



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

# CHARAKTERIZACE ŽÁROVĚ STŘÍKANÉHO KOVOKERAMICKÉHO WC-CoCr POVLAKU NA HOŘČÍKOVÉ SLITINĚ AZ91

CHARACTERIZATION OF THE THERMALLY-SPRAYED METAL-CERAMIC WC-CoCr COATING ON THE  
AZ91 MAGNESIUM ALLOY

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

**Lenka Knoflíčková**

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

**Ing. Martin Buchtík**

**BRNO 2020**

## Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1472/2019 Akademický rok: 2019/20  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Studentka: **Lenka Knoflíčková**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **Ing. Martin Buchtík**

### Název bakalářské práce:

Charakterizace žárově stříkaného kovokeramického WC-CoCr povlaku na hořčíkové slitině AZ91

### Zadání bakalářské práce:

WC-CoCr povlak bude na povrch Mg slitiny deponován metodou HVOF.

Žárově stříkaný WC-CoCr povlak bude charakterizován z hlediska mechanických vlastností, prvkového, strukturního a fázového složení.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 22.5.2020:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

-----  
Lenka Knoflíčková

student(ka)

Ing. Martin Buchtík

vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.

vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2020

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
Děkan

## **ABSTRAKT**

Cílem této bakalářské práce je hodnocení kovokeramického WC-CoCr povlaku na hořčíkové slitině AZ91 z hlediska mikrostruktury, chemického a fázového složení a mechanických vlastností. Depozice byla provedena metodou HVOF (High Velocity Oxy-Fuel). Teoretická část je věnována hořčíkovým slitinám se zaměřením na slitinu AZ91. Dále je v teoretické části pojednáno o metodách žárového stříkání, kdy je pozornost věnována především kovokeramickým WC-CoCr povlakům připravených metodou HVOF. Teoretickou část zakončuje rešerše a současný výzkum zaměřený na charakterizaci WC-CoCr povlaků na hořčíkových slitinách. Experimentální část je věnována charakterizaci mikrostruktury slitiny AZ91, WC-CoCr prášku a WC-CoCr povlaku na hořčíkové slitině AZ91, pomocí optické, elektronové mikroskopie a XRD analýzy. Bylo pozorováno, že během nástřiku došlo ke vzniku fáze  $W_2C$  rozkladem fáze WC v povlaku a došlo k rozpouštění částic WC v matrici. K měření mechanických vlastností povlaku bylo použito měření tvrdosti dle Vickerse. Z výsledků vyplývá, že nástřikem WC-CoCr povlaku na povrch tryskané slitiny AZ91 došlo k výraznému nárůstu průměrné tvrdosti z  $71 \pm 5 \text{ HV}_{0,3}$  na  $1116 \pm 109 \text{ HV}_{0,3}$ .

## **ABSTRACT**

The aim of this bachelor thesis is to evaluate metal-ceramic coating WC-CoCr on magnesium alloy AZ91 to terms of microstructure, chemical and phase structure and mechanical properties. Deposition was made by HVOF (High Velocity Oxy-Fuel). The theoretical part is devoted to magnesium alloys focusing on alloy AZ91. Further there is said about methods of heat spraying. Where this part is focused on metal-ceramic WC-CoCr coatings made by HVOF method. The theoretical part is ended by current research, that is focused on characterization of WC-CoCr on magnesium alloys. Experimental part is about characterization of microstructure of alloy AZ91, WC-CoCr powder and WC-CoCr coating on magnesium alloy AZ91 with optical, SEM and XRD analysis. With heat spraying was observed that phase  $W_2C$  was made by decay of phase WC in coating which led to dissolve of WC in matrix. For measuring of mechanical properties was used measurement by Vickers (hardness test). As result of WC-CoCr coating on surface of magnesium alloy AZ91 was increase of average hardness from  $71 \pm 5 \text{ HV}_{0,3}$  to  $1116 \pm 109 \text{ HV}_{0,3}$ .

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Hořčíková slitina, AZ91, tryskání, WC-CoCr povlak, HVOF

## **KEYWORDS**

Magnesium alloys, AZ91, blasting, WC-CoCr coating, High Velocity Oxy-Fuel

KNOFLÍČKOVÁ, Lenka. *Charakterizace žárově stříkaného kovokeramického WC-CoCr povlaku na hořčíkové slitině AZ91*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/113384>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Martin Buchtík.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma *Charakterizace žárově stříkaného kovokeramického WC-CoCr povlaku na hořčíkové slitině AZ91* vypracovala samostatně pod vedením Ing. Martina Buchtíka, s využitím uvedených zdrojů a literatury, které jsem při tvorbě této práce citovala správně a úplně. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis

## **PODĚKOVÁNÍ**

Tímto bych chtěla poděkovat Ing. Martinovi Buchtíkovi za vstřícnost při konzultacích, cenné rady, pomoc při zpracování této práce a množství zajímavých informací k tématu. Současně bych chtěla poděkovat své rodině za veškerou podporu při mém studiu.

# OBSAH

1	ÚVOD .....	7
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	8
2.1	Hořčíkové slitiny .....	8
2.1.1	Slitiny hořčíku na bázi Mg-Al-Zn.....	8
2.1.2	Hořčíková slitina AZ91 .....	9
2.2	Povrchové úpravy .....	11
2.2.1	Tryskání.....	11
2.3	Žárové nástřiky .....	12
2.3.1	HVOF – vysokorychlostní nástřik plamenem .....	13
2.4	Karbid wolframu.....	15
2.4.1	Povlak WC-CoCr .....	15
2.4.2	Interakce WC s matricí.....	16
3	SOUČASNÝ VÝZKUM.....	19
4	CÍLE PRÁCE .....	26
5	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	27
5.1	Použitý substrát.....	27
5.2	Proces tryskání.....	27
5.3	Prášek WC-10Co4Cr .....	28
5.4	Příprava povlaku.....	29
5.5	Metalografické hodnocení vzorků .....	29
5.5.1	Charakterizace slitiny AZ91.....	29
5.5.2	Charakterizace povlaku WC-10Co4Cr.....	29
5.5.3	Měření tvrdosti .....	30
6	VÝSLEDKY A DISKUZE .....	31
6.1	Hodnocení mikrostruktury slitiny AZ91 .....	31

6.2	Prášek WC-CoCr .....	32
6.3	Mikrostruktura WC-10Co4Cr povlaku.....	33
6.3.1	Hodnocení tvrdosti .....	41
7	ZÁVĚR.....	43
8	LITERATURA.....	44
9	PŘÍLOHY.....	49

# 1 ÚVOD

Hořčík jako lehký kov láká svými vlastnostmi průmysl už od 30. let minulého století, kdy se začal poprvé průmyslově vyrábět. V současnosti se ho vyrobí více než 360 tun ročně. Hořčík a jeho slitiny se řadí mezi nejlehčí kovové konstrukční materiály. Z důvodu horších mechanicko-fyzikálních vlastností čistého hořčíku se spíše využívá jeho slitin. Většinou se jedná o slitiny hořčíku spolu s Al, Zn, Mn nebo Zr [1–3].

Současným cílem průmyslu je hledání stále lehčích konstrukčních materiálů, a tudíž jsou hořčíkové slitiny velmi perspektivní. Hořčíkové slitiny se vyznačují nízkými hustotami, vysokou schopností útlumu vibrací a zvýšenou měrnou pevností. Nicméně aplikace hořčíkových slitin je i v současnosti limitována z důvodu špatné odolnosti vůči korozi, vysoké chemické reaktivitě, nízké tvrdosti a špatným tribologickým vlastnostem. Z těchto důvodů se současný výzkum zlepšení vlastností hořčíkových slitin ubírá k nanášení povlaků různými metodami, jakými jsou např. žárové nástřiky, galvanická nebo bezproudá depozice povlaků atd., které mají výše zmíněným nevýhodám předcházet. Jako velmi atraktivní se jeví žárové stříkání metodou HVOF (vysokorychlostní nástřik plamenem), pomocí které je možné nanášet různé povlaky na bázi kovů, slitin, cermetů, aj. [2;4–5].

Aplikace WC nástřiku je velmi výhodná pro použití na výrobcích, které jsou extrémně namáhané třením, například na lopatky turbín, hřídele, ostří, obráběcí nástroje atd. Karbid wolframu se na substráty nedeponuje samostatně jako WC, ale vždy v kombinaci s kovovou maticí, např. Ni, Co nebo CoCr. Použití kovokeramických WC-CoCr povlaků je tedy velmi výhodné na Mg slitinách, kterým poskytují vysokou tvrdost a odolnost povrchu vůči abrazi a korozi [6–10].

Práce se zabývá studiem spojení slitiny AZ91 s povlakem na bázi WC-CoCr. Pomocí světelného a rastrovacího mikroskopu byla zkoumána mikrostruktura a prvkové složení slitiny AZ91, WC-CoCr povlaku i prášku. Dále byla provedena XRD analýza WC-CoCr povlaku i prášku za účelem stanovení jejich fázového složení. U samotného Mg substrátu i deponovaného povlaku bylo provedeno měření tvrdosti a mikrotvrdosti.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Hořčíkové slitiny

Hořčík je z důvodu zlepšení svých vlastností (pevnost, tažnost, korozní odolnost, slévatelnost) legován jinými prvky, například hliníkem, zinkem, manganem, kovy vzácných zemin atd. Vzniklé slitiny jsou poté označeny podle dvou hlavních legujících prvků. V případě slitiny AZ91 jsou hlavními legujícími prvky hliník a zinek. Čísla v názvu označují obsah dvou hlavních legujících prvků v hmotnostních procentech [1–2].

Hořčíkové slitiny jsou pro svoji nízkou hustotu ( $1,7\text{--}1,9\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), pro srovnatelné hodnoty mechanických vlastností se slitinami hliníku a dobrou schopnost snášet rázové zatížení v zájmu průmyslu. Především se jedná o automobilový, letecký a papírenský průmysl, telekomunikace, elektrotechniku a další. Slitiny hořčíku se zpracovávají dvěma způsoby: tvářením a litím. Při metodě tvářením je aplikováno kování, lisování a válcování.

Slitin, které jsou určeny na odlitky, je v současnosti drtivá většina (cca 95 %). V ČR se jedná především o slitinu AZ91. Litá slitina AZ91 má majoritní zastoupení především díky dobrému poměru mechanicko-fyzikálních vlastností a nízké ceně [1–2;8–9].

#### 2.1.1 Slitiny hořčíku na bázi Mg-Al-Zn

Hlavními legujícími prvky v těchto hořčíkových slitinách jsou hliník a zinek. Pro své mechanické vlastnosti, které jsou odrazem jejich chemického složení patří právě tyto slitiny hořčíku k nejpoužívanějším. Hliník se do slitiny přidává v množství 1–9 hm. %, zvyšuje pevnost, slévatelnost, předchází smrštění při tuhnutí a zvyšuje odolnost vůči korozi. Naopak snižuje plasticitu slitiny a její odolnost vůči creepu (tečení materiálu) [3–4]. Zinek přidávaný do slitiny taktéž zvyšuje pevnost, ale s jeho rostoucím obsahem roste i vnitřní pnutí ve slitině, které je hlavní příčinou mikrotrhlin, které vedou k poklesu mechanických vlastností a korozní odolnosti součástí. Mezi další legující prvky lze řadit mangan, který se do slitiny přidává za účelem lepší svařitelnosti a zvýšení korozní odolnosti navázáním Fe a Ni, čímž se sníží jejich negativní vliv na korozi [2–3;6–8]. Přehled obsahu a vlastností hlavních legujících prvků slitiny typu AZ shrnuje tabulka 1.



Tabulka 1: Legující prvky přidávané do slitin hořčíku na bázi Mg-Al-Zn a jejich vlastnosti [9–10]

Legující prvek	Obsah (hm. %)	Vlastnosti
Hliník	2,5–9,7	Zvyšuje pevnost v tahu, slévatelnost. Snižuje plasticitu a odolnost vůči creepu.
Zinek	0,3–3,5	Zvyšuje pevnost, odolnost vůči atmosférické korozi. Zvyšuje vnitřní pnutí.
Měď	max. 0,005	V kombinaci se zinkem zjemňuje zrno, zlepšuje tažnost.
Mangan	min. 0,15	Zlepšuje korozní odolnost (vyváže Fe a Ni), svařitelnost a zjemňuje zrno.
Křemík	max. 0,1	Zvyšuje tekutost taveniny, za přítomnosti železa snižuje korozní odolnost.

### 2.1.2 Hořčíková slitina AZ91

Slitina AZ91 je jednou z nejčastěji používaných hořčíkových slitin typu Mg-Al-Zn. Z pohledu použití v průmyslu je velmi atraktivní pro svoji dobrou slévatelnost a je nositelkou dobrých pevnostních a plastických vlastností. Slitina patří do nejrozšířenější kategorie Mg slitin pro slévárenské účely.

Obsahuje přibližně 9 hm. % hliníku, 1 hm. % zinku a pro zlepšení vlastností se přidává cca 0,4 hm. % manganu. Její přesné složení udává norma ASTM B93/B93 M (viz tabulka 2). Uplatnění nachází především v automobilovém průmyslu, kdy se z ní vyrábí např. převodové skříně. Taktéž se široce uplatňuje v leteckém průmyslu k výrobě konstrukcí sedadel, pedálů, kol a dalších součástí [2–3;10]. Přehled jejích mechanických vlastností a porovnání s ocelí a čistým hořčíkem shrnuje Tabulka 3.

