zobrazen na následujícím obrázku.



Obr. 54 – Příklad umístění vtisků při měření mikrotvrdosti okolí rozhraní povlaku a substrátu na vzorku B (dle následujících tabulek jde o měření s kódem BR9).

# 1. Mikrotvrdost vzorku A

Výsledky měření mikrotvrdosti vzorku A, tedy vzorku povlaku Ti+WC a normále ploše zájmu rovnoběžné se směrem pohybu trysky při depozici, jsou zpracovány v následující tabulce.

Oblast měření	Kód měření (vzorek- umístění- číslo)	Naměřená hodnota	Typ zatížení	Aritmetický průměr	Směrodatná odchylka	Interval 95% spolehlivosti
	AS1	474				
	AS2	483				166 57
	AS3	454				400,37
Substrát	AS4	465	HV 0.2	466,57	10,88	$\pm$ 0,00
	AS5	452				HV 0 2
	AS6	469				11 ¥ 0.2
	AS7	469				
	AR1	468				
	AR2	513		487,60	24.46	
	AR3	494				
Dorbroní	AR4	445	HV 0.2			487,60
Roznrani	AR5	498				± 15,16
poviak-	AR6	455			24,40	
substrat	AR7	490				HV 0.2
	AR8	509				
	AR9	487				
	AR10	517				
	AP1	680				
	AP2	834				
	AP3	660				
	AP4	681				727 16
	AP5	706				757,40 + 56.01
Povlak	AP6	750	HV 0.1	737,46	96,30	± 30,91
	AP7	825				HV 0 1
	AP8	765				11 ¥ 0.1
	AP9	811				
	AP10	537				
	AP11	863				

Tab. 7: Měření mikrotvrdosti vzorku A.

Hodnoty mikrotvrdosti substrátu nabývají aritmetického průměru 466,57 HV 0.2 a nízké směrodatné odchylky (rozptylu), což je očekáváno vzhledem homogenní struktuře oproti struktuře povlaku.

Hodnoty mikrotvrdosti rozhraní povlaku a substrátu nabývají aritmetického průměru 487,60 HV 0.2 a vyšší směrodatné odchylky. Z těchto hodnot lze usoudit, že došlo k deformačnímu zpevnění povrchu substrátu; tato změna však vůči základní tvrdosti substrátu není významná. Vyšší směrodatná odchylka vypovídá o nerovnoměrném zpevnění substrátu po délce rozhraní, což je opodstatněno zejména mechanickými vlastnosti povlaku, jež během depozice značně praskal a nebyl schopen utvořit ucelený povlak po celé ploše substrátu.

Hodnoty tvrdosti povlaku pak dosahují hodnoty průměrně 737,46 HV 0.1. Nutno zdůraznit, že zde byla provedena změna velikosti zatížení, a to z důvodu nízké tloušťky povlaku. Lze zde

pozorovat vysoký kontrast mezi tvrdostí kompozitního povlaku a vysokolegované oceli. Mnohem vyšší směrodatná odchylka rovněž hovoří o vysoké proměnlivosti tvrdosti v povlaku, což je dáno právě kompozitním charakterem povlaku; měření tvrdosti probíhalo z měkčí, avšak intenzivně deformované matrice titanu a velmi tvrdých a křehkých částic karbidu wolframu. Během měření mikrotvrdosti se projevovala celková křehkost povlaku tím, že docházelo k praskání povlaku. Tento vliv se významně projevil při měření AP10, kde prasknutí povlaku znamenalo ovlivnění velikosti úhlopříček vtisku, a tedy zdánlivě nižší tvrdost. Vtisk měření AP10, spolu s původní oblastí před měřením mikrotvrdosti, je zobrazen na následujícím obrázku.



Obr. 55 – Vtisk měření AP10.

Obr. 56 – Oblast vtisku AP10 před měřením.

Na následujícím grafu jsou přehledně zpracovány hodnoty měření mikrotvrdosti vzorku A.



Obr. 57 – Grafické znázornění mikrotvrdostí vzorku A při měřeních AS, AR a AP.

# 2. Mikrotvrdost vzorku B

Výsledky měření mikrotvrdosti vzorku B jsou zpracovány v následující tabulce. Lze očekávat velmi podobné výsledky k výsledkům vzorku A.

Oblast měření	Kód měření (vzorek- umístění- číslo)	Naměřená hodnota	Typ zatížení	Aritmetický průměr	Směrodatná odchylka	Interval 95% spolehlivosti
	BS1	472				
	BS2	483				161 13
	BS3	462				+8.97
Substrát	BS4	455	HV 0.2	464,43	12,22	± 0,97
	BS5	469				HV 0.2
	BS6	465				11 ¥ 0.2
	BS7	445				
	BR1	498	HV 0.2	501,20	28,61	
	BR2	502				
	BR3	486				
De haari	BR4	498				501,20
Roznrani	BR5	505				± 17,73
poviak-	BR6	575				
substrat	BR7	465				HV 0.2
	BR8	483				
	BR9	498				
	BR10	502				
	BP1	673				
	BP2	661				(07.0(
	BP3	697				697,86
Povlak	BP4	656	HV 0.1	697,86	47,44	$\pm 35,14$
	BP5	795				
	BP6	689				Πν 0.1
	BP7	714				

Tab. 8: Měření mikrotvrdosti vzorku B.

