



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

**MODIFIKACE VRSTEV DEPONOVANÝCH
TECHNOLOGIEMI HVOF A COLD SPRAY POMOCÍ
TECHNOLIE ELEKTRONOVÉHO PAPRSKU**

MODIFICATION OF HVOF AND COLD SPRAY DEPOSITED COATINGS VIA
ELECTRON BEAM TECHNOLOGY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Petr Vacek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jan Čížek, Ph.D.

BRNO 2016

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Student: **Bc. Petr Vacek**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Materiálové inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Jan Čížek, Ph.D.**
Akademický rok: 2015/16

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

Modifikace vrstev deponovaných technologiemi HVOF a cold spray pomocí technologie elektronového paprsku

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Technologie žárového nanášení vrstev jsou osvědčenou skupinou procesů, při kterých je na daný materiál nanesena ochranná či funkční vrstva pokročilých materiálů v tloušťkách od 100 um do 5 mm. Tyto vrstvy mají charakteristickou vnitřní strukturu lišící se dle užití technologie, která obsahuje vměstky, porozitu, částečně natavené částice, apod.

Cílem práce studenta bude s pomocí využití na ústavu dostupné technologie elektronového paprsku pokusit se modifikovat (popř. optimalizovat) vrstvy deponované žárovými technologiemi (dle dostupnosti cold spray, popř. HVOF) a vyhodnotit změny ve struktuře nástřiků.

Cíle diplomové práce:

- seznámit studenta s technologiemi žárového nanášení, jejich příslušnými přednostmi a nevýhodami-seznámit se s problematikou vnitřní struktury depozitů, faktory ovlivňujícími jejich vlastnosti a stávající procesy jejich modifikace
- na připravených vzorcích se pokusit přetavením či jinými způsoby modifikovat připravené nástřiky či rozhraní substrát-nástřik technologií elektronového paprsku pro zkvalitnění vlastností těchto vrstev - pokusit se vyhodnotit dopad provedených úprav na vlastnosti nástřiků či rozhraní

Seznam literatury:

Tucker, R. C. (2013): ASM Handbook 5A: Thermal Spray Technology. ASM International, Materials Park, USA.

Papyrin, A., Kosarev, V., Klinkov, S., Alkhimov, A., Fomin, V. (2006): Cold Spray Technology. Elsevier Science, San Francisco.

ASTM C-633-01 (2008): Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings. ASTM International, USA.

Dickinson, M. E., Yamada, M. (2012): A new method for measuring shear adhesion strength of ceramic cold spray splats. Nanoscience and Nanotechnology Letters, vol. 2, no. 4, pp. 348-351, DOI: 10.1166/nnl.2010.1106.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2015/16

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Cílem práce bylo modifikovat mikrostrukturu a rozhraní CoNiCrAlY nástřiků deponovaných technologiemi HVOF a cold spray na substrátu z Inconelu 718. Modifikace byla provedena pomocí elektronového paprsku a žihání v ochranné atmosféře. Byla hodnocena mikrostruktura, chemické a fázové složení.

V práci byl zjišťován vliv proudu svazku, rychlosti posuvu svazku a jeho rozostření na přetavenou hloubku. Byla analyzována mikrostruktura a chemické složení nástřiků ve stavu po nanesení a dále byly sledovány jejich změny při přetavování různými parametry elektronového svazku. Sledovány byly také změny v mikrostrukturu a chemickém složení přetavených i nepřetavených nástřiků po žihání.

Přetavená vrstva vzorků měla dendritickou strukturu. Chemické složení se změnilo, pouze pokud bylo přetaveno rozhraní a část substrátu. Pokud byl přetaven pouze nástřik, jeho chemické složení zůstalo totožné. Žihání mělo za následek zhrubnutí jednotlivých fází a změny chemického složení v důsledku difuze.

Abstract

The aim of this thesis was to modify microstructure and coating-substrate interface of CoNiCrAlY coatings deposited by HVOF and cold spray on Inconel 718 substrates. Electron beam remelting and annealing in a protective atmosphere were used to modify the coatings. Microstructure, chemical and phase composition were analyzed.

The effect of beam current, transversal velocity and beam defocus on remelted depth was evaluated. As-sprayed microstructure and chemical composition of coatings were analyzed and compared with remelted samples. The effect of annealing of the as-sprayed and remelted samples was evaluated.

Remelted layers exhibited dendritic structure. Chemical composition changed only after remelting of interface and part of a substrate. When only the coating was remelted, chemical composition remained the same. Phases coarsened after the annealing. Chemical composition changed after annealing due to the diffusion.

Klíčová slova

Žárové nástřiky, cold spray, HVOF, elektronový paprsek, žihání, CoNiCrAlY, Inconel 718, modifikace nástřiků

Key words

Thermal spray, cold spray, HVOF, electron beam, annealing, CoNiCrAlY, Inconel 718, modification of coatings

Bibliografická citace

VACEK, P. *Modifikace vrstev deponovaných technologiemi HVOF a cold spray pomocí technologie elektronového paprsku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2016. 64 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jan Čížek, Ph.D..

Prohlášení o původnosti práce

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a že jsem všechny literární zdroje správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FSI VUT v Brně.

V Brně dne 26. května 2016

.....
Bc. Petr Vacek

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucímu své diplomové práce Ing. Janu Čížkovi Ph.D. za vzorné vedení, za čas mi věnovaný a ochotu při řešení problémů spojených s diplomovou prací. Také bych chtěl poděkovat všem ostatním, kteří přispěli ke zdárnému dokončení mé diplomové práce, ať už provedenými analýzami, nebo odbornými konzultacemi, jmenovitě tedy Ing. Petře Gavendové Ph.D., Bc. Janu Kouřilovi, Mgr. Janu Čuperovi a Ing. Zdeňku Spotzovi Ph.D.

Obsah

1 Úvod	9
2 Rešerše literatury	10
2.1 Tepelné bariéry	10
2.1.1 Vazebné povlaky	10
2.1.2 Svrchní keramický povlak	12
2.2 Technologie žárového nanášení povlaků	13
2.2.1 Historický vývoj	14
2.2.2 HVOF	14
2.2.3 Cold spray	17
2.3 Technologie elektronového paprsku	20
2.3.1 Historie	20
2.3.2 Konstrukce elektronového paprsku	21
2.3.3 Technologické využití elektronového paprsku	22
2.4 Materiály	26
2.4.1 Niklové superslitiny	26
2.4.2 Inconel 718	27
3 Experimentální plán	28
3.1 Materiály	28
3.1.1 CoNiCrAlY prášek	28
3.1.2 Inconel 718	29
3.2 Depozice nástřiků	30
3.2.1 HVOF	30
3.2.2 Cold spray	30
3.3 Modifikace mikrostruktury vzorků	31
3.3.1 Přetavování pomocí elektronového paprsku	31
3.3.2 Žihání	32
3.4 Hodnocení mikrostruktury a chemického složení	32
3.4.1 Vzorky substrátů	32
3.4.2 Vzorky nástřiků	32
3.5 Rentgenová difrakční analýza	33
4 Výsledky a diskuse	34
4.1 Přetavení substrátů	34
4.2 Výchozí mikrostruktura nástřiků	36

4.3 Vliv přetavení nástřiků	39
4.4 Vliv žihání nástřiků	48
4.5 Fázová analýza	55
5 Závěr.....	58
6 Literatura	59

1 Úvod

Pro součásti pracující při velmi vysokých teplotách jsou nejčastěji používány superslitiny na bázi niklu. Nejdříve se používaly bez povrchových úprav, ale se zvyšující se teplotou spalin bylo nutné hledat způsoby, jak zvýšit jejich žárupevnost a oxidační odolnost. Zvýšení žárupevnosti bylo dosaženo úpravou chemického složení např. přidáním rhenia, nicméně se tím snížila oxidační odolnost samotné slitiny. Začaly se proto používat vrstvy a povlaky obsahující prvky, které při kontaktu s kyslíkem tvoří stabilní oxidy s ochrannou funkcí.

Jako první se používaly vrstvy na bázi aluminidů. Jedná se o vrstvy vzniklé difuzním sycením povrchu součásti hliníkem. Hliník vytváří na povrchu vrstvu oxidu hlinitého, čímž se zvýší oxidační odolnost součásti. Následovaly platinové aluminidy, kde byla součást před difuzním sycením hliníkem elektrolyticky pokovena platinou. Použitím platinových aluminidů se dále zvyšovala oxidační odolnost součásti. Vývoj dále pokračoval používáním povlaků typu MCrAlY, které jsou nanášeny pomocí žárového nástřiku. Jedná se o povlaky obsahující nikl, kobalt, chrom, hliník a yttrium. Díky vysokému obsahu hliníku se na povrchu vytváří vrstva oxidu hlinitého, která zvyšuje oxidační odolnost.

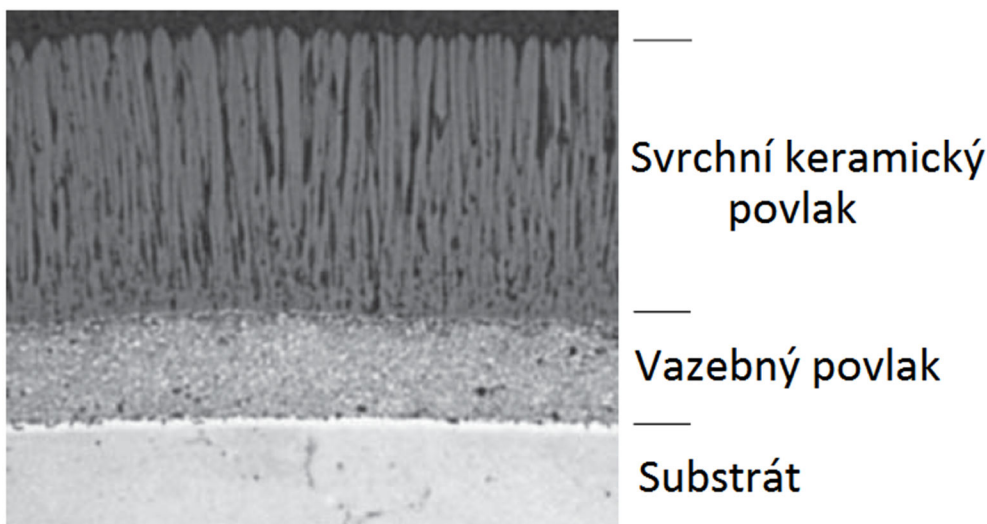
Součásti používané v prostředí s vysokou teplotou jsou obvykle chlazeny, aby byla snížena jejich pracovní teplota, a tím se zlepšily mechanické vlastnosti a snížila se oxidace. Jedna z možností, jak v součinnosti s chlazením dosáhnout nižší pracovní teploty, je omezení množství tepla vstupující do součásti. V praxi se to realizuje nanesením povlaku s nízkou tepelnou vodivostí tzv. tepelná bariéra. Nejpoužívanější materiál pro svrchní vrstvu tepelné bariéry je oxid zirkoničitý částečně stabilizovaný oxidem yttritým. Je však ještě potřeba vazebný povlak, který zajišťuje vyrovnání vlastností superslitiny a svrchního povlaku, hlavně jejich tepelné roztažnosti. Pro vazebné povlaky se používá materiál MCrAlY, který navíc poskytuje tepelné bariéře oxidační odolnost.

Tato práce se zabývá nanášením MCrAlY povlaku na niklovou superslitinu typu Inconel. Povlaky byly modifikovány elektronovým paprskem a byl zjišťován vliv modifikace na mikrostrukturu povlaku.

2 Rešerše literatury

2.1 Tepelné bariéry

Lopatky proudových motorů a plynových turbín jsou v provozu vystaveny vysokým teplotám a zatížením. Typicky se vyrábějí ze superslitin na bázi niklu, které mají vysokou žárupevnost, ale nemají dostatečnou oxidační odolnost. Proto se chrání systémem povlaků označovaným jako tepelné bariéry (thermal barrier coating – TBC), které se skládají z vazebného povlaku (bond coat - BC) a svrchního keramického povlaku (top coat – TC). Svrchní keramický povlak má nízkou tepelnou vodivost, čímž zpomaluje vedení tepla do lopatky, a spolu s vnitřním chlazením lopatek snižuje jejich pracovní teplotu. Vazebný povlak zajišťuje dvě funkce. První je vyrovnání rozdílné tepelné roztažnosti superslitiny a svrchního keramického povlaku. Druhá funkce je zvýšení oxidační odolnosti, kterou zajišťuje tvorba tepelně indukovaných oxidů (thermally grown oxide - TGO) na rozhraní svrchního keramického a vazebného povlaku. Na obr. 2.1 je vidět mikrostruktura tepelné bariéry.



Obr. 2.1 Tepelná bariéra skládající se ze svrchního keramického a vazebného povlaku [1]

2.1.1 Vazebné povlaky

Jako vazebné povlaky se nejčastěji používají materiály s označením MCrAlY. Jedná se o materiály s obsahem chromu 15-25%, hliníku 10-15% a yttria 0,2-0,5% [3], kde zbytek tvoří nikl, kobalt, nebo jejich směs. MCrAlY povlaky mají podobné chemické složení jako substrát, takže nedochází k negativnímu ovlivnění vlastností substrátu během provozu z důvodu nežádoucí difuze prvků. Obsah jednotlivých prvků ovlivňuje výsledné vlastnosti povlaku a jejich vhodnou kombinací jde přizpůsobit vlastnosti povlaku dané aplikaci.

Nikl a kobalt tvoří matici povlaku a dodávají mu pevnost. Vyšší obsah niklu zvyšuje odolnost vůči oxidaci, kobalt zvyšuje odolnost vůči vysokoteplotní korozi. Yttrium v nízkých koncentracích zlepšuje adhezi TGO. Přesný mechanismus není znám, ale v publikacích se objevují dvě možnosti. Yttrium modifikuje mechanické vlastnosti TGO a snižuje riziko tvorby trhlin, nebo vyváže nečistoty ze spalin např. síru, které potom nemohou reagovat s dalšími prvky a tvořit nežádoucí sloučeniny [2]. Křemík, tantal, hafnium a zirkonium zlepšují odolnost vůči oxidaci, ale zvyšují křehkost povlaku. Vliv prvků na vlastnosti povlaku je uveden v tabulce 1.

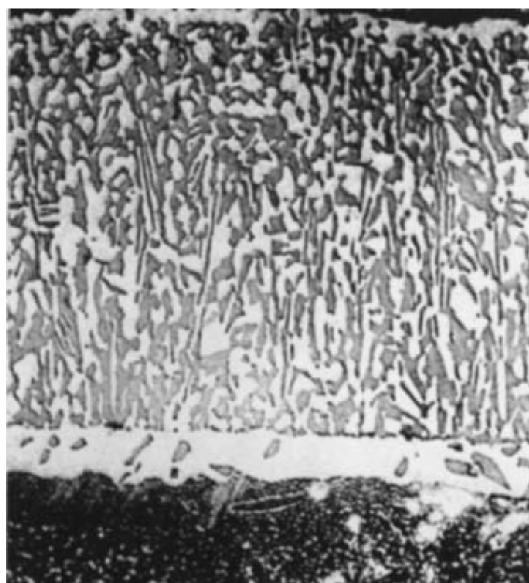
Tabulka 1 Vliv prvků na vlastnosti vazebných povlaků [1]

Prvek	Pozitivní vliv	Negativní vliv
Ni	Zvyšuje pevnost, oxidační odolnost	Náchylný na vliv síry
Co	Zvyšuje pevnost, mikrostrukturní stabilitu, vysokoteplotní korozní odolnost	Náchylný na vliv síry
Al	Zvyšuje oxidační odolnost, pevnost	Vyšší koncentrace snižují bod tání
Cr	Zvyšuje aktivitu hliníku, oxidační a korozní odolnost	Snižuje creepovou pevnost
Si	Zvyšuje oxidační a korozní odolnost	Při vyšších koncentracích tvoří nežádoucí fáze
Y, Hf	Zlepšuje přilnavost TGO	Při vyšších koncentracích tvoří nežádoucí fáze
Pt	Zvyšuje oxidační a korozní odolnost	-

Vazebné povlaky byly nejdříve nanášeny pomocí depozice elektronovým svazkem (electron beam physical vapor deposition – EB-PVD). V současnosti jsou používány různé technologie žárového nanášení. Mezi nejpoužívanější patří nástřik plasmou nebo vysokorychlostní nástřik plamenem. Tloušťka vazebných povlaků se pohybuje od 50 do 125 μm [1]. Po nanesení povlaku následuje vakuové žihání při teplotě 1040-1120 $^{\circ}\text{C}$, kdy díky difuzi prvků přes rozhraní mezi povlakem a substrátem dochází ke zlepšení adheze [1].

Mikrostruktura

Mikrostruktura vazebných povlaků je tvořena intermediální fází $\beta\text{-NiAl/CoAl}$ (mřížka BCC – kubická prostorově centrovaná) a tuhým roztokem γ (mřížka FCC – kubická plošně centrovaná), který je tvořen niklem, kobaltem a dalšími prvky. Na obr. 2.2 je zobrazen příklad mikrostruktury MCrAlY vazebného povlaku.



Obr. 2.2 Mikrostruktura MCrAlY vazebného povlaku [3], kde světle šedá je matrice tvořená tuhým roztokem γ a tmavě šedá je fáze $\beta\text{-NiAl}$

Při provozu součásti vzniká v důsledku působení oxidačního prostředí vrstva tepelně indukovaných oxidů, která se nachází na rozhraní mezi vazebným a svrchním povlakem. Hlavní složkou TGO je α -oxid hlinitý (α - Al_2O_3), který zajišťuje oxidační odolnost a také zabraňuje difuzi kyslíku dále do vazebného povlaku. Další složkou TGO je například oxid chromitý (Cr_2O_3), který ale nemá tak dobré ochranné vlastnosti. Má vyšší rychlost růstu než Al_2O_3 a navíc se při teplotách nad $1000\text{ }^\circ\text{C}$ vypařuje ve formě oxidu chromového (CrO_3) [2]. Tepelně indukované oxidy mohou mít tloušťku $0,5$ - $10\text{ }\mu\text{m}$.

Při provozu dochází k cyklickému tepelnému zatěžování součásti. Při ohřevu a vystavení oxidačnímu prostředí nejdříve vzniká souvislá vrstva Al_2O_3 . V důsledku rozdílné tepelné roztažnosti vazebného povlaku a Al_2O_3 vznikají při ochlazení ve vrstvě napětí, která vedou ke vzniku trhlin. Díky trhlinám může kyslík opět pronikat k vazebnému povlaku. Po opětovném ohřevu je umožněna difuze hliníku a trhliny se vyplní novým Al_2O_3 . Při cyklickém tepelném namáhání se opakuje praskání vrstvy a její zacelení, dokud se nevyčerpají zásoby hliníku v povlaku. Poté začnou vznikat jiné oxidy, např. Cr_2O_3 , které již nemají ochrannou funkci, a dochází k oxidaci vazebného povlaku a ztrátě jeho funkce [1].

2.1.2 Svrchní keramický povlak

Funkcí svrchního keramického povlaku (TC) je omezit přestup tepla do součásti. Dosahuje se toho díky nízké tepelné vodivosti keramického povlaku, který zpomaluje vedení tepla do součásti a umožňuje snadnější chlazení součásti. Nejpoužívanějším materiálem pro TC je částečně stabilizovaný oxid zirkoničitý (ZrO_2) nanášený v tloušťkách 125 - $1000\text{ }\mu\text{m}$ [1].

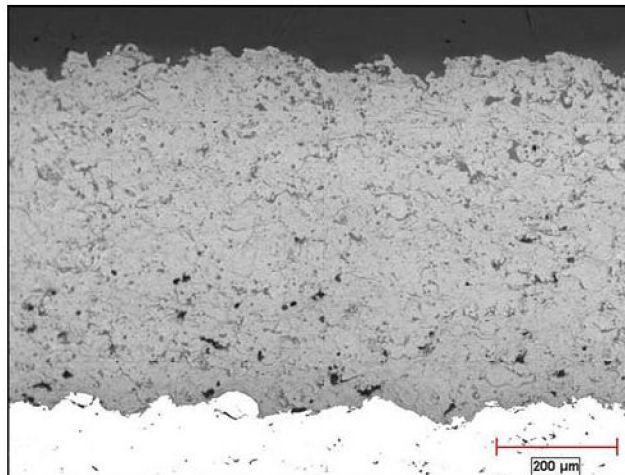
Umožnění snadnějšího chlazení součásti má mnoho výhod. Může se zvýšit teplota spalin a tím i účinnost motoru při stejné pracovní teplotě součásti. Pokud zachováme teplotou spalin, tak součást může pracovat při nižší teplotě, což znamená nižší oxidaci, lepší mechanické vlastnosti a vyšší životnost. Snadnější chlazení také umožňuje snížit objem chladicího vzduchu a použít ho ke zvýšení výkonu [1].

Součásti chráněné tepelnou bariérou mohou mít až o $150\text{ }^\circ\text{C}$ nižší pracovní teplotu než součásti nechráněné [3]. Snížení teploty je nejvíce závislé na tepelné vodivosti keramiky, tloušťce svrchního keramického povlaku a menší vliv má i porozita TC. Vazebný povlak nemá na pracovní teplotu vliv kvůli srovnatelné tepelné vodivosti se substrátem. Zvyšování tloušťky TC nemá vždy jen pozitivní efekt. Zvyšuje se váha součásti a zbytková napětí v povlaku. Při velmi vysokých tloušťkách se kvůli nízké tepelné vodivosti nestíhá povrch dostatečně ochlazovat, výrazně se zvyšuje jeho teplota a může dojít ke slnutí povrchu povlaku [1].

Požadavky na materiál svrchního keramického povlaku jsou: vysoká teplota tavení, nízká tepelná vodivost, mikrostrukturní/fázová stabilita a odolnost proti korozi a oxidaci. Většinu požadavků splňuje oxid zirkoničitý částečně stabilizovaný 6-8 hm. % oxidu yttritího (Y_2O_3). Problém je s fázovou stabilitou za vysokých teplot. Při nanášení povlaku dochází k rychlému ochlazení a vzniká metastabilní tetragonální fáze. Při dlouhodobém vystavení vysokým teplotám však transformuje na nežádoucí monoklinickou fázi [4]. Tato transformace je spojena se zvýšením objemu o 3-5% [1]. Díky změně objemu vzniká tlakové napětí v povlaku, což může vést k jeho selhání. Nevýhodou ZrO_2 dopovaného Y_2O_3 je vysoká propustnost kyslíku. Přítomnost iontů Y^{3+} ve struktuře oxidu zirkoničitého vede k tvorbě kyslíkových vakancí, které zvyšují difuzivitu kyslíku. Za vysokých teplot se kyslík může dostat k vazebnému povlaku a způsobovat jeho degradaci.

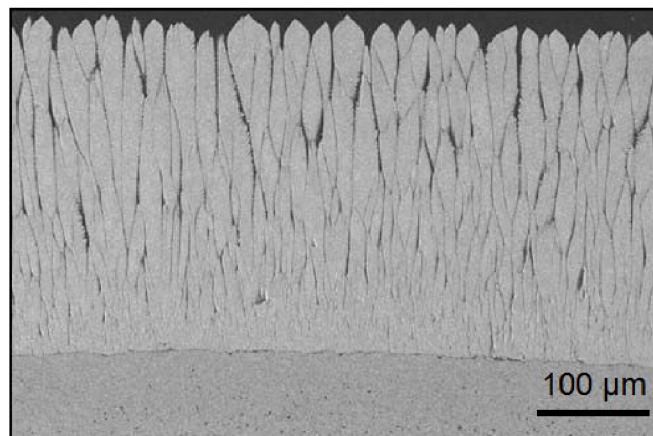
Nejpoužívanější technologie pro nanášení svrchního keramického povlaku jsou nástřik plasmou a EB-PVD. Obě technologie se liší vlastnostmi i oblastí použití. Nástřik plasmou se

používá pro staticky namáhané součásti, u kterých nezáleží na kvalitě povrchu, jako jsou stacionární lopatky nebo plášť spalovací komory. EB-PVD je vhodná pro rotující součásti proudového motoru, které jsou vysoce mechanicky namáhány a u kterých je požadován hladký povrch. TC nanesený plasmovým nástřikem má porozitu 10-15% a nižší tepelnou vodivost než u EB-PVD (přibližně $1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) [2]. Mikrostruktura je tvořena splaty (pojem splat je blíže popsán v kapitole 2.2) s mikrotrhlinami orientovanými paralelně s rozhraním, které zpomalují přestup tepla povlakem. Typická mikrostruktura povlaku naneseného plasmou je uvedena na obr. 2.3.



Obr. 2.3 Mikrostruktura svrchního keramického povlaku naneseného plasmovým nástřikem [2]

Povlaky nanesené EB-PVD se vyznačují mikrostrukturou se sloupcovými zrny, která je zobrazena na obr. 2.4. Zrna jsou mezi sebou slaběji vázána a lépe odolávají změnám rozměrů při provozu. Nectností sloupcových zrn je zvýšená tepelná vodivost povlaku. Ta se u svrchního povlaku naneseného EB-PVD pohybuje v rozmezí $1,7-1,8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [2].

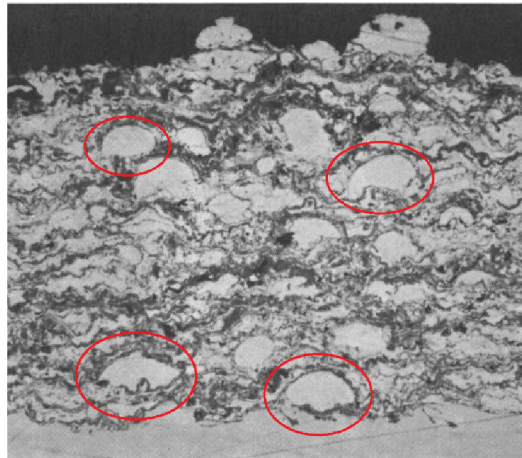


Obr. 2.4 Mikrostruktura svrchního keramického povlaku naneseného EB-PVD [2]

2.2 Technologie žárového nanášení povlaků

Technologií žárového nanášení lze připravit povlaky z kovových i nekovových materiálů. Základní princip je roztavení (případně částečné natavení) materiálu budoucího povlaku a jeho přenesení na povrch substrátu. Materiál ve formě prášku, drátu nebo tyče je přiváděn ke zdroji tepla, který zajistí roztavení materiálu. Dále je materiál přenesen na povrch substrátu, kde po dopadu vytvoří typický útvar, tzv. splat, který je velkou rychlostí ochlazen pod teplotu solidu a

vytváří pevné spojení s povrchem. Splaty jsou vidět v mikrostruktuře povlaku na obr. 2.5. Mezi základní technologie žárového nanášení povlaků patří nástřik plamenem, elektrickým obloukem, plasmou nebo vysokorychlostní nástřik plamenem [5].