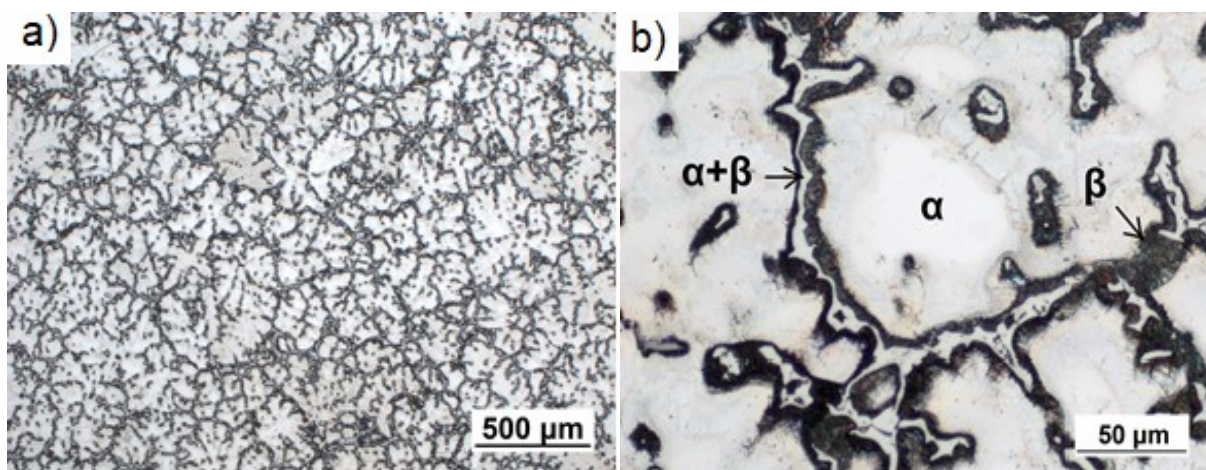
Tabulka 2: Chemické složení hořčíkové slitiny AZ91 [11]

Al	Mn	Zn	Si	Cu	Fe	Ni	Mg
8,3-9,7	min. 0,15	0,35–1	max. 0,1	max. 0,03	max. 0,005	max. 0,002	zbytek

Tabulka 3: Porovnání klíčových parametrů slitiny AZ91 s korozivzdornou ocelí (ČSN 17 240, AISI 304) a hořčíkem [11–12]

Fyzikální vlastnosti	AZ91	304	Hořčík
Hustota [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	1,8	8,0	1,7
Modul pružnosti [GPa]	46	200	45
Teplota tání [ $^{\circ}\text{C}$ ]	470–595	1400–1455	650
Tepelná vodivost (20 $^{\circ}\text{C}$ ) [ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ]	72,7	16,2	155
Mez skluzu v tahu [MPa]	150	215	21
Mez pevnosti v tahu [GPa]	230	505	90
Tvrдость HV	65	129	30

Na obr. 1a a 1b je uvedena mikrostruktura slitiny AZ91. Mikrostruktura je tvořena zrny substitučního tuhého roztoku  $\alpha$ , fází  $\beta$  a eutektikem tvořeným fázemi  $\alpha + \beta$ . Fází  $\alpha$  je myšlen tuhý roztok hliníku v hořčíku, fází  $\beta$  je intermetalická fáze  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ , která je ve slitině přítomna ve formě diskontinuálního precipitátu a jako součást eutektika. Eutektikum  $\alpha + \beta$  vzniká při nerovnovážném tuhnutí slitiny. Jelikož je fáze  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  tepelně nestabilní, je odolnost vůči creepu značně omezená.



Obr. 1: a) mikrostruktura Mg slitiny AZ91, b) detail mikrostruktury (LM).

## 2.2 Povrchové úpravy

Aby se zamezilo znehodnocování kovových výrobků, ke kterému může dojít vlivem vnějších faktorů (působení vody, prostředí atd.) nebo technologických podmínek (chemikálie, vysoké teploty a tlaky), používají se různé technologické postupy a metody, které jsou schopny degradaci materiálů předcházet. Ochranu proti nežádoucím vlivům na povrchy kovových materiálů lze zajistit mj. použitím ochranných povlaků. Povlaky slouží také jako prostředek, který mění povrchové vlastnosti materiálu i jeho vzhled [7;13].

Aby bylo možné nanášet na substrát určitý povlak je nezbytné zaměřit se také na povrchové předúpravy daného materiálu. Pomocí nich se může dosahovat změny mikrogeometrie povrchu a struktury povrchových vrstev s odlišným chemickým složením a mechanicko-fyzikálními vlastnostmi [6–7].

Při povrchových úpravách se využívá celá řada technologií, kterým je věnována zvýšená pozornost, neboť mnohdy tyto úpravy rozhodují o životnosti, vzhledu, funkčních vlastnostech výrobku atd. [7–8].

Protože je povrch kovu znečištěn jednak fyzikálně (mastnota, mazadla, prach atd.) a jednak chemicky vázanými látkami (oxidy, okuje atd.), je nutné povrch před aplikací povlaků těchto nečistot zbavit. Fyzikálně vázané nečistoty se odstraňují odmašťováním, chemicky vázané nečistoty mořením či mechanickými úpravami (broušení, tryskání). Pro odmašťování ploch se používá horká tlaková voda (90 °C, 15 MPa) s přidavkem tenzidů. Jestliže jsou na povrch kladeny vyšší nároky, provádí se navíc chemické nebo mechanické leštění [6–7;13].

### 2.2.1 Tryskání

Mezi základní a nejefektivnější mechanické úpravy povrchu patří tryskání. Tryskání má významnou roli při čištění povrchu od oxidů a dalších nečistot. Druh abraziva se volí s ohledem na složení, druh a tvar substrátu. K otryskávání se v současné době používá široké spektrum materiálů. Nejčastěji se jedná o křemičitý písek, litinovou nebo ocelovou drť, karbidy, korund, balotinu atd. [7–8].

Během procesu tryskání dopadá tryskaný materiál (abrazivum) na povrch kovu (substrátu) velmi vysokou rychlostí. Tento dopad vyvolává kromě očištění povrchu také v povrchu substrátu změny spojené se změnou morfologie a mechanických vlastností povrchu. Chování povrchu je závislé na použitém tryskacím prostředku, tj. na jeho tvaru, tvrdosti a druhu materiálu. Dochází ke zdrsnění povrchu substrátu.

Tryskání substrátu je doprovázeno [7; 13]:

- vznikem tlakového pnutí a tím i povrchové tvrdosti,
- zvýšením pevnosti materiálu a zlepšením únavových vlastností,
- topografickými změnami povrchu.

### 2.3 Žárové nástřiky

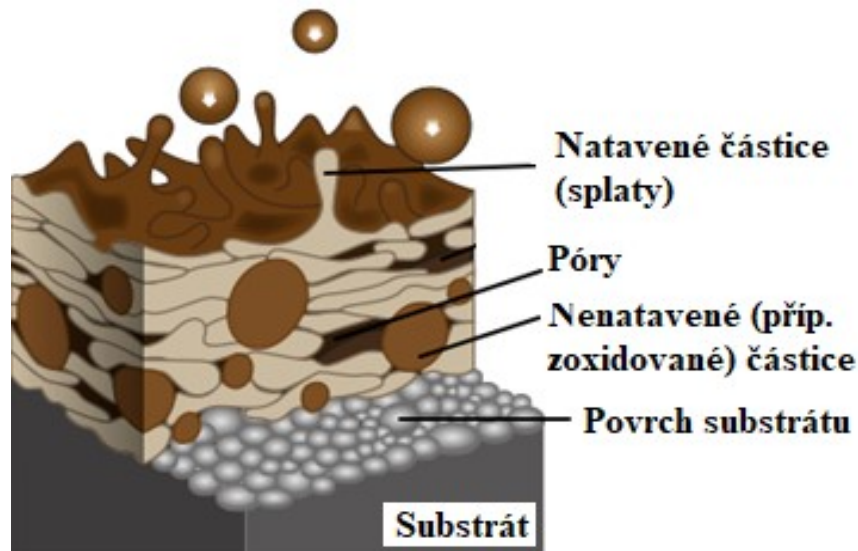
Žárové stříkání je technologický proces, při kterém dochází k depozici kovových, keramických nebo kovokeramických povlaků. Žárovým stříkáním je možné nanášet povlaky na všechny typy kovových materiálů, bez ohledu na jejich tepelné zpracování, nebo chemické složení. Cílem je vytvoření povlaku, který vyhovuje požadavkům kladeným na povrch materiálu. Povlaky slouží zejména ke zlepšení odolnosti strojních součástí vůči mechanickému opotřebení, a ke zlepšení jejich korozní odolnosti [14–15].

Principem metody je ohřev nanášeného materiálu ve formě prášku, drátku nebo tyčinek na požadovanou teplotu (u drátků a tyčinek vždy nad teplotu tání  $T_f$ ). Částice nataveného materiálu jsou v proudu spalin urychleny a dopadají vysokou rychlostí na povrch předem připraveného a otryskaného substrátu. Při dopadu částic na substrát dochází k jejich deformaci a ochlazení za vzniku zploštělých částic tzv. splatů tvořících charakteristickou lamelární strukturu povlaku (viz obr. 2). Tloušťka takto nanášených povlaků se pohybuje od 50  $\mu\text{m}$  do několika milimetrů, v závislosti na použité metodě nástřiku (tabulka 4). Povlaky připravené žárovým stříkáním se vyznačují výbornou přilnavostí k substrátu. Kromě splatů natavených oblastí je mikrostruktura tvořena nenatavenými nebo zoxidovanými částicemi a póry [14–17].

Tabulka 4: Charakterizace základních metod žárových nástřiků [15]

Metoda nástřiku	Zkratka	Charakteristika
Nástřik plamenem	FS	Nejstarší metoda pro specifické aplikace. Vysoká pórovitost, nízká houževnatost a přilnavost povlaku.
Nástřik elektrickým obloukem	AS	Pro vytváření vrstev o tloušťce až 1–4 mm. Využití při renovacích povrchů.
Žárové stříkání plazmou	PS	Nástřik vysoce kvalitních povlaků. Tvorba homogenních, funkčních, ochranných povlaků. Pórovitost lze modifikovat. Možnost nástřiku keramiky.

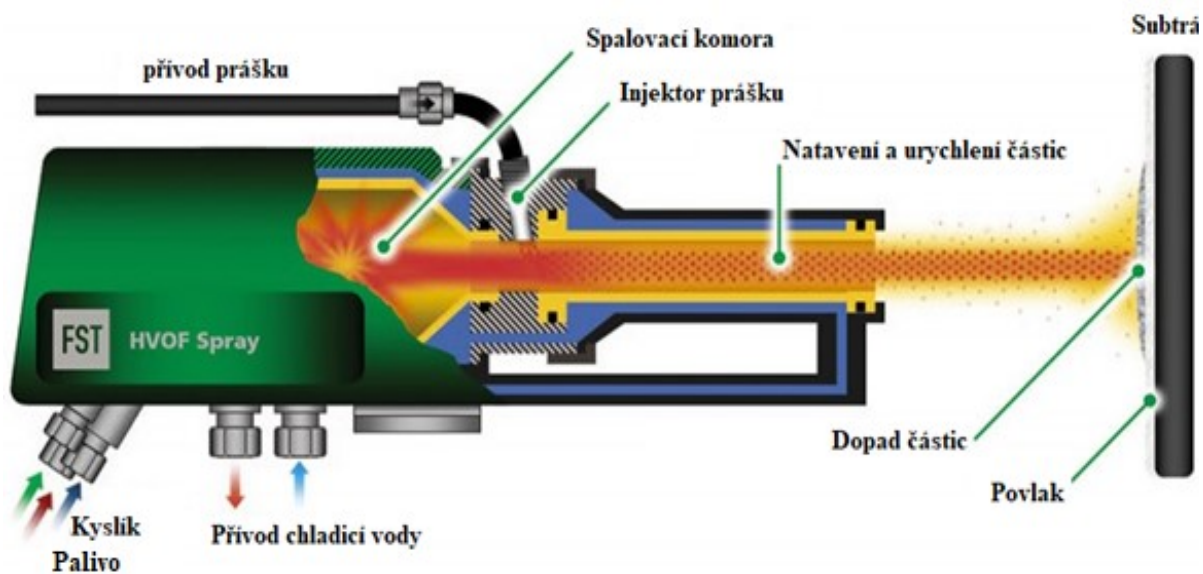
Vysokorychlostní nástřik plamenem	HVOF	Povlakování při vysokých rychlostech. Povlaky s nejvyšší přilnavostí a soudržností částic. Nástřik kovových a kovokeramických povlaků.
-----------------------------------	------	--



Obr. 2: Schéma řezu povlakem naneseným žárovým nástřikem [15]

### 2.3.1 HVOF – vysokorychlostní nástřik plamenem

Vysokorychlostní nástřik plamenem (HVOF – High Velocity Oxygen Fuel) je metoda žárového nástřiku, při níž je využíváno hoření směsi kyslíku s palivem ve spalovací komoře. Palivem je nejčastěji kerosin, acetylen, propan nebo ethanol. Vzniklé horké spaliny jsou urychleny pomocí trysky (Lavalovy dýzy). Do proudu urychlených spalin se radiálně popř. axiálně přivádí nanášený materiál ve formě prášku (obr. 3). Teplota vznikající při spalování plynů v komoře způsobí natavení nanášeného materiálu, který je urychlen na  $400$  až  $1000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  [5;16–18].



Obr. 3: Schéma zařízení pro žárový nástřik HVOF [5]

Vysoká kinetická energie dopadajících částic způsobí rovnoměrné rozložení a zakotvení částic na substrátu. Lepší přilnavost je zajištěna vysokou teplotou při nástřiku a současně předúpravami substrátu (tryskáním) [19–20].

Paliva můžeme dělit na kapalná, kdy teplota plamene činí cca 1900–1950 °C a plynná s teplotou plamene v rozmezí 2700–3100 °C. Kapalná paliva jsou vhodnou alternativou při nástřiku, kdy je nutné zabránit výrazné oxidaci a fázovým přeměnám. Plynná paliva umožňují nanášení materiálů na bázi kovů (s obsahem železa, kobaltu a niklu), a kovokeramiky ( $\text{Cr}_2\text{C}_3$ -NiCr a WC-CoCr) [20–21].