Výsledky mikrotvrdosti vzorku B skutečně do značné míry odpovídají výsledkům vzorku A. Hodnoty aritmetického průměru a směrodatné odchylky měření mikrotvrdosti substrátu při měření na vzorcích A a B vykazují zanedbatelné rozdíly, a lze tedy prohlásit, že tvrdost substrátu se nemění v závislosti na směru pozorování, což je vzhledem k podstatě metody Cold Spray naprosto očekávatelný výsledek.

Výsledky pozorování mikrotvrdosti na rozhraní povlaku a substrátu mezi vzorky A a B vykazují mírné rozdíly. Rozdíl průměrné hodnoty mikrotvrdosti rozhraní povlaku činí téměř 15 HV 0.2, což představuje tři procenta průměrné hodnoty tvrdosti vzorku A i B. Vzhledem k tomuto malému rozdílu lze označit tvrdosti rozhraní povlaku a substrátu vzorků A a B za srovnatelné, a to i z hlediska směrodatné odchylky (rozptylu) naměřených hodnot. Nerovnoměrnost deformačního zpevnění rozhraní povrchu a substrátu se mezi vzorky zásadně nezměnila.

Aritmetická hodnota mikrotvrdosti povlaku vzorku B vykazuje zhruba o 6% nižší hodnotu, než je tomu u vzorku A, a také nižší směrodatnou odchylku (rozptyl) naměřených hodnot. Odchylka aritmetické hodnoty může být vysvětlena nehomogenitou povlaku, a tedy vysokou závislostí

naměřené hodnoty na bodu indentace. Rozdíl ve směrodatných odchylkách může být na druhou stranu způsoben nahodilostí vzniku trhlin při měření, jelikož právě tato skutečnost značně ovlivnila směrodatnou odchylku při vzorku A. Při měření mikrotvrdosti povlaku B také docházelo ke vzniku trhlin při indentace; zdá se však, že tyto trhliny nezpůsobily takové ovlivnění výsledků měření, jako tomu bylo např. u měření AP10. Krom vlivu trhlin lze samozřejmě hovořit o vlivu nehomogenity povlaku, stejně tak jako tomu je u diskuze o aritmetickém průměru.

Na následujícím grafu jsou přehledně zpracovány hodnoty měření mikrotvrdosti vzorku B.



Obr. 58 – Grafické znázornění mikrotvrdostí vzorku B při měřeních BS, BR a BP.

# 3. Mikrotvrdost vzorku C

Oblast měření	Kód měření (vzorek- umístění- číslo)	Naměřená hodnota	Typ zatížení	Aritmetický průměr	Směrodatná odchylka	Interval 95% spolehlivosti
	CS1	476				467,50 + 9 38
Substrát	CS3	468	HV 0.2	467,50	9,57	± 9,50
	CS4	454				HV 0.2
	CR1	498				
Dozhroní	CR2	487	]	477,17	12.64	477,17
Rozhrani	CR3	469	HV 0.2			$\pm 10,11$
poviak-	CR4	472			12,04	
substrat	CR5	472				HV 0.2
	CR6	465				
	CP1	546			75,63	
	CP2	437				
	CP3	589				
	CP4	648				548,20
Povlak	CP5	646		548.20		$\pm 46,88$
FOVIAK	CP6	565		546,20		
	CP7	418				HV 0.2
	CP8	534				
	CP9	534				
	CP10	565				

Výsledky měření mikrotvrdosti vzorku C jsou zpracovány v následující tabulce.

Hodnota aritmetického průměru a směrodatné odchylky tvrdosti substrátu dále potvrzuje naměřené hodnoty při pozorování vzorků A a B a není zde třeba hlubšího komentáře.

Hodnota aritmetického průměru rozhraní povlaku a substrátu dosahuje podobných hodnot, co u vzorků A a B. Lze samozřejmě hovořit o vlivu rozdílné intenzity plastické deformace substrátu při použití rozdílného materiálu povlaku, jež disponuje jinými mechanickými vlastnostmi. Kompozitní povlak ocelí 304L+H13 disponuje nižší tvrdostí, než kompozitní povlak Ti+WC, což je dáno nižší tvrdostí obou z ocelí tvořící povlak. V důsledku změny tvrdosti povlaku lze očekávat nižší intenzitu plastické deformace substrátu v místě rozhraní substrátu a povlaku. Zajímavé je, že vzhledem k poklesu této tvrdosti nepoklesla průměrná hodnota tvrdosti rozhraní povlaku a substrátu oproti pozorování při vzorcích A a B o významnou úroveň. Snížená tvrdost povlaku tedy stále dostačovala pro deformaci tvrdého substrátu.