Obr. 2.5 Mikrostruktura povlaku s červeně vyznačenými splaty [5]

Mezi hlavní výhody technologie žárových nástřiků patří možnost nanášení velkého množství materiálů (nelze použít pouze materiály, které se rozkládají před roztavením), široký rozsah aplikací a možnost povlak po skončení životnosti odstranit a nahradit novým [5].

2.2.1 Historický vývoj

Počátky žárových nástřiků lze datovat do roku 1882, kdy si M. U. Schoop podal patent na nanášení cínu a olova pomocí kyslíko-acetylenového plamene [5], kde byl nanášený materiál přiváděn ve formě drátu. V roce 1908 si Schoop patentoval nástřik elektrickým obloukem [5], který umožnil vytvářet povlaky z oceli nebo zinku.

K dalšímu rozvoji technologií žárových nástřiků došlo až v období druhé světové války. V roce 1939 Reinecke vynalezl nástřik pomocí plasmu [5]. Výhody nástřiku plasmou spočívají v mnohem vyšší procesní teplotě a vyšší rychlosti dopadu částic, což mělo za následek zvýšení kvality výsledných povlaků a velký rozvoj použití plasmových nástřiků. Dále se na scéně objevila technologie D-Gun, která pracuje na principu roztavení a urychlení částic pomocí výbuchu acetylénu. Povlaky nanášené pomocí D-Gun mají nejlepší adhezi k substrátu, nejvyšší hustotu a odolnost vůči otěru, ale proces není kontinuální.

K dalšímu rozvoji žárových nástřiků došlo v 80. letech 20. století díky technologii HVOF (high velocity oxygen fuel – vysokorychlostní nástřik plamenem). HVOF mohlo díky spalování topného plynu s kyslíkem a lepší konstrukci trysky dosáhnout vyšších teplot a vyšší rychlosti deponovaných částic. HVOF nástřiky mají ve srovnání s jinými nástřiky plamenem vyšší hustotu, lepší adhezi a nižší přehřátí částic, které potom méně oxidují.

2.2.2 HVOF

Technologie HVOF patří mezi technologie žárového nanášení povlaků. Byla poprvé představena v roce 1958, ale širší využití našla až v 80. letech 20. století. HVOF se velmi podobá technologii D-Gun, protože se snaží o dosažení vysoké rychlosti dopadu částic na povrch součásti, ale na rozdíl od D-Gun se jedná o kontinuální proces [5].

V principu jde o spalování topného plynu (vodík, propylen, propan, acetylén, kerosin a další) společně s kyslíkem. Spaliny se přivádí do trysky, kde se smísí s materiálem povlaku, který lze použít ve formě prášku, nebo suspenze. Po východu z trysky mohou spaliny dosáhnout rychlosti 1800 m/s a částice prášku až 500 m/s [6]. Teplota spalin dosahuje až 3000 °C, nicméně díky vysoké rychlosti průchodu částic dochází k jejich menšímu přehřátí (někdy pouze k částečnému natavení), což má za následek malou oxidaci částic a v případě sloučenin (například karbidů) nedochází k jejich rozkladu. Díky vysoké rychlosti dopadu se i částečně natavené částice mohou deformovat a vytvořit velmi pevné spojení se substrátem. Tím se dosáhne velmi nízké porozity (i pod 1%).

Technologií HVOF lze vytvořit povlaky o tloušťce od 0,01 do 0,5 mm. Mezi typické aplikace HVOF patří nástřiky odolné proti opotřebení na bázi karbidů wolframu a chromu v kobaltové nebo niklové matici [6]. Další významnou oblastí jsou ochranné povlaky proti oxidaci, jako je MCrAlY. V neposlední řadě se HVOF používá pro nástřiky z korozivzdorných ocelí, nebo niklových superslitin typu Inconel a Hastelloy.

Výhody

- Vysoká hustota a minimální porozita
- Dobrá adheze
- Nízká oxidace
- Nízká drsnost povrchu povlaku

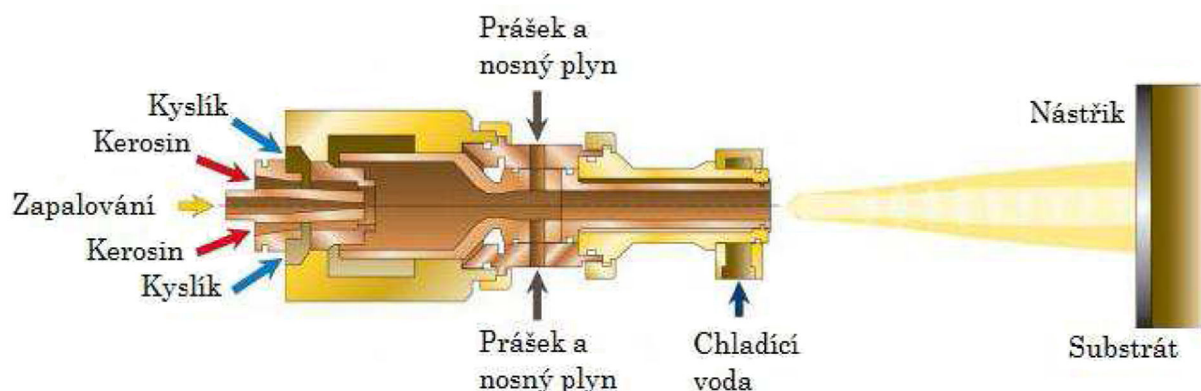
Nevýhody

- Výchozí materiál nelze podávat ve formě drátu

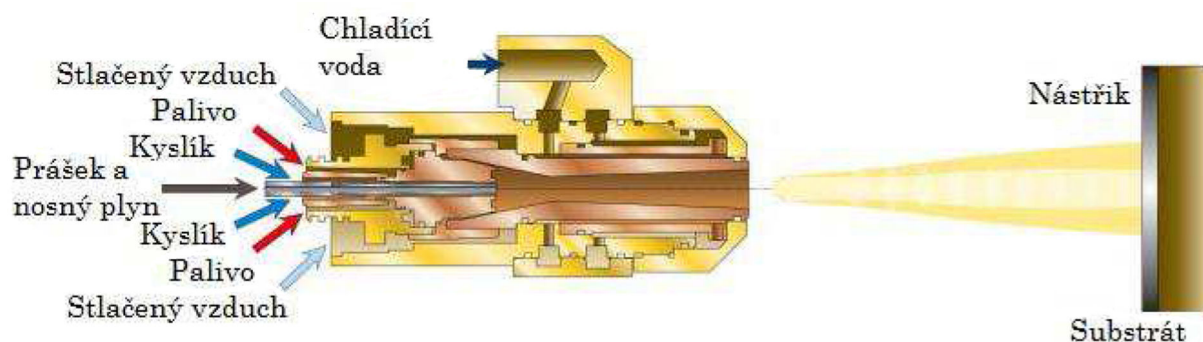
Konstrukce HVOF zařízení

HVOF zařízení se skládá z těchto základních částí: zdroj paliva a kyslíku, podavač prášku, tryska, chlazení a řízení systému. Schéma HVOF zařízení pro kapalné palivo je na obr. 2.6 a na plynné palivo na obr. 2.7. Tryska je ve tvaru tzv. Lavalovy dýzy, což je konvergentně-divergentní tryska skládající se ze dvou komolých kuželů. První kužel se zužuje, až proudící plyny na jeho konci dosáhnou rychlosti zvuku, a dále navazuje druhý, rozšiřující se kužel, kde proudící plyny dosahují nadzvukových rychlostí. Díky překonání rychlosti zvuku má však HVOF zařízení vysokou hlučnost (až 135 dB), a proto jsou tato zařízení obsluhována pomocí počítačem řízených robotů [6].

HVOF zařízení při jedné z typických aplikací je zobrazeno na obr. 2.8.



Obr. 2.6 HVOF zařízení pro kapalné palivo [7]



Obr. 2.7 HVOF zařízení pro plynné palivo [7]



Obr. 2.8 Typická aplikace HVOF – povlakování válců pro tiskařský průmysl [6]

Suspenzní podávání

Výchozí materiál je u HVOF tradičně podáván ve formě prášku. V poslední době se začínají objevovat zařízení, kde je výchozí materiál podáván ve formě suspenze. Tento nový přístup nemá za cíl nahradit práškové podávání, ale rozšířit možnosti použití HVOF povlaků. Pro HVOF, kde je použito suspenzní podávání, se ujala zkratka HVFS (high velocity suspension flame spray – vysokorychlostní suspenzní nástřík plamenem).

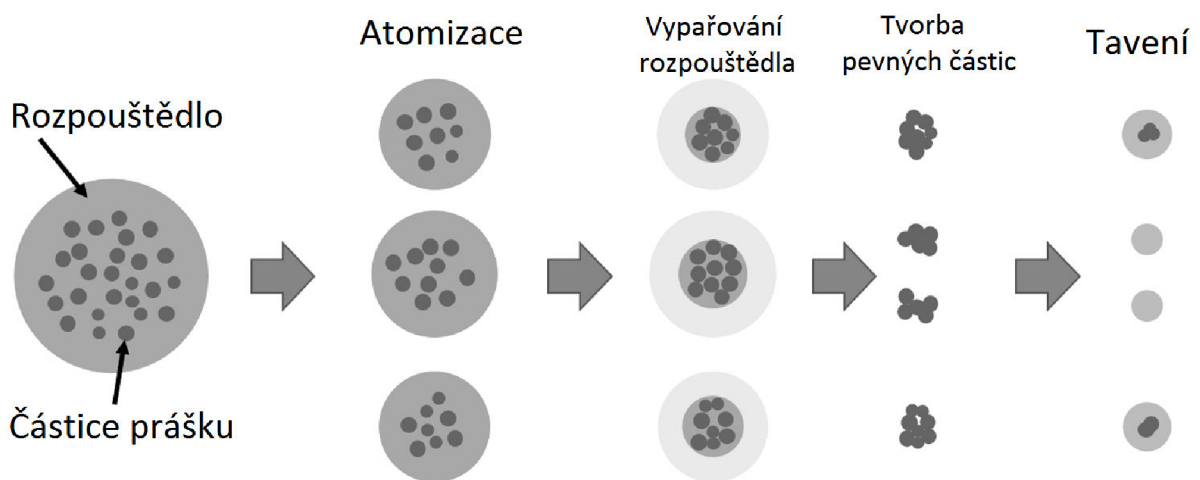
Jedním z důvodů, proč použít výchozí materiál ve formě suspenze, je snaha vytvářet povlaky s velmi jemnou nebo i nanokrystalickou strukturou, což by se pozitivně odrazilo na vlastnostech povlaků. Oproti konvenčnímu práškovému podávání má suspenzní podávání mnohé specifické problémy. První je výroba samotné suspenze. Nejdříve je třeba deaglomerovat a stabilizovat částice v organickém nebo vodném rozpouštědle. Dlouhodobá stabilizace je pro průmyslové použití nejdůležitější, protože suspenze má při skladování tendenci k sedimentaci. Další faktor určující kvalitu výsledného povlaku je podíl prášku v suspenzi. V závislosti na použitém rozpouštědle je možné dosáhnout maximálně 40 hm. %, přičemž je snaha mít podíl prášku co největší [8].

Další problematickou částí suspenzního podávání je atomizace. Suspenze musí být do spalovací komory dopravena v podobě co nejmenších kapiček rozptýlených v nosném plynu. Atomizace se dosahuje pomocí atomizačního plynu, který je společně se suspenzí přiváděn do

trysky. Velikost kapiček aerosolu má zásadní význam pro vlastnosti povlaku, protože velikost kapiček je možné korelovat s velikostí splatů. Po vstupu atomizované suspenze do spalovací komory dochází vlivem vysoké teploty k vypařování rozpouštědla a následně k roztavení nebo natavení částic. Schematicky je tento proces znázorněn na obr. 2.9. Vypařováním rozpouštědla se snižuje teplota plynů v komoře. Nižší teplota může vést k problémům při nanášení materiálů s vysokou teplotou tavení, jako jsou třeba oxidické materiály. Na druhou stranu pokud k vypařování dochází uvnitř spalovací komory, tak dojde k zvýšení tlaku a tím i zvýšení rychlosti částic [8].

Vlivem menší velikosti částic, jejich menší hybnosti a větší náchylnosti k tuhnutí před dopadem na substrát, je vzdálenost od konce trysky po substrát menší než u klasického HVOF.

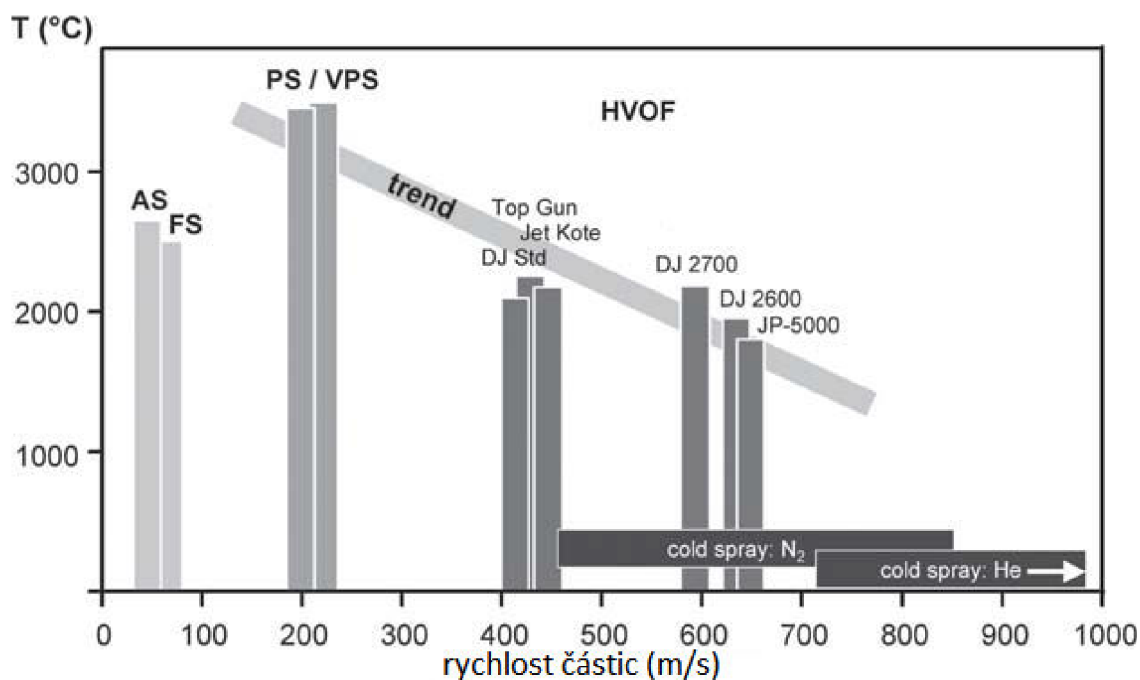
Jak již bylo řečeno, výhodou suspenzního podávání je nižší velikost splatů a to o jeden až dva řády. Porozita je rozložena rovnoměrněji a výsledné mechanické vlastnosti jsou lepší a vykazují menší anizotropii.



Obr. 2.9 Schéma tvorby částic ze suspenze [8]

2.2.3 Cold spray

Cold spray (nízkoteplotní kinetické nanášení) byl vynalezen v 80. letech 20. století v Rusku a v současnosti je předmětem intenzivního výzkumu. Cold spray je řazen mezi technologie žárového nanášení povlaků, ale odlišuje se od nich velmi nízkou pracovní teplotou a vysokou rychlostí částic. Snižováním pracovní teploty a zvyšováním rychlosti částic se cold spray odkazuje na trend nastolený technologií HVOF, jak to ilustruje obr. 2.10. Od HVOF se ale odlišuje použitím ohřátého plynu pod vysokým tlakem místo spalin hoření. Teplota pracovního plynu u cold spray většinou nepřekročí 1000 °C (u HVOF je to až 3000 °C) [6], a proto se částice deponovaného materiálu při průchodu tryskou ohřejí maximálně na 100 °C. Nelze tedy mluvit ani o částečném natavení částic a k uchycení na substrát dochází pouze díky kinetické energii částic. Částice mohou dosáhnout rychlostí až 1200 m/s (u HVOF je to maximálně 500 m/s), které jsou potřeba, aby docházelo k tvorbě nástřiku. Další podmínkou depozice je, aby byly částice schopné plastické deformace při dopadu na substrát. Křehké materiály většinou nelze pomocí technologie cold spray deponovat.



Obr. 2.10 Trend snižování pracovní teploty a zvyšování rychlosti částic [9], kde je AS – nástřik elektrickým obloukem, FS – nástřik plamenem, PS – nástřik plasmou a VPS – vakuový nástřik plasmou

Výhody

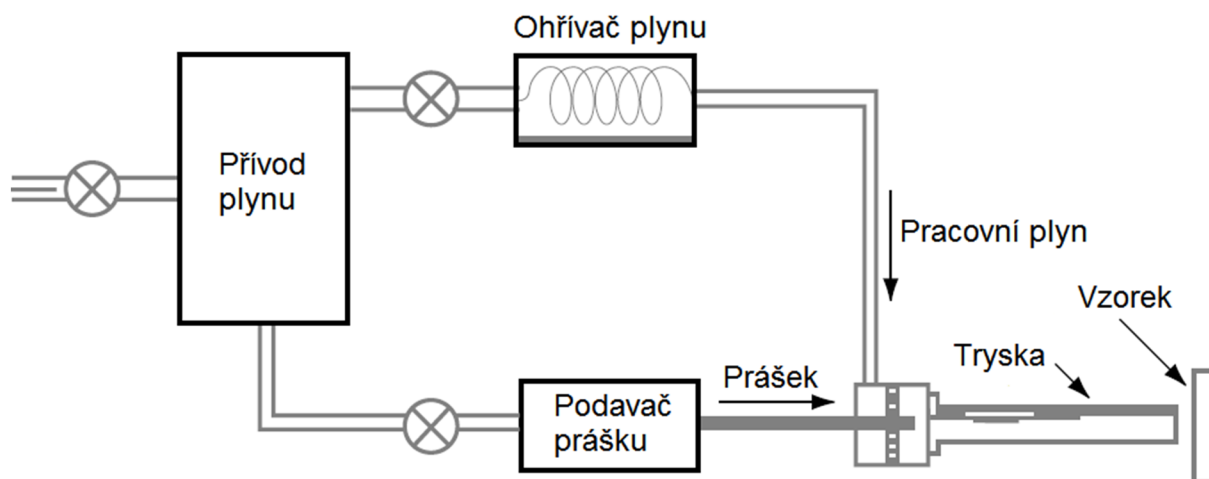
- Žádná nebo minimální oxidace částic
- Vysoká hustota povlaku
- Dobrá adheze
- Tlakové napětí v povlaku
- Možnost nanášet povlaky o velké tloušťce

Nevýhody

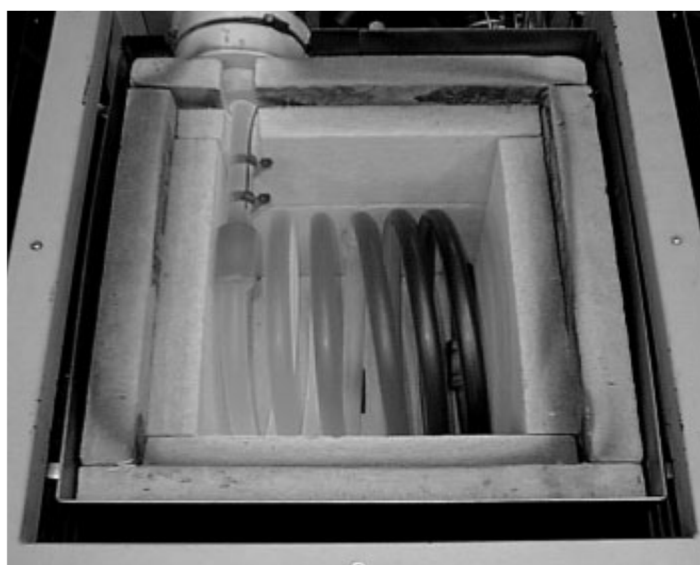
- Problém s nanášením křehkých materiálů
- Výchozí materiál pouze v práškové formě

Konstrukce cold spray zařízení

Mezi hlavní části cold spray zařízení patří zásobník pracovního plynu, ohřívač plynu, podavač prášku a tryska. Schéma znázorňující jejich uspořádání je na obr. 2.11. Pro potřeby nanášení je nezbytný plyn pod vysokým tlakem. Vysokého tlaku je dosaženo stlačením plynu v kompresoru, nebo je předem připraven v tlakové lahvi. Tento plyn je přiváděn do cold spray zařízení, kde je ho část využita pro podávání prášku do trysky a zbytek je přiváděn do ohřívače. Ohřívač plynu je vyhřívaná komora, kterou plyn prochází a přitom získává teplotu až 700 °C, lze ji vidět na obr. 2.12. Účel ohřevu plynu spočívá v získání ještě většího tlaku a rychlosti proudění plynu, nikoliv pro zvýšení plasticity prášku [5]. Dále je prášek přidán do proudícího plynu a potom pokračuje do trysky. Tryska má jako u HVOF tvar Lavalovy dýzy.



Obr. 2.11 Schéma uspořádání jednotlivých částí cold spray zařízení [1]



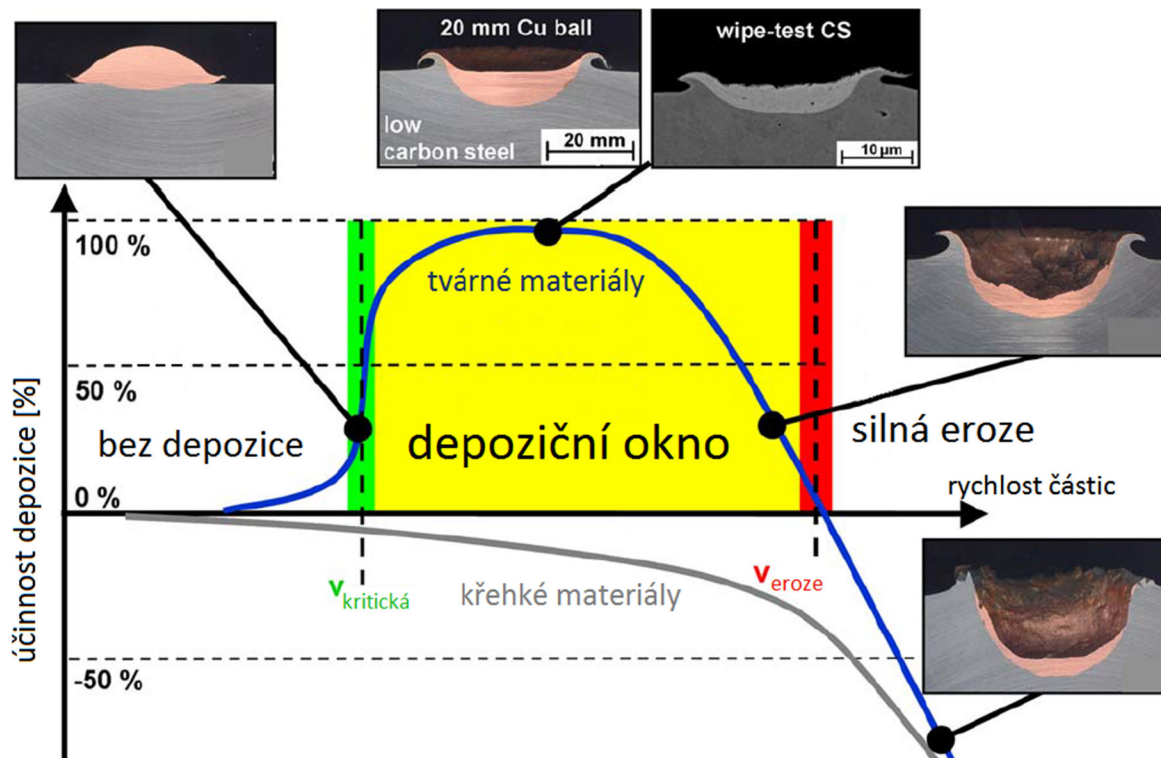
Obr. 2.12 Konstrukce ohřivače plynu pro cold spray [6]

Nejčastěji je jako pracovní plyn používán dusík, dále pak hélium, vzduch, nebo jejich směsi. Dusík se používá z toho důvodu, že u mnoha materiálů je díky němu možné nanést povlak téměř bez oxidace a v porovnání s héliem i díky nižší ceně. Částice některých materiálů však dusík nedokáže dostatečně urychlit a nelze proto dosáhnout kvalitních nástřiků. Nejvyšších rychlostí částic lze dosáhnout při použití hélia, což umožňuje jeho použití pro největší rozsah materiálů. Větší rozšíření hélia však zamezuje jeho cena, proto se v praxi používají systémy recyklace hélia, nebo směsi hélia a dusíku [5].

Mechanismus vzniku povlaku

Pro uchycení částic na substrát je potřeba, aby částice byly schopné prodělat plastickou deformaci. Dále je třeba, aby částice měly dostatečně vysokou rychlost, jinak by se mohly od substrátu odrazit, ale ne příliš velkou, aby způsobovaly erozi substrátu a povlaku. S ohledem na toto chování byla zavedena kritická rychlost částic, která vyjadřuje rychlost, při které začínají částice ulpívat na substrátu. Dále se používá pojem depoziční okno. Depoziční okno je rozsah rychlostí, kdy dochází k tvorbě povlaku. Je ohraničeno kritickou rychlostí částic a

rychlostí, při které dochází k erozi substrátu. Graficky je depoziční okno znázorněno na obr. 2.13 spolu se vzhledem částic po dopadu při různých rychlostech.



Obr. 2.13 Depoziční okno a vzhled částic mědi po dopadu při různých rychlostech [10]

Při dopadu částice letící nadkritickou rychlostí dochází k výrazné plastické deformaci, kde je až 90 % energie částice převedeno na teplo [11]. Při velmi velkých rychlostech dopadu dochází k adiabatické plastické deformaci, tedy k deformaci, kdy se teplo nestíhá odvádět do okolí. V místech, kde dochází k výraznější plastické deformaci, proto výrazně roste teplota, což má za následek snížení meze kluzu, snadnější plastickou deformaci a další nárůst teploty a deformace. Nakonec se stane, že se deformace výrazně lokalizuje do míst, kde na počátku docházelo k nejvyšší deformaci. Tento jev se nazývá adiabatická smyková nestabilita. Nahromadění tepla vzniklé adiabatickou smykovou nestabilitou podporuje adhezi částic na rozhraní. Při vysokých rychlostech částic může dojít i k lokálnímu natavení rozhraní.

2.3 Technologie elektronového paprsku

Technologie využívající elektronový paprsek nabývají na významu díky vysoké přesnosti, reprodukovatelnosti a produktivitě celého procesu. Další výhodou je nízká spotřeba energie, což snižuje provozní náklady a šetří životní prostředí. Elektronový paprsek má proto mnoho aplikací například v mikroskopii a mikroanalýze, dále při svařování, obrábění, nanášení povlaků, nebo při tepelném zpracování.