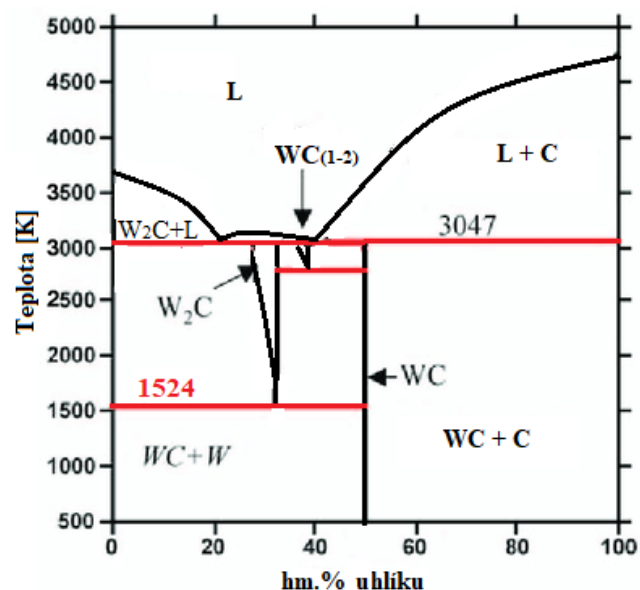
Výsledná kvalita povlaku je závislá na vlastnostech použitých prášků, kdy mezi stěžejní vlastnosti patří tvar, distribuce velikosti, hustota, pórovitost prášku atd. [17–18;34].

Při porovnání HVOF s dalšími metodami žárových nástřiků mají povlaky nanášené touto metodou lepší mechanické vlastnosti. Hlavními výhodami HVOF nástřiku jsou: vysoká soudržnost a hustota povlaku, nižší obsah oxidů a široké spektrum použitelných materiálů k nanášení. Nevýhodami jsou vysoká hluchnost procesu (130 dB) a omezená aplikace nástřiku na vnitřní plochy [19–21].

## 2.4 Karbid wolframu

Jakožto karbid kovu VI skupiny přechodných kovů se karbid wolframu WC vyznačuje jednou z nejvyšších teplot tání ( $T_t$ ) a vysokou tvrdostí. Díky tomu je hojně využíván při výrobě nástrojů a konstrukčních materiálů. Karbid wolframu je schopný odolávat vyšším teplotám (do 1524 K), agresivnímu prostředí a korozi. Kromě toho má modul pružnosti 1,5–2× vyšší a současně 1,5–2× nižší koeficient tepelné roztažnosti, než mají karbidy jiných přechodných kovů. Kombinace vysoké tvrdosti, odolnosti a tepelné stability jsou základem pro široké využití WC při výrobě odolných slitin, jež jsou základními komponenty veškerých nástrojových materiálů [22].

Z fázového diagramu W-C (obr. 4) je zřejmé, že binární systém zahrnuje kromě elementárního wolframu a uhlíku také stabilní fáze WC a  $W_2C$ . Obě tyto fáze mají různé modifikace. Použití karbidu wolframu je do jisté míry limitováno teplotou 1524 K, kdy dochází k rozpadu WC na  $W_2C$ . Pro aplikace prováděné za vyšších teplot se do WC-CoCr přidává také malé množství  $Cr_2C_3$  případně  $Cr_2C_3 \cdot NiCr$ , nicméně k jeho rozpadu dochází v menší míře také [22].



Obr. 4: Fázový diagram wolfram-uhlík [22]

### 2.4.1 Povlak WC-CoCr

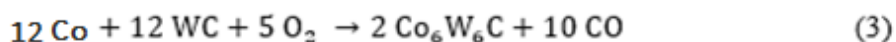
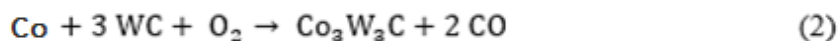
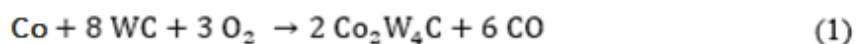
Povlak svojí odolností vůči opotřebení, vysokou pevností a dalšími vlastnostmi odpovídá vlastnostem tvrdokovu. WC-CoCr je nanášen jako povlak na substráty s vysokými požadavky ochrany proti korozi a opotřebení. Tyto povlaky byly již v mnoha studiích [23–25] a pracích zkoumány a jeví se jako vhodná alternativa tzv. tvrdého chromování. Přídavek chromu do kobaltové matrice zvyšuje korozní odolnost povlaku. Dále se přídavek chromu do WC-Co

osvědčil pro vyšší hydroabrazivní odolnost povlaku. Nicméně nutno podotknout, že vlastnosti vzniklého povlaku a jeho mikrostruktura nezáleží pouze na složení vstupujícího prášku obsahujícího WC, Co, Cr, ale také na fázových přeměnách, k nimž dochází při žárovém nástřiku. K těmto změnám dochází v důsledku oxidace prášku v plamenu a teplotním reakcím mezi WC a Co resp. CoCr matricí. Mezi komerčně nejpoužívanější a nejdostupnější prášky karbidu wolframu s kobaltem patří WC-12Co, WC-17Co, WC-10Co-4Cr a WC-6Co-8Cr (čísla označují hmotnostní procentuální zastoupení prvků) [22–24].

## 2.4.2 Interakce WC s matricí

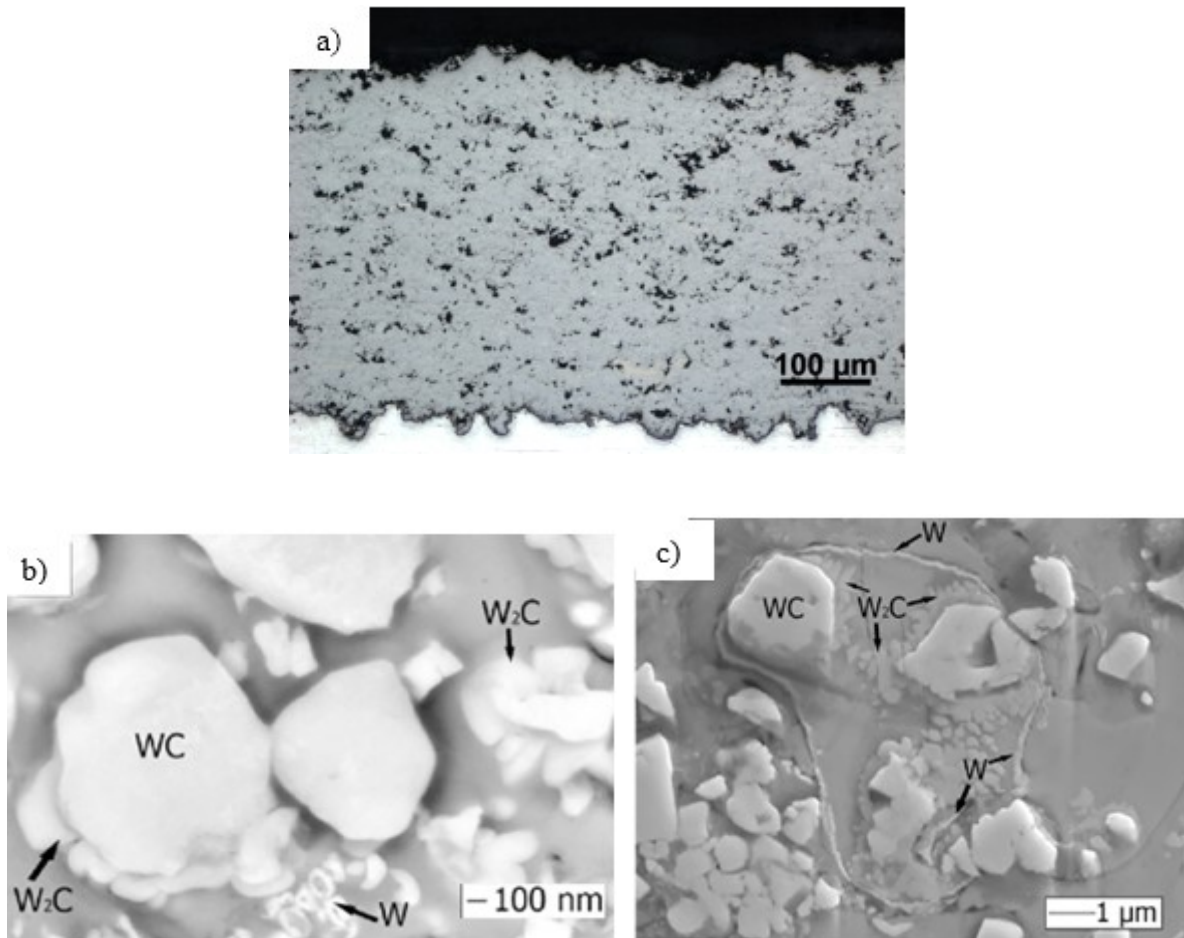
Materiál typu WC-CoCr obsahuje tvrdou karbidickou fázi (WC) v kovové matrici (Co nebo CoCr). Chrom bývá v matrici distribuován mezi tvrdou a pojivovou fázi nebo jako součást tuhého roztoku. Prášky na bázi karbidu wolframu se podle dosavadních trendů stříkají metodou HVOF nebo HVOF (High Velocity Air Fuel) a jsou hojně využívány k ochraně proti opotřebení povrchu kovových materiálů při teplotách zejména do 900 °C [26].

Mikrostruktura WC-CoCr povlaků (obr. 5) je tvořena množstvím fází. Kromě částic WC, které jsou obklopeny CoCr matricí obsahují povlaky i tzv.  $\eta$ -fáze  $M_6C$  ( $Co_3W_3C$ ) a  $M_{12}C$  ( $Co_6W_6C$ ) vznikající při žárovém stříkání jakožto důsledek oxidace a dekarburizace stříkaného materiálu v plamenu a tepelně aktivovaných reakcí mezi WC a Co resp. CoCr matricí. Jednotlivé reakce vzniku  $M_6C$  a  $M_{12}C$  shrnují následující rovnice 1–3.



Berger a Kurlov [22;26], kteří se věnovali analýze povlaků WC-10Co-4Cr zjistili, že částice WC jsou s fází  $M_6C$  vznikající při nástřiku v termodynamické rovnováze. Jestliže je však v matrici nadbytek rozpuštěného uhlíku, dochází k nahrazení fáze  $M_6C$  fází  $(Cr,Co,W)_7C_3$ .





Obr. 5: a) struktura povlaku WC-CoCr, b) SEM Snímek mikrostruktury WC-CoCr nástřiku při různých přiblíženích, c) snímek povlaku WC-CoCr na slitině AZ91(zvětšeno 500×) [1]

Katranidis [24] uvádí, že v důsledku vysokých teplot nástřiku WC-CoCr povlaků (nad 1524 K) se WC rozkládá a vzniká tak fáze  $W_2C$ . Z obr. 5b je patrné, že vzniklá fáze  $W_2C$  obklopuje původní částice WC. Reakci vzniku  $W_2C$  popisuje rovnice 4 [27].



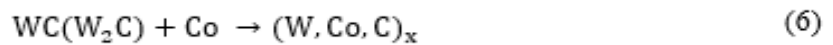
Procesy vedoucí ke vzniku  $W_2C$  fáze jsou doprovázeny objemovými změnami a zvýšením křehkosti deponovaného povlaku. Vlivem zvýšené křehkosti dochází ke vzniku trhlin a zhoršení mechanických vlastností povlaku, které jsou do jisté míry kompenzovány tvorbou uhlíku, který pozitivně ovlivňuje kluzné vlastnosti povlaku.  $W_2C$  obklopující zrna WC se současně může rozkládat až za vzniku elementárního wolframu.  $W_2C$  může taktéž kromě klasického rozkladu vznikat precipitací z tuhnoucí přesytené CoCr matrice na hranicích zrn WC [24].

Uhlík a elementární W vznikají také v důsledku degradace fáze  $W_2C$  viz rovnice 5. Patrná je i přítomnost elementárního wolframu vzniklého rychlým tuhnutím povlaku. Vzniklý wolfram precipituje zejména v oblasti okrajů splatů a v oblasti, výrazné dekarburizace (obr. 5c) [24;27].



Vzniklý uhlík se rozpouští v matici a část ho difunduje dále k povrchu za vzniku CO/CO<sub>2</sub>. Dochází tak k ochuzení prášku o uhlík (dekarburizace). Precipitáty wolframu zvyšují tvrdost povlaku. Díky přítomnosti Cr v matici dochází během nástřiku ve fázi  $W_2C$  k částečné substituci wolframu a vzniku fáze  $(W,Cr)_2C$ .

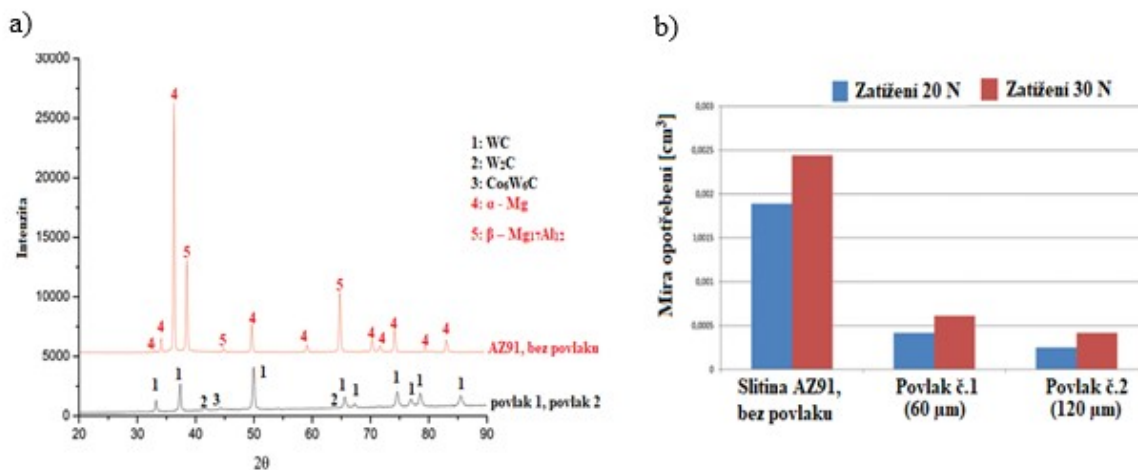
Swetzke [23] popisuje, že vlivem rychlého chlazení nataveného materiálu dochází ke vzniku amorfni až nanokrystalické fáze typu  $(W,Co,C)_x$  rozpouštěním karbidu wolframu popřípadě i  $W_2C$  fáze v kobaltové matici (rovnice 6).