Aritmetická hodnota tvrdosti povlaku, která dosáhla hodnoty 548,20 HV 0.2, je nižší, než je tomu u vzorků A a B, což je dáno v prvé řadě rozdílným materiálem povlaku, viz. diskuse v předešlém odstavci. Hovořit lze také o vlivu rozdílných zatížení, jelikož zde umožnila dostatečná tloušť ka povlaku změnu zatížení na režim HV 0.2, což se vzhledem k nižší citlivosti na lokální defekty vlivem zvýšení plochy vtisku projeví vyšší přesností naměřených hodnot. Za zmínku stojí směrodatná odchylka tvrdosti, která opět značí poměrně vysokou nehomogenitu povlaku z hlediska mechanických vlastností. Tuto hypotézu rovněž potvrzují přiložené tabulky

Tab. 9: Měření mikrotvrdosti vzorku C.
mechanických vlastností obou ocelí tvořící povlak (Tab. 1 a 2). Rozdíl tvrdostí, uvedených v těchto tabulkách (HB 215 – ekv. 222 HV pro 304L a 56 HRC – ekv. 694 HV pro H13 dle [62]), je snížen při deformačním zpevnění měkké matrice oceli 304L při depozici, stále však přetrvává ve snížené hodnotě.





Obr. 59 – Místo indentace měření CP4 (nejvyšší naměřená tvrdost). Střed indentace leží v tvrdé oceli H13, místo indentace rovněž leží na intenzivně deformované hranici částic oceli H13.

Obr. 60 – Místo indentace měření CP7 (nejnižší naměřená tvrdost). Střed a značná část indentace leží v měkké oceli 304L, která se při zatížení deformovala. Hranice deformovaných jsou zahrnuty pouze okrajově.

Na následujícím grafu jsou přehledně zpracovány hodnoty měření mikrotvrdosti vzorku C.



Obr. 61 - Grafické znázornění mikrotvrdostí vzorku C při měřeních CS, CR a CP.

## 4. Mikrotvrdost vzorku D

Oblast měření	Kód měření (vzorek- umístění- číslo)	Naměřená hodnota	Typ zatížení	Aritmetický průměr	Směrodatná odchylka	Interval 95% spolehlivosti
Substrát	DS1	452	HV 0.2	473,43	11,75	
	DS2	469				473 43
	DS3	469				+8.70
	DS4	486				± 0,70
	DS5	476				HV 0 2
	DS6	486				11 0.2
	DS7	476				
	DR1	479	HV 0.2	491,14	8,67	
Rozhraní povlak- substrát	DR2	501				401.14
	DR3	483				491,14 + 6.42
	DR4	494				± 0,42
	DR5	486				HV 0.2
	DR6	501				11 V 0.2
	DR7	494				
Povlak	DP1	479	HV 0.2	577,11	96,06	
	DP2	682				
	DP3	562				577 11
	DP4	594				577,11
	DP5	465				± 39,34
	DP6	690				HV 0.2
	DP7	700				11 V U.Z
	DP8	469				
	DP9	553				

Výsledky měření mikrotvrdosti vzorku D jsou zpracovány v následující tabulce.

Tab. 10: Měření mikrotvrdosti vzorku D.

Stejně tak jako u ostatních vzorků, i vzorek D se svými hodnotami aritmetického průměru a směrodatné odchylky hodnot mikrotvrdosti substrátu nevymyká očekávaným výsledkům. Ani zde tedy nedošlo k ovlivnění tvrdosti depozicí povlaku, a hlubší komentář není vyžadován.

Hodnoty mikrotvrdosti rozhraní povlaku a substrátu zde nabývají hodnoty nepatrně vyšší, než je hodnota aritmetického průměru mikrotvrdosti vzorku C. Odchylka těchto hodnot je však rovná zhruba 3% z aritmetického průměru tvrdosti vzorků C a D, a nelze tedy hovořit o vlivu faktorů, které by se neprojevovaly i u vzorku C. Nižší hodnota směrodatné odchylky pak značí mírně rovnoměrnější plastickou deformaci rozhraní povlaku a substrátu, než je tomu u vzorku C.

Výsledky měření mikrotvrdosti povlaku vykazují oproti vzorku C drobné odchylky. Aritmetický průměr mikrotvrdosti má nepatrně vyšší hodnotu, než je tomu u vzorku C. Rozdíl těchto hodnot tvrdostí je však opět nízký; hovoříme o pěti procentech z aritmetického průměru tvrdosti vzorků C a D. Hodnota směrodatné odchylky je pak vyšší, než je tomu u vzorku C. Zvýšenou hodnotu zde lze vysvětlit pouze jakožto výsledek nehomogenity povlaku, a tedy velkého rozptylu měření vlivem částic povlaku rozdílných tvrdostí; povlak vykazoval strukturu nízké pórovitosti a oproti povlakům Ti+WC také značně snížený podíl trhlin, což je dáno mechanickými vlastnostmi ocelí 304L a H13. Nelze tedy tuto hodnotu směrodatné odchylky obhájit vznikem trhlin při měření či vlivem trhlin a pórů, jelikož z tohoto hlediska příznivější mechanické vlastnosti povlaku ocelí oproti povlaku Ti+WC nedovolily tento vznik trhlin.





Obr. 62 – Místo indentace měření DP7 (nejvyšší naměřená tvrdost). Místo indentace leží kompletně v tvrdých částicích H13, a je protnuto deformačně zpevněnou hranicí těchto částic.

Obr. 63 – Místo indentace měření DP5 (nejnižší naměřená tvrdost). Místo indentace leží téměř celé v měkké matrici oceli 304L, do určité míry však je ovlivněno deformačně zpevněnými hranicemi částic oceli H13.

Na následujícím grafu jsou přehledně zpracovány hodnoty měření mikrotvrdosti vzorku D.