2.3.1 Historie

Počátky využití elektronového paprsku sahají do roku 1869, kdy William Crookes a Johann Wilhelm Hittorf prováděli experimenty se zářením vycházejícím z katody při doutnavém výboji ve zředěných plynech. Zjistili, že toto záření interaguje s materiálem a ohřívá ho, což v roce

1879 využili k roztavení kovu [12]. Dále se o katodové záření zajímali Wilhelm Conrad Röntgen, Silvanus Phillips Thompson nebo Robert Andrews Millikan, kteří zjistili, že se jedná o proud urychlených elektronů. Odtud potom pochází název elektronový paprsek.

V počátcích se ohřev materiálu při dopadu elektronového paprsku považoval za negativní jev a byla snaha mu předejít chlazením. Průmyslového využití se dočkal až roku 1905, kdy Marcell Stefan Pirani využil tepla vytvářeného při dopadu elektronů pro roztavení tantalového prášku [12], což té době bylo kvůli vysoké teplotě tavení tantalu (3017 °C) jinak nemožné. Hlavním limitujícím faktorem pro další rozšíření elektronového paprsku byla nedostatečně výkonná vakuová technika.

Další průlom v rozvoji elektronového paprsku zaznamenal Ernst Ruska, který v roce 1933 sestrojil transmisní elektronový mikroskop [12]. Tepelný účinek elektronového paprsku našel další využití až v roce 1958, kdy Karl-Heinz Steigerwald sestrojil první přístroj pro svařování elektronovým paprskem. To znamenalo možnost svařovat doposud obtížně svařitelné nebo nesvařitelné kovy, jako je například zirkon, a také snadnější svařování velkých tlouštěk a menší tepelné ovlivnění okolí svaru.

2.3.2 Konstrukce elektronového paprsku

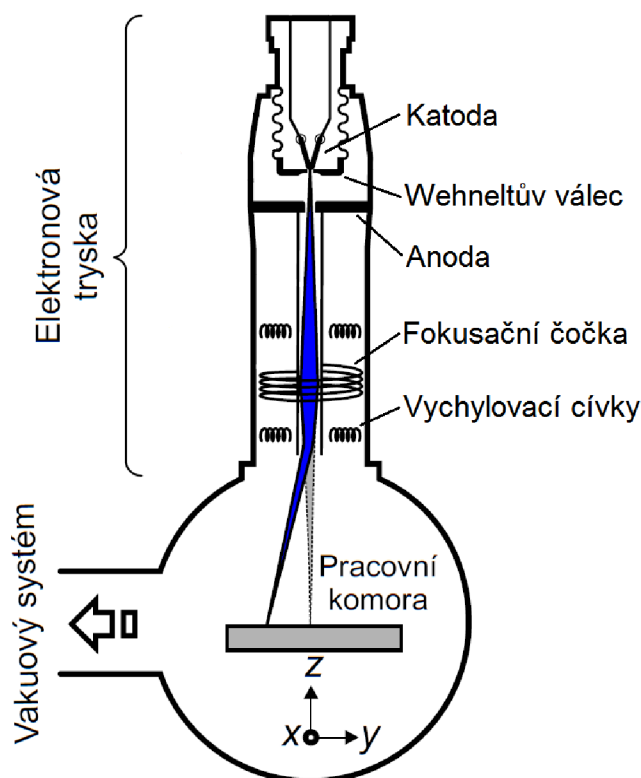
Konstrukce zařízení využívajících elektronový svazek se může značně lišit, nicméně každé musí obsahovat elektronovou trysku a vakuovou pracovní komoru. Schéma zařízení využívající elektronový paprsek je uvedeno na obr. 2.14.

Elektronová tryska se skládá ze zdroje elektronů a elektronové optiky. Jako zdroj elektronů obvykle slouží termoemisi katoda, což bývá nejčastěji wolframový drátek zahnutý do tvaru písmene „V“. Elektrony při termoemisi získají vlivem teploty energii potřebnou na překonání výstupní práce pro emisi a jsou předpětím urychlovány směrem k anodě. Nejdříve však elektrony prochází třetí elektrodou, která se nazývá Wehneltův válec. Wehneltův válec má vůči katodě záporné předpětí a omezuje počet prošlých elektronů, což má za důsledek snadné řízení proudu svazku [13]. Takto vzniklý elektronový svazek je ještě při průchodu elektronovou tryskou upravován elektronovou optikou.

Elektronová optika je soustava elektromagnetických čoček, které fokusují nebo vychylují svazek elektronů do požadovaného místa. Fokusační čočka zajišťuje soustředění původně rozbíhavého svazku elektronů do požadovaného průměru při dopadu na součást. Všechny čočky však mají optické vady, zde má největší význam sférická a chromatická vada. Proto elektronová optika obsahuje další čočku, nebo soustavu čoček, které mají za úkol co nejvíce optické vady omezit. Tím se dosahuje co nejlepšího řízení geometrie elektronového svazku. Další část elektronové optiky tvoří vychylovací cívky. Ty se starají o odklon paprsku mimo optickou osu soustavy. To umožňuje jednoduše měnit místo dopadu paprsku a také umožňuje rastrování po povrchu součásti [14].

Po výstupu paprsku z elektronové trysky paprsek dále pokračuje do pracovní komory, kde dopadá na povrch součásti, interaguje s ním a získané signály nebo teplo se využijí pro požadovanou technologii.

V pracovní komoře musí být udržováno vakuum, jinak by elektrony interagovaly s přítomnými molekulami plynu a byly by rozptylovány mimo požadované místo dopadu. Velikost pracovní komory také omezuje rozměry součásti, které je možné upravovat technologiemi elektronového paprsku.



Obr. 2.14 Jednotlivé části tvořící elektronový paprsek [13]

2.3.3 Technologické využití elektronového paprsku

Elektronový paprsek se používá v mnohých moderních technologických aplikacích například při tavení kovů, svařování, obrábění, tepelném zpracování materiálů, nanášení povlaků aj. Veškeré procesy využívající elektronový svazek se vyznačují vysokou přesností a reprodukovatelností a díky vakuu v pracovní komoře také nízkou oxidací při zpracování. Jednotlivé aplikace se liší výkonovou hustotou svazku, jak je uvedeno v tabulce 2.

Tabulka 2 Přehled výkonových hustot pro různé aplikace elektronového paprsku [15]

Aplikace	Výkonová hustota [W·mm ⁻²]
Vytvrzování	10 ⁻¹ -10 ⁰
Žihání	10 ⁰ -10 ¹
Tavení	10 ¹ -10 ³
Nanášení povlaků	10 ² -10 ⁵
Svařování	10 ⁴ -10 ⁶
Obrábění	10 ⁵ -10 ⁷

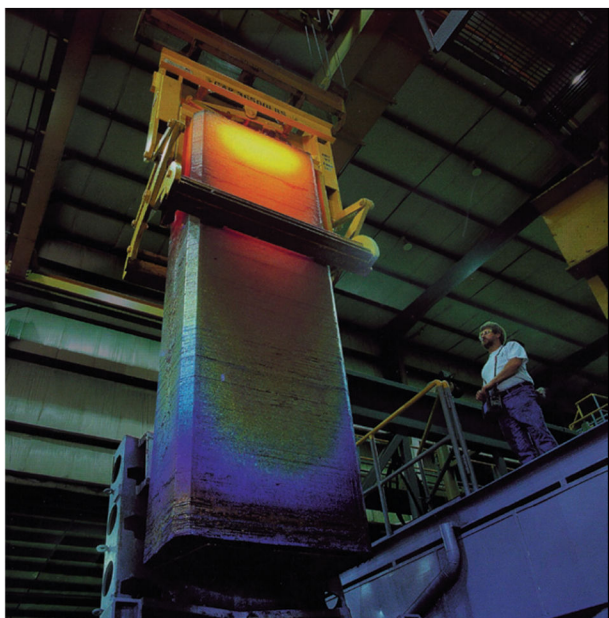
Tavení

Elektronový paprsek se využívá pro tavení velmi reaktivních a obtížně tavitelných materiálů. Používá se zejména pro kovy jako je zirkon, niob, titan, hafnium, vanad, nebo uran, dále také pro křemík a keramické materiály [16]. Principem je vznik tepla při srážkách elektronů s atomy materiálu. Elektrony předávají atomům část své kinetické energie, která se přemění na kmity

krystalické mřížky a dojde ke zvýšení teploty. Největší výhodou je, že tato technologie není omezena maximální teplotou, na kterou je možné materiál ohřát. Další výhodou je odstranění nečistot a vměstků v materiálu. Nečistoty s vyšším tlakem nasycených par, než má rafinovaný materiál, se díky nízkému tlaku ve vakuové komoře vypařují a výrazně se tak snižuje jejich obsah. Díky vysokému vakuu se také odstraní téměř všechny plyny rozpuštěné v tuhém roztoku. Vměstky se dají odstranit díky rozdílné hustotě oproti základnímu materiálu. Vměstky s nižší hustotou plavou na hladině taveniny a jsou z ní odstraňovány. Vměstky s vyšší hustotou klesají ke dnu, kde se ukládají, a nedostanou se do hotového výrobku [16].

Ingoty vyrobené tavením elektronovým paprskem mají vysokou čistotu, homogenní chemické složení a díky možnosti kontroly tuhnutí i požadovanou strukturu. Ingoty mohou dosahovat velkých rozměrů a mohou mít hmotnost i několik desítek tun. Na obr. 2.15 je pro ilustraci uveden titanový ingot o hmotnosti 16 tun vyrobený tavením elektronovým paprskem.

Tavením pomocí elektronového paprsku lze vyrobit velice čisté materiály, které pak nachází uplatnění v elektrotechnice, chemickém průmyslu, letectví nebo jaderné energetice.

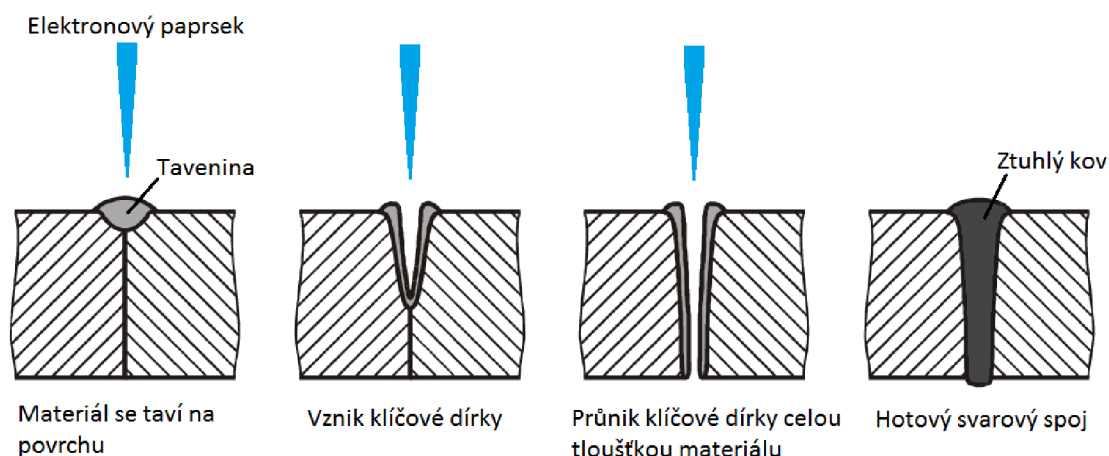


Obr. 2.15 Titanový ingot vyrobený tavením elektronovým paprskem [16]

Svařování

Svařování patří k nejdůležitějším technologickým aplikacím elektronového paprsku. Svary mohou být velice hluboké a úzké s malou tepelně ovlivněnou zónou. Díky vysokému vakuu v pracovní komoře nedochází k oxidaci svarového kovu a mohou tak být svařovány i reaktivní materiály. Dále je možné svařovat materiály s vysokou teplotou tavení, nebo svařovat kombinace různých materiálů. Jako u všech technologií využívajících elektronový paprsek je i svařování vysoce přesné a reprodukovatelné [17].

Při dopadu elektronů na povrch dochází k předání energie a rychlému ohřátí materiálu. Díky vysoké rychlosti ohřevu způsobené vysokou energetickou hustotou se teplo nestíhá odvádět a materiál se lokálně roztaví a následně vypaří. Elektronový paprsek takto vytvoří tzv. klíčovou díрку, tedy úzkou parní kapítaru obklopenou taveninou, která proniká hluboko do materiálu. Při pohybu paprsku se klíčová dířka rovněž posouvá, taví další materiál a tavenina v zadní části klíčové dířky tuhne a vytváří svar [17]. Vznik svaru při svařování elektronovým paprskem je ilustrován na obr. 2.16.



Obr. 2.16 Vznik svaru při svařování elektronovým paprskem [18]

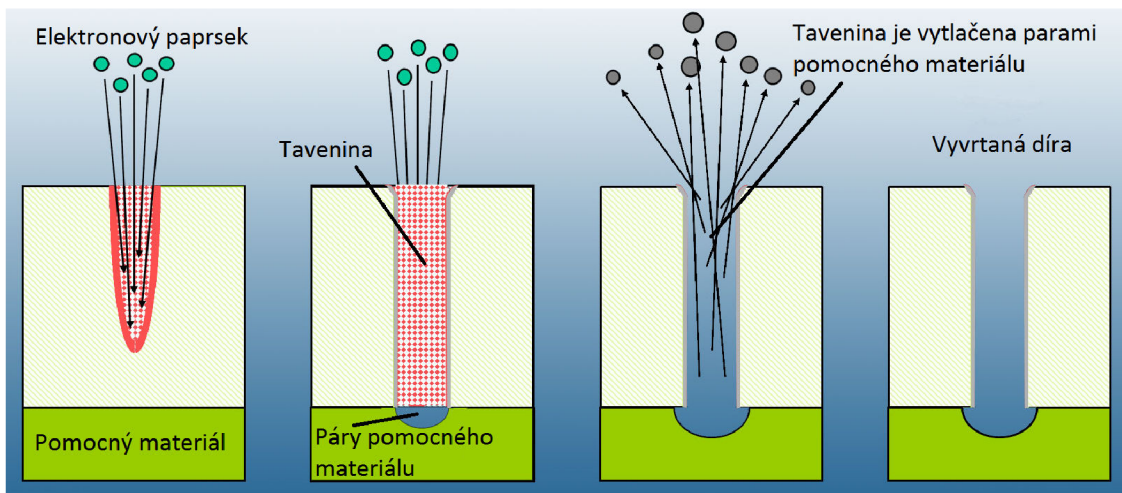
Elektronový paprsek umožňuje vytvářet velmi hluboké svary (např. u ocelí do 300 mm), kde poměr hloubky svaru k průměru svaru může být 30:1. Největší výhodou poskytuje elektronový paprsek při vytváření tupých svarů o velké tloušťce, kde je možné svařovat na jeden průchod a bez přídavného materiálu. Dále je možné svařovat v blízkosti prvků citlivých na tepelné ovlivnění. V současnosti se rozvíjí oblast mikrosvařování, kde se rozměry svarů pohybují pod 1 mm [19].

Obrábění

Elektronový paprsek lze rovněž využít pro obrábění materiálů. Pro obrábění se využívají nejvyšší výkonové hustoty. Pro její dosažení je třeba přesně fokusovaný elektronový svazek. Obrábění elektronovým svazkem není limitováno mechanickými vlastnostmi materiálu, takže je možné obrábět velmi tvrdé nebo houževnaté materiály.

Nejvíce se elektronový paprsek využívá pro vrtání průchozích děr. Využívá se pomocného materiálu, který je nanesen do spodní části díry a při kontaktu s elektronovým paprskem se začne intenzivně vypařovat. Jeho páry vytlačí taveninu pryč a vytvoří tak díru. Princip vrtání elektronovým paprskem je popsán na obr. 2.17. Díry vrtané tímto způsobem mohou mít průměr 0,1-1 mm, hloubku až 10 mm, mohou mít různé tvary, různý sklon k povrchu součásti a mohou být vrtány rychlostí až 4000 děr za sekundu [20]. Elektronový paprsek rovněž umožňuje u rotačně symetrických součástí tzv. vrtání „za letu“. Při vrtání za letu se součást otáčí konstantní rychlostí a elektronový paprsek kompenzuje pohyb součásti tak, aby mířil stále na stejné místo. Vrtáním za letu lze tedy vytvářet díry po celém obvodu součásti.

Obrábění elektronovým paprskem se využívá pro vrtání velkého množství děr (10000 a více) pro aplikace ve výrobě umělých nebo skelných vláken a pro výrobu filtračních zařízení.



Obr. 2.17 Princip vrtání elektronovým paprskem [21]

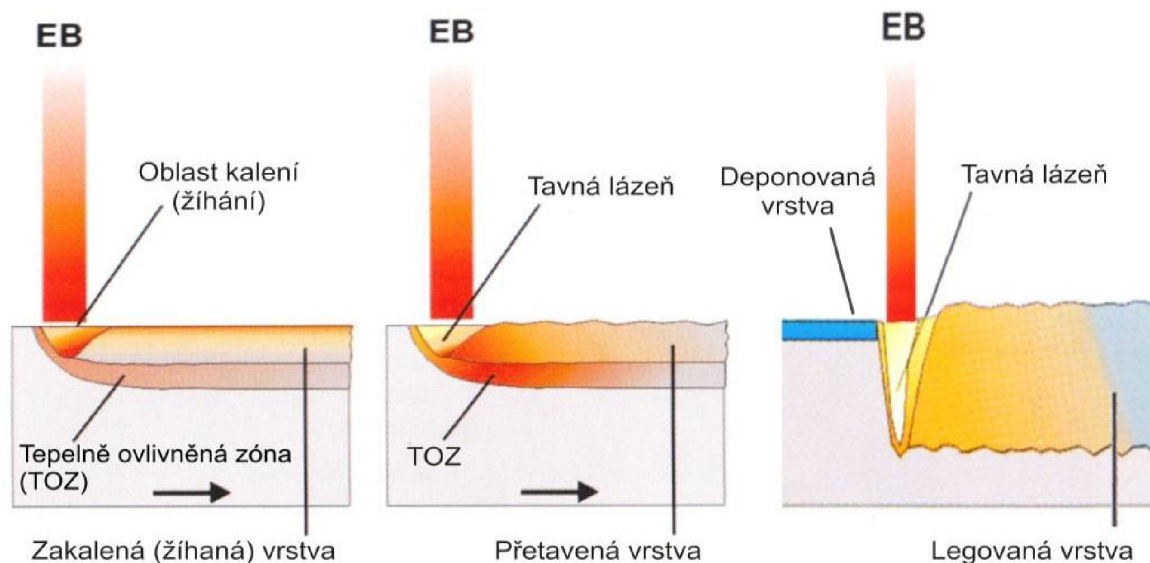
Povrchové tepelné zpracování

Povrchové tepelné zpracování můžeme rozdělit na procesy v tuhé fázi a kapalně fázi v závislosti na tom, jestli dochází k roztavení povrchu, nebo jen k jeho ohřevu. Mezi procesy v tuhé fázi se řadí žíhání a kalení a mezi procesy v kapalně fázi patří přetavení, legování nebo disperze částic v povrchové vrstvě. Výhodou tepelného zpracování elektronovým paprskem je velmi přesné řízení procesu a vysoká reprodukovatelnost. Dále je možné zpracovávat jen funkční plochy a neovlivnit přitom zbytek součásti.

K nejčastěji používaným procesům v pevné fázi patří kalení. Při kalení ocelí elektronovým paprskem dochází k rychlému ohřevu povrchové vrstvy. Teplo je poté odvedeno do okolí a teplota v povrchové vrstvě se prudce sníží a dochází k zakalení. Tloušťka zakalené vrstvy je limitována tepelnou vodivostí materiálu a pohybuje se v rozmezí od 0,1-1,5 mm [22]. Žíhání se používá pro rekrytalizaci povrchových struktur například v polovodičové technice při odstraňování poškození substrátu po iontové implantaci [23].

Základním procesem v kapalně fázi je přetavení. Při přetavování lokálně dochází k tvorbě tavné lázně. Při rychlém tuhnutí taveniny vznikají silně nerovnovážné struktury, což jde využít při vytvrzování. Dále se přetavení využívá při odstranění porozity z povlaků nebo povrchu litých materiálů. Dalším procesem v kapalně fázi je povrchové legování. Princip povrchového legování spočívá v přetavení a promíchání přidávaného materiálu se substrátem. Na povrch se nanese legující materiál ve formě povlaku nebo prášku a následně se přetaví, případně se v průběhu přetavení přidává ve formě drátu. Díky vznikající tavné lázni dochází k intenzivnímu míchání obou materiálů a vyrovnání chemického složení. Povrchové legování se dá použít pro zvýšení korozní odolnosti, nebo ořezuvzdornosti [24, 25] součástí vyrobených z levnějších materiálů a snížit tak celkové náklady. Další možnost použití je při tvorbě gradientních povlaků, kdy se několikrát opakuje nanesení povlaku a jeho přetavení, čímž vzniká povlak s postupně se měnícím chemickým složením. Disperze tvrdých částic v povrchové vrstvě se dosahuje nanesením prášku na povrch součásti a následným přetavením, kdy se částice díky míchání rozptýlí v tavenině. Díky tvrdým částicím se zvyšuje ořezuvzdornost součástí.

Princip fungování některých technologií povrchového tepelného zpracování je znázorněn na obr. 2.18.



Obr. 2.18 Přehled fungování technologií povrchového tepelného zpracování elektronovým paprskem [19]

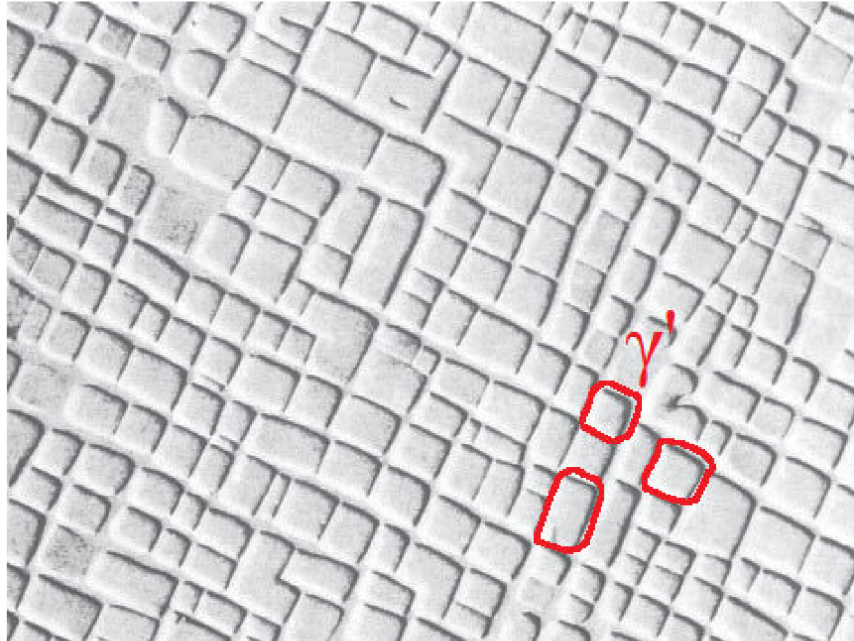
2.4 Materiály

2.4.1 Niklové superslitiny

Niklové superslitiny se začaly objevovat na začátku 20. století a našly uplatnění především v oblastech, kde byla požadována žáruvzdornost, žárupevnost a odolnost proti korozi. Nyní se nejvíce používají ve vysokoteplotních aplikacích například v leteckých motorech, plynových turbínách a chemickém průmyslu. Mezi niklové superslitiny řadíme slitiny s označením Inconel, Nimonic, Hastelloy, Incoloy a další.

Mikrostruktura niklových superslitin je tvořena tuhým roztokem γ , který má kubickou plošně středěnou mřížku a obsahuje nikl a v něm rozpuštěné legující prvky. Mezi legury způsobující zpevnění tuhým roztokem patří kobalt, železo, chrom, molybden, vanad a wolfram. Další složkou mikrostruktury niklových superslitin jsou precipitáty $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti}, \text{Nb})$ označované jako γ' . Jedná se o koherentní precipitáty s nízkou povrchovou energií a vysokou teplotní stabilitou [26], jejich typická mikrostruktura je na obr. 2.19. Precipitáty γ' výrazně zvyšují pevnostní vlastnosti a jsou hlavní zpevňující složkou superslitin. Důležitá je i teplotní závislost meze kluzu γ' , kde se vyskytuje růst meze kluzu s rostoucí teplotou s maximem okolo 800 °C.

Superslitiny se zpracovávají tvářením, odléváním nebo práškovou metalurgií. Jejich struktura může být polykrystalická, monokrystalická nebo tvořená sloupcovými zrny. Polykrystalická varianta má vyšší pevnost a monokrystalická se vyznačuje lepší creepovou odolností. Superslitiny se také často povlakuji pro zvýšení oxidační odolnosti.



Obr. 2.19 Mikrostruktura niklových superslitin s velkým množstvím precipitátů γ' [1], červeně jsou vyznačeny některé precipitáty γ' obklopené matricí

2.4.2 Inconel 718

Inconel 718 je korozivzdorná a žáruvzdorná superslitina na bázi niklu. Mezi hlavní legury patří chrom a železo. Slitina dále obsahuje prvky jako molybden, niob, titan, hliník, mangan nebo kobalt. Chemické složení je uvedeno v tabulce 3. Díky obsahu titanu, hliníku a niobu je slitina precipitačně vytvrzitelná. Vysoký obsah precipitátů γ' ve slitině má za následek výbornou odolnost vůči creepu a žárupevnost. Inconel 718 je možné používat do 700 °C [27].

Tabulka 3 Chemické složení Inconelu 718 [hm. %] [27]

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

Z hlediska technologických vlastností je velmi dobře svařitelný, jeho obrobitelnost je však špatná díky vysoké pevnosti a výraznému deformačnímu zpevnění. S deformačním zpevněním je třeba počítat i při tváření za studena. Nejčastěji se tedy součásti z Inconelu 718 zpracovávají kováním nebo odléváním.

Pro dosažení optimálních vlastností je potřeba součást tepelně zpracovat. Nejdříve se provádí rozpouštěcí žíhání, aby se v matrici rozpustily prvky zabezpečující precipitační vytvrzování (Ti, Al, Nb) a nebyly vázány ve formě sloučenin. Poté následuje stárnutí, při kterém se tuhý roztok rozpadá a vznikají precipitáty γ' a slitina získává požadované vlastnosti. Rozpouštěcí žíhání se doporučuje při 930-1100 °C s ochlazením ve vodě. Následuje precipitační vytvrzování, které se skládá z ohřevu na 720 °C a výdrže po dobu 8 hodin, ochlazení na 620 °C a výdrži 8 hodin a ochlazením na vzduchu. Po precipitačním vytvrzení Inconel 718 dosahuje za pokojové teploty pevnosti 1240 MPa, meze kluzu 1030 MPa, tažnosti 12 % a kontrakce 15 % [27].