### 3 SOUČASNÝ VÝZKUM

Yildiz [27] se v práci zabývá tribologickými a mechanickými vlastnostmi povlaku WC-12Co nanášeného metodou HVOF na hořčikovou slitinu AZ91. Povlaky byly nanášeny ve dvou tloušťkách (60 a 120  $\mu\text{m}$ ). Strukturní vlastnosti povlaku včetně fázové složení byly posuzovány pomocí SEM a XRD analýzy. Dále byly provedeny mechanické zkoušky pomocí tvrdoměru a metodou pin-on-disc byly zjišťovány tribologické vlastnosti povlaku a substrátu.

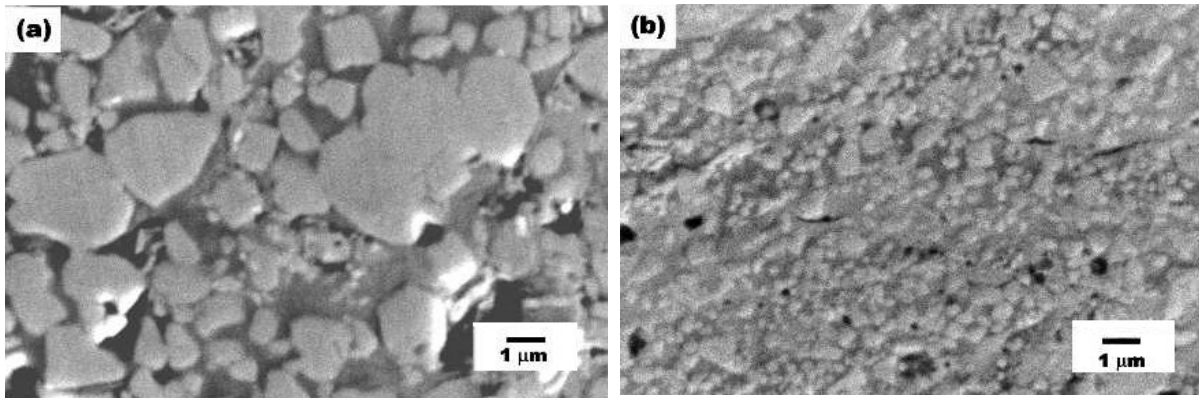
Pomocí XRD bylo dokázáno, že po depozici jsou v povlaku fáze WC,  $\text{W}_2\text{C}$  a  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ , kdy přítomnost  $\text{W}_2\text{C}$  a  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  je dána rozpadem WC při vysoké teplotě nástřiku (obr. 6a). Měření tvrdosti dle Vickerse bylo prokázáno, že povlak WC-12Co má tvrdost 1250 HV<sub>0,3</sub> a slitina AZ91 pouze 60 HV<sub>0,3</sub>. Dále byly zjišťovány koeficienty tření povlaku a slitiny metodou pin-on-disc při zatíženích 20 a 30 N, po dobu 1200 s, s rychlostí posuvu 0,078 m/s. Hodnoty koeficientu tření povlaku byly ve srovnání se substrátem nižší. Nicméně pokles těchto hodnot nebyl významný. Současně rychlost opotřebení povlaku byla výrazně nižší než rychlost opotřebení AZ91 (obr. 6b). Nejvyšší odolnost vůči opotřebení vykazovaly vzorky slitiny s povlakem WC-12Co o tloušťce 120  $\mu\text{m}$ .



Obr. 6: a) stanovení koeficientů tření při zatížení 20 a 30 N, b) XRD analýza substrátu (AZ91) a povlaků WC-12Co

Guillemany a kol. [28] studovali vliv velikosti částic nanášeného WC-Co prášku na vlastnosti deponovaného povlaku, jakými jsou: tvrdost, houževnatost, opotřebení a korozní odolnost. Byly porovnávány dva vzorky povlaku WC-Co, oba nanesené metodou HVOF. Velikost zrn aglomerovaného WC v prášku činila pro první vzorek 1–4  $\mu\text{m}$  (vzorek C1), pro druhý

vzorek 50–500nm (vzorek N1). Morfologie obou vzorků byla porovnána pomocí SEM (viz obr. 7).



Obr. 7: Srovnání SEM snímků povlaků, a) vzorek C1, b) vzorek N1

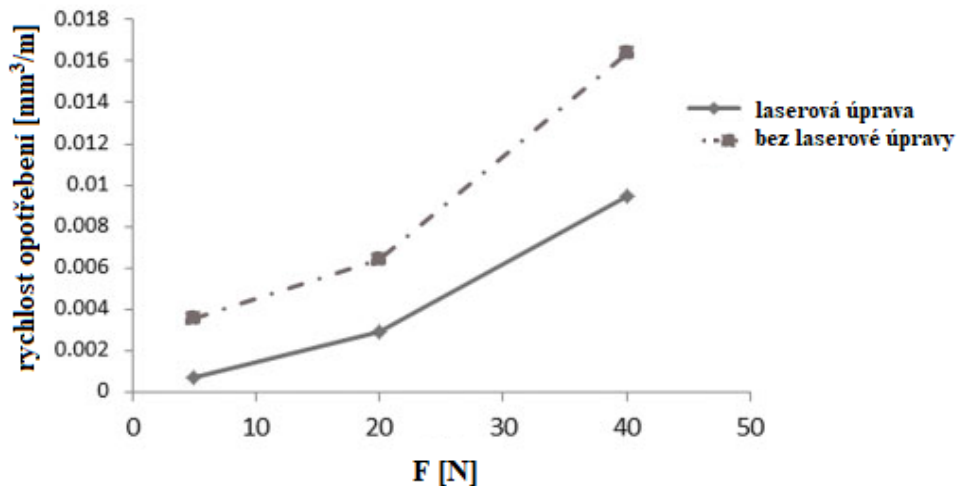
Z obr. 7 je patrný rozdíl velikostí zrn WC. Dále byla provedena XRD analýza povlaku a bylo zjištěno, že nanostrukturovaný povlak podléhá mnohem více dekarburizaci spojené s precipitací fáze  $W_2C$ . Hlavním důvodem je zejména mnohem větší povrch částic WC a s ním spojená interakce částic WC a matrice Co v plamenu. Tyto interakce spojené se vznikem W, C a  $W_2C$  v povlaku se odráží i v měření tvrdosti povlaku. Pro vzorek C1 činila tvrdost  $1236 \pm 238$  HV<sub>0,3</sub> a pro vzorek N1  $1568 \pm 93$  HV<sub>0,3</sub>. Pro zjištění koeficientů tření povlaků byl proveden test metodou ball-on-disc (131 otáček za minutu, testovací vzdálenost 1000 m, teplota 25 °C, vlhkost vzduchu <20 %, WC-Co kulička). Koeficient tření vzorku N1 byl ve srovnání s C1 nižší o 30 %.

Korozní odolnost vzorků byla posuzována potenciometricky v 3,4% roztoku NaCl. Vzorek N1 měl  $E_{OC} = -0,39$  V a vzorek C1 měl  $E_{OC} = -0,53$  V.

Bylo potvrzeno, že vzorek N1 měl ve všech ohledech lepší mechanické vlastnosti než vzorek C1. Výhodné vlastnosti byly dány větším povrchem částic ve vzorku, jeho nižší porozitou a lepší interakcí fází. Nicméně pro nanášení prášku o velikosti 50–500 nm by byla vhodná optimalizace nanášecího systému.

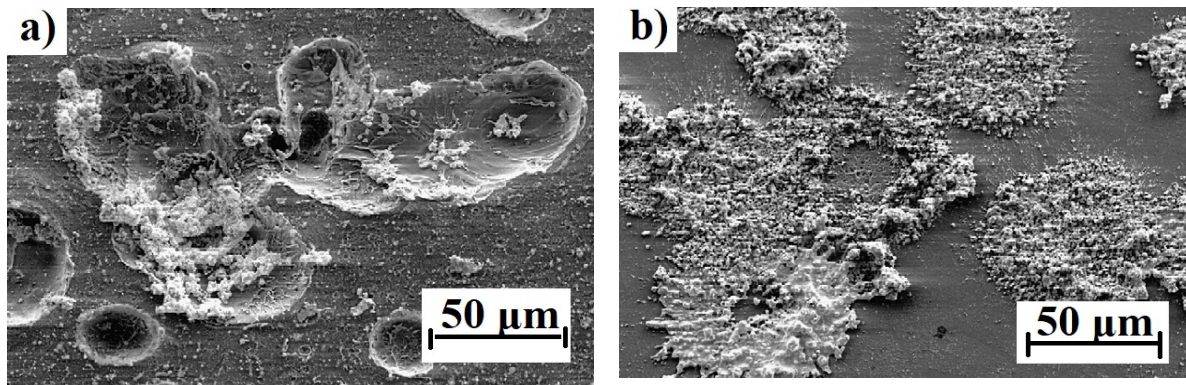
Mehrjou a kol. [29] ve své práci sledovali vliv laserové povrchové úpravy WC-Co nanášeného plazmovým nástřikem na hořčíkovou slitinu AZ91. Na otryskanou slitinu AZ91 byl nanášen povlak WC-12Co o tloušťce 100  $\mu$ m, následně byl povlak povrchově upraven pomocí Nd:YAG laseru. Pomocí SEM a XRD analýzy bylo hodnoceno chemické a fázové složení povlaku.

XRD analýza dokázala, že deponovaný povlak byl tvořen fázemi WC, Co. V laserem upraveném povlaku byly přítomny i fáze  $W_2C$  a elementární C, které vznikají rozkladem WC. Měření tvrdosti a mikrostruktury bylo zjištěno, že použitím laserové úpravy došlo i k ovlivnění substrátu pod povlakem. Působením laseru došlo ke snížení rychlosti opotřebení (obr. 8). Měřená tvrdost povlaku WC-12Co činila 1000 HV. Tvrdost substrátu se působením laseru zvýšila (přibližně  $3,5\times$ ) z 70 HV na 250 HV. Nárůst byl zapříčiněn přítomností přetavených WC částic a zjemněním zrn Mg slitiny.



Obr. 8: Vliv rychlosti opotřebení na deponovaném a laserem upraveném povlaku

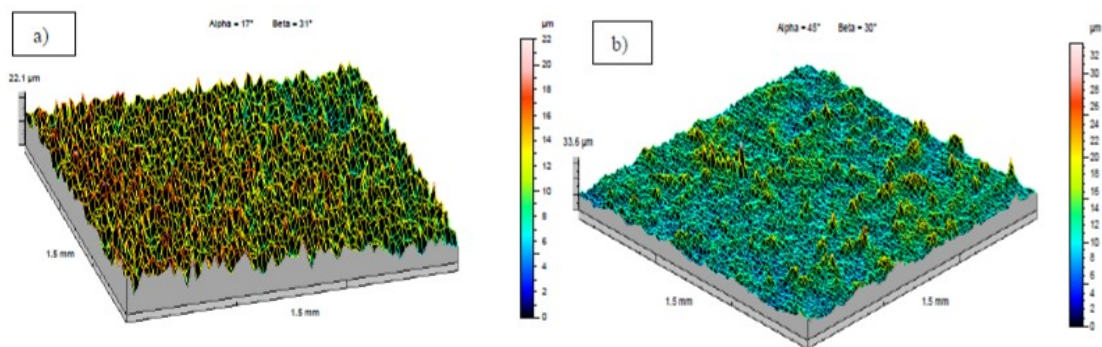
Parco a kol. [30] ve své práci hodnotili metodu nanášení povlaku WC-12Co pomocí žárového nástřiku HVOF. Povlak byl nanášen na hořčíkové slitiny AZ91 a AE42. Tloušťka deponovaných povlaků činila 200  $\mu\text{m}$  a tloušťka substrátů činila 5 mm. Morfologie splatek na povrchu substrátů byla charakterizována pomocí SEM-EDS, mikrostruktura povlaků byla hodnocena pomocí světelného mikroskopu (zvětšení  $200\times$ ). Pomocí SEM mikroskopie (obr. 9) bylo zjištěno, že při nástřiku částic na substrát (AZ91) dochází k deformaci slitiny v důsledku velké kinetické energie částic. Protože hořčíková slitina absorbuje vysoké množství energie nanášených částic, nedochází k jejich deformaci v takové míře, jako u tvrdších materiálů (např. u oceli). Bylo dokázáno, že nástřik částic na substrát má za následek zvýšení tvrdosti substrátu v tepelně ovlivněné zóně pod ulpělými splateky.



Obr. 9: SEM snímky nástřiků HVOF, a) mikrostruktura WC-Co nástřiku na AZ91, b) nástřik WC-Co na oceli

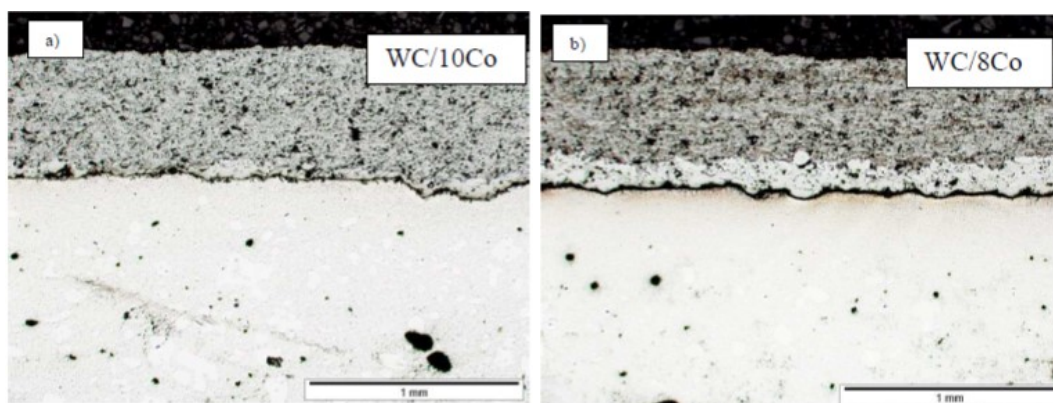
Dále byla měřena tvrdost substrátu AZ91, kdy maximální tvrdost činila  $88 \pm 2$  HV<sub>0,3</sub> při hloubce vtisku  $\sim 240$   $\mu\text{m}$ . S rostoucí vzdáleností od povrchu tvrdost klesala na hodnotu  $71 \pm 4$  HV<sub>0,3</sub> (hloubka vtisku  $\sim 740$   $\mu\text{m}$  od povrchu). Proměřena byla i adheze povlaku na leštěných a tryskaných substrátech. Při všech měřeních došlo k překročení maximální pevnosti lepidla (40 MPa). Korozní odolnost povlaku AZ91 byla měřena v 5% roztoku NaOH při konstantním pH. Aby nedošlo k nárůstu pH, byl roztok v průběhu měření neutralizován přísadkou 0,01 M HCl. Ukázalo se, že WC-Co povlaky při použití na Mg slitinách nevykazují dobrou korozní odolnost. Při měření se elektrolyt dostal množstvím pórů na rozhraní Mg slitiny a Co, kde vytvořil galvanický článek. Došlo tak k rychlému poškození povlaků. Pro zlepšení korozní odolnosti Mg slitin s WC-Co povlakem byla mezi substrát a povlak nanesena ochranná vrstva z hliníku (Al bond coat) o tloušťce 150  $\mu\text{m}$  nebo vrstva epoxidu, která je schopná vyplnit póry v povlaku. Nicméně metoda HVOF byla vyhodnocena jako velmi vhodná pro nanášení povlaku z WC-12Co.