Obr. 64 – Grafické znázornění mikrotvrdostí vzorku D při měřeních DS, DR a DP.

## 5. Porovnání mikrotvrdosti vzorků

V následující tabulce jsou pro přehlednost zpracovány výsledky předešlých měření.

	Měření mikrotvrdosti									
Vzorek	Substrát (xS)		Rozhraní (xR)		Povlak (xP)					
	Arit.	Směr.	Arit.	Směr.	Arit.	Směr.				
	průměr	odchylka	průměr	odchylka	průměr	odchylka				
Α	466,57	10,88	487,60	24,46	737,46	96,30				
	HV 0.2	HV 0.2	HV 0.2	HV 0.2	HV 0.1	HV 0.1				
В	464,43	12,22	501,20	28,61	697,86	47,44				
	HV 0.2	HV 0.2	HV 0.2	HV 0.2	HV 0.1	HV 0.1				
С	467,50	9,57	477,17	12,64	548,20	75,63				
	HV 0.2	HV 0.2	HV 0.2	HV 0.2	HV 0.2	HV 0.2				
D	473,43	11,75	491,14	8,67	577,11	96,06				
	HV 0.2	HV 0.2	HV 0.2	HV 0.2	HV 0.2	HV 0.2				
Intervaly 95% spolehlivosti										
Α	466,57 ± 8,06 HV 0.2		487,60 ± 15,16 HV 0.2		737,46 ± 56,91 HV 0.1					
В	464,43 ± 8,97 HV 0.2		501,20 ± 17,73 HV 0.2		697,86 ± 35,14 HV 0.1					
С	467,50 ± 9,38 HV 0.2		$477,17 \pm 10,11$ HV 0.2		548,20 ± 46,88 HV 0.2					
D	473,43 ± 8,70 HV 0.2		$491,14 \pm 6,42$ HV 0.2		577,11 ± 59,54 HV 0.2					

Tab. 11: Porovnání mikrotvrdosti vzorků A-D.



Obr. 65 - Vyhodnocení mikrotvrdosti všech vzorků.

## C) Závěr

Jak je již patrné z výsledků experimentální části, depozice povlaků na vysokopevnostní oceli (a vysokopevnostní materiály obecně) je při nasazení metody Cold Spray možná. Zpracování povlaků na takové materiály však vyžaduje specifický přístup k celému technologickému postupu, který začíná správnou volbou materiálů a končí zpracováním povlaků po depozici.

Pokud je nutno nanášet povlaky na substráty vysokých pevností, např. na zde využitou ocel Lo17MnCrNiMo, je nutno volit takové povlaky, které svými vlastnostmi umožní dostatečně kvalitní tvorbu vazeb jednak mezi povlakem a substrátem, ale také v objemu povlaku. Jedná se především o povlaky obdobných či vyšších pevností (a také tvrdostí), jako je materiál substrátu. Zde využité prášky Ti+WC a 304L+H13 tento požadavek respektují. Dostatečná pevnost těchto materiálů způsobuje deformaci velmi pevného a tvrdého substrátu, podmiňujíc tvorbu mechanických a metalurgických vazeb. Substrát je před depozicí nutno očistit od pasivační vrstvy a jiných nečistot, čehož zde bylo docíleno otryskáním povrchu substrátu částicemi korundu. Bez tohoto ošetření by pravděpodobně bylo možno tyto nečistoty pozorovat v rámci okolí rozhraní povrchu a substrátu, jelikož vysoká zvolená teplota unášecího plynu spolu s teplotou částic při dopadu by umožnila částečnou difuzi těchto nečistot směrem do povlaku. Jelikož tyto nečistoty nejsou zobrazeny na snímcích mikrostruktury, lze hovořit o úspěšném a kvalitním ošetření substrátu.

Dále je nutno podřídit procesní parametry depozice mechanickým vlastnostem použitých materiálů. Tento požadavek se odrazil na vysokém tlaku unášecího plynu, který dosáhnul hodnoty 45 bar (4,5 MPa), ale také na jeho teplotě, která dosahuje hodnoty 1 000°C. Vzhledem k mikrostruktuře povlaků vzorků A-D lze hovořit o tom, že procesní parametry depozice sice umožnily tvorbu povlaků, nicméně vyšší teplota unášecího plynu by umožnila zahřátí částic prášků, a tedy nanášení méně pórovitých povlaků. Z tohoto důvodu je navržena změna teploty unášecího plynu na hodnotu alespoň 1 100°C. Ke zvýšení kvality povlaku by přispělo i zvýšení tlaku unášecího plynu, např. na hodnotu 50 bar. V poslední řadě lze hovořit o možnosti řešení problému nedostatečné kvality povlaků, ale také rozhraní povlaků a substrátu, zařazením laseru do procesu depozice, nebo alespoň předehříváním substrátu během depozice. Vlivem těchto dodatečných navýšení by došlo k dočasnému snížení pevnosti a tvrdosti prášku a substrátu, což by zejména u vzorků A a B vyústilo v méně častý výskyt rozsáhlých trhlin.