3 Experimentální plán

Nejdříve byly přetaveny vzorky substrátů bez naneseného nástřiku. Cílem bylo zjistit závislost přetavené hloubky na některých parametrech elektronového paprsku a získané závislosti aplikovat na přetavování vzorků nástřiků. Přetavená hloubka se zjišťovala na metalografických výbrusech pomocí světelné mikroskopie.

CoNiCrAlY prášek byl nanesen na destičky z Inconelu 718 technologií HVOF a cold spray. Destičky byly poté elektrojiskrově rozřezány na jednotlivé vzorky. Následně byly vzorky přetavovány elektronovým paprskem.

Nástřiky byly přetavovány za použití různých parametrů elektronového paprsku a byla analyzována jejich mikrostruktura a chemické složení. Vybrané vzorky byly po přetavení žihány v ochranné atmosféře a byla u nich hodnocena mikrostruktura a chemické složení.

Byla provedena rentgenová difrakční analýza nástřiku za účelem zjištění jeho fázového složení.

3.1 Materiály

3.1.1 CoNiCrAlY prášek

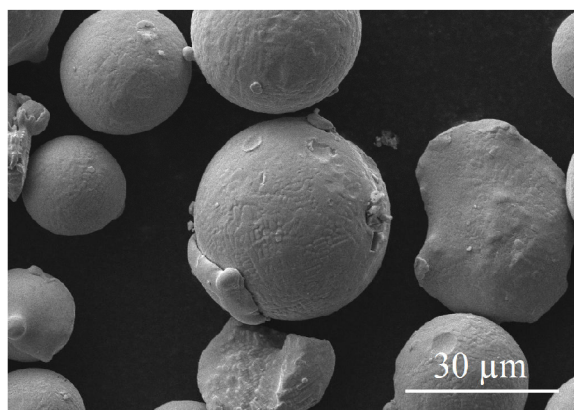
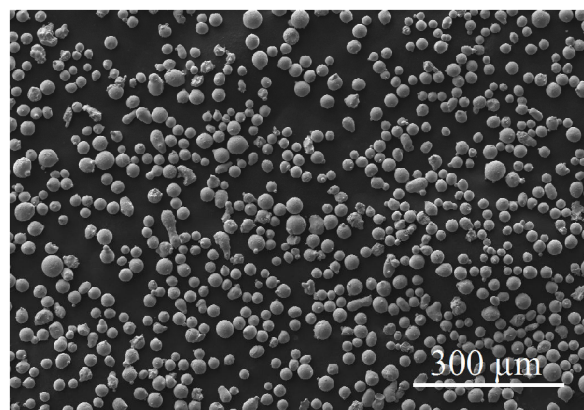
Pro depozici nástřiků byl použit CoNiCrAlY prášek Diamalloy 4700 (Oerlicon Metco, Švýcarsko). U prášku bylo zjištěno chemické složení analýzou EDS (energieově disperzní spektrometrie) pomocí přístroje X-max (Oxford Instruments, Velká Británie) a bylo porovnáno s daty od výrobce. Výsledky analýzy jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4 Chemické složení CoNiCrAlY prášku [hm. %]

Prvek	Co	Ni	Cr	Al	Y	O	C	H ₂ O
EDS	36,90	34,40	19,40	6,20	1,50	0,70	1,00	-
Certifikace od výrobce	38,98	31,75	20,77	7,86	0,50	0,05	0,01	0,01

Z výsledků EDS analýzy je patrné, že obsahy jednotlivých prvků jsou obdobné s výjimkou kyslíku a uhlíku, kde mohlo dojít ke zkreslení výsledků znečištěním, oxidací prášku, adsorpcí plynů a nepřesností EDS při analýze lehkých prvků.

Dále byla hodnocena morfologie prášku a to pomocí SEM (rastrovací elektronová mikroskopie) na mikroskopu Ultra Plus (Zeiss, Spolková republika Německo). Pozorován byl tvar částic a jejich velikost. Morfologie částic je uvedena na obr. 3.1.

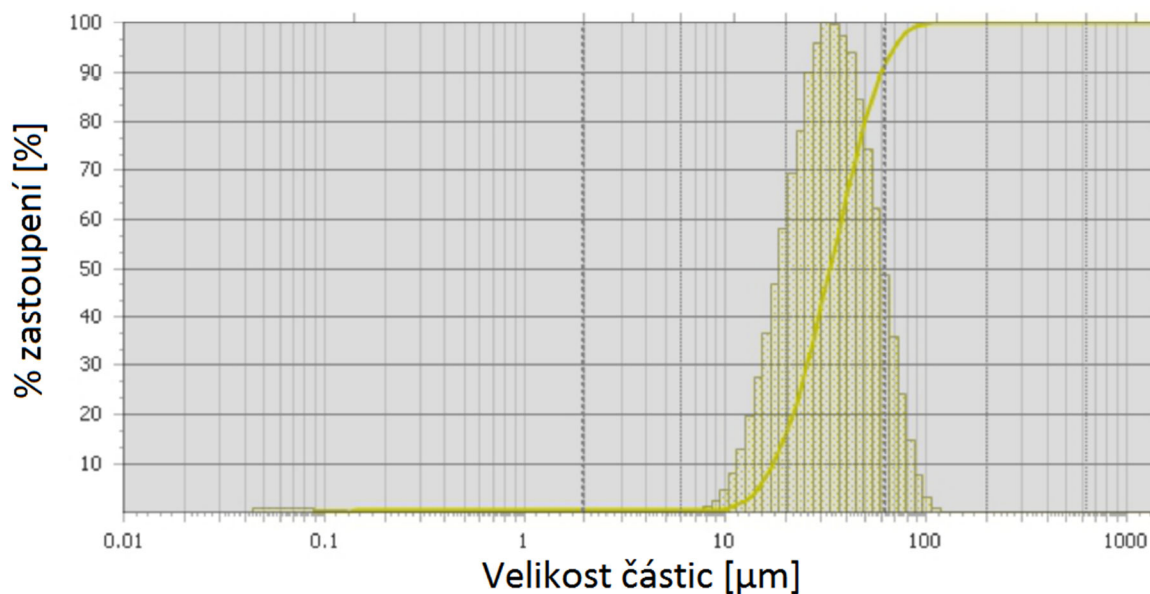


Obr. 3.1 Morfologie částic CoNiCrAlY prášku

Částice jsou převážně kulového tvaru, pouze některé jsou rozbité a mají nepravidelný tvar. Tvar částic odpovídá použité technologii výroby, tedy atomizaci v plynu. Velikost částic získaná ze SEM byla v rozmezí 10-60 μm , nicméně mnohem přesnější výsledky byly získány pomocí laserové difrakce prášku. Laserovou difrakcí lze získat kromě velikosti částic také distribuci jednotlivých velikostí, což je důležitý údaj pro posouzení vhodnosti prášku pro depozici. Pro analýzu byl použit přístroj Analysette 22 MicroTec plus (Fritsch, Spolková republika Německo). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 5 a také graficky na obr. 3.2.

Tabulka 5 Distribuce velikosti částic použitého CoNiCrAlY prášku

Interval velikosti částic [μm]	Zastoupení intervalů [%]
0-6	0,2
6-12	1,8
12-25	27,1
25-45	44,5
45-100	26,2
100-200	0,2



Obr. 3.2 Distribuce velikosti částic použitého CoNiCrAlY prášku

Z výsledků je patrné, že velikost částic se pohybuje od 6 do 100 μm , průměrná velikost je 39 μm a směrodatná odchylka 21,4 μm .

3.1.2 Inconel 718

Jako materiál pro substrát byla použita niklová superslitina Inconel 718. Nástřik byl nanášen na destičky o rozměrech 100x100x3,2 mm, které byly rozřezány elektrojiskrovou řezačkou od společnosti CHMER (Taiwan) na jednotlivé vzorky vhodné pro přetavování.

U materiálu substrátu bylo ověřeno jeho chemické složení pomocí EDS a v tabulce 6 bylo porovnáno s údaji výrobce.

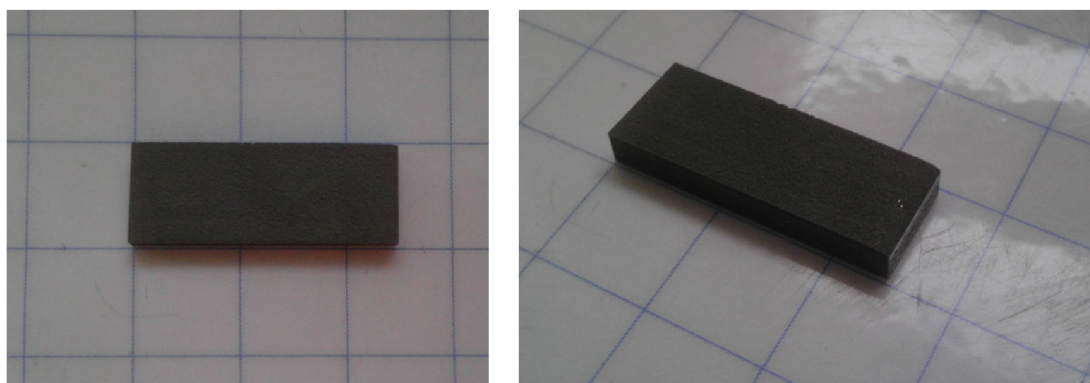
Tabulka 6 Chemické složení Inconelu 718 [hm. %]

Prvek	Ni	Fe	Cr	Nb	Mo	Ti	Al
EDS	52,1	20,3	18,5	4,8	2,8	1,0	0,5
Dle výrobce	50-55	zbytek	17-21	4,75-5,5	2,8-3,3	0,65-1,15	0,2-0,8

Z výsledků EDS analýzy vyplývá, že všechny sledované prvky se pohybují v mezích udávaných výrobcem.

3.2 Depozice nástřiků

U HVOF a cold spray byly parametry nanášení voleny tak, aby se tloušťka nástřiku pohybovala okolo 75 μm . Vzhled vzorku po depozici nástřiku je na zobrazen na obr. 3.3.



Obr. 3.3 Vzhled vzorku s nástřikem deponovaným technologií cold spray (mřížka má velikost buňky 10x10 mm)

3.2.1 HVOF

Nanášení technologií HVOF bylo provedeno společností Plasmametal (Česká republika). Pro depozici bylo použito zařízení K2/JP 5000 (GTV, Spolková republika Německo). Parametry nanášení jsou uvedeny v tabulce 7.

Tabulka 7 Parametry HVOF nástřiku

Použitý plyn	Kyslík
Tlak plynu	1,5 MPa
Průtok plynu	920 l/min
Palivo	Kerosin
Průtok paliva	21,5 l/hod
Délka trysky	10,16 cm
Vzdálenost trysky od vzorku	360 mm

3.2.2 Cold spray

Depozice nástřiku pomocí cold spray byla provedena společností Plasma Giken (Japonsko) na přístroji PCS 1000 od stejné společnosti. Většina parametrů nanášení nebyla poskytnuta, základní informace jsou však uvedeny v tabulce 8.

Tabulka 8 Parametry cold spray nástřiku

Použitý plyn	Helium
Teplota plynu	1000 °C
Tlak plynu	2 MPa

3.3 Modifikace mikrostruktury vzorků

Vzorky byly modifikovány pomocí elektronového paprsku a vybrané vzorky byly následně žihány v ochranné atmosféře.

3.3.1 Přetavování pomocí elektronového paprsku

Přetavení bylo provedeno pomocí přístroje EBG 15-80 K26 (Pro-beam, Spolková republika Německo). Jednotlivá přetavení se odlišovala proudem svazku, rychlostí posuvu a rozostřením.

U přetavování substrátů bez deponovaných nástřiků byl sledován vliv změny jednoho z parametrů na hloubku přetavení, přičemž všechny ostatní parametry zůstaly konstantní. Proměnné parametry byly proud svazku, rychlost posuvu a rozostření. Označení jednotlivých vzorků a použité parametry elektronového paprsku jsou uvedeny v tabulce 9.

Tabulka 9 Označení a použité parametry při přetavování vzorků substrátů bez nástřiků

Označení vzorku	Proud svazku [mA]	Rychlost posuvu [mm/s]	Rozostření [mA]
V7.5	15	7,5	40
V10	15	10	40
V15	15	15	40
V20	15	20	40
I7.5	7,5	10	40
I10	10	10	40
I12.5	12,5	10	40
I15	15	10	40
I17.5	17,5	10	40
F00	15	15	0
F20	15	15	20
F40	15	15	40
F60a	15	15	60
F60b	15	15	60
F80	15	15	80
F100a	15	15	100
F100b	15	15	100

Zbylé parametry elektronového svazku, které se neměnily u všech vzorků substrátů, jsou: urychlovací napětí 120 kV, frekvence kmitů elektronového svazku 10 kHz a šířka přetavené oblasti 20 mm.

Vzorky s nástřiky byly přetavovány rozdílnými parametry. Proměnný parametr byl proud svazku, ostatní zůstávaly konstantní. Některé vzorky byly přetaveny dvakrát, kdy jednotlivá přetavení následovala bezprostředně po sobě. Označení všech vzorků nástřiků, použité parametry elektronového svazku a technologie nanášení jsou uvedeny v tabulce 10.

Tabulka 10 Označení a použité parametry při přetavování vzorků s nástřiky

Označení vzorku	Proud svazku [mA]	Technologie nanášení	Poznámka
CS0	-	Cold spray	Nepřetaveno
CS0HT	-	Cold spray	Nepřetaveno, žiháno
CS1	4,6	Cold spray	-
CS2	3	Cold spray	-
CS2HT	3	Cold spray	Žiháno
CS3	3,7	Cold spray	-
CS4	3+2,7	Cold spray	Dvakrát přetaveno
CS4HT	3+2,7	Cold spray	Dvakrát přetaveno, žiháno
HV0	-	HVOF	Nepřetaveno
HV0HT	-	HVOF	Nepřetaveno, žiháno
HV1	4,6	HVOF	-
HV2	3	HVOF	-
HV2HT	3	HVOF	Žiháno
HV3	3,7	HVOF	-
HV4	3+2,7	HVOF	Dvakrát přetaveno
HV4HT	3+2,7	HVOF	Dvakrát přetaveno, žiháno

Zbylé parametry elektronového svazku, které se neměnily, u všech vzorků nástřiků jsou: urychlovací napětí 120 kV, frekvence kmitů elektronového svazku 10 kHz a šířka přetavené oblasti 7 mm.

3.3.2 Žihání

Vybrané vzorky (označené –HT v tabulce 10) byly žihány v ochranné atmosféře argonu (čistota 4.6) při teplotě 1100 °C po dobu 4 hodin. Pro žihání byla použita pec ROS 4/50 (Heraeus, Spolková republika Německo).

3.4 Hodnocení mikrostruktury a chemického složení

3.4.1 Vzorky substrátů

U vzorků substrátů byla hodnocena hloubka přetavené vrstvy. Mikrostruktura byla hodnocena na metalografických výbrusech, které byly leptány pomocí roztoku kyseliny chlorovodíkové (HCl) a chloridu železitého (FeCl₃) v etanolu (50 ml etanolu, 2,5 g FeCl₃, 10,2 ml 35% HCl). Pozorování probíhalo na mikroskopu GX51 (Olympus, Japonsko) za využití diferenciálního interferenčního kontrastu.

3.4.2 Vzorky nástřiků

Ze vzorků nástřiků byly připraveny metalografické výbrusy, které byly ve vyleštěném stavu pozorovány na rastrovacím elektronovém mikroskopu Ultra Plus (Zeiss, Spolková republika Německo). Výbrusy musely být pouhličeny, protože byly zalisovány v nevodivé pryskyřici.

Ze získaných snímků byla analýzou obrazu hodnocena porozita, tloušťka nástřiku, povrchová drsnost a plošný obsah fází.

Na metalografických výbrusech bylo rovněž hodnoceno chemické složení pomocí analýzy EDS, kde byl použit přístroj X-max (Oxford Instruments, Velká Británie). V závislosti na vzorcích byly provedeny bodové, plošné a liniové analýzy a také mapování chemického složení.

3.5 Rentgenová difrakční analýza

Byla provedena rentgenová difrakční analýza, při které byl použit přístroj Smartlab 3kW (Rigaku, Japonsko) s detektorem Dtex Ultra. Bylo použito Bragg-Brentanovo uspořádání a měděná anoda. Měření bylo provedeno v rozsahu 15-100° úhlu 2θ a velikost kroku byla 0,02°. Následně byla provedena kvalitativní a kvantitativní analýza výsledků Rietveldovou metodou za využití databází ICSD a ICDD.

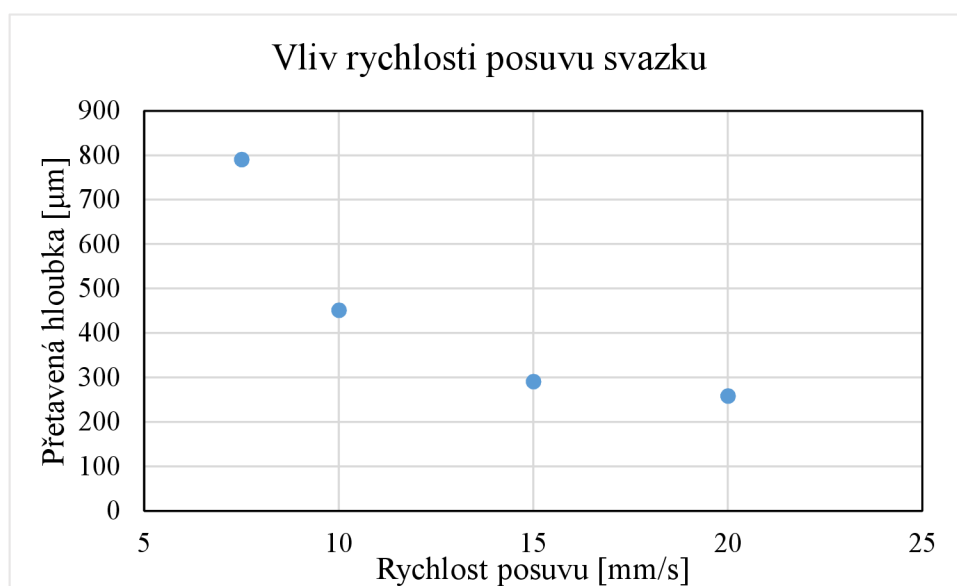
4 Výsledky a diskuse

4.1 Přetavení substrátů

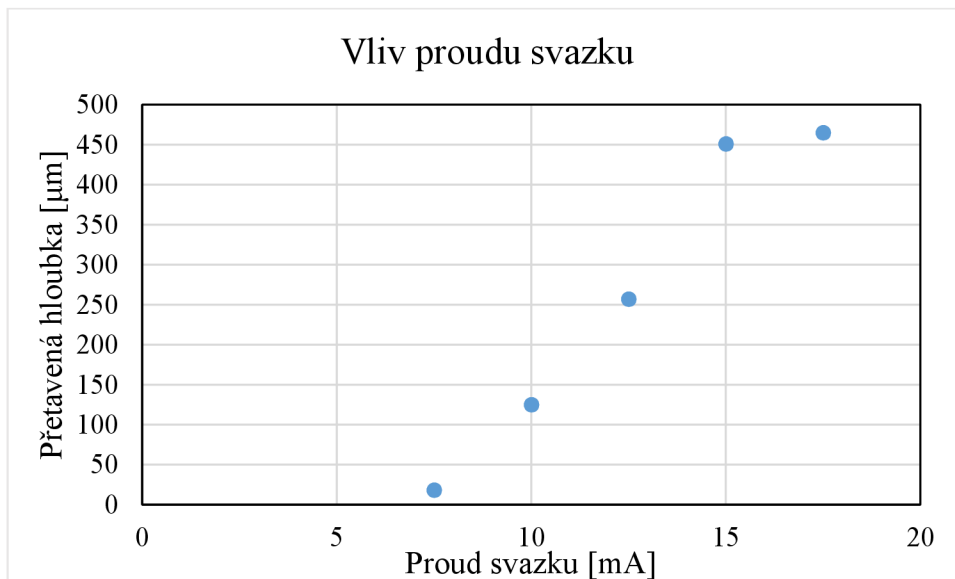
U vzorků substrátů byla zjišťována hloubka přetavení, výsledky jsou uvedeny v tabulce 11. Graficky je vliv rychlosti posuvu elektronového svazku na přetavenou hloubku zobrazen na obr. 4.1, vliv proudu svazku na obr. 4.2 a vliv rozostření svazku obr. 4.3. Na obr. 4.4 je uvedena typická mikrostruktura substrátu po přetavení. Je zde patrná výrazná změna mikrostruktury mezi přetavenou vrstvou a původní strukturou. Původní struktura je tvořena rovnoosými zrny a přetavená vrstva má dendritickou strukturu, přičemž rozhraní mezi nimi je jasně parné.

Tabulka 11 Hloubka přetavení vzorků substrátů

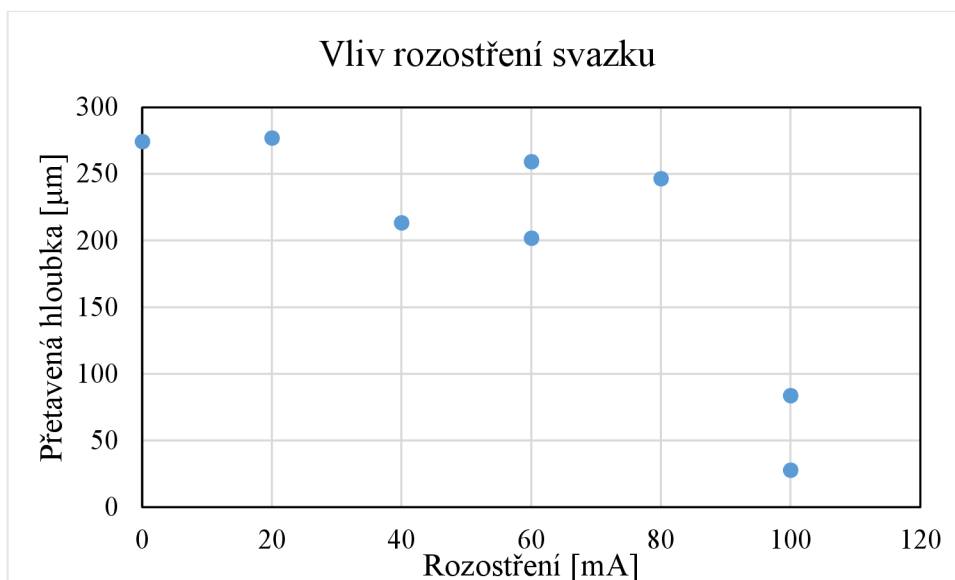
Označení	Hloubka přetavení [μm]	Směrodatná odchylka [μm]
V7.5	790	46,5
V10	452	12,5
V15	290	11,7
V20	258	7,4
I7.5	19	3,5
I10	126	9,7
I12.5	257	15,3
I15	290	11,7
I17.5	465	34,2
F00	274	9,9
F20	277	5,5
F40	213	10,4
F60a	259	10,4
F60b	202	6,8
F80	246	6,4
F100a	84	8
F100b	28	4,5



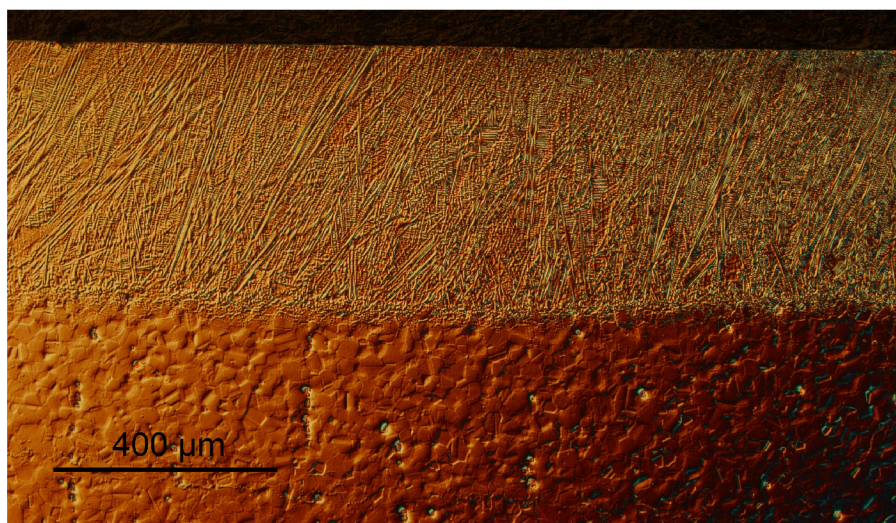
Obr. 4.1 Vliv rychlosti posuvu svazku na přetavenou hloubku



Obr. 4.2 Vliv proudu svazku na přetavenou hloubku



Obr. 4.3 Vliv rozostření svazku na přetavenou hloubku



Obr. 4.4 Mikrostruktura substrátu po přetavení (vzorek I17.5)

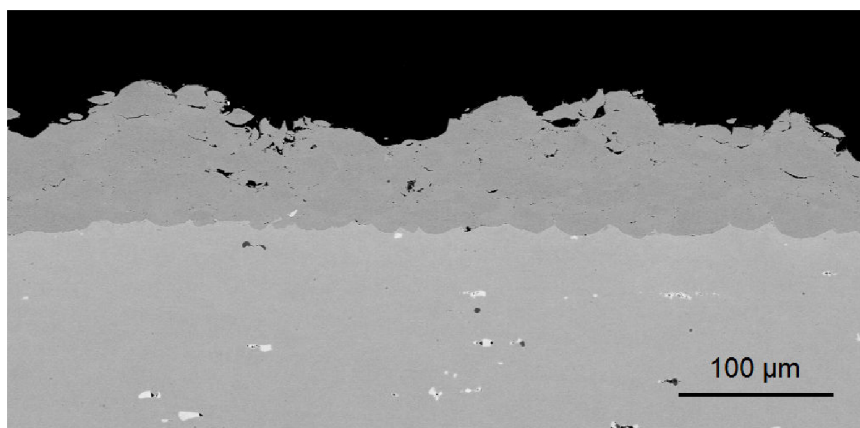
Z výsledků vyplývá, že s rostoucí rychlostí posuvu svazku se snižuje přetavená hloubka, pokles však není lineární. Naměřená data sledují závislost typu $\frac{1}{x^n}$, je však třeba brát v potaz, že měření bylo provedeno na pouze na jednom materiálu a omezeném počtu vzorků. Pokud se svazek pohybuje rychleji, snižuje se množství tepla dodané určitému místu a tím klesá i přetavená hloubka.

Závislost mezi proudem svazku a přetavenou hloubkou je lineární. Proud svazku je reprezentován počtem elektronů dopadajících na povrch vzorku. Při zvyšování počtu elektronů se zvyšuje množství tepla vnesené do vzorku a roste tak hloubka přetavení. Existuje prahová hodnota proudu svazku, pod kterou už není materiál přetaven, ale pouze se ohřeje na teplotu pod bodem tavení. To vyplývá z faktu, že průsečík vodorovné osy a přímkou proložené naměřenými body není v počátku. Je třeba určité množství tepla na zvýšení teploty a průběh fázových přeměn, až poté je vzorek přetaven.