Moscal a kol. [31] se zabývali mikrostrukturou a vlastnostmi keramických povlaků nanášených plazmovým nástřikem na hořčíkové slitině AZ91 zpracované vysokotlakým litím (HPDC). V rámci práce byly nanášeny povlaky WC-10Co, WC-8Co a NiCr (80/20) metodou APS na substrát AZ91 o tloušťce 5 mm. Povlaky NiCr měly tloušťku 100 a 200  $\mu\text{m}$ , povlaky karbidů byly charakterizovány tloušťkou přibližně 600 a 800  $\mu\text{m}$ . Práce zahrnovala charakteristiku slitiny AZ91 před otryskáním a po otryskání a nanášení povlaků, za použití stereometrické analýzy (laserovým profilometrem). Geometrie povrchu byla vyhodnocena pomocí topografických map (obr. 10).



Obr. 10: Topografické mapy povrchu slitiny AZ91, a) před tryskáním, b) po tryskání

Chemické složení slitiny po plazmatickém nástřiku bylo analyzováno pomocí SEM, mikrostruktura byla hodnocena pomocí světelného mikroskopu (LM) (obr. 11). Bylo zjištěno, že při vyšším zastoupení Co (WC-10Co) se v povlaku vyskytují fáze WC,  $WC_{1-x}$ ,  $W_2C$  a  $Co_3W_9C_4$ . Naopak v povlaku tvořeném WC-8Co byly přítomny pouze fáze  $WC_{1-x}$  a  $W_2C$ .



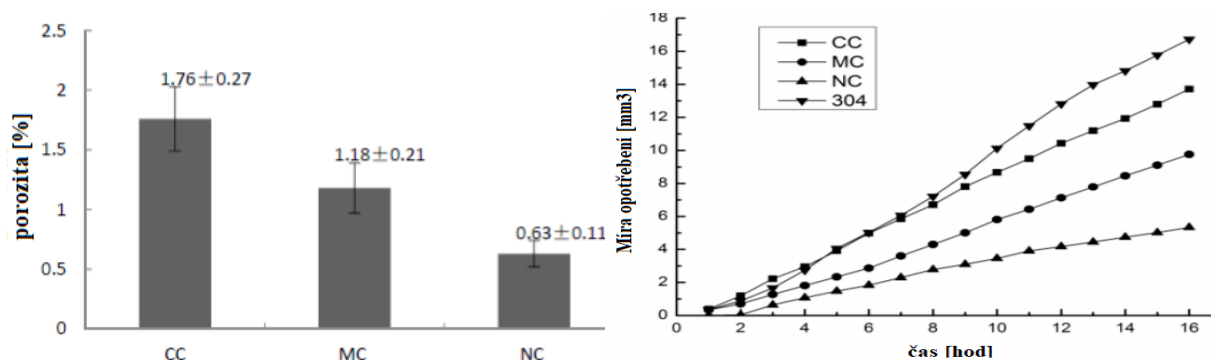
Obr. 11: Porovnání mikrostruktury povlaků a) WC-10Co, b) WC-8Co

V případě WC-Co povlaků byly praskliny na obou vzorcích, nezávisle na složení až do hloubky 50  $\mu\text{m}$  od povrchu. Bylo zjištěno, že při odlévání je povrch AZ91 značně znečištěn oxidy, popř. organickými nečistotami, které negativně ovlivňují adhezi povlaků. Nicméně povrchové úpravy (tryskání, broušení) mají pozitivní vliv na odstranění účinku tlakového lití a nečistot, které mohou s povrchem hořčíkových slitin reagovat. V závislosti na použití substrátu, by bylo vhodné vybrat správnou metodu předúpravy povrchu, protože tryskáním může docházet k vnášení nečistot z povrchu do pórů v materiálu.

Ding a kol. [32] se ve své práci zaměřili na charakterizaci mikrostruktury a odolnosti vůči kavitační erozi povlaků WC-Co (o různé velikosti zrn WC) deponovaných metodou HVOF. Byly použity 3 druhy WC-12Co prášku v závislosti na velikosti zrn WC. Konkrétně byl použit prášek nanostrukturovaný (30–50 $\mu\text{m}$ ), konvenční (50–500  $\mu\text{m}$ ) a multimodální vzniklý smísením konvenčního a nanostrukturovaného v poměru 7 : 3. Před nástřikem povlaku byl povrch substrátu odmaštěn a otryskán pomocí  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Povlak nanesený metodou HVOF měl tloušťku  $400 \pm 20 \mu\text{m}$ . Mikrostruktura nanostrukturovaného (NC), multimodálního (MC) a konvenčního povlaku (CC) byla charakterizována pomocí SEM a XRD analýzy. Bylo zjištěno, že při nástřiku povlaku dochází k dekarburizaci WC za vzniku fáze  $\text{W}_2\text{C}$  a elementárního W. Nanostrukturovaný WC-Co povlak má nižší porozitu (obr. 12) a vykazuje lepší odolnost vůči erozi než konvenční povlak WC-Co. Dále byla měřena tvrdost, lomová houževnatost a míra opotřebení povlaků. Zjištěné tvrdosti povlaků a lomové houževnatosti jsou uvedeny v tabulce (tabulka 5).

Tabulka 5: srovnání mechanických vlastností povlaků o různé velikosti zrn WC

povlak	tvrdost (HV0,2)	lomová houževnatost ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )
CC	$1034,0 \pm 77,5$	$3,76 \pm 0,38$
MC	$1523,0 \pm 157,0$	$4,19 \pm 0,65$
NC	$1541,0 \pm 80,0$	$4,88 \pm 0,47$



Obr. 12: a) porovnání porozity jednotlivých povlaků, b) srovnání míry opotřebení povlaků a substrátu (ušlechtilá ocel 304)

Odolnost WC-Co povlaků vůči kavitační erozi byla stanovena na ušlechtilé oceli 304 pomocí ultrazvukového kavitačního zařízení, kdy vzorky byly měřeny každou hodinu



s přesností 0,1 mg (pro zjištění úbytku hmoty v průběhu 16 hod testu). Jako měřený povlak byl vybrán povlak NC, protože vykazoval nejvyšší tvrdost a houževnatost. Při použití NC povlaku vzrostla CE odolnost o 45–60 % oproti CC, MC povlaku (v závislosti na povlaku).

## **4 CÍLE PRÁCE**

WC-CoCr povlak bude na povrch Mg slitiny deponován metodou HVOF. Žárově stříkaný WC-CoCr povlak a hořčíková slitina AZ91 budou charakterizovány z hlediska mechanických vlastností, prvkového, strukturního a fázového složení.

## 5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 5.1 Použitý substrát

Jako substrát pro nanášení WC-CoCr povlaků byla použita litá hořčíková slitina AZ91D, jejíž složení bylo stanoveno pomocí optického emisního spektrometru s doutnavým výbojem GDOES (Glow-Discharge Optical Emission Spectroscopy) (Spectrumat). Zjištěné složení bylo shodné se složením slitiny AZ91 daným normou ASTM B94 (tabulka 6) [33].

Tabulka 6: srovnání složení slitiny AZ91D dané normou se zjištěným složením metodou GDOES (složení je dáno v hm. %)

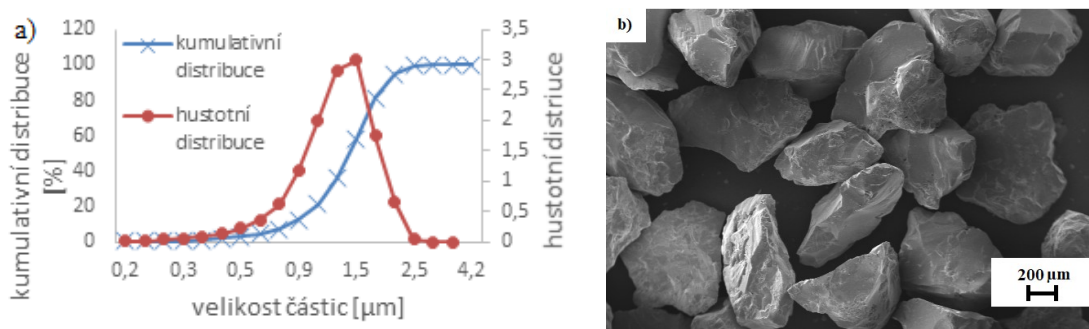
Prvek	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Ni	Zr
Norma	8,3–9,7	0,3–1,0	0,1–0,5	<0,1	<0,005	<0,002	–
GDOES	8,80	0,81	0,32	0,01	<0,01	<0,01	0,01

### 5.2 Proces tryskání

V rámci předúpravy povrchu byl pro otryskání hořčíkové slitiny AZ91 před nástřikem povlaku použitý umělý hnědý korund F36, který tříděním velikosti zrna podle FEPA má velikost částic ~500  $\mu\text{m}$ . Použitý hnědý korund však vykazoval širokou distribuci velikosti částic. Velikost částic byla ověřena pomocí granulometrického laserového analyzátoru Sympatec HELOS (H2568) & RODOR a pohybovala se v rozmezí 150–1100  $\mu\text{m}$  (obr. 13a). Největší zastoupení však tvořily částice o velikosti 667  $\mu\text{m}$  a 573  $\mu\text{m}$ . Snímek částic použitého abraziva (obr. 13b) dokazuje, že použitý korund nebyl porézní a byl tvořen nepravidelnými ostrohrannými útvary. V tabulce 7 je uvedeno složení korundu stanovené pomocí EDS (energiově disperzní spektrometr) a složení udávané dodavatelem.

Tabulka 7: srovnání složení tryskacího materiálu udávaného výrobcem a stanoveného pomocí EDS (složení je dáno v hm. %)

Oxid	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Volné Fe
Dodavatel	95,5	<1,4	1,5–3,0	<0,4	<0,5	<0,3	max. 0,01
EDS	92,05	4,16	2,79	0,54	0,14	0,31	-



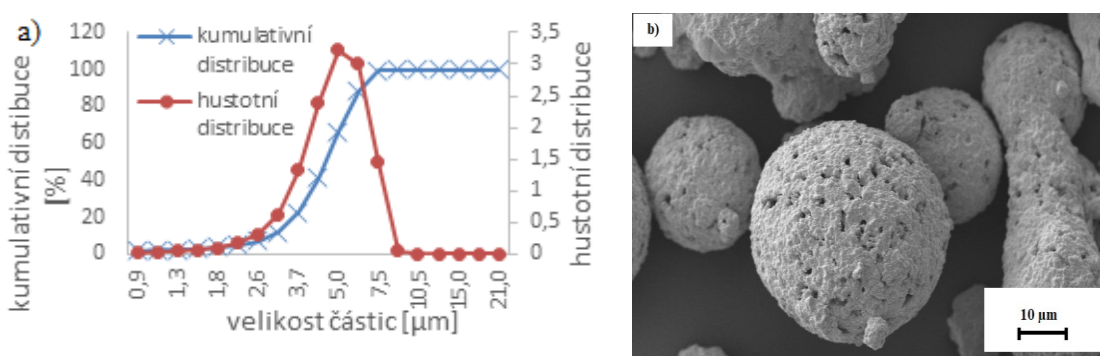
Obr. 13: Charakterizace použitého abraziva: a) granulometrická distribuční křivka použitého korundu b) SEM snímek částic korundu

### 5.3 Prášek WC-10Co4Cr

Pro přípravu WC-CoCr povlaku byl použitý komerčně dostupný prášek s obchodním označení WOKA 3652 FC (Oerlikon). Použitý prášek je tvořen z cca 86 hm. % WC, 10 hm. % Co a 4 hm. % Cr. Prvkové složení prášku zjištěné pomocí EDS, včetně porovnání s údaji od výrobce udává tabulka 8. Dále výrobce uvádí nominální rozdělení velikosti částic  $15 \pm 45 \mu\text{m}$ . Provedenou granulometrickou analýzou však bylo zjištěno, že největší zastoupení tvořili částice o velikosti 16–66 μm. Granulometrickou distribuci částic uvádí obr. 14a a morfologii prášku uvádí obr. 14b, z něhož je patrné, že aglomerované a slinované částice vykazují vysokou pórovitost.

Tabulka 8: srovnání prvkového složení WC-CoCr udávaného výrobcem a zjištěného pomocí EDS (prvkové složení je dáno v hm.%)

Prvek	W	Co	Cr	C	Fe
Výrobce	Zbytek	8,5–11,5	3,4–4,6	4,8–5,6	max. 0,2
EDS	85,1	10,8	4,1	–	–



Obr. 14: Charakteristika použitého prášku WC-CoCr; a) granulometrická distribuční křivka, b) SEM snímek částic WC-CoCr

## 5.4 Příprava povlaku

Vzorky slitiny AZ91 o velikosti 100×100×7 mm byly tryskány korundem pomocí tryskací jednotky Hunziker ST 1403 (Hunziker) ( $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $p = 3 \text{ bary}$ ) a následně byl na ně nanesen povlak WC-CoCr. Nanášení povlaku bylo provedeno metodou HVOF na vzduchu pomocí jednotky JP 5000, kdy jako palivo byl využit kerosin, oxidovadlem byl kyslík a nosným plynem prášku byl dusík. Povlak byl nanesen celkem v osmi vrstvách, aby byla dosaženo jeho požadované tloušťky ~400  $\mu\text{m}$ .