Pravděpodobně největším nedostatkem zpracování povlaků v rámci této bakalářské práce je nepřítomnost navazujícího tepelného zpracování; žíháním povlaků všech vzorků by sice došlo k poklesu mechanických vlastností, jež představují pevnost a tvrdost povlaku, avšak za cenu mnohem kompaktnější mikrostruktury bez trhlin a výrazného množství pórů. Právě vliv těchto mikrostrukturních nedostatků je při zpracování materiálů vysokých tvrdostí a pevností metodou Cold Spray natolik vážný (což je patrné z mikrostruktury vzorků zejména A a B), že žíhání povlaků je před uvedením ošetřených součástí do provozu zásadní. Žíhání v rámci této bakalářské práce není zahrnuto z časových, energetických a také z aktuálních pandemických důvodů, které bohužel značně ovlivnily dostupné prostředky při zpracování vzorků.

Všechny provedené depozice povlaků lze považovat za úspěšné; do budoucna je však nutno mít na paměti navržená opatření pro zlepšení kvality povlaků. Míra intenzity použitých procesních parametrů zatím není dostatečná pro tvorbu natolik kvalitních povlaků, které by mohly být využity v praxi, a je nutno jejich případné navýšení a využití navazujícího tepelného zpracování. Skutečné výsledky, ke kterým by při zavedení navrhovaných opatření došlo, jsou předmětem budoucího výzkumu, a lze doufat, že by již umožnily použití těchto povlaků ve specifických aplikacích, např. pro opravu srdcovek výhybek budoucí sítě vysokorychlostních železničních tratí v ČR, ale samozřejmě i při opravě a ochraně jiných, vysoce namáhaných součástí ve strojírenském, stavebním i jiném průmyslu.

## Zdroje, literatura

- [1] VILLAFUERTE, Julio. *Modern Cold Spray: Materials, Process, and Applications*. Imprint: Springer, 2015. ISBN 978-331-9167-725.
- [2] PAPYRIN, A. N. Cold spray technology. London: Elsevier, 2007. ISBN 00-804-5155-1.
- [3] STOLTENHOFF, T., H. KREYE a H.J. RICHTER. An Analysis of the Cold Spray Process and Its Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology* [online]. 2002, 11(4), 542-550 [cit. 2020-11-22]. ISSN 00000000. Dostupné z: doi:10.1361/105996302770348682
- [4] SCHMIDT, Tobias, Frank GÄRTNER, Hamid ASSADI a Heinrich KREYE. Development of a generalized parameter window for cold spray deposition. *Acta Materialia* [online]. 2006, 54(3), 729-742 [cit. 2020-11-21]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2005.10.005
- [5] ASSADI, Hamid, Frank GÄRTNER, Thorsten STOLTENHOFF a Heinrich KREYE. Bonding mechanism in cold gas spraying. *Acta Materialia* [online]. 2003, 51(15), 4379-4394 [cit. 2020-11-21]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/S1359-6454(03)00274-X
- [6] BARTON, Dallin, Venkata BHATTIPROLU, Gregory THOMPSON a Luke BREWER. Laser assisted cold spray of AISI 4340 steel. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2020, 400 [cit. 2020-11-21]. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2020.126218
- YIN, Shuo, Pasquale CAVALIERE, Barry ALDWELL, Richard JENKINS, Hanlin LIAO, Wenya LI a Rocco LUPOI. Cold spray additive manufacturing and repair: Fundamentals and applications. *Additive Manufacturing* [online]. 2018, 21, 628-650 [cit. 2021-01-29]. ISSN 22148604. Dostupné z: doi:10.1016/j.addma.2018.04.017
- [8] OZDEMIR, Ozan a Christian WIDENER. Influence of Powder Injection Parameters in High-Pressure Cold Spray. *Journal of Thermal Spray Technology* [online]. 2017, 26(7), 1411-1422 [cit. 2020-11-23]. ISSN 1059-9630. Dostupné z: doi:10.1007/s11666-017-0606-x
- [9] GARCIA-ALONSO, D., N. SERRES, C. DEMIAN, S. COSTIL, C. LANGLADE a C. CODDET. Pre-/During-/Post-Laser Processes to Enhance the Adhesion and Mechanical Properties of Thermal-Sprayed Coatings with a Reduced Environmental Impact. *Journal of Thermal Spray Technology* [online]. 2011, 20(4), 719-735 [cit. 2021-02-17]. ISSN 1059-9630. Dostupné z: doi:10.1007/s11666-011-9629-x
- SPENCER, K. a M.-X. ZHANG. Optimisation of stainless steel cold spray coatings using mixed particle size distributions. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2011, 205(21-22), 5135-5140 [cit. 2021-01-29]. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2011.05.020
- [11] ARABGOL, Z., M. VILLA VIDALLER, H. ASSADI, F. GÄRTNER a T. KLASSEN. Influence of thermal properties and temperature of substrate on the quality of cold-

sprayed deposits. *Acta Materialia* [online]. 2017, **127**, 287-301 [cit. 2021-01-29]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2017.01.040