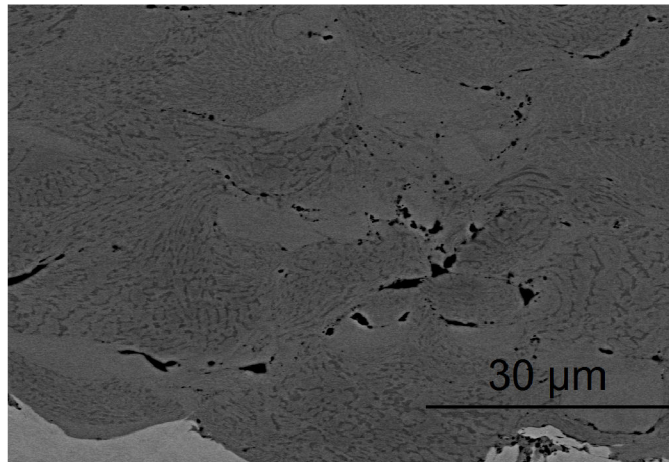
S rostoucím rozostřením svazku přetavená hloubka klesá. Rozptyl mezi vzorky přetavenými stejnými parametry je relativně velký a data nenasvědčují na žádnou konkrétní závislost. S vyšším rozostřením se zvyšuje plocha, na kterou dopadají elektrony, a tím se snižuje výkonová hustota. Pokud přetavujeme s rozostřeným svazkem, větší plocha dopadu elektronů způsobí, že jedno místo je svazkem zasaženo vícekrát a přetavení je proto rovnoměrnější.

4.2 Výchozí mikrostruktura nástřiků

U vzorků nástřiků byla hodnocena jejich mikrostruktura a chemické složení. Na obr. 4.5 je zobrazena mikrostruktura vzorku CS0, tedy vzorku s nemodifikovaným nástřikem. Je patrné, že rozhraní tohoto vzorku je velmi kvalitní. Na rozhraní není viditelná téměř žádná porozita, žádné trhliny a nedošlo ani k delaminaci nástřiku. Porozita nástřiku je 0,8% a nástřik neobsahuje zoxidované částice. Nedošlo v něm ke vzniku podélných ani příčných trhlin. Na obr. 4.6 je vidět detail mikrostruktury nástřiku. Jsou na něm zřetelné jednotlivé splaty, některé nejsou dokonale propojeny s ostatními a jsou ohraničeny drobnými póry. Průměrná tloušťka nástřiku je 72 μm . Střední aritmetická odchylka profilu povrchu R_a je 6,7 μm a výška nerovnosti profilu R_z je 35 μm .

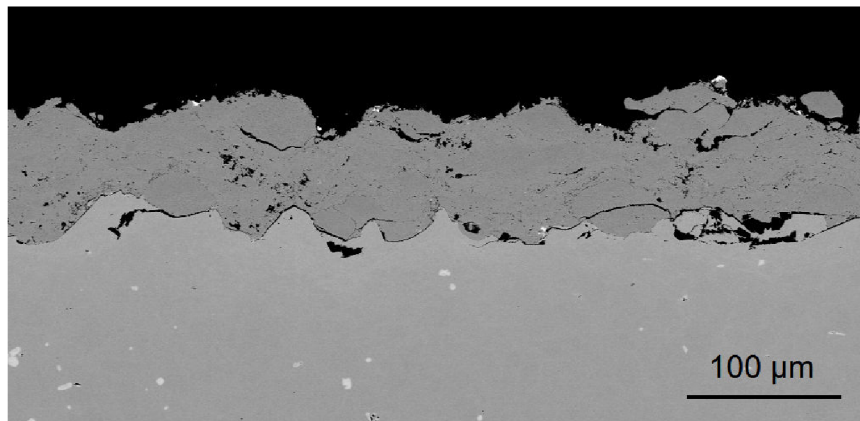


Obr. 4.5 Mikrostruktura vzorku CS0

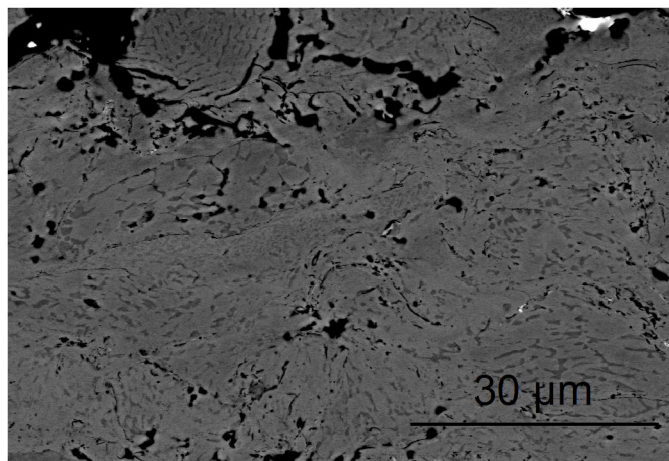


Obr. 4.6 Detail mikrostruktury vzorku CS0

Na obr. 4.7 je zobrazena mikrostruktura vzorku HV0. Kvalita rozhraní je ve srovnání se vzorkem CS0 horší. Je zde viditelná řetězená porozita, trhliny a částice oxidu hlinitého, který se zachytil na povrchu substrátu při tryskání (částice oxidu hlinitého jsou viditelné při mapování chemického složení na obr. 4.10). Nikde však nedochází k delaminaci. Porozita nástřiku je 4,3%. Některé částice v nástřiku nejsou dokonale spojené s okolím a tvoří tak na svých hranicích trhliny a porozitu, což je lépe viditelné na obr. 4.8. V nástřiku se nenacházejí příčné trhliny. Tloušťka nástřiku je 87 μm, střední aritmetická odchylka profilu povrchu R_a je 7,1 μm a výška nerovností profilu R_z je 37 μm.



Obr. 4.7 Mikrostruktura vzorku HV0



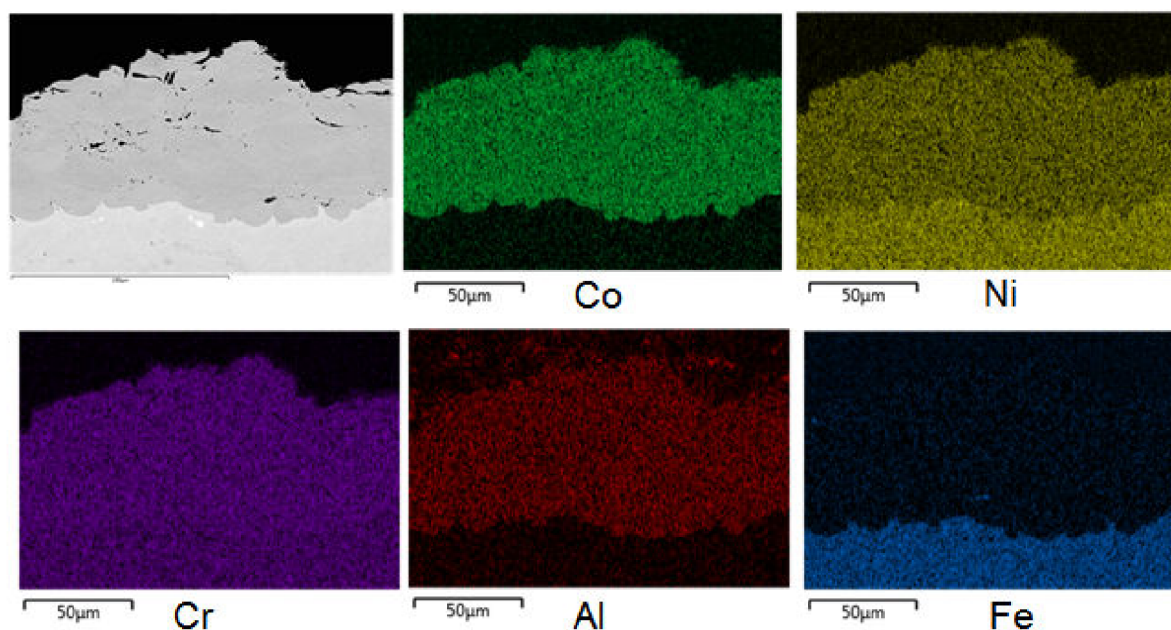
Obr. 4.8 Detail mikrostruktury vzorku HV0

Ve struktuře obou typů nástřiků se vyskytují dvě fáze, světlejší a tmavší. V kapitole 4.5 byly tyto fáze identifikovány jako tuhý roztok γ (světlejší fáze) a intermediální fáze β -NiAl (tmavší fáze).

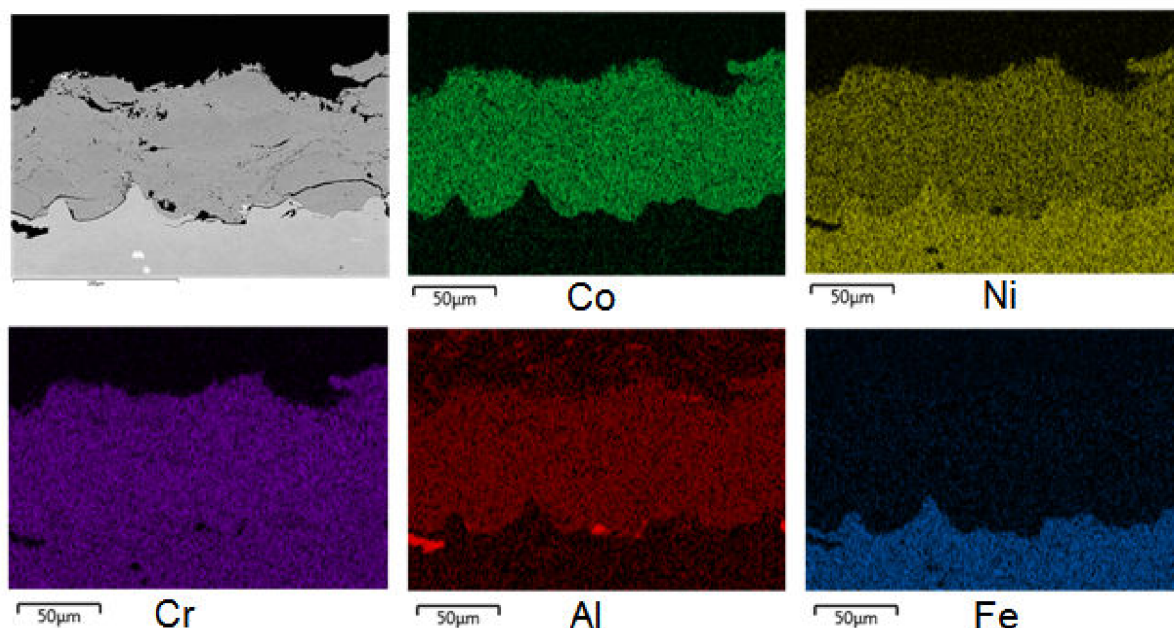
Průměrné chemické složení nástřiků vzorků CS0 a HV0 je ve srovnání s použitým práškem uvedeno v tabulce 12. Z výsledků je patrné, že chemické složení obou nástřiků je prakticky totožné a neodlišuje se od výchozího prášku. Bylo provedeno mapování chemického složení, kde bylo sledováno rozložení kobaltu, niklu, chromu, hliníku a železa. Výsledky mapování jsou pro vzorek CS0 zobrazeny na obr. 4.9 a pro HV0 na obr. 4.10. Z výsledků je patrné, že u obou vzorků se kobalt a hliník vyskytují hlavně v nástřiku a železo pouze v substrátu. Obsah chromu je obdobný v substrátu i v nástřiku a nástřik obsahuje méně niklu než substrát. Všechny prvky jsou rovnoměrně rozloženy a nedocházelo k jejich segregaci.

Tabulka 12 Průměrné chemické složení prášku a nástřiků vzorků CS0 a HV0 [hm. %]

Prvek	Co	Ni	Cr	Al	Y
Prášek	39,0	31,8	20,8	7,9	0,5
CS0	38,2	32,5	21,5	7,5	0,3
HV0	39,2	32,1	21,2	7,1	0,3



Obr. 4.9 Výsledky mapování chemického složení vzorku CS0

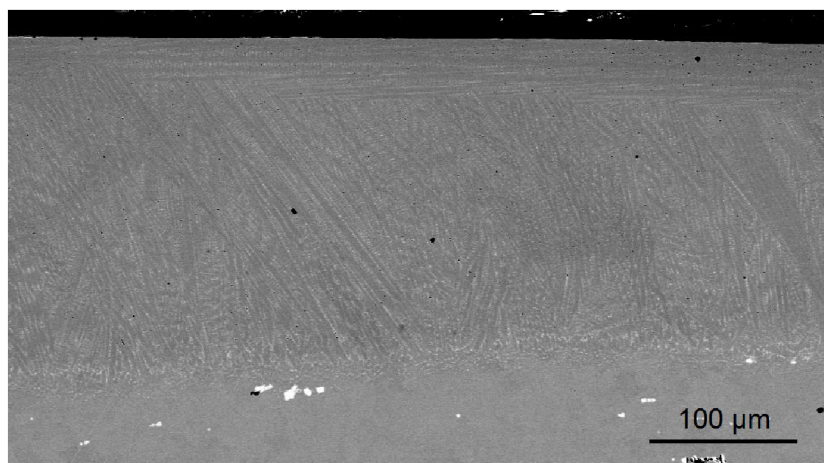


Obr. 4.10 Výsledky mapování chemického složení vzorku HV0

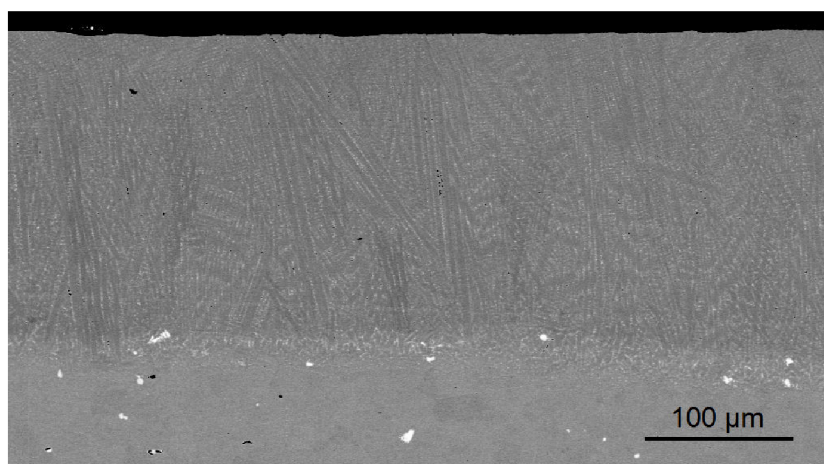
Vzorek CS0 má nižší porozitu, kvalitnější rozhraní i příznivější mikrostrukturu oproti vzorku HV0. Je to způsobeno rozdílným mechanismem vytváření nástřiku. U technologie HVOF roztavená částice dopadá, tuhne a ulpívá na povrchu, ale vlivem smrštění nebo špatného kontaktu s povrchem se mohou na rozhraní splatů vytvářet trhliny nebo porozita. U technologie cold spray vzniká vazba mezi částicemi a povrchem díky intenzivní lokální deformaci při dopadu. Nedochozí ke smrštění vlivem teploty, a tak je výskyt trhlín a porozity minimální. Navíc v nástřiku vznikají tlaková napětí, která dále zavírají případné necelistvosti. Z hlediska chemického složení jsou vzorky obdobné.

4.3 Vliv přetavení nástřiků

Nejdříve bylo provedeno přetavení, kde byl použit proud svazky 4,6 mA (vzorky CS1 a HV1). Vzhled mikrostruktury po přetavení je pro vzorek CS1 zobrazen na obr. 4.11 a pro vzorek HV1 na obr. 4.12. Došlo k přetavení do hloubky přibližně 220 μm u obou vzorků. Původní rozhraní již není patrné a vytvořilo se nové rozhraní, které se však nachází ve větší hloubce než rozhraní původní. U obou vzorků došlo vlivem tuhnutí ke vzniku dendritické struktury, ve které se nevyskytuje téměř žádná porozita ani trhliny. Drsnost povrchu se snížila vlivem přítomnosti kapalných fází a působením povrchových napětí, což potvrzuje i Dragos et al. [28].



Obr. 4.11 Mikrostruktura vzorku CS1

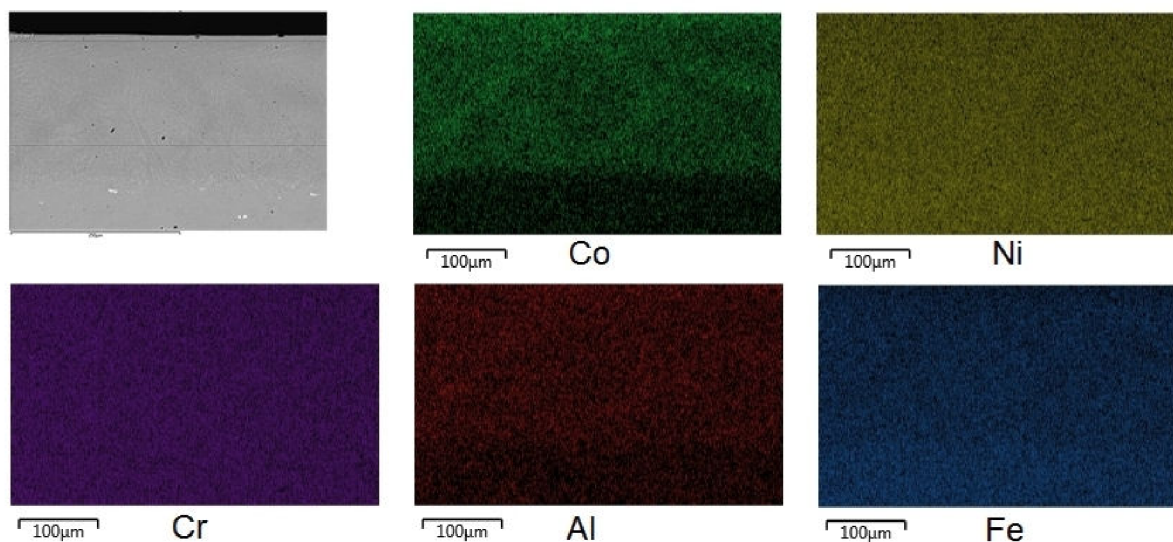


Obr. 4.12 Mikrostruktura vzorku HV1

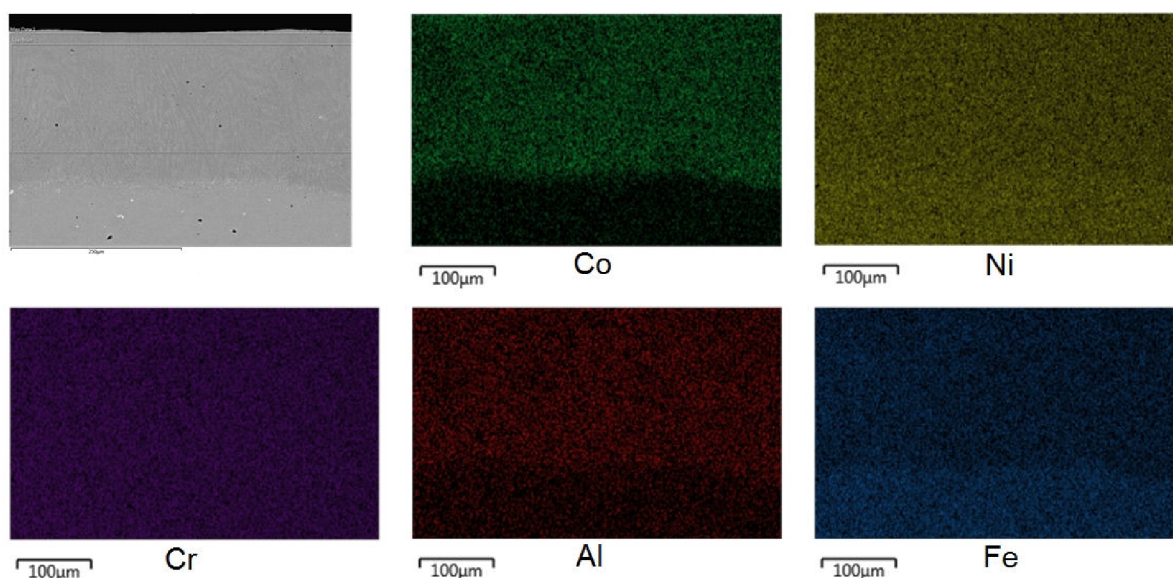
Průměrné chemické složení nástřiků obou vzorků je uvedeno v tabulce 13. Po přetavení se chemické složení nástřiků výrazně změnilo. Snížil se obsah kobaltu, hliníku a yttrium nebylo v nástřiku vůbec detekováno. Obsah chromu zůstal nezměněn a obsah niklu se zvýšil. Do přetavené vrstvy se navíc dostaly prvky, které se původně nacházely pouze v substrátu, tedy železo, niob, molybden a titan. Všechny prvky jsou v přetavené vrstvě rovnoměrně rozmístěny, což je patrné z mapování chemického složení vzorků CS1 (Obr. 4.13) a HV1 (obr. 4.14).

Tabulka 13 Průměrné chemické složení nástřiků vzorků CS1 a HV1 [hm. %]

Prvek	Co	Ni	Cr	Al	Fe	Nb	Mo	Ti
CS1	11,6	46,4	19,1	2,6	14,3	3,2	2,1	0,8
HV1	13,5	45,5	19,4	2,7	13,5	3,0	1,8	0,7



Obr. 4.13 Mapování chemického složení vzorku CS1



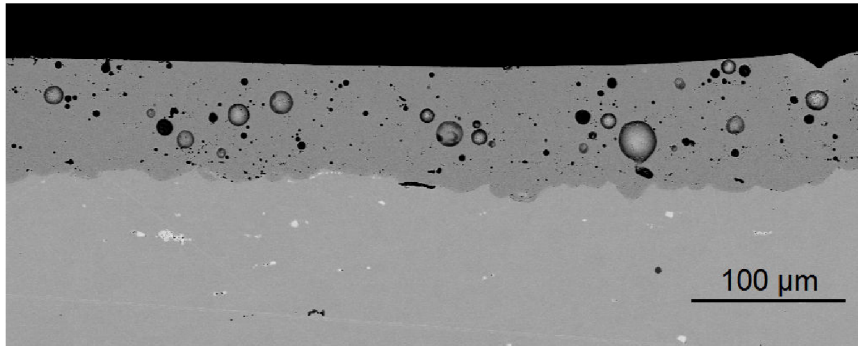
Obr. 4.14 Mapování chemického složení vzorku HV1

Vzorky byly přetaveny hluboko pod úroveň původního rozhraní nástřiku a substrátu. Došlo k velkému promíchání materiálů nástřiku a substrátu. Výrazně se snížil obsah hliníku a kobaltu, protože při přetavení byly rozptýleny do většího objemu materiálu. Snížení obsahu hliníku má za následek snížení oxidační odolnosti. Doporučený obsah hliníku v CoNiCrAlY povlaku by měl být 5-10% [29], což žádný ze vzorků nesplňuje.

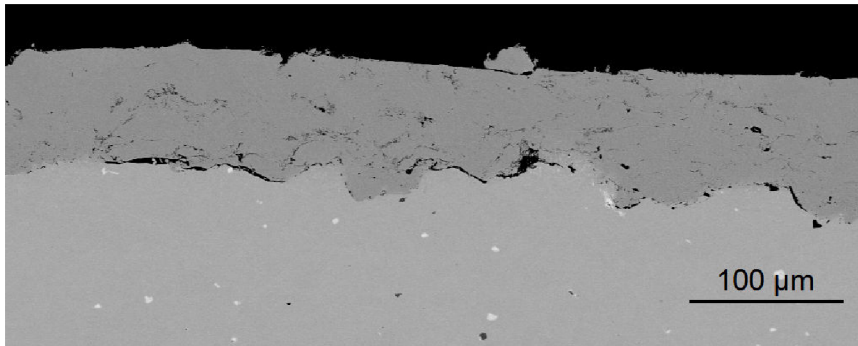
Ideální by bylo přetavení dosahující těsně pod rozhraní, aby byla odstraněna porozita a trhliny, které snižují adhezi nástřiku, a zároveň nedošlo k změně chemického složení nástřiku. Proto byl při dalším přetavování snížen proud svazku.

Následovalo přetavení s proudem svazku 3 mA (vzorky CS2 a HV2). Mikrostruktura vzorku CS2 je uvedena na obr. 4.15 a mikrostruktura vzorku HV2 na obr. 4.16. Hloubka přetavení u obou vzorků byla přibližně 60 μm, nebylo tedy modifikováno rozhraní. Přetavením se u obou vzorků snížila povrchová drsnost a došlo ke vzniku dendritické struktury. Přejít mezi dendritickou a původní strukturou je zřetelný na detailu mikrostruktury vzorku HV2 (obr. 4.17).

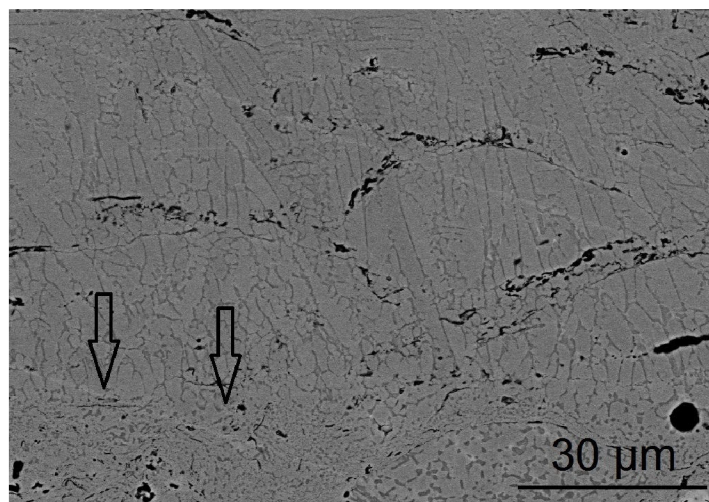
U vzorku CS2 se v mikrostruktuře po přetavení objevilo velké množství bublin. Bubliny mají výrazně větší velikost než původní porozita nástřiku, mají téměř kulový tvar a objevují se v celé přetavené vrstvě. U vzorku HV2 k žádnému výskytu bublin nedošlo, naopak se porozita nástřiku snížila. Vznik bublin je podrobně diskutován na konci kapitoly.