## 5.5 Metalografické hodnocení vzorků

### 5.5.1 Charakterizace slitiny AZ91

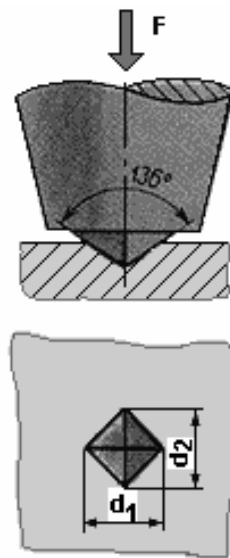
Pro charakterizaci mikrostruktury hořčikové slitiny AZ91 byly vzorky zalisovány do směsi pryskyřice Izofast a Clarofast (Struers) pomocí automatického lisu CitoPress-10 (Struers). Poté byly vybroušeny a vyleštěny pomocí metalografické brusky Tegamin-25 (Struers) standardním metalografickým způsobem. Dále byly vzorky slitiny AZ91 leptány pomocí leptadla Acetic Picral (4,2 g kyseliny pikrové, 10 ml vody, 10 ml koncentrované kyseliny octové a 70 ml EtOH) po dobu několika sekund, kdy došlo k odhalení jejich mikrostruktury. Mikrostruktura slitiny AZ91 byla hodnocena pomocí invertovaného světelného mikroskopu Zeiss Axio Observer Z1m (Zeiss) a pomocí Rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) Zeiss EVO LS-10 (Zeiss) s detektorem Oxford Instruments X-max 80 mm<sup>2</sup>.

### 5.5.2 Charakterizace povlaku WC-10Co4Cr

Slitina AZ91 s deponovaným WC-CoCr povlakem byla na metalografické pile Discotom-6 nařezána z původních vzorků o velikosti 100×100 mm na menší vzorky o velikosti cca 20×20 mm. Pro charakterizaci mikrostruktury a rozhraní substrát/povlak byly vzorky zality do pryskyřice Aka Resin a po jejím zatvrdnutí byly vzorky vybroušeny a vyleštěny standardním metalografickým způsobem na metalografické brusce Tegamin-25. Mikrostruktura připravených vzorků byla analyzována pomocí světelné (LM) a rastrovací elektronové mikroskopie (SEM). Prvkové složení povlaku a rozložení jednotlivých prvků a fází v povlaku bylo hodnoceno pomocí SEM s EDS. Pomocí XRD (rentgenové difrakční analýzy) bylo hodnoceno fázové složení povlaku po nástřiku a bylo porovnáno s fázovým složením původního prášku. K měření byl použit rentgenový difrakční spektrometr Empyrean (Pananalytical) s Cu anodou ( $K_{\alpha 1} = 1,5406 \text{ nm}$ ,  $K_{\alpha 2} = 1,5444 \text{ nm}$ ) a velikostí kroku  $0,0131^\circ$  při laboratorní teplotě.

### 5.5.3 Měření tvrdosti

Pomocí tvrdoměru LECO AMH55 (LECO) byla hodnocena tvrdost a mikrotvrdost povlaku WC-CoCr a slitiny AZ91. Měření bylo provedeno při zatíženích 10, 50, 300 a 1000 g s výdrží 10 vteřin dle normy ASTM E384 (obr. 15). Vyhodnocení velikosti a tím i tvrdosti vtisků bylo provedeno pomocí softwaru Cornerstone.



Obr. 15: Schéma zkoušky tvrdosti dle Vickerse [34]

Tvrdost dle Vickerse je určena poměrem vlačovací síly  $F$  a povrchu vtisku. Hodnota tvrdosti je počítána pomocí následujícího vztahu:

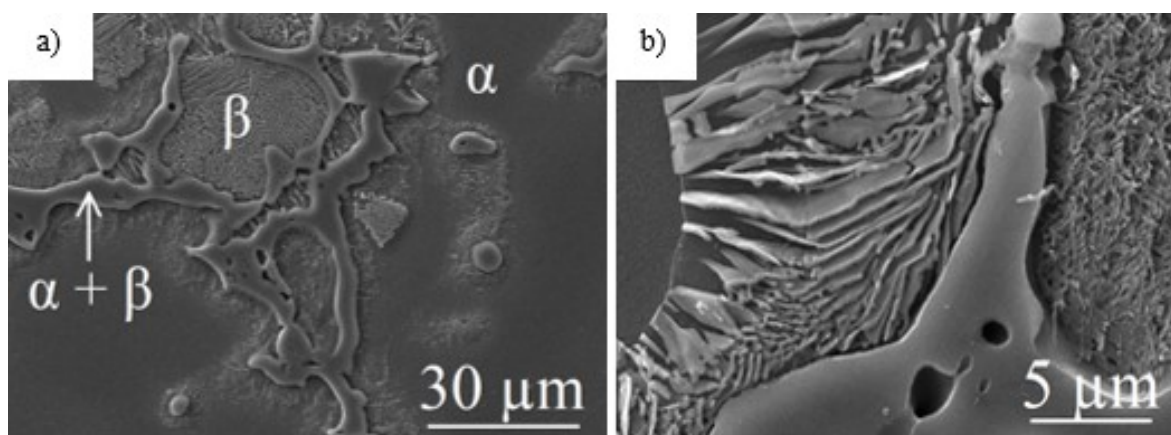
$$HV = 0,189 \cdot \frac{F}{d^2}$$

kde  $F$  je použité zatížení,  $d$  je délka úhlopříčky provedeného vtisku [34].

## 6 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 6.1 Hodnocení mikrostruktury slitiny AZ91

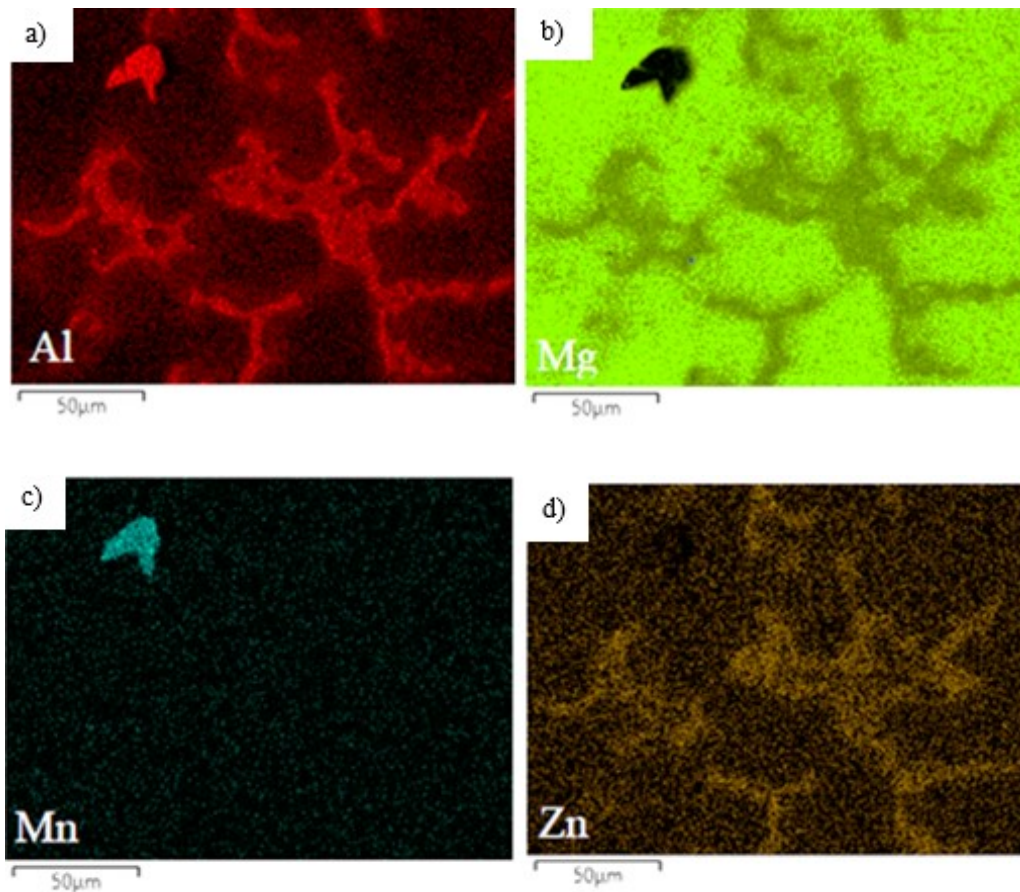
Obr. 16a a 16b zobrazují mikrostrukturu slitiny AZ91 hodnocenou pomocí SEM mikroskopie. Na obr. 16a je patrná heterogenní mikrostruktura Mg slitiny AZ91, která je tvořená tuhým roztokem Al v Mg ( $\alpha$ ), fází  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> ve formě diskontinuálního precipitátu a eutektikem ( $\alpha + \beta$ ). Eutektikum vzniká na hranicích zrn a současně je obklopeno diskontinuálním precipitátem fáze  $\beta$ . Na obr. 16d je dobře vidět lamelární struktura diskontinuálního precipitátu  $\beta_D$  fáze (Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>).



Obr. 16: a) mikrostruktura slitiny AZ91-oblast eutektika a diskontinuálního precipitátu, b) detail oblast eutektika a diskontinuálního precipitátu, leptadlo: pikral

Z prvkové mapy (obr. 17a) jsou dobře viditelné oblasti bohaté na hliník. Hliník je nejvíce zastoupen v oblastech odpovídajících fází Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> (diskontinuální precipitát) a Al<sub>8</sub>Mn<sub>5</sub>. Oblasti s nejvyšším zastoupením manganu odpovídají fází Al<sub>8</sub>Mn<sub>5</sub>. Ve struktuře slitiny však mohou vznikat i další fáze typu AlMn, zejména pak Al<sub>11</sub>Mn<sub>4</sub>. Lunder [35] ve své práci uvádí, že mangan je do slitiny přidáván pro dosažení lepší korozní odolnosti a svařitelnosti. Nicméně, jak uvádí Spigarelli a kol. [36] přítomnost manganu je v hořčkových slitinách žádoucí i pro jeho tepelnou stabilitu, která pozitivně ovlivňuje odolnost vůči creepu.

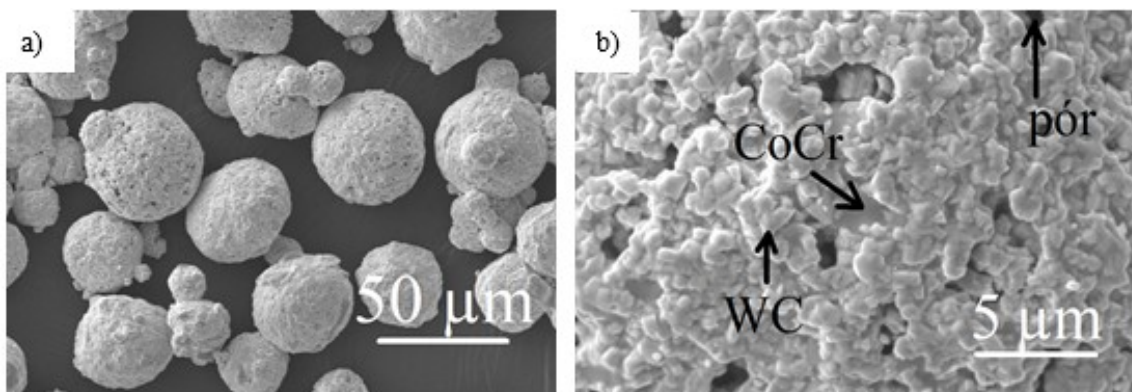
Zinek je spolu s Al nejvíce zastoupen v oblastech odpovídající fází Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>. Literatura uvádí, že částečnou substitucí hliníku zinkem vzniká Mg<sub>17</sub>Al<sub>11,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>. Zinek bývá do slitiny přidáván pro zvýšení její pevnosti zlepšení odolnosti vůči atmosférické korozi a zjemnění zrna. Nicméně přítomnost zinku současně zvyšuje vnitřní pnutí [9–10;41].



Obr. 17: Prvkový mapping slitiny AZ91

## 6.2 Prášek WC-CoCr

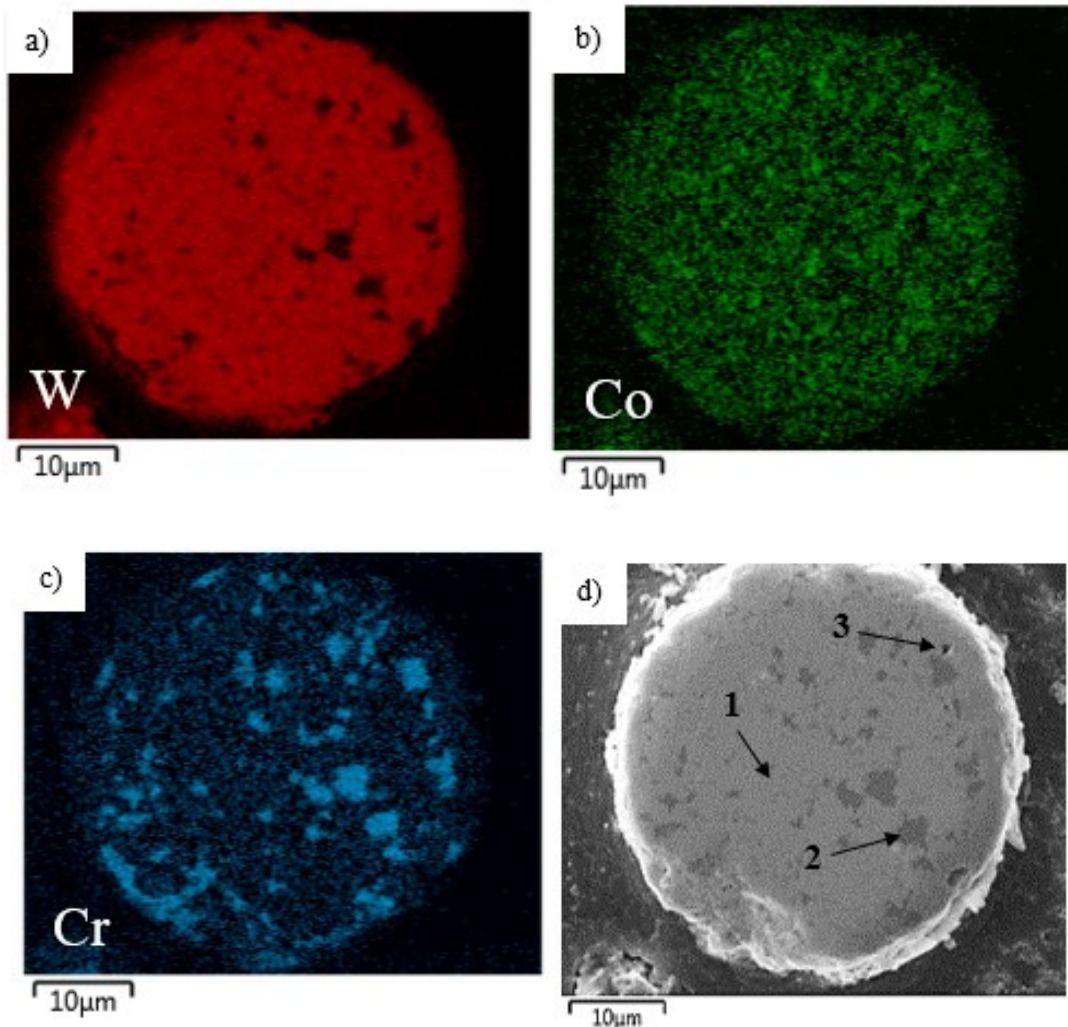
Na snímku 18a je viditelná morfologie prášku WC-CoCr. Částice byly sférické a porézní. Pórovitost WC-CoCr prášku je způsobena výrobou (aglomerací a slinováním) [5]. Při větším zvětšení (obr. 18b) je možné rozlišit i jednotlivé fáze prášku, kdy oblasti WC mají charakter ostrohranných zrn, mezi nimiž jsou oblasti bohaté na Co, tvořící matici.