- [12] CHEN, Chaoyue, Yingchun XIE, Xincheng YAN et al. Cold sprayed WC reinforced maraging steel 300 composites: Microstructure characterization and mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2019, **785**, 499-511 [cit. 2021-01-29]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2019.01.135
- [13] SKOTNICOVÁ, Kateřina a Miroslav KURSA. Prášková metalurgie [online]. První vydání. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2013 [cit. 2021-01-29]. ISBN 978-80-248-3378-1. Dostupné z: http://katedry.fmmi.vsb.cz/Modin\_Animace/Opory/03\_Materialov%C3%A9\_inzenyrst vi/06\_Praskova\_metalurgie/Skotnicova\_Praskova\_metalurgie.pdf
- [14] SUO, Xinkun, Shuo YIN, Marie-Pierre PLANCHE, Taikai LIU a Hanlin LIAO. Strong effect of carrier gas species on particle velocity during cold spray processes. *Surface* and Coatings Technology [online]. 2015, 268, 90-93 [cit. 2021-01-29]. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2014.04.039
- [15] YEOM, Hwasung, Tyler DABNEY, Nicholas POCQUETTE, Kenneth ROSS, Frank PFEFFERKORN a Kumar SRIDHARAN. Cold spray deposition of 304L stainless steel to mitigate chloride-induced stress corrosion cracking in canisters for used nuclear fuel storage. *Journal of Nuclear Materials* [online]. 2020, **538** [cit. 2021-01-29]. ISSN 00223115. Dostupné z: doi:10.1016/j.jnucmat.2020.152254
- [16] 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]. 2009, **18**(5-6), 794-808 [cit. 2021-03-12]. ISSN 1059-9630. Dostupné z: doi:10.1007/s11666-009-9357-7
- [17] VALENTE, A., D. GITARDI a E. CARPANZANO. Highly efficient compact cold spray system for in-situ repairing of stainless steel material components. *CIRP Annals* [online]. 2020, 69(1), 181-184 [cit. 2021-01-29]. ISSN 00078506. Dostupné z: doi:10.1016/j.cirp.2020.04.095
- [18] FACCOLI, M., G. CORNACCHIA, D. MAESTRINI, G. MARCONI a R. ROBERTI. Cold Spray Repair of Martensitic Stainless Steel Components. *Journal of Thermal Spray Technology* [online]. 2014, 23(8), 1270-1280 [cit. 2021-01-29]. ISSN 1059-9630. Dostupné z: doi:10.1007/s11666-014-0129-7
- [19] SUHONEN, T., T. VARIS, S. DOSTA, M. TORRELL a J.M. GUILEMANY. Residual stress development in cold sprayed Al, Cu and Ti coatings. *Acta Materialia* [online]. 2013, 61(17), 6329-6337 [cit. 2021-01-29]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2013.06.033
- [20] RAOELISON, R.N., Ch. VERDY a H. LIAO. Cold gas dynamic spray additive manufacturing today: Deposit possibilities, technological solutions and viable applications [online]. 2017, 133, 266-287 [cit. 2021-01-29]. ISSN 02641275. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2017.07.067
- [21] LI, Wenya, Kang YANG, Shuo YIN, Xiawei YANG, Yaxin XU a Rocco LUPOI. *Solid-state additive manufacturing and repairing by cold spraying: A review* [online].

2018, **34**(3), 440-457 [cit. 2021-01-29]. ISSN 10050302. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmst.2017.09.015

- [22] VILLAFUERTE, Julio, Kang YANG, Shuo YIN, Xiawei YANG, Yaxin XU a Rocco LUPOI. Current and future applications of cold spray technology: A review. *Metal Finishing* [online]. 2010, **108**(1), 37-39 [cit. 2021-01-29]. ISSN 00260576. Dostupné z: doi:10.1016/S0026-0576(10)80005-4
- [23] HLUCHÝ, Miroslav a Jan KOLOUCH. *Strojírenská technologie 1*. 4., rev. vyd. Praha: Scientia, 2007. ISBN 978-80-86960-26-5.
- [24] PLUHAŘ, Jaroslav. Nauka o materiálech [online]. Bratislava: STNL Nakladatelství technické literatury, 1989 [cit. 2021-05-14]. Dostupné z: https://ndk.cz/view/uuid:6a2c2290-97bc-11e3-8e84-005056827e51?page=uuid:154ce410-af97-11e3-a597-5ef3fc9bb22f
- [25] PTÁČEK, Luděk. Nauka o materiálu II [online]. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002 [cit. 2021-01-29]. ISBN 80-720-4248-3. Dostupné z: https://ndk.cz/view/uuid:b45814a0-b78a-11e6-a108-005056827e51?page=uuid:db2b0bd0-c655-11e6-bf97-005056825209
- [26] MAZANCOVÁ, Eva. Technické materiály I: učební text [online]. První vydání. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2012 [cit. 2021-03-13]. ISBN 978-80-248-2577-9. Dostupné z: http://www.person.vsb.cz/archivcd/FMMI/TM1/index.htm
- [27] HLUCHÝ, Miroslav, Rudolf PAŇÁK a Oldřich MODRÁČEK. *Strojírenská technologie 1.* 3. přeprac. vyd. Praha: Scientia, 2002. ISBN 80-718-3265-0.
- [28] RAMAKRISHNA, R.V.S.M., K. SANKARA RAO, G. REDDY a Jai GAUTAM. Friction stir welding of advanced high strength (bainitic) steels for automotive applications. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2018, 5(9), 17139-17146 [cit. 2021-01-29]. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2018.04.122
- [29] HLAVATÝ, Ivo, Marián SIGMUND, Kateřina HALUZÍKOVÁ a Jiří HLAVATÝ. BAINITIC STEELS FOR TRACK STRUCTURE APPLICATION IN THE CZECH REPUBLIC AND WORLDWIDE. Scientific papers of the University of Pardubice. Series B, The Jan Perner Transport Faculty. [online]. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2007, 2006(12), 175-180 [cit. 2021-01-29]. ISSN 1211-6610. Dostupné z: https://dk.upce.cz/handle/10195/35235
- [30] JÖRG, Albert. VÝVOJOVÉ KROKY K VYSOCE ODOLNÉ ŽELEZNIČNÍ KOLEJNICI. In: Železniční dopravní cesta 2014: 18. Konference [online]. České Budějovice: Správa železniční dopravní cesty, 2014, s. 85-88 [cit. 2021-03-21]. ISBN ISBN 978-80-905200-6-6. Dostupné z: https://www.spravazeleznic.cz/documents/50004227/50157106/c03-jorg-voestalpinesb.pdf
- [31] PTÁČEK, Luděk. Nauka o materiálu I. [online]. První vydání. Brno: CERM, 2001 [cit. 2021-01-29]. ISBN 80-720-4193-2. Dostupné z: https://ndk.cz/view/uuid:af9ed250b78a-11e6-a108-005056827e51?page=uuid:7f5bb0c0-c669-11e6-bf97-005056825209