Obr. 4.15 Mikrostruktura vzorku CS2



Obr. 4.16 Mikrostruktura vzorku HV2



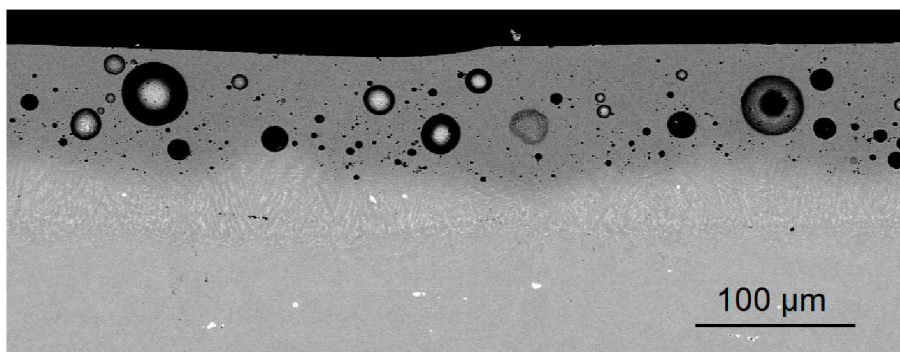
Obr. 4.17 Detail mikrostruktury vzorku HV2, šipkami je naznačena hranice přetavené vrstvy

Průměrné chemické složení nástřiků vzorků CS2 a HV2 je uvedeno v tabulce 14. Chemické složení vzorků CS2 a HV2 zůstalo stejné jako u nepřetavených vzorků a oxidační odolnost nástřiku by měla zůstat zachována. Díky nízké hloubce přetavení nedošlo k modifikaci rozhraní, a proto byla při příštím přetavení zvýšena hodnota proudu svazku.

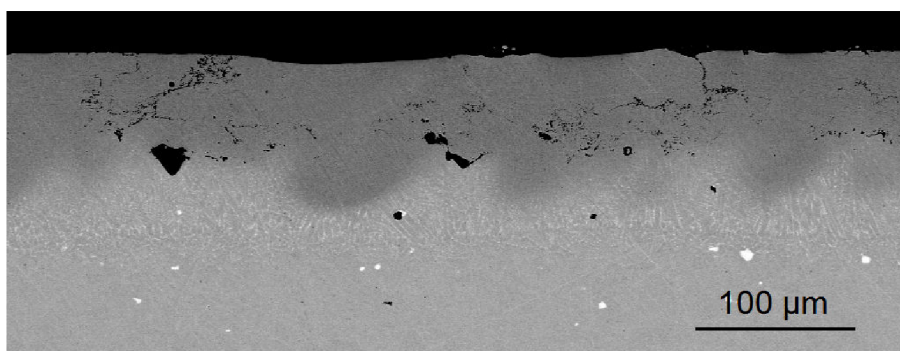
Tabulka 14 Průměrné chemické složení nástřiků vzorků CS2 a HV2 [hm. %]

Prvek	Co	Ni	Cr	Al	Y
CS2	37,8	32,7	21,6	7,4	0,5
HV2	39,3	31,8	21,2	7,2	0,5

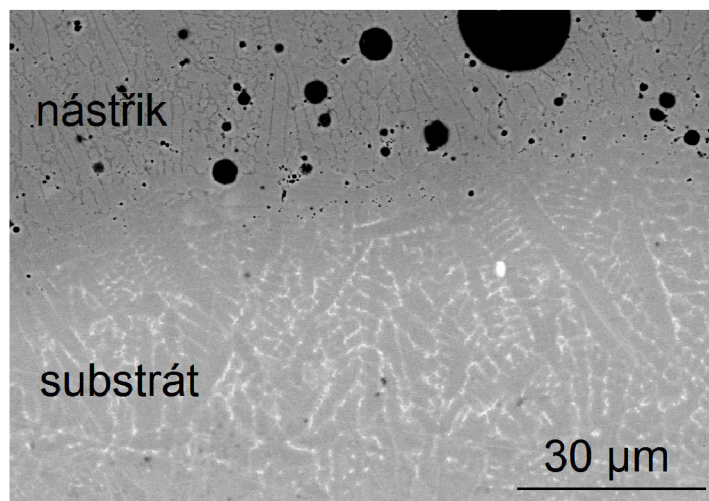
Pro další přetavení byl použit proud svazku 3,7 mA (vzorky CS3 a HV3). Na obr. 4.18 je uvedena mikrostruktura vzorku CS3 a na obr. 4.19 mikrostruktura vzorku HV3. Hloubka přetavení je u vzorku CS3 125 μm a u vzorku HV3 je 128 μm , bylo tedy přetaveno i rozhraní a část substrátu. Z rozhraní se přetavením odstranila většina původní porozity, zejména u vzorku HV3. Přetavená vrstva má dendritickou strukturu v nástřiku i substrátu, která je zřetelná na detailu mikrostruktury vzorku CS3 (obr. 4.20). V přetavené oblasti substrátu se vyskytovaly světlejší oblasti v mezidendritických prostorech (jejich chemická analýza je uvedena níže). Přetavením se snížila povrchová drsnost. U vzorku CS3 se vyskytlo velké množství bublin, podobně jako u vzorku CS2.



Obr. 4.18 Mikrostruktura vzorku CS3



Obr. 4.19 Mikrostruktura vzorku HV3



Obr. 4.20 Detail mikrostruktury vzorku CS3

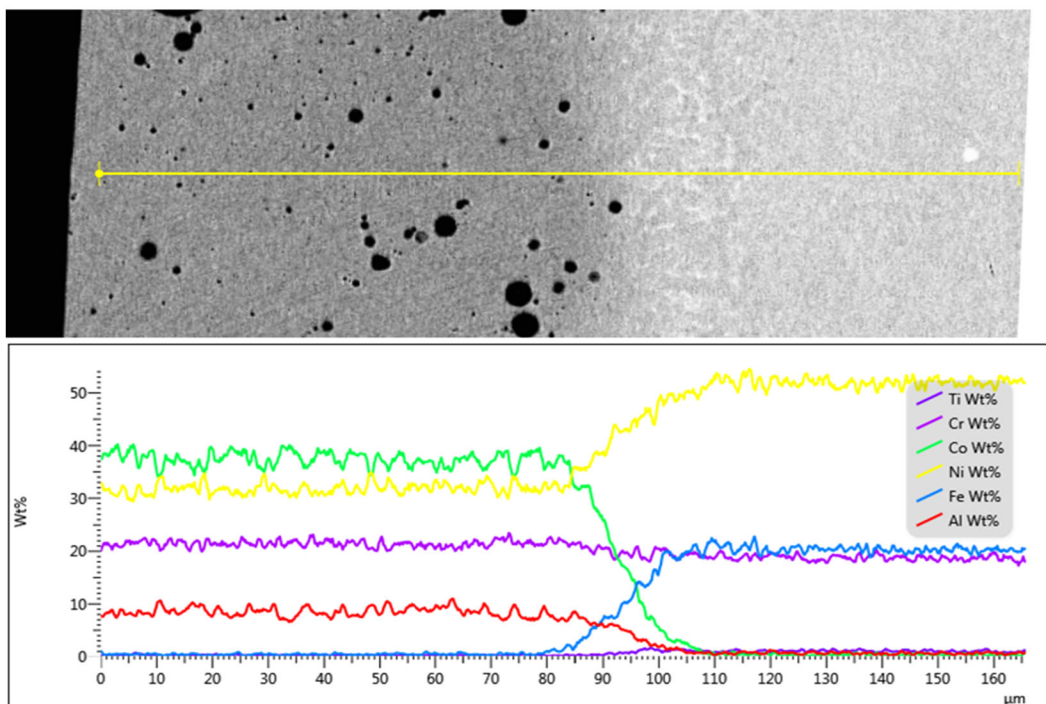
Průměrné chemické složení nástríků vzorků CS3 a HV3 je uvedeno v tabulce 15. Chemické složení nástríků se po přetavení výrazně nezměnilo. Došlo však k mírnému promíchání materiálů v oblasti rozhraní, což je ilustrováno na liniové analýze chemického složení vzorku CS3 na obr. 4.21. Obsah železa, kobaltu, niklu a hliníku se měnil pozvolně a ne skokově. U světlejších oblastí v přetavené vrstvě substrátu byla provedena bodová analýza. Výsledky jsou v tabulce 16 a ukazují, že se jedná o oblasti bohaté na niob. Niob má vysokou tendenci při tuhnutí segregovat do mezidendritických prostor. Může tam vytvářet karbidy typu MC a M_6C , Lavesovu fázi, δ fázi nebo eutektikum $\gamma-\gamma'$ jak to popisuje Pan et al. [30].

Tabulka 15 Průměrné chemické složení nástríků vzorků CS3 a HV3 [hm. %]

Prvek	Co	Ni	Cr	Al	Y
CS3	37,8	32,1	21,6	8,3	0,3
HV3	38,7	31,9	21,3	7,7	0,3

Tabulka 16 Chemické složení světlejších oblastí [hm. %]

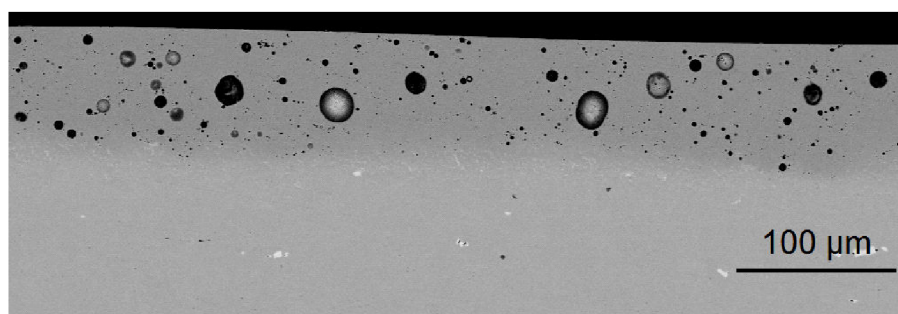
Co	Ni	Cr	Al	Fe	Nb	Mo	Ti
7,2	44,6	16,6	1,9	12,9	12	3,2	1,5



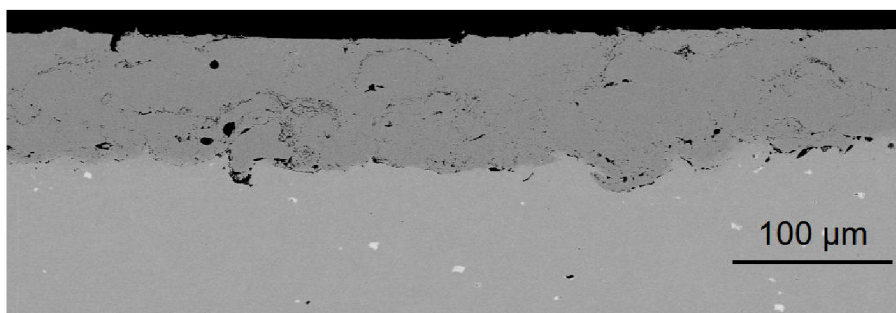
Obr. 4.21 Liniová analýza chemického složení vzorku CS3

U vzorků CS3 a HV3 přetavení dosahovalo těsně pod rozhraní a byla tím odstraněna porozita a trhliny na rozhraní. V oblasti rozhraní se mírně promíchal materiál nástřiku a substrátu, což mělo společně s odstraněním porozity a trhlin v rozhraní pozitivní vliv na adhezi nástřiku. Zlepšení adheze potvrzuje ve své práci Mareš [31].

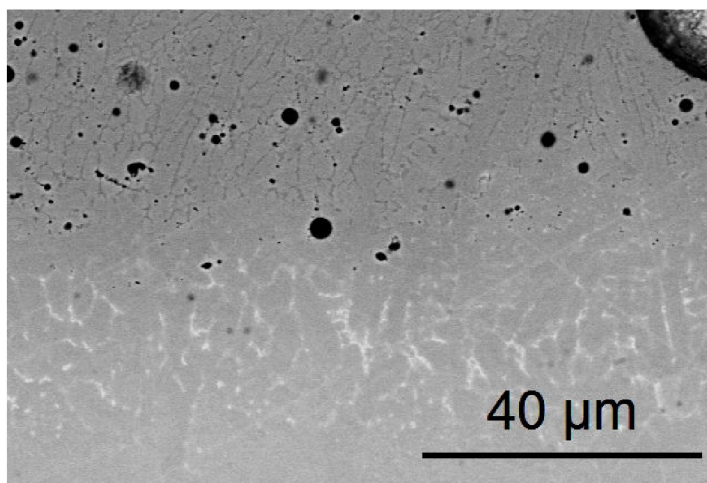
Jako další v pořadí bylo provedeno dvojité přetavení (vzorky CS4 a HV4), kdy při prvním přetavením byl proud svazku 3 mA a při druhém 2,7 mA. Obě přetavení následovala bezprostředně po sobě. Mikrostruktura vzorku CS4 je zobrazena na obr. 4.22 a mikrostruktura vzorku HV4 na obr. 4.23. Hloubka přetavení byla u vzorku CS4 92 μm a u HV4 80 μm. Hloubkou přetavení se tedy vzorky CS4 a HV4 zařadily mezi přetavení s proudem svazku 3 mA a 3,7 mA. Za předpokladu lineární závislosti proudu svazku na hloubku přetavení by dvojité přetavení odpovídalo jednoduchému přetavení o proudu svazku 3,3 mA. U vzorku CS4 dosahovala přetavená vrstva pod rozhraní a došlo k jeho modifikaci, u vzorku HV4 však rozhraní modifikováno nebylo. Přetavená vrstva obou vzorků měla dendritickou strukturu. V přetavené části substrátu vzorku CS4 se v mezidendritických prostorech objevily světlejší oblasti jako u vzorku CS3, což je zřetelné z obr. 4.24. Povrchová drsnost je oproti nepřetavenému stavu menší. U vzorku CS4 se vyskytuje velké množství bublin jako u vzorků CS2 a CS3.



Obr. 4.22 Mikrostruktura vzorku CS4



Obr. 4.23 Mikrostruktura vzorku HV4

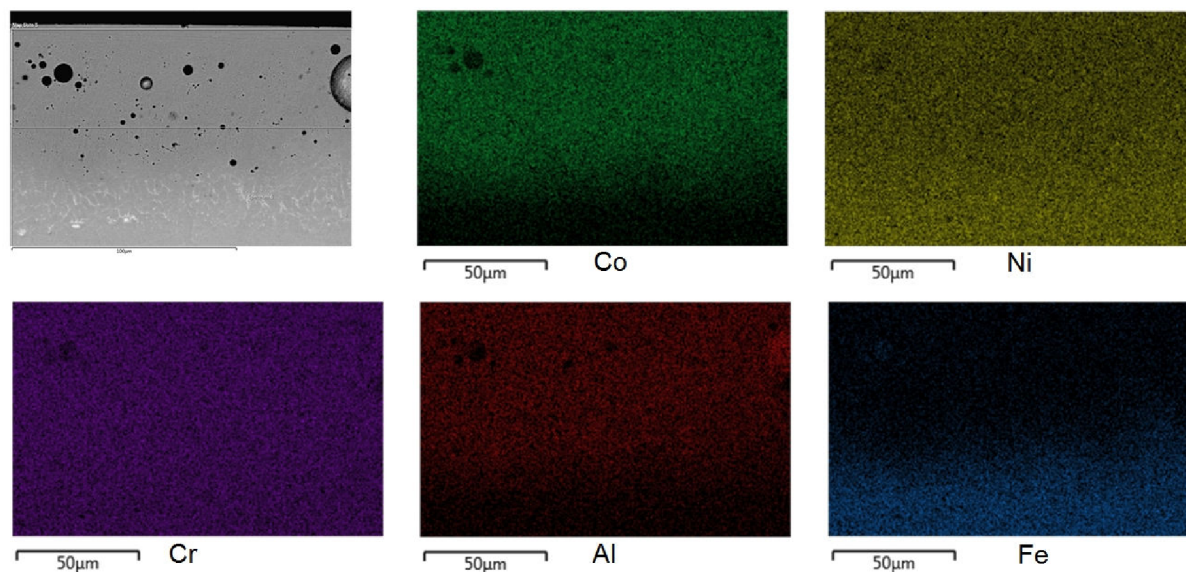


Obr. 4.24 Detail mikrostruktury vzorku CS4

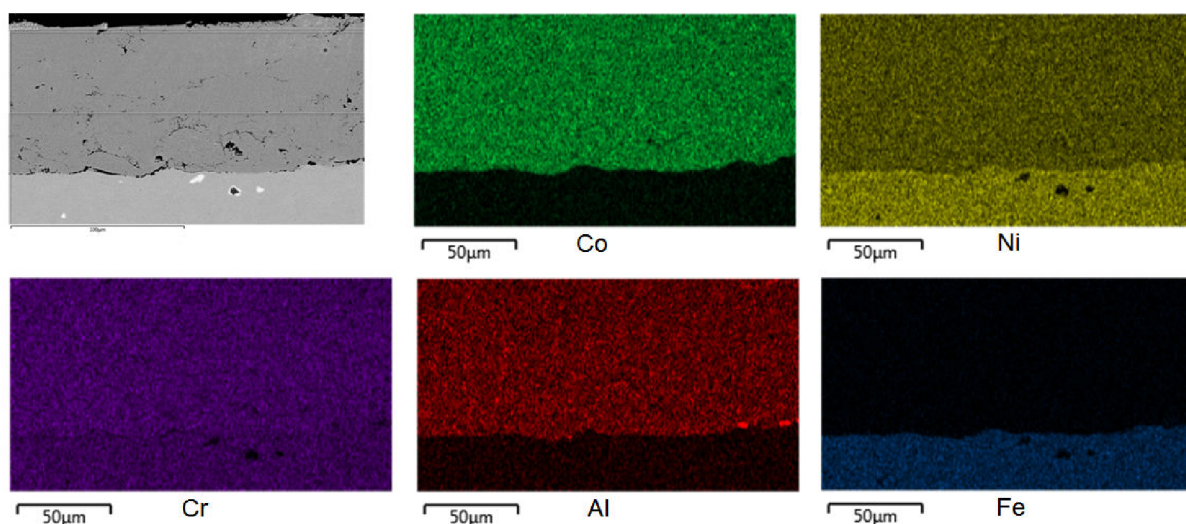
Průměrné chemické složení nástřiků vzorků CS4 a HV4 je uvedeno v tabulce 17. Oproti nepřetavenému stavu nejsou v chemickém složení žádné zásadní změny. U vzorku CS4 se však v nástřiku nachází 0,5% železa, což může být způsobeno mírným promícháním nástřiku s materiálem substrátu v oblasti rozhraní, které odhalilo mapování chemického složení (obr. 4.25). U vzorku HV4 nedošlo k žádným změnám rozložení chemického složení, což ukazuje obr. 4.26.

Tabulka 17 Průměrné chemické složení nástřiků vzorků CS4 a HV4 [hm. %]

Prvek	Co	Ni	Cr	Al	Y	Fe
CS4	37,5	32,9	21,5	7,4	0,3	0,5
HV4	39,5	32,1	21,3	6,8	0,3	-



Obr. 4.25 Mapování chemického složení vzorku CS4



Obr. 4.26 Mapování chemického složení vzorku HV4

U vzorku CS4 došlo vlivem vyšší hloubky přetavení a nižší tloušťky nástřiku k modifikaci rozhraní. Částečně se promíchalo chemické složení, což by mělo mít za následek zlepšení adheze nástřiku. U vzorku HV4 však k modifikaci rozhraní nedošlo, protože hloubka přetavení byla nižší a tloušťka nástřiku vyšší než u CS4. Chemické složení rovněž zůstalo bez výraznější změny.

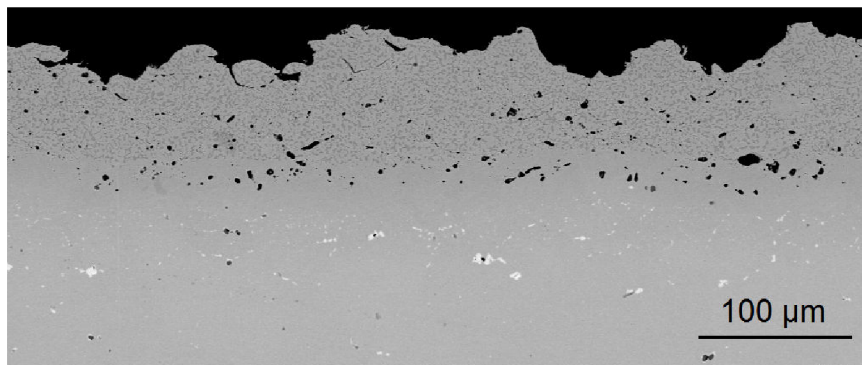
U vzorků připravených technologií cold spray (CS2, CS3 a CS4) došlo ke vzniku velkého množství bublin, které se nenacházejí v mikrostruktuře nástřiků nanesených pomocí HVOF, ani u nepřetavených vzorků. Vznik bublin tedy je způsoben kombinovaným vlivem technologie cold spray a přetavení. Tvar bublin nasvědčuje, že došlo k uvolnění plynu při roztavení nástřiku. Jelikož se bubliny nevyskytují u vzorků nanesených technologií HVOF, nemělo by se jednat o vypařování prvků tvořících nástřik tedy hliníku, kobaltu, niklu a chromu a yttria. Rovněž by nemělo jít o vliv plynů adsorbovaných na rozhraní, protože u vzorku CS2 nebylo přetaveno rozhraní a bubliny se v něm i přes to vyskytovaly. Jev by tedy mohl být způsoben plyny adsorbovanými na částicích prášku. Zásadní rozdíl mezi technologiemi HVOF a cold spray

spočívá v tom, že u HVOF se částice před dopadem roztaví. Roztavením mohou plyny adsorbované na povrchu částic uniknout. U technologie cold spray k roztavení nedochází a po dopadu částice dochází k zachycení plynů v nástřiku. Vlivem přetavení plyny unikají směrem k volnému povrchu. Díky rychlému tuhnutí nestačí tohoto povrchu dosáhnout a vytvoří tak v nástřiku pozorované bubliny. Tato hypotéza však nebyla prokázána. Nutno také uvažovat, že u vzorku CS1 bubliny nalezeny nebyly. Pravděpodobný důvod však je, že díky vysoké hodnotě proudu svazku, velkému množství vneseného tepla a tím i delšímu setrvání nástřiku v kapalném stavu, mohly mít bubliny čas uniknout.

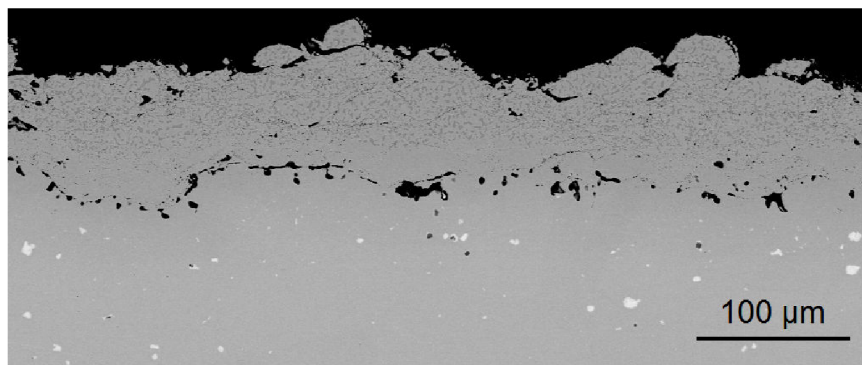
4.4 Vliv žihání nástřiků

Vybrané vzorky byly žihány na 1100 °C 4 hodiny v ochranné atmosféře argonu.

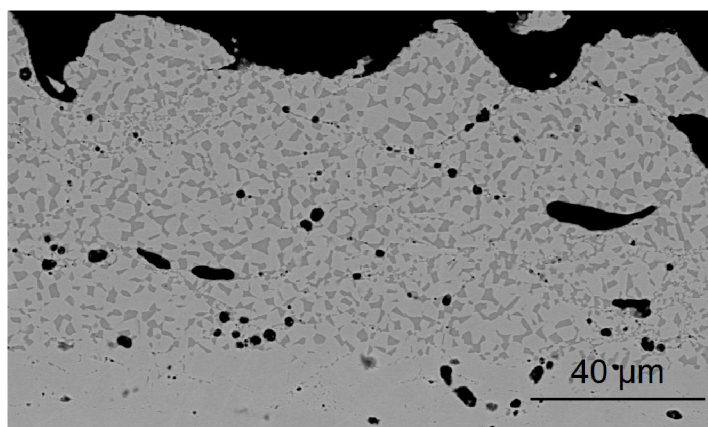
Mikrostruktura nepřetavených vzorků po žihání je pro CS0HT zobrazena na obr. 4.27 a pro HV0HT na obr. 4.28. Po žihání se u vzorku CS0HT výrazně zvýšila porozita. Póry mají spíše protáhlý tvar a vyskytují se po hranicích splatů. U vzorku HV0HT ke zvýšení porozity nedošlo. Je možné uvažovat jistou paralelu se vznikem bublin při přetavení. Opět k tomu dochází pouze u vzorku připraveného technologií cold spray po tepelném zpracování. Je tedy možné uvažovat původ v podobě plynů zachycených v nástřiku při nanášení, které díky vnesenému teplu měly možnost uniknout a vytvořily tak póry po hranicích splatů. Na obr. 4.29 je patrné, že po žihání došlo ke zhrubnutí jednotlivých fází u obou typů nástřiků. Příčinou hrubnutí je umožnění difuze prvků při žihání. Původní rozhraní u CS0HT již není viditelné, u HV0HT je zřetelné díky porozitě a trhlinám v rozhraní. Na obr. 4.30 je vidět, že v okolí rozhraní se přestává vyskytovat fáze β -NiAl a je přítomný pouze tuhý roztok γ .