Obr. 18: SEM snímky prášku WC-CoCr



EDS analýza prokázala, že distribuce zrn karbidu wolframu v částicích WC-CoCr není homogenní (obr. 19). Z prvkové analýzy jsou rozlišitelné oblasti se zvýšeným obsahem Co a Cr. Nehomogenity jsou zřejmé i na SEM snímku metalografického výbrusu, kdy jsou vidět světle šedé (1), tmavě šedé (2) a černé oblasti (3). Světlé oblasti reprezentují zrna WC, tmavší oblasti přítomnost matrice Co-Cr a černé oblasti značí póry.

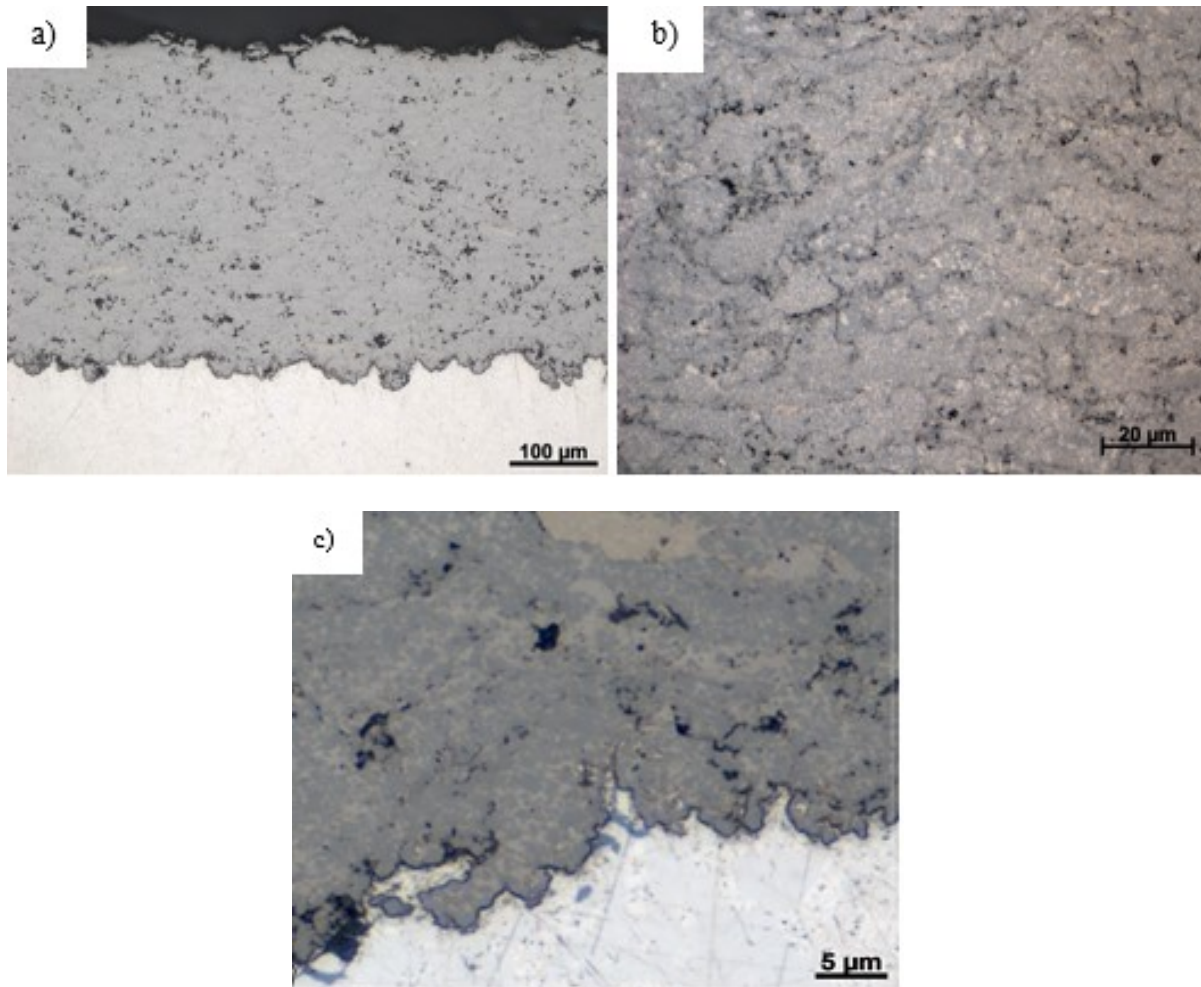


Obr. 19: Prvkový mapping částice prášku WC-10Co4Cr

### 6.3 Mikrostruktura WC-10Co4Cr povlaku

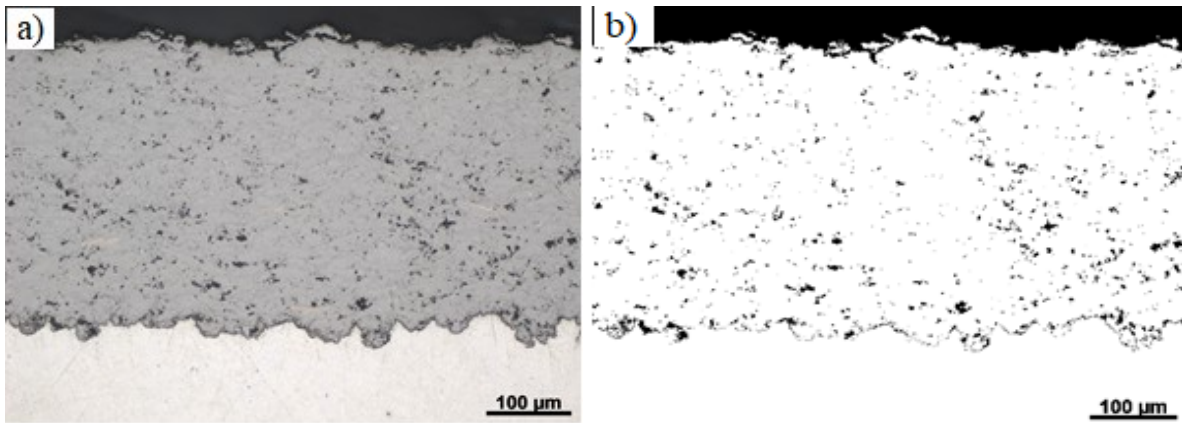
Pomocí světelného mikroskopu byla pozorována mikrostruktura povlaku deponovaného na substrátu AZ91. Povlak tvořil rovnoměrnou vrstvu o tloušťce cca 400  $\mu\text{m}$  (obr. 20a). Na rozhraní WC-CoCr povlaku a slitiny AZ91 (obr. 20c) nebyla viditelná výrazná vrstva oxidů, která při nástřiku metodou HVOF může vznikat. Viditelné oblasti fází ( $\alpha\text{-Mg}$ ,  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  atd.)

slitiny AZ91 neměly negativní vliv na výsledné chování a pravděpodobně ani na adhezi povlaku.



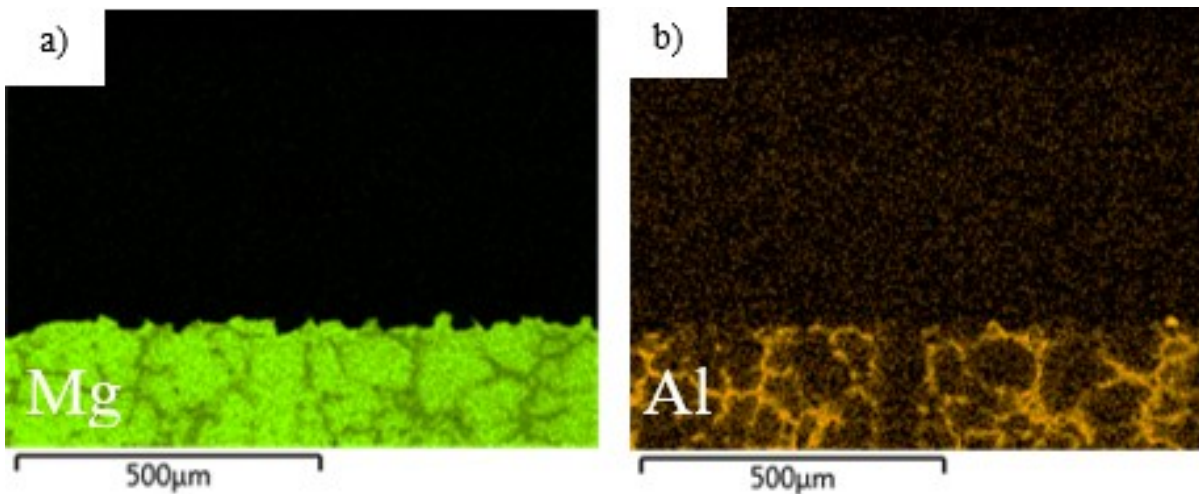
Obr. 20: Snímky povlaku WC-CoCr na povrchu slitiny (LM): a) snímek zachycující šířku povlaku, b) mikrostruktura povlaku, c) detail rozhraní povlaku a slitiny AZ91

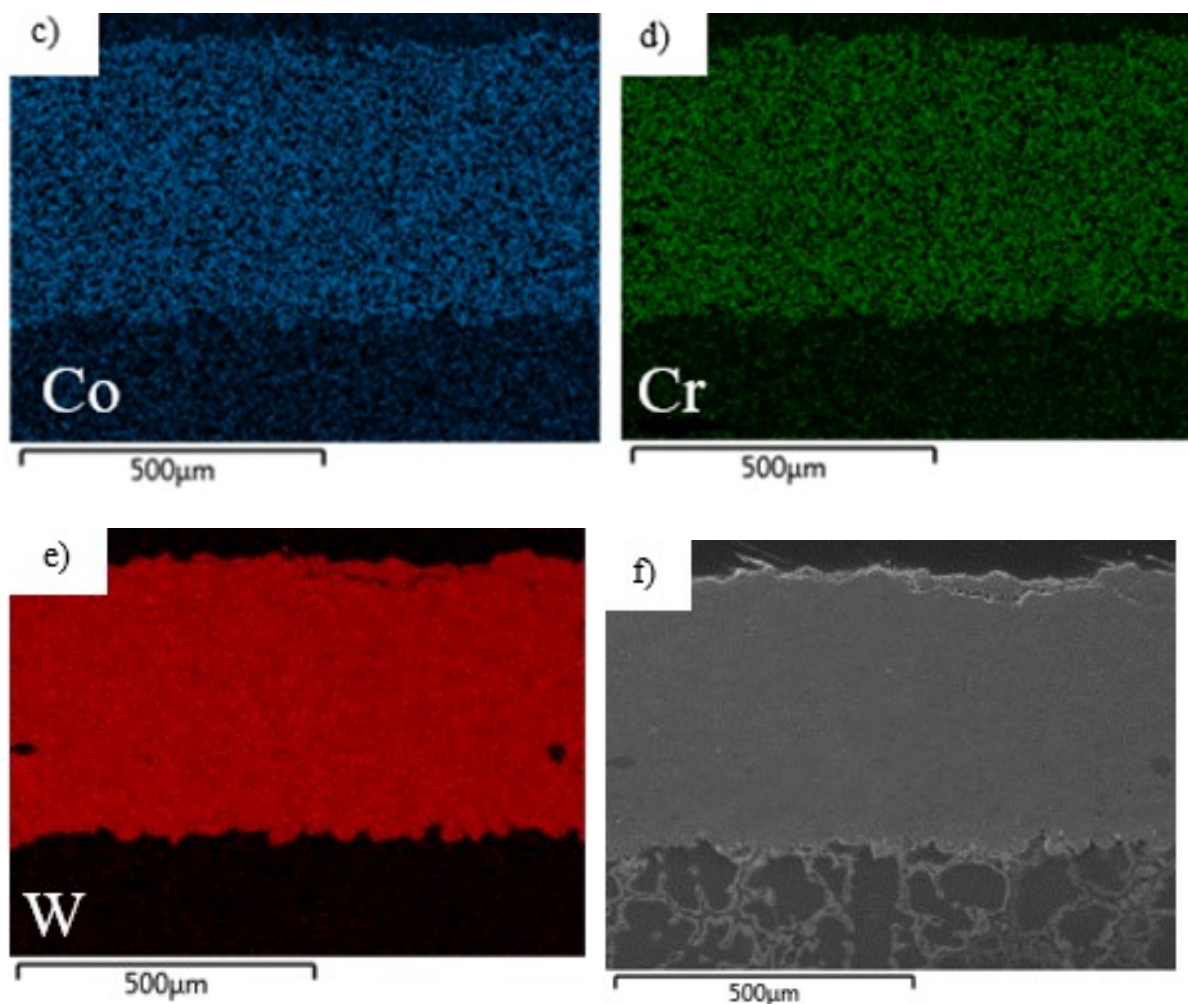
Obrazovou analýzou pomocí softwaru ImageJ byla stanovena porozita povlaku (obr. 21). Měření bylo provedeno celkem 3× a průměrná porozita deponovaného povlaku činila 2,6 %. Naměřená porozita byla oproti standartní porozitě povlaků nanesených metodou HVOF vyšší. Nárůst porozity mohl být zapříčiněn výrobou prášku WC-CoCr (slinování, aglomerace), jeho složením, procesem nástřiku, a především procesem broušení a leštění vzorku. Povlaky nanášené metodou HVOF se vyznačují pórovitostí, která se pohybuje dle literatury v rozmezí 1–2 % v závislosti na nanášeném materiálu (porozita některých povlaků může být i menší než 0,5 %) [21]. Oproti tomu další metody žárových nástřiků např. plazmatický nástřik nebo elektrický oblouk poskytují povlaky, jejichž porozita se pohybuje v rozmezí 2–8 % [37].



Obr. 21: a) LM snímek povlaku WC-CoCr, b) upravený snímek pro stanovení porozity

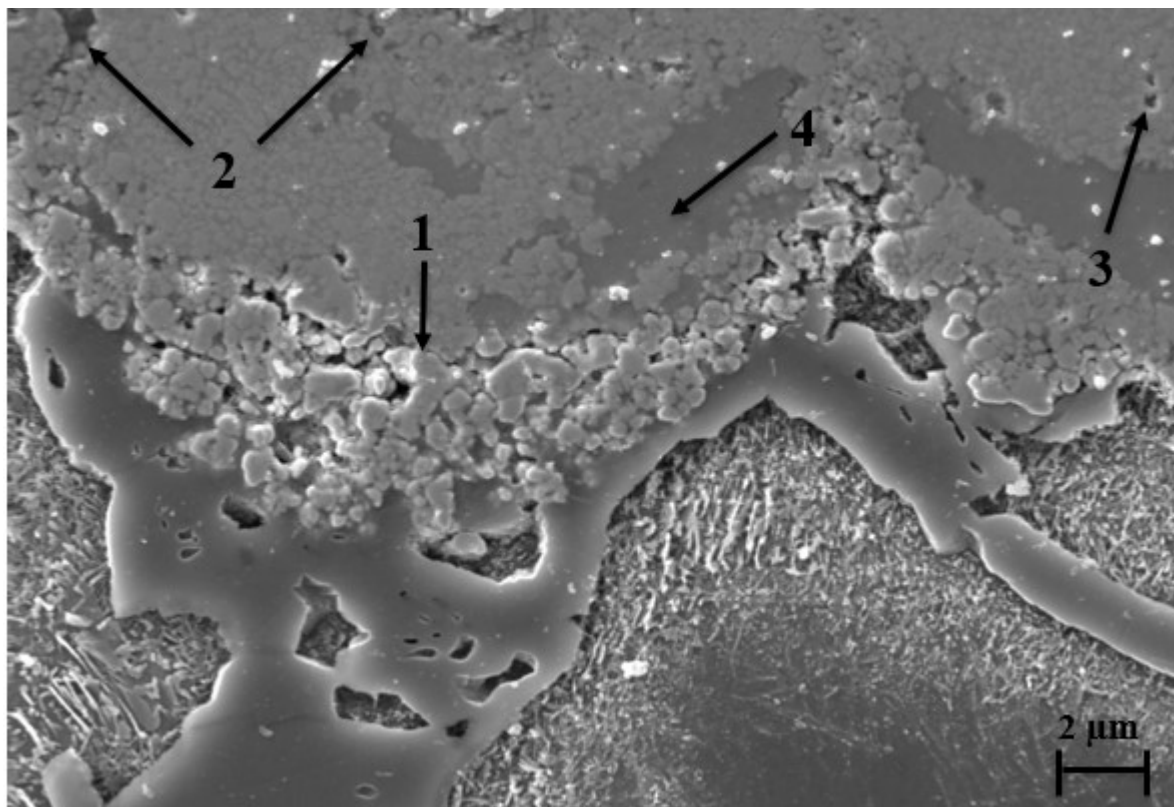
Výsledky EDS analýzy povlaku včetně rozhraní povlak/substrát jsou zachyceny na obr. 22. Mezi zjišťované prvky patřily: hořčík, hliník, kobalt, chrom a wolfram. Jak je vidět na snímcích, rozložení kobaltu, chromu a wolframu v povlaku je z makroskopického pohledu homogenní. V oblasti slitiny AZ91 lze dobře odlišit fáze s vyšším obsahem hořčíku a hliníku.





Obr. 22: Mapy prvkového složení slitiny AZ91 a povlaku WC-CoCr na jejich rozhraní

Pomocí elektronové mikroskopie byla detailně posouzena mikrostruktura rozhraní povlak/substrát (obr. 23). Nejnižší vrstvy nanášeného povlaku jsou tvořeny nenatavenými nebo částečně natavenými částicemi prášku WC-CoCr (1), viditelné jsou i okraje splatu (2) a póry (3). V povlaku jsou viditelné i rozsáhlé oblasti matrice (4). Tyto oblasti se nenacházely pouze u rozhraní Mg substrát/povlak ale v celém objemu povlaku. Oblasti způsobují lokální pokles tvrdosti a odolnosti proti abrazi a erozi povlaku, jelikož se zde nenachází tvrdé částice WC. Na rozhraní nedochází k výraznému praskání povlaku, naopak povlak vykazuje velmi dobrou přilnavost ke slitině AZ91 bez výskytu oxidické vrstvy.

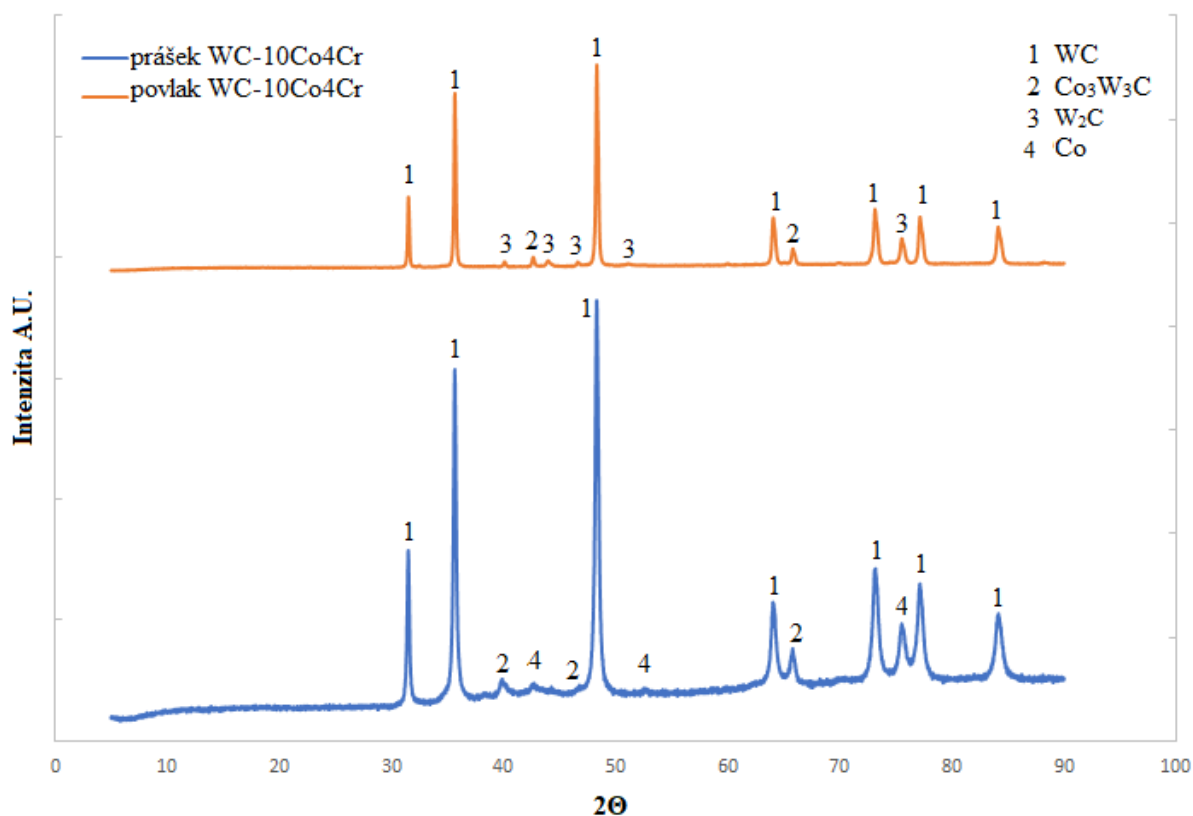


Obr. 23: Detail mikrostruktury rozhraní povlak/substrát (SEM)

Provedením XRD analýzy (obr. 24), byla kromě fází WC a Co potvrzena v povlaku i přítomnost fáze  $W_2C$  a  $Co_3W_3C$ . Jak uvádí ve své práci Kurlov a Rempel [38] fáze  $Co_3W_3C$  může vznikat při teplotě kolem  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Z grafu je patrné, že pík fáze WC dosahoval nejvyšší intenzity v prášku i povlaku WC-CoCr, nicméně s nástřikem došlo k jejímu poklesu. Pokles intenzit píků Co a WC byl zapříčiněn podmínkami nanášení metodou HVOF, kdy za vyšších teplot dochází k reakcím mezi WC a matricí, rozkladem WC, apod. Navíc během nástřiku docházelo dopadem na substrát k plastické deformaci WC-CoCr částic. Deformace byla spojena s množstvím strukturních defektů v krystalové mřížce.

Dále během nástřiku povlaku došlo ke vzniku fáze  $W_2C$ , která nebyla v prášku detekována. Fáze  $W_2C$  vznikla jako důsledek dekarburizace a rozkladu zrn WC za vyšších teplot. Fáze  $Co_3W_3C$  byla přítomná i v původním prášku, nicméně intenzita této fáze výrazně narůstala po nástřiku povlaku.

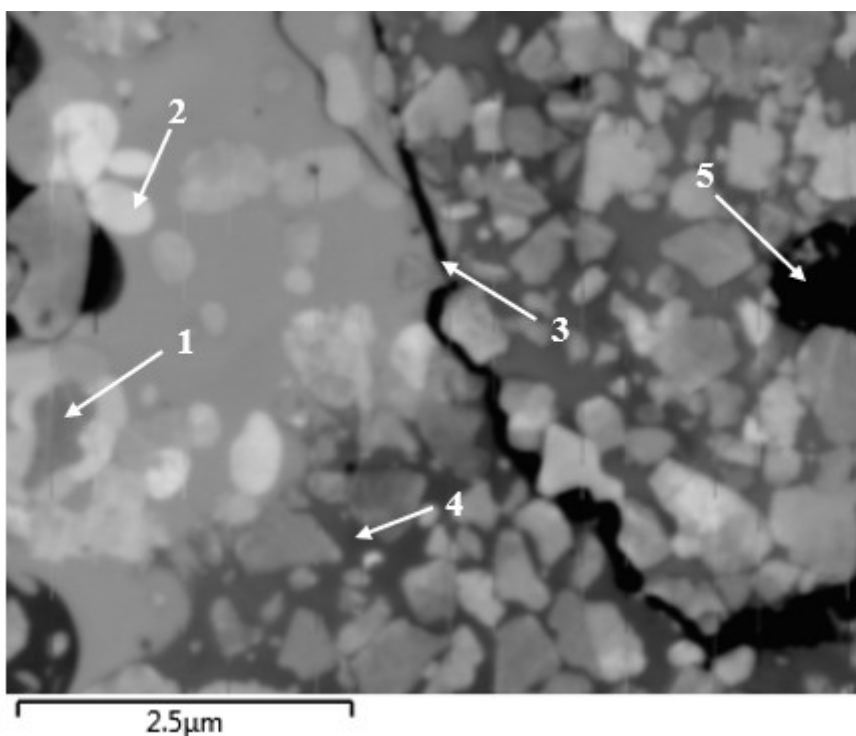


Obr. 24: XRD graf stanovení složení prášku WC-10Co4Cr

Mikrostruktura deponovaného WC-CoCr povlaku (obr. 25) byla tvořena množstvím fází. Dobře viditelné jsou částice zrn WC, u kterých docházelo během HVOF nástřiku k určitému stupni natavení. Vlivem natavení získaly některé původně ostrohranné částice WC (obr. 25 – oblast 1) zaoblený tvar díky rozpuštění v matrici. Rozkladem částic WC došlo ke vzniku fáze W<sub>2</sub>C (obr. 25 – oblast 2), jak popisuje rovnice 4. Jak je patrné ze snímku 25, k výraznému rozpouštění zrn WC docházelo převážně na hranicích splatu (obr. 25 – oblast 3), kde byla současně pozorována vyšší koncentrace fází W<sub>2</sub>C a směsných karbidů Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C. Tyto směsné karbidy vznikají vlivem tepelně aktivovaných reakcí mezi matricí a částicemi WC, dekarburizací v plamenu a oxidací částic, jak popisují rovnice 1–3 [22;26].

Vznik fáze W<sub>2</sub>C je doprovázen pnutím v jejich okolí a objemovými změnami. Tyto změny vedou ke vzniku trhlin v povlaku.

Protože je wolfram velmi těžký kov ( $\rho = 19,26 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) [39], je na BSE (zpětně odražené elektrony) snímku reprezentován světlými oblastmi. Naopak oblasti matrice (Co, Cr) odpovídá výrazně tmavší oblast (obr. 25 – oblast 4).



Obr. 25: Detail mikrostruktury povlaku WC-CoCr