- [32] ZENG, Zhaoli, Kolan REDDY, Shuangxi SONG, Junfeng WANG, Li WANG a Xiaodong WANG. Microstructure and mechanical properties of Nb and Ti microalloyed lightweight δ-TRIP steel. *Materials Characterization* [online]. 2020, 164 [cit. 2021-01-29]. ISSN 10445803. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchar.2020.110324
- [33] Transformation-Induced Plasticity (TRIP) Steel. *WorldAutoSteel* [online]. [cit. 2021-01-29]. Dostupné z: https://www.worldautosteel.org/steel-basics/steel-types/transformation-induced-plasticity-trip-steel/
- [34] CHEN, Chaoyue, Xingchen YAN, Yingchun XIE et al. Microstructure evolution and mechanical properties of maraging steel 300 fabricated by cold spraying. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2019, **743**, 482-493 [cit. 2021-01-29]. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2018.11.116
- [35] ZAMBRANO, O.A., G. TRESSIA a R.M. SOUZA. Failure analysis of a crossing rail made of Hadfield steel after severe plastic deformation induced by wheel-rail interaction. *Engineering Failure Analysis* [online]. 2020, **115** [cit. 2021-01-29]. ISSN 13506307. Dostupné z: doi:10.1016/j.engfailanal.2020.104621
- [36] ZHANG, Fucheng, Chen CHEN, Bo LV, Hua MA, Ehsan FARABI a Hossein BELADI. Effect of pre-deformation mode on the microstructures and mechanical properties of Hadfield steel. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2019, 743, 251-258 [cit. 2021-01-29]. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2018.11.088
- [37] SABZI, Masoud a Saeid DEZFULI. Post weld heat treatment of hypereutectoid hadfield steel: Characterization and control of microstructure, phase equilibrium, mechanical properties and fracture mode of welding joint. *Journal of Manufacturing Processes* [online]. 2018, 34, 313-328 [cit. 2021-01-29]. ISSN 15266125. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmapro.2018.06.009
- [38] NĚMEC, Karel. Nástrojové oceli. In: Podklady pro výuku zimní semestr: Struktura a vlastnosti materiálů (3SV) [online]. Brno: Ústav materiálových věd a inženýrství VUT FSI [cit. 2021-03-13]. Dostupné z: http://ime.fme.vutbr.cz/index.php/cs/studium/podklady-pro-vyuku-zimni-semestr
- [39] YADAV, Ramdayal, Minoo NAEBE, Xungai WANG a Balasubramanian KANDASUBRAMANIAN. Body armour materials: from steel to contemporary biomimetic systems. *RSC Advances* [online]. 2016, 6(116), 115145-115174 [cit. 2021-02-16]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C6RA24016J
- [40] CIMPOERU, Stephen J. *The Mechanical Metallurgy of Armour Steels* [online]. Defence Science and Technology Group Fishermans Bend VIC Australia, , 0-42 [cit. 2021-02-18]. Dostupné z: https://apps.dtic.mil/sti/citations/AD1024201
- [41] WOODWARD, R.L. The penetration of metal targets which fail by adiabatic shear plugging. *International Journal of Mechanical Sciences* [online]. 1978, 20(9), 599-607 [cit. 2021-01-29]. ISSN 00207403. Dostupné z: doi:10.1016/0020-7403(78)90018-8
- [42] Armored cash in transport vehicles for safe transport of lives and valuables. Armox® protection plate [online]. SSAB [cit. 2021-01-29]. Dostupné z: https://www.ssab.com/products/brands/armox/armox-product-overview