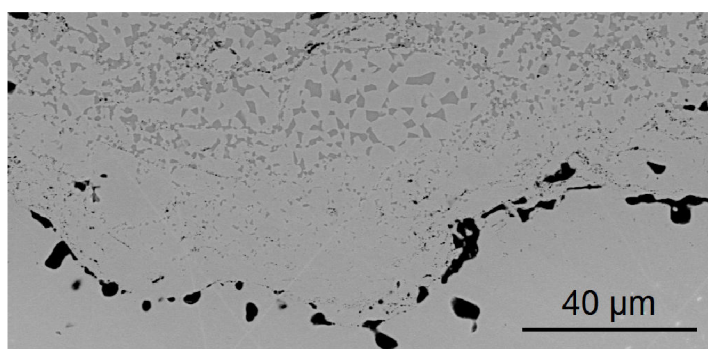
Obr. 4.27 Mikrostruktura vzorku CS0HT



Obr. 4.28 Mikrostruktura vzorku HV0HT



Obr. 4.29 Detail mikrostruktury vzorku CS0HT



Obr. 4.30 Detail mikrostruktury vzorku HV0HT

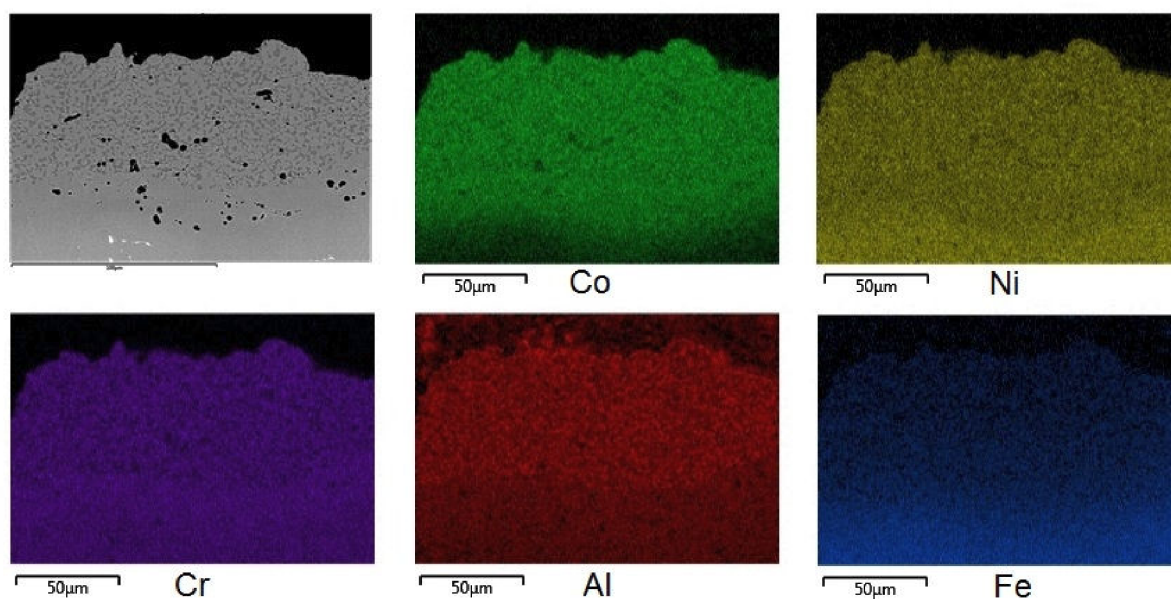
Průměrné chemické složení nástřiků vzorků CS0HT a HV0HT je uvedeno v tabulce 18. Po žihání se snížil obsah kobaltu a zvýšil obsah niklu, v obou případech byl rozdíl větší u vzorku CS0HT, což by mohlo souviset s jeho kvalitnějším rozhraním. Ze substrátu do nástřiku difundovalo železo, opět více u vzorku CS0HT, kde se navíc objevily niob, molybden a titan. V oblasti nástřiku těsně pod rozhraním vzorku HV0HT byla provedena analýza chemického složení, jejíž výsledky jsou v tabulce 19. V oblasti rozhraní docházelo k dalšímu snižování obsahu kobaltu, zvyšování obsahu niklu a také výraznému snížení obsahu hliníku. Nízký obsah hliníku vysvětluje nepřítomnost fáze β -NiAl, která podle výsledků kapitoly 4.5 obsahuje průměrně 18,2% hliníku. Okolí rozhraní však obsahuje pouze 3,9% hliníku, což odpovídá tuhému roztoku γ . Rovněž do nástřiku ze substrátu difundovalo železo, niob a molybden. Dále je difuze jednotlivých prvků ukázána na obr. 4.31 pro vzorek CS0HT a na obr. 4.32 pro HV0HT. Změny chemického složení jsou souhrnně diskutovány na konci kapitoly.

Tabulka 18 Průměrné chemické složení nástřiků vzorků CS0HT a HV0HT [hm. %]

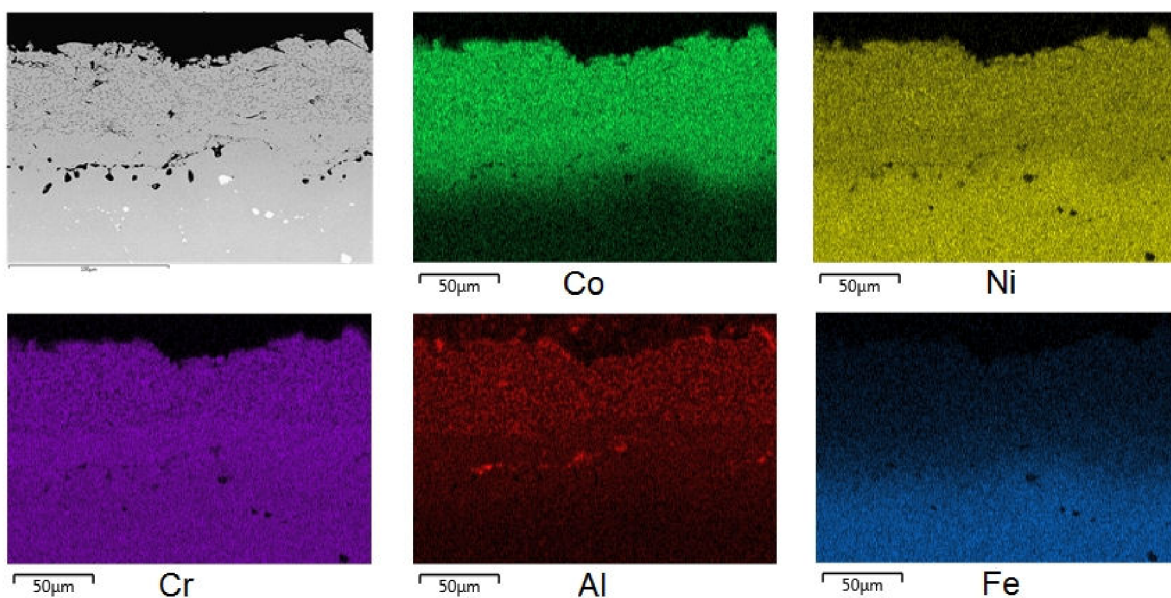
Prvek	Co	Ni	Cr	Al	Y	Fe	Nb	Mo	Ti
CS0HT	32,4	36,3	20,0	7,1	0,3	2,6	0,7	0,3	0,3
HV0HT	36,0	34,9	20,5	7,1	0,3	1,3	-	-	-

Tabulka 19 Chemické složení nástřiku pod rozhraním vzorku HV0HT [hm. %]

Co	Ni	Cr	Al	Fe	Nb	Mo
30,5	36,3	21,6	3,9	5,8	1,1	0,8

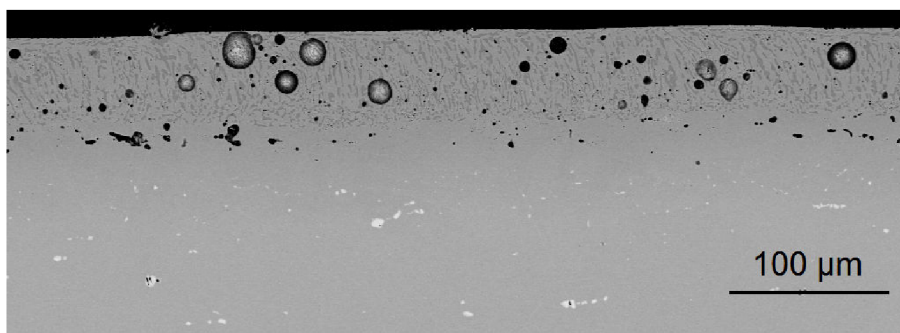


Obr. 4.31 Mapování chemického složení vzorku CS0HT

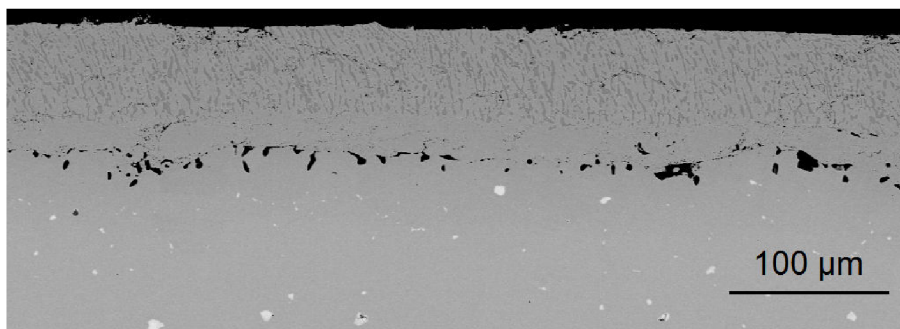


Obr. 4.32 Mapování chemického složení vzorku HV0HT

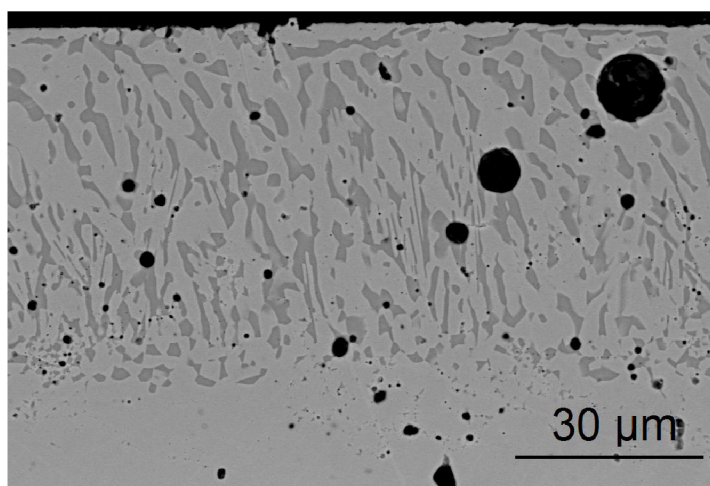
Výsledné mikrostruktury přetavených a žíhaných vzorků CS2HT a HV2HT jsou uvedeny na obr. 4.33 a obr. 4.34. U vzorku CS2HT se po žíhání zvýšila porozita, hlavně v nepřetavené části nástřiku, ale i v přetavené vrstvě, kde se navíc vyskytovaly bubliny z přetavení. U HV2HT zvýšení porozity není pozorováno. Rozhraní u vzorku CS2HT není zřetelné a jeho polohu lze odhalit díky přítomnosti porozity a nepřítomnosti částic na bázi niobu, které se vyskytují pouze v substrátu. U HV2HT je rozhraní patrné díky řetězené porozitě a trhlinám. V oblasti rozhraní se podobně jako u předchozích žíhaných vzorků nevyskytuje fáze β -NiAl. Původní jemná dendritická struktura je nahrazena zhrublou dvoufázovou strukturou, kde je však zachována orientace fází ve směru růstu původních dendritů.



Obr. 4.33 Mikrostruktura vzorku CS2HT



Obr. 4.34 Mikrostruktura vzorku HV2HT

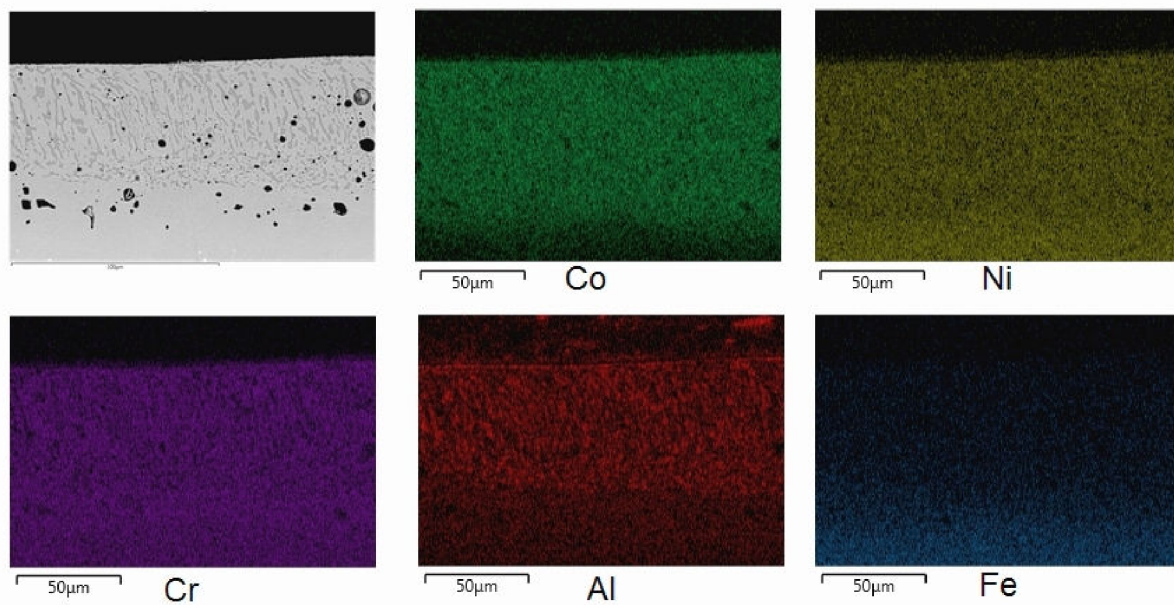


Obr. 4.35 Detail mikrostruktury vzorku CS2HT

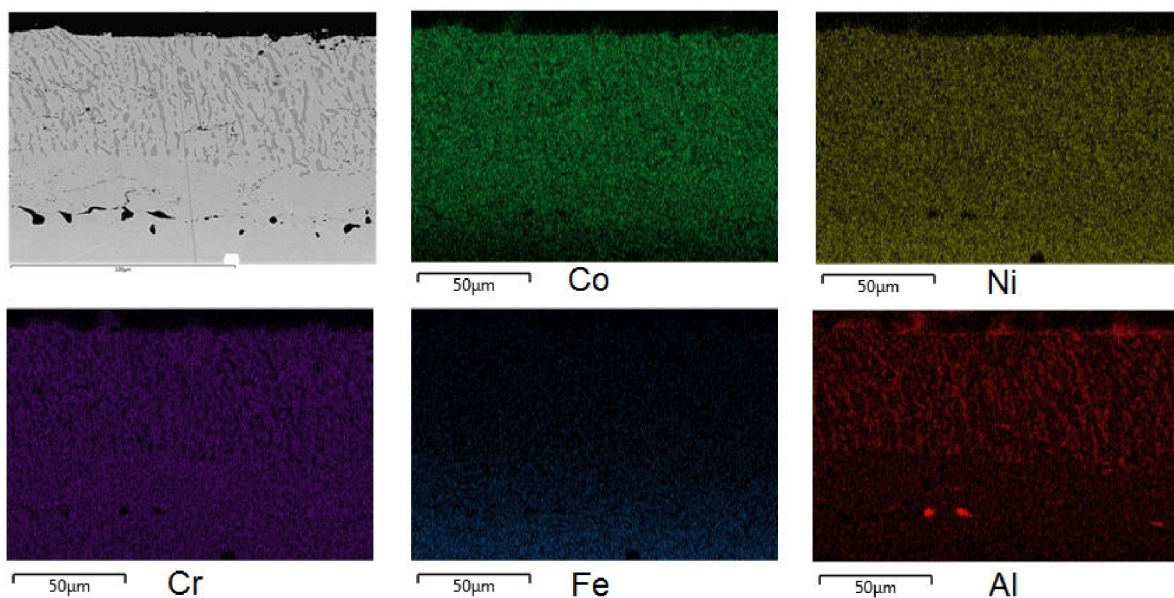
Průměrné chemické složení nástřiků vzorků CS2HT a HV2HT je uvedeno v tabulce 20. Po žihání došlo ke snížení obsahu kobaltu, zvýšení obsahu niklu a do nástřiku difundovalo železo. Z mapování chemického složení vzorků uvedeného na obr. 4.36 a obr. 4.37 vyplývá, že kobalt difunduje z nástřiku do substrátu a železo s niklem opačným směrem. Hliník má tendenci difundovat pryč z oblastí, kde se vyskytuje větší množství železa. Přítomnost železa tedy pravděpodobně zvyšuje aktivitu hliníku a způsobuje jeho difuzi směrem od rozhraní. Obsah chromu je stejný v nástřiku i substrátu.

Tabulka 20 Průměrné chemické složení nástřiků vzorků CS2HT a HV2HT [hm. %]

Prvek	Co	Ni	Cr	Al	Y	Fe
CS2HT	35,6	34,8	20,8	7,5	0,3	1,1
HV2HT	36,6	34,8	20,4	7,0	0,2	1,0

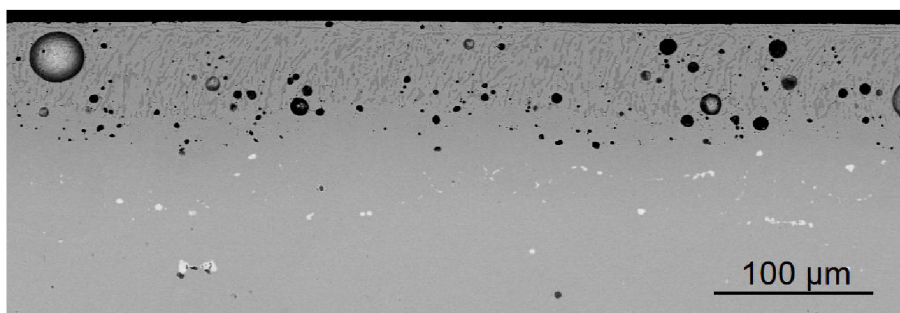


Obr. 4.36 Mapování chemického složení vzorku CS2HT

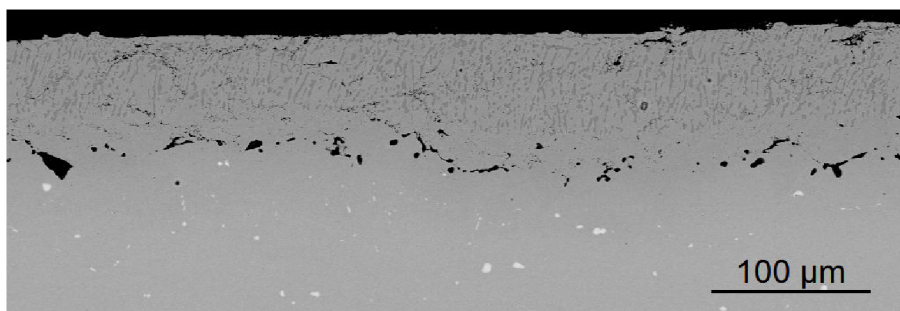


Obr. 4.37 Mapování chemického složení vzorku HV2HT

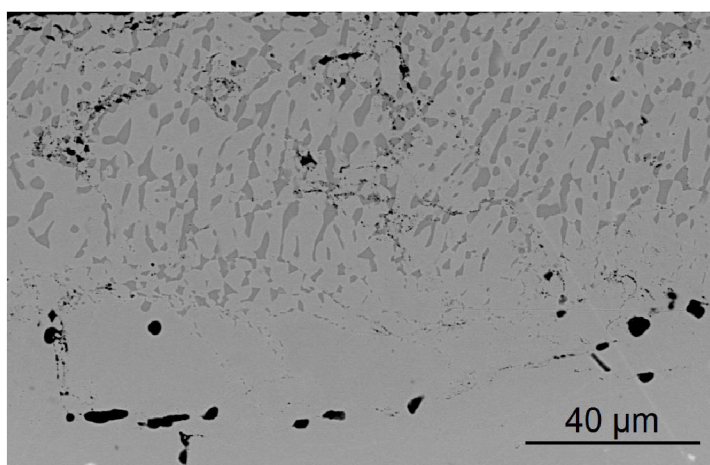
Mikrostruktury vzorků, které byly dvakrát přetavené a žíhané, jsou uvedeny na obr. 4.38 pro vzorek CS4HT a na obr. 4.39 pro vzorek HV4HT. U vzorku CS4HT se zvýšila porozita v oblasti rozhraní, které není zcela zřetelné. U obou vzorků došlo k vymizení fáze β -NiAl z okolí rozhraní. Dendritická struktura byla nahrazena hrubou dvoufázovou strukturou orientovanou ve směru růstu dendritů, což je ilustrováno na obr. 4.40.



Obr. 4.38 Mikrostruktura vzorku CS4HT



Obr. 4.39 Mikrostruktura vzorku HV4HT

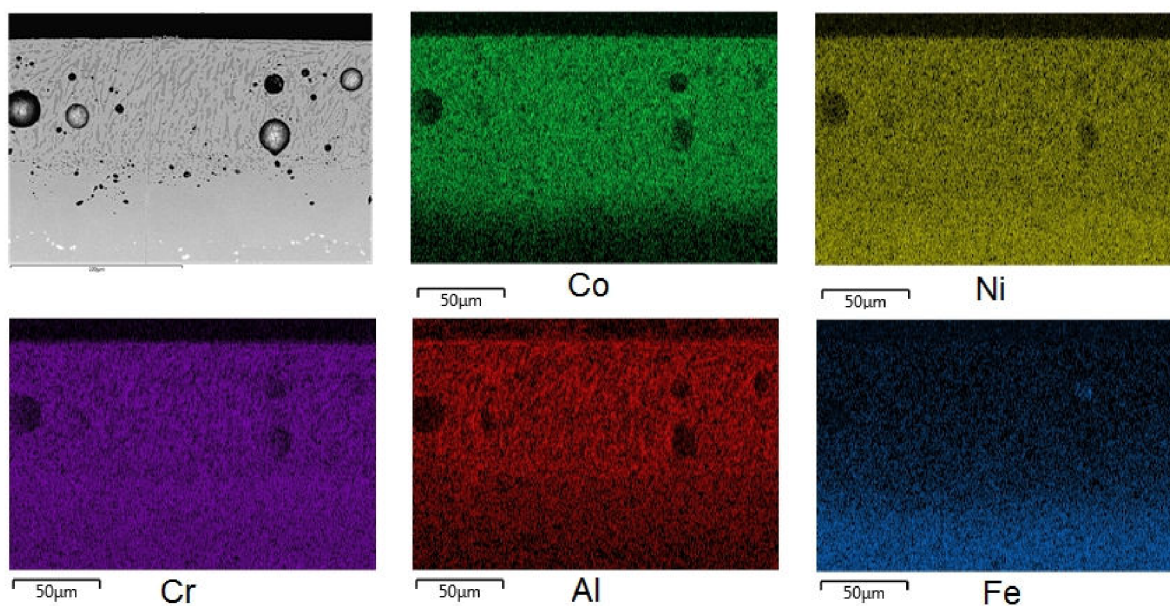


Obr. 4.40 Detail mikrostruktury vzorku HV4HT

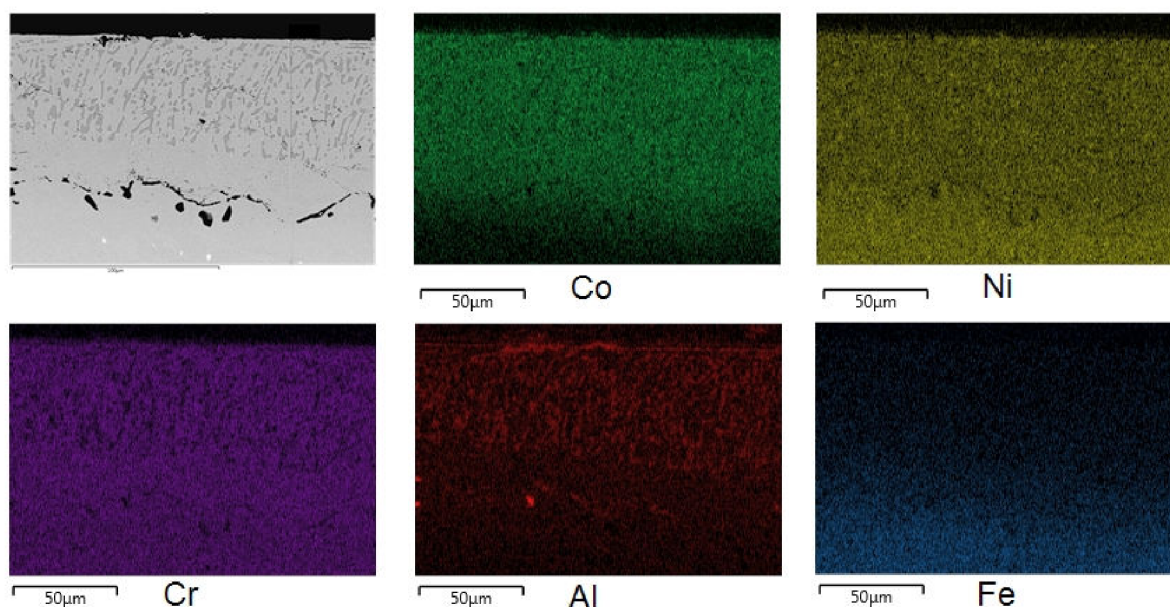
Průměrné chemické složení nástřiků vzorků CS4HT a HV4HT je uvedeno v tabulce 21. Ve srovnání s přetavenými a nežíhanými vzorky (CS4 a HV4) se snížil obsah kobaltu a zvýšil obsah niklu. Ze substrátu difundovalo železo a u vzorku CS4HT také niob a titan. Rozložení prvků je zobrazeno na obr. 4.41 u vzorku CS4HT a na obr. 4.42 u HV4HT. Je možné vidět, že železo u vzorku CS4HT difundovalo do celého nástřiku, ale u vzorku HV4HT byla jeho difuze pomalejší. Hliník difundoval z oblastí s vyšším obsahem železa hlavně z okolí rozhraní. Kobalt difundoval do substrátu.

Tabulka 21 Průměrné chemické složení nástřiků vzorků CS4HT a HV4HT [hm. %]

Prvek	Co	Ni	Cr	Al	Y	Fe	Nb	Ti
CS4HT	35,2	34,7	20,5	7,3	0,5	1,1	0,4	0,3
HV4HT	37,0	34,4	20,3	7,2	0,3	0,8	-	-



Obr. 4.41 Mapování chemického složení vzorku CS4HT



Obr. 4.42 Mapování chemického složení vzorku HV4HT

Žihání mělo u všech vzorků za následek zhrubnutí struktury. U nepřetavených vzorků měly jednotlivé fáze po žihání rovnoosý charakter. U přetavených vzorků došlo k zániku dendritické struktury, která byla nahrazena dvoufázovou strukturou orientovanou ve směru růstu původních dendritů. Zhrubnutí je důsledkem difuze prvků u žihání při velmi vysokých teplotách, kdy je umožněna difuze prvků. Hnací silou hrubnutí je snížení Gibbsovy energie při snížení plochy mezifázového rozhraní. Orientace ve směru původních dendritů je u přetavených vzorků zachována, protože difuze probíhá rychleji na mezifázových rozhraních díky větší koncentraci defektů krystalové mřížky. Prvky tedy při hrubnutí difundovaly přednostně po hranicích dendritů, a tím ze zachovala orientace struktury kolmo k rozhraní.

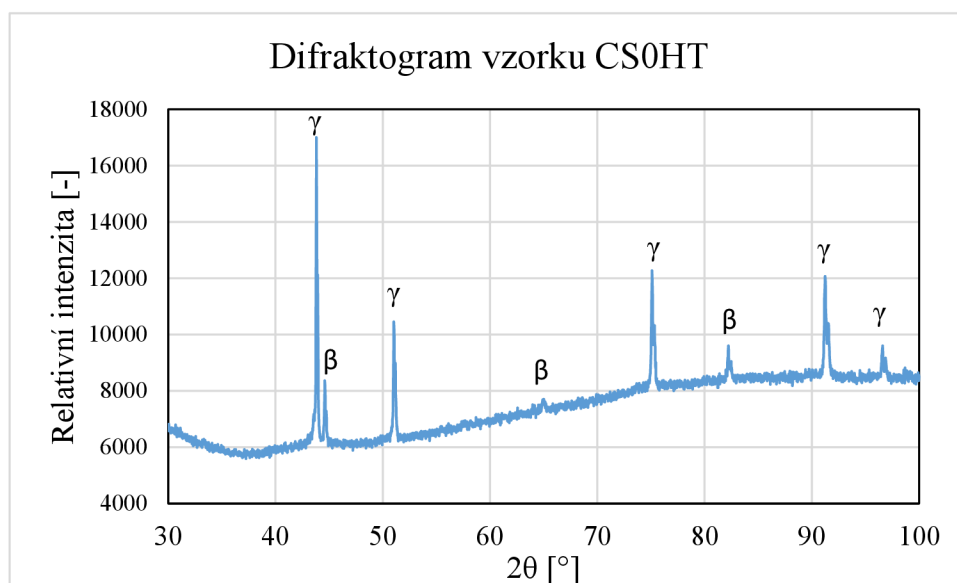
Plivem difuze vznikla u všech vzorků v oblasti rozhraní difuzní vrstva. Tato vrstva obsahovala menší množství fáze β -NiAl, méně hliníku a kobaltu a více železa. U vzorků

připravených technologií cold spray nebylo rozhraní patrné v důsledku vzniku difuzní vrstvy. Zánik rozhraní nasvědčuje na zlepšení adheze nástřiku. U vzorků připravených technologií HVOF žiháním k zániku rozhraní nedošlo. Kvalita rozhraní měla vliv na míru difuze prvků. U technologie cold spray bylo rozhraní bez porozity a trhlin a difuze probíhala rychleji než u HVOF, což je patrné na vyšších obsazích železa, niobu a titanu. U vzorků připravených technologií HVOF obsahovalo rozhraní porozitu a trhliny, což snížilo plochu, přes kterou mohla probíhat difuze, a tím i snížilo její rychlost.

U vzorků připravených technologií cold spray docházelo ke zvýšení porozity. Porozita se soustřeďovala do nepřetavené oblasti nástřiku hlavně po hranicích splatů. Její původ může být shodný se vznikem bublin v přetavených vzorcích.

4.5 Fázová analýza

U vzorku CS0HT byla provedena rentgenová difrakční analýza za účelem identifikace fází vyskytujících se v nástřiku. Difraktogram vzorku CS0HT je uveden na obr. 4.43. Analýzou difraktogramu bylo zjištěno, že se ve vzorku vyskytují 2 fáze, jedna s FCC a druhá s BCC mřížkou. Fáze byly identifikovány jako tuhý roztok γ řízený niklem a kobaltem s mřížkou FCC a intermediální fáze β -NiAl s mřížkou BCC. Stejné fáze v mikrostruktuře CoNiCrAlY nástřiků našel i Saeidi et al. [32]. Z kvantitativní analýzy byl vypočten podíl jednotlivých fází v nástřiku. Tuhého roztoku γ se v nástřiku vzorku CS0HT nachází 78,8% a fáze β -NiAl 21,2%.



Obr. 4.43 Difraktogram vzorku CS0HT

Dále bylo zjišťováno chemické složení fází a přiřazení fází objevených rentgenovou difrakční analýzou ke světlejší a tmavší fázi popsané v předchozích kapitolách. Měření bylo provedeno pomocí bodové analýzy EDS na žiháných vzorcích, kde díky zhrublé struktuře bylo možné přesněji analyzovat chemické složení jednotlivých fází. Světlejší fáze byla identifikována jako tuhý roztok γ a tmavší fáze jako β -NiAl. V tabulce 22 najdeme výsledky bodových chemických analýz pro tuhý roztok γ a v tabulce 23 pro fázi β -NiAl. Chemické složení se u všech vzorků významně neměnilo, rozdily byly pouze v obsazích prvků, které u některých vzorků více difundovaly, jako je železo, niob, titan nebo molybden. V tuhém roztoku γ je více kobaltu, chromu a železa, ve fázi β -NiAl potom více niklu a hliníku. Ostatní prvky se v obou fázích nacházejí v malých koncentracích.

Tabulka 22 Výsledky chemické analýzy tuhého roztoku γ

Prvek	Co	Ni	Cr	Al	Fe	Nb	Mo
CS0HT	39,5	30,0	25,2	3,8	1,1	0,5	0,0
CS2HT	40,6	28,9	25,6	3,9	0,6	0,4	0,0
CS4HT	41,7	28,4	25,7	4,0	0,3	0,0	0,0
HV0HT	38,1	31,9	23,4	4,1	1,6	0,8	0,3
HV2HT	40,8	30,1	24,3	4,2	0,6	0,0	0,0
HV4HT	36,8	33,5	22,0	4,3	2,3	0,8	0,3
Průměr	39,6	30,5	24,4	4,0	1,1	0,4	0,1

Tabulka 23 Výsledky chemické analýzy fáze β -NiAl

Prvek	Co	Ni	Cr	Al	Fe	Nb	Mo	Ti
CS0HT	23,7	49,1	8,0	18,3	0,6	0,3	0,0	0,0
CS2HT	25,0	46,3	9,6	18,3	0,5	0,3	0,0	0,0
CS4HT	24,9	47,3	9,0	18,4	0,4	0,0	0,0	0,0
HV0HT	22,4	49,6	7,9	18,1	1,1	0,5	0,1	0,3
HV2HT	26,7	44,5	10,5	17,8	0,5	0,0	0,0	0,0
HV4HT	22,4	50,1	7,1	18,4	1,2	0,5	0,0	0,3
Průměr	24,2	47,8	8,7	18,2	0,7	0,3	0,0	0,1

Dále byla provedena obrazová analýza plošného obsahu fází, jejíž výsledky jsou uvedeny v tabulce 24. Měření nebylo provedeno pro vzory CS1 a HV1, protože se v jejich struktuře v důsledku výrazného promíchání nástřiku a substrátu mohou vyskytovat i jiné fáze než tuhý roztok γ a fáze β -NiAl. Všechny měřené vzorky obsahovaly výrazně více tuhého roztoku γ než fáze β -NiAl. Vzorky připravené technologií cold spray i HVOF měly obsah fází obdobný. Lišil se však obsah fází u žíhaných a nežíhaných vzorků. Žíhané vzorky měly průměrně o 10% více fáze β -NiAl než vzorky nežíhané.

Tabulka 24 Výsledky obrazové analýzy plošného obsahu fází [%]

Fáze	Tuhý roztok γ	β -NiAl	Fáze	Tuhý roztok γ	β -NiAl
CS0	84,8	15,2	HV0	83,5	16,5
CS0HT	74,2	25,8	HV0HT	76,4	23,6
CS2	84,5	15,5	HV2	86,3	13,7
CS2HT	74,0	26,0	HV2HT	76,9	23,1
CS3	85,7	14,3	HV3	85,6	14,4
CS4	85,8	14,2	HV4	86,6	13,4
CS4HT	72,2	27,8	HV4HT	74,8	25,2

Rozdíl v obsahu fází po žíhání může být způsoben tvorbou nerovnovážných struktur při nanášení nástřiku a přetavení, které při žíhání zanikají a tvoří se stabilnější struktury s vyšším obsahem β -NiAl. Saeidi ve své práci zmínil, že CoNiCrAlY nástřik nanášený plasmou ve své struktuře neměl přítomnou fázi β -NiAl a že její obsah se vlivem žíhání zvýšil (a to i u HVOF nástřiku, který fázi β -NiAl obsahoval) [32]. Částice při nástřiku plasmou mají velmi vysokou teplotu a po dopadu dochází k jejich velmi rychlému tuhnutí, což způsobí tvorbu vysoce přesyceného nerovnovážného tuhého roztoku. Žíháním se odstraní přesycení roztoku a dochází

k tvorbě fáze β -NiAl. To podporuje předpoklad výskytu nerovnovážných struktur po nanesení nástřiku a přetavení a jejich následný rozpad při žíhání a zvýšení obsahu fáze β -NiAl.

Obsah fázi určený rentgenovou difrakcí a obrazovou analýzou u vzorku CS0HT se liší o 4,6%. Rozdíl mohly způsobit nepřesnosti při prahování u obrazové analýzy, nebo fakt, že rentgenová difrakce nepenetruje celou hloubku nástřiku, ale jen podpovrchovou vrstvu.

5 Závěr

Cílem práce byla modifikace mikrostruktury a rozhraní nástřiků CoNiCrAlY deponovaných technologiemi cold spray a HVOF na substrátech z Inconelu 718. Pro modifikaci byl použit elektronový paprsek a také žihání. Byly provedeny kvalitativní i kvantitativní analýzy morfologie a struktury nástřiku a jejich chemického a fázového složení. Ze získaných dat je možné vyvodit tyto závěry:

- S rostoucím proudem svazku lineárně roste i přetavená hloubka. S rostoucí rychlostí posuvu svazku a rozostřením se přetavená hloubka snižuje, ale přesná závislost nebyla určena.
- Vzorky připravené technologií cold spray měly ve stavu po nanesení nástřiku kvalitnější rozhraní a nižší porozitu než vzorky připravené technologií HVOF, což je způsobeno rozdílným mechanismem vzniku nástřiku u obou technologií. Jejich chemické složení bylo stejné.
- Přetavení elektronovým paprskem mělo za následek snížení povrchové drsnosti působením povrchového napětí v kapalně fázi a také vznik dendritické struktury. U vzorků přetavených pod rozhraní došlo k promíchání nástřiku a substrátu a také k dendritické segregaci niobu v přetavené vrstvě substrátu.
- Přetavení vzorků připravených technologií cold spray vedlo ke tvorbě bublin velkých rozměrů a kulového tvaru. Bubliny mají pravděpodobně původ v plynech adsorbovaných na částicích prášku. Plyny byly při depozici zachyceny v nástřiku a při roztavení se uvolňovaly, ale z důvodu rychlého tuhnutí nástřiku nedosáhly volného povrchu a vytvořily ve struktuře bubliny.
- Žiháním se u vzorků připravených technologií cold spray zvětšila porozita, která se soustřeďovala na hranice splatů v nepřetavené oblasti. Původ lze stejně jako u bublin z přetavení předpokládat v plynech zachycených v nástřiku při depozici.
- Žihání mělo za následek zhrubnutí mikrostruktury vzorků. Zhrubnutí bylo způsobeno difuzí prvků při vysokých teplotách. U přetavených vzorků byla žiháním odstraněna dendritická struktura. Mikrostruktura nástřiků však zůstala orientovaná ve směru původních dendritů. Žiháním se rovněž v oblasti rozhraní vytvořila difuzní vrstva, která byla obohacena o nikl, železo, niob a molybden a ochuzená o kobalt a hliník.
- Mikrostruktura nástřiků je tvořena dvěma fázemi a to tuhým roztokem γ a intermediální fází β -NiAl. Bylo určeno také chemické složení těchto fází.

6 Literatura

- [1] BOSE, S. *High Temperature Coatings*. Burlington: Butterworth–Heinemann, 2007. ISBN 0-7506-8252-3.
- [2] FEUERSTEIN, A., J. KNAPP, T. TAYLOR, A. ASHARY, A. BOLCAVAGE a N. HITCHMAN. Technical and Economical Aspects of Current Thermal Barrier Coating Systems for Gas Turbine Engines by Thermal Spray and EBPVD: A Review. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2008, **17**(2), 199-213. DOI: 10.1007/s11666-007-9148-y. ISSN 1059-9630. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s11666-007-9148-y>
- [3] DONACHIE, M. J. a S. J. DONACHIE. *Superalloys: A Technical Guide*. Materials Park: ASM International, 2002. ISBN 0-87170-749-7.
- [4] HARDWICKE, C. U. a Y. LAU. Advances in Thermal Spray Coatings for Gas Turbines and Energy Generation: A Review. *Journal of Thermal Spray Technology* [online]. 2013, **22**(5), 564-576 [cit. 2016-02-29]. DOI: 10.1007/s11666-013-9904-0. ISSN 1059-9630. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11666-013-9904-0>
- [5] DAVIS, J.R. *Handbook of thermal spray technology*. Materials Park, OH: ASM International, 2004, 338 p. ISBN 08-717-0795-0.
- [6] BACH, F., A. LAARMANN a T. WENZ. *Modern surface technology*. Weinheim: Wiley-VCH, c2006, 325 p. ISBN 35-273-1532-2.
- [7] CÉNEK, L. *Stanovení vlastností původních a EB-modifikovaných nástřiků deponovaných technologiemi tepelného nanášení pomocí vrypové zkoušky a testování nano-indentací*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 75 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jan Čížek, Ph.D..
- [8] KILLINGER, A., P. MÜLLER a R. GADOW. What Do We Know, What are the Current Limitations of Suspension HVOF Spraying? *Journal of Thermal Spray Technology* [online]. 2015, **24**(7), 1130-1142 [cit. 2016-01-22]. DOI: 10.1007/s11666-015-0264-9. ISSN 1059-9630. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11666-015-0264-9>
- [9] GÄRTNER, F., T. STOLTENHOFF, T. SCHMIDT a H. KREYE. The Cold Spray Process and Its Potential for Industrial Applications. *Journal of Thermal Spray Technology* [online]. 2006, **15**(2): 223-232 [cit. 2015-09-01]. DOI: 10.1361/105996306X108110. ISSN 10599630. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1361/105996306X108110>
- [10] SCHMIDT, T., H. ASSADI, F. GÄRTNER, H. RICHTER, T. STOLTENHOFF, H. KREYE a T. KLASSEN. From Particle Acceleration to Impact and Bonding in Cold Spraying. *Journal of Thermal Spray Technology* [online]. 2009, **18**(5-6): 794-808 [cit.

- 2015-09-10]. DOI: 10.1007/s11666-009-9357-7. ISSN 1059-9630. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007>
- [11] POPYRIN, A. *Cold spray technology*. London: Elsevier, 2007, 328 p. ISBN 00-804-5155-1.
- [12] STEIGERWALD STRAHLTECHNIK. *Electron beam systems* [online]. [cit. 2015-09-19]. Dostupné z: <http://www.steigerwald-eb.de/en/eb-technology.html>
- [13] ZOBÁČ, M. *Řízení a diagnostika elektronového svazku pro pokročilé technologie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. s. 158. Vedoucí disertační práce prof. RNDr. Bohumila Lencová, CSc.
- [14] HAWKES, P.W. a E. KASPER. *Principles of electron optics*. S.l.: Academic Press, 1994. ISBN 978-012-3333-407.
- [15] MELEKA, A. H. *Electron-beam Welding: Principles and Practise*. London: McGRAW-HILL, 1971. ISBN 07-094218-8.
- [16] BAKISH, R. The substance of a technology: Electron-beam melting and refining. *JOM* [online]. New York: Springer-Verlag, 1981, **50**(11), 28-30 [cit. 2016-01-29]. DOI: 10.1007/s11837-998-0283-9. ISSN 1047-4838.
- [17] ASM INTERNATIONAL. *ASM handbook: Volume 6: Welding, Brazing, and Soldering*. 10th editon. Materials Park, Ohio: ASM International, 2015, volumes. ISBN 161503827223.
- [18] DILTNEY, U. *Welding Technology 1: Welding and Cutting Technologies* [online]. [cit. 2016-02-04]. Dostupné z: <http://www4.hcmut.edu.vn/~dantn/course/Pdf/WeldingTechnology1-English.pdf>
- [19] DUPÁK, L. *Mikroobrábění nekovových materiálů elektronovým svazkem*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. s. 101. Vedoucí disertační práce prof. RNDr. Bohumila Lencová, CSc.
- [20] DAVIS, J. R. a S. R. LAMPMAN . *Machining*. 9. ed. Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1989. ISBN 08-717-0022-0.
- [21] STEIGERWALD STRAHLTECHNIK. *Electron beam drilling* [online]. [cit. 2016-02-9]. Dostupné z: <http://www.steigerwald-eb.de/en/application-areas/drilling.html>
- [22] ASM INTERNATIONAL. *ASM handbook: Volume 4: Heat Treating*. Materials Park, Ohio: American Society for Metals, 1991. ISBN 08-717-0379-3.
- [23] MOORE, C. A. Large area electron beam annealing. *Applied Physics Letters* [online]. 1983, **43**(3), 290- [cit. 2016-02-02]. DOI: 10.1063/1.94289. ISSN 00036951. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/43/3/10.1063/1.94289>

- [24] ZOU, J., A. WU, C. DONG, S. HAO, Z. LIU a H. MA. Oxidation protection of AISI H13 steel by high current pulsed electron beam treatment. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2004, **183**(2-3), 261-267 [cit. 2016-02-03]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2003.08.087. ISSN 02578972. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897203009769>
- [25] ZENKER, R., G. SACHER, A. BUCHWALDER, J. LIEBICH, A. REITER a R. HÄBLER. Hybrid technology hard coating – Electron beam surface hardening. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2007, **202**(4-7), 804-808 [cit. 2016-02-03]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.05.089. ISSN 02578972. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897207006093>
- [26] NUNES, R. *Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials*. 10th ed. Materials Park, OH: ASM International, 1990. ISBN 978-087-1703-781.
- [27] SPECIAL METALS. *Inconel 718* [online]. [cit. 2015-09-14]. Dostupné z: <http://www.specialmetals.com/assets/documents/alloys/inconel/inconel-alloy-718.pdf>
- [28] DRAGOS, U., M. GABRIELA, B. WALTRAUT a C. IOAN. Improvement of the oxidation behaviour of electron beam remelted MCrAlY coatings. *Solid State Sciences* [online]. 2005, **7**(4), 459-464 [cit. 2016-05-20]. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2005.01.003. ISSN 12932558. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1293255805000154>
- [29] RILEY, F.L. *2nd European Symposium on Engineering Ceramics*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1989. ISBN 94-009-1105-X.
- [30] PAN, X., H. YU, G. TU, W. SUN a Z. HU. Segregation and diffusion behavior of niobium in a highly alloyed nickel-base superalloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* [online]. 2011, **21**(11), 2402-2407 [cit. 2016-05-19]. DOI: 10.1016/S1003-6326(11)61027-3. ISSN 10036326. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1003632611610273>
- [31] MAREŠ, J. *Modifikace charakteru rozhraní substrát-nástržik vrstev deponovaných technologiemi žárového nanášení pomocí technologie elektronového paprsku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 61 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jan Čížek, Ph.D..
- [32] SAEIDI, S., K. T. VOISEY a D. G. MCCARTNEY. Mechanical Properties and Microstructure of VPS and HVOF CoNiCrAlY Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology* [online]. 2011, **20**(6), 1231-1243 [cit. 2016-05-17]. DOI: 10.1007/s11666-011-9666-5. ISSN 1059-9630. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11666-011-9666-5>

Seznam použitých zkratk a symbolů

BC	Vazebný povlak
BCC	Mřížka kubická prostorově středěná
EB-PVD	Depozice elektronovým svazkem
EDS	Energiově disperzní spektrometrie
FCC	Mřížka kubická plošně středěná
HVOF	Vysokorychlostní nástřik plamenem
HVSFS	Vysokorychlostní suspenzní nástřik plamenem
R_a [μm]	Střední aritmetická odchylka profilu povrchu
R_z [μm]	Výška nerovností profilu
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie
TBC	Tepelná bariéra
TC	Svrchní keramický povlak
TGO	Tepelně indukovaný oxid

Seznam obrázků

- Obr. 2.1 Tepelná bariéra skládající se ze svrchního keramického a vazebného povlaku [1]
- Obr. 2.2 Mikrostruktura MCrAlY vazebného povlaku [3], kde světle šedá je matrice tvořená tuhým roztokem γ a tmavě šedá je fáze β -NiAl
- Obr. 2.3 Mikrostruktura svrchního keramického povlaku naneseného plasmovým nástřikem [2]
- Obr. 2.4 Mikrostruktura svrchního keramického povlaku naneseného EB-PVD [2]
- Obr. 2.5 Mikrostruktura povlaku s červeně vyznačenými splaty [5]
- Obr. 2.6 HVOF zařízení pro kapalné palivo [7]
- Obr. 2.7 HVOF zařízení pro plynné palivo [7]
- Obr. 2.8 Typická aplikace HVOF – povlakování válců pro tiskařský průmysl [6]
- Obr. 2.9 Schéma tvorby částic ze suspenze [8]
- Obr. 2.10 Trend snižování pracovní teploty a zvyšování rychlosti částic [9], kde je AS – nástřik elektrickým obloukem, FS – nástřik plamenem, PS – nástřik plasmou a VPS – vakuový nástřik plasmou
- Obr. 2.11 Schéma uspořádání jednotlivých částí cold spray zařízení [1]
- Obr. 2.12 Konstrukce ohřivače plynu pro cold spray [6]
- Obr. 2.13 Depoziční okno a vzhled částic mědi po dopadu při různých rychlostech [10]
- Obr. 2.14 Jednotlivé části tvořící elektronový paprsek [13]
- Obr. 2.15 Titanový ingot vyrobený tavením elektronovým paprskem [16]
- Obr. 2.16 Vznik svaru při svařování elektronovým paprskem [18]
- Obr. 2.17 Princip vrtání elektronovým paprskem [21]
- Obr. 2.18 Přehled fungování technologií povrchového tepelného zpracování elektronovým paprskem [19]
- Obr. 2.19 Mikrostruktura niklových superslitin s velkým množstvím precipitátů γ' [1], červeně jsou vyznačeny některé precipitáty γ' obklopené maticí
- Obr. 3.1 Morfologie částic CoNiCrAlY prášku
- Obr. 3.2 Distribuce velikosti částic použitého CoNiCrAlY prášku
- Obr. 3.3 Vzhled vzorku s nástřikem deponovaným technologií cold spray (mřížka má velikost buňky 10x10 mm)
- Obr. 4.1 Vliv rychlosti posuvu svazku na přetavenou hloubku

Obr. 4.2 Vliv proudu svazku na přetavenou hloubku
Obr. 4.3 Vliv rozostření svazku na přetavenou hloubku
Obr. 4.4 Mikrostruktura substrátu po přetavení (vzorek I17.5)
Obr. 4.5 Mikrostruktura vzorku CS0
Obr. 4.6 Detail mikrostruktury vzorku CS0
Obr. 4.7 Mikrostruktura vzorku HV0
Obr. 4.8 Detail mikrostruktury vzorku HV0
Obr. 4.9 Výsledky mapování chemického složení vzorku CS0
Obr. 4.10 Výsledky mapování chemického složení vzorku HV0
Obr. 4.11 Mikrostruktura vzorku CS1
Obr. 4.12 Mikrostruktura vzorku HV1
Obr. 4.13 Mapování chemického složení vzorku CS1
Obr. 4.14 Mapování chemického složení vzorku HV1
Obr. 4.15 Mikrostruktura vzorku CS2
Obr. 4.16 Mikrostruktura vzorku HV2
Obr. 4.17 Detail mikrostruktury vzorku HV2, šipkami je naznačena hranice přetavené vrstvy
Obr. 4.18 Mikrostruktura vzorku CS3
Obr. 4.19 Mikrostruktura vzorku HV3
Obr. 4.20 Detail mikrostruktury vzorku CS3
Obr. 4.21 Liniová analýza chemického složení vzorku CS3
Obr. 4.22 Mikrostruktura vzorku CS4
Obr. 4.23 Mikrostruktura vzorku HV4
Obr. 4.24 Detail mikrostruktury vzorku CS4
Obr. 4.25 Mapování chemického složení vzorku CS4
Obr. 4.26 Mapování chemického složení vzorku HV4
Obr. 4.27 Mikrostruktura vzorku CS0HT
Obr. 4.28 Mikrostruktura vzorku HV0HT
Obr. 4.29 Detail mikrostruktury vzorku CS0HT
Obr. 4.30 Detail mikrostruktury vzorku HV0HT
Obr. 4.31 Mapování chemického složení vzorku CS0HT
Obr. 4.32 Mapování chemického složení vzorku HV0HT
Obr. 4.33 Mikrostruktura vzorku CS2HT
Obr. 4.34 Mikrostruktura vzorku HV2HT
Obr. 4.35 Detail mikrostruktury vzorku CS2HT
Obr. 4.36 Mapování chemického složení vzorku CS2HT
Obr. 4.37 Mapování chemického složení vzorku HV2HT
Obr. 4.38 Mikrostruktura vzorku CS4HT
Obr. 4.39 Mikrostruktura vzorku HV4HT
Obr. 4.40 Detail mikrostruktury vzorku HV4HT
Obr. 4.41 Mapování chemického složení vzorku CS4HT
Obr. 4.42 Mapování chemického složení vzorku HV4HT
Obr. 4.43 Difraktogram vzorku CS0HT

Seznam tabulek

- Tabulka 1 Vliv prvků na vlastnosti vazebných povlaků [1]
Tabulka 2 Přehled výkonových hustot pro různé aplikace elektronového paprsku [15]
Tabulka 3 Chemické složení Inconelu 718 [hm. %] [27]
Tabulka 4 Chemické složení CoNiCrAlY prášku [hm. %]
Tabulka 5 Distribuce velikosti částic použitého CoNiCrAlY prášku
Tabulka 6 Chemické složení Inconelu 718 [hm. %]
Tabulka 7 Parametry HVOF nástřiku
Tabulka 8 Parametry cold spray nástřiku
Tabulka 9 Označení a použité parametry při přetavování vzorků substrátů bez nástřiků
Tabulka 10 Označení a použité parametry při přetavování vzorků s nástřiky
Tabulka 11 Hloubka přetavení vzorků substrátů
Tabulka 12 Průměrné chemické složení prášku a nástřiků vzorků CS0 a HV0 [hm. %]
Tabulka 13 Průměrné chemické složení nástřiků vzorků CS1 a HV1 [hm. %]
Tabulka 14 Průměrné chemické složení nástřiků vzorků CS2 a HV2 [hm. %]
Tabulka 15 Průměrné chemické složení nástřiků vzorků CS3 a HV3 [hm. %]
Tabulka 16 Chemické složení světlejších oblastí [hm. %]
Tabulka 17 Průměrné chemické složení nástřiků vzorků CS4 a HV4 [hm. %]
Tabulka 18 Průměrné chemické složení nástřiků vzorků CS0HT a HV0HT [hm. %]
Tabulka 19 Chemické složení nástřiku pod rozhraním vzorku HV0HT [hm. %]
Tabulka 20 Průměrné chemické složení nástřiků vzorků CS2HT a HV2HT [hm. %]
Tabulka 21 Průměrné chemické složení nástřiků vzorků CS4HT a HV4HT [hm. %]
Tabulka 22 Výsledky chemické analýzy tuhého roztoku γ
Tabulka 23 Výsledky chemické analýzy fáze β -NiAl
Tabulka 24 Výsledky obrazové analýzy plošného obsahu fází [%]