- [43] The steel you want between you and risk. Armox® protection plate [online]. SSAB [cit. 2021-01-29]. Dostupné z: https://www.ssab.com/products/brands/armox/armoxdownload
- [44] Armox: ochranná neprůstřelná ocel. *Gama Ocel* [online]. [cit. 2021-01-29]. Dostupné z: https://www.gamaocel.cz/20362/armox/
- [45] *Ramor protection steels* [online]. SSAB [cit. 2021-01-29]. Dostupné z: https://www.ssab.com/products/brands/armox/armox-download
- [46] Mars® 600: Ultra-High-Hardness Armor with increased workability [online]. ArcelorMittal Industeel, , 1-2 [cit. 2021-02-18]. Dostupné z: https://industeel.arcelormittal.com/products/protection-steels/ultra-high-hard-armor/
- [47] Mars® 650: Ultra-High-Hardness Armor with maximum resistance to penetration [online]. ArcelorMittal Industeel, , 1-2 [cit. 2021-02-18]. Dostupné z: https://industeel.arcelormittal.com/products/protection-steels/ultra-high-hard-armor/
- [48] *Security steel SECURE 600* [online]. thyssenkrupp, , 1-3 [cit. 2021-02-18]. Dostupné z: https://www.thyssenkrupp-steel.com/en/products/heavy-plate/ballisticsteel/secure/secure.html
- [49] JAFARLOU, Davoud, Caitlin WALDE, Victor CHAMPAGNE, Sundar KRISHNAMURTY a Ian GROSSE. *Influence of cold sprayed Cr3C2-Ni coating on fracture characteristics of additively manufactured 15Cr-5Ni stainless steel* [online]. 2018, 155, 134-147 [cit. 2021-01-29]. ISSN 02641275. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2018.05.063
- [50] YIN, Shuo, Xingchen YAN, Richard JENKINS, Chaoyue CHEN, Marios KAZASIDIS, Min LIU, Min KUANG a Rocco LUPOI. Hybrid additive manufacture of 316L stainless steel with cold spray and selective laser melting: Microstructure and mechanical properties. *Journal of Materials Processing Technology* [online]. 2019, 273 [cit. 2021-01-29]. ISSN 09240136. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmatprotec.2019.05.029
- [51] SCHMIDOVÁ, Eva a Josef ZBOŘIL. Non-metallic inclusions influence on the durability and reliability of bainitic steels under fatigue loading. In: UNIVERSITY OF PARDUBICE. *Reliability, safety and diagnostics of transport structures and means 2008* [online]. Pardubice: University of Pardubice, 2008, s. 317-322 [cit. 2021-04-24]. ISBN 978-80-7395-096-5. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/255707776\_Non-metallic\_inclusions\_influence\_on\_the\_durability\_and\_reliability\_of\_bainitic\_steels\_un der\_fatigue\_loading
- [52] Manuál k provozování a údržbě srdcovek železničních výhybek typu ZMB 3: 289/2016
  [online]. 2. vydání. Prostějov: DT Výhybkárna a strojírna, a.s., 2017 [cit. 2021-04-24]. Dostupné z: https://www.dtvs.cz/manualy
- [53] Powders for thermal & cold spraying. *MBN Nanomaterialia* [online]. Vascon di Carbonera: MBN Nanomaterialia [cit. 2021-04-24]. Dostupné z: https://www.mbn.it/en/products/powders-for-thermal-cold-spraying/cermets/#item\_6
- [54] KRVAČ, Matěj. *Opravy vysokopevnostních ocelí pomocí technologie studené kinetizace*. Brno, 2020. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta

strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Lukáš Řehořek.

- [55] Stainless Steel 1.4307 (304L) Bar and Section [online]. Aalco Metals Limited [cit. 2021-04-26]. Dostupné z: https://www.aalco.co.uk/datasheets/Stainless-Steel-14307-304L-Sheet-and-Plate-Quarto-Plate--CPP-Plate\_344.ashx
- [56] AUSTENITIC STAINLESS STEELS. Sandvik Osprey® Powders [online]. Sandviken, Švédsko: Sandvik AB [cit. 2021-05-08]. Dostupné z: https://www.metalpowder.sandvik/en/products/metal-powder-alloys/austeniticstainless-steels/
- [57] *Thermodur DIN 2344, H13, AISI H13* [online]. Virat Special Steels [cit. 2021-04-26]. Dostupné z: https://www.viratsteels.com/h13.html
- [58] TOOL AND HIGH-SPEED STEEL METAL POWDER. Sandvik Osprey® Powders [online]. Sandviken, Švédsko: Sandvik AB [cit. 2021-05-08]. Dostupné z: https://www.metalpowder.sandvik/en/products/metal-powder-alloys/tool-and-highspeed-steels/
- [59] H13 Tool Steel | 1.2344 | X40CrMoV5-1 | SKD61 Hot Work Steel. Otai Special Steel [online]. Otai Special Steel [cit. 2021-04-26]. Dostupné z: http://www.astmsteel.com/product/h13-tool-steel-x40crmov5-1-skd61-hot-work-steel/
- [60] KUMAR, S., Gyuyeol BAE a Changhee LEE. Influence of substrate roughness on bonding mechanism in cold spray. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2016, **304**, 592-605 [cit. 2021-05-14]. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2016.07.082
- [61] SINGH, Surinder, Harpreet SINGH, Shilpi CHAUDHARY a Ramesh BUDDU. Effect of substrate surface roughness on properties of cold-sprayed copper coatings on SS316L steel. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2020, **389** [cit. 2021-05-14]. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2020.125619
- [62] Steel Hardness Conversion Table. Steel Express: UK Steel Stockholders and Suppliers [online]. SteelExpress, 2009 [cit. 2021-04-30]. Dostupné z: https://www.steelexpress.co.uk/steel-hardness-conversion.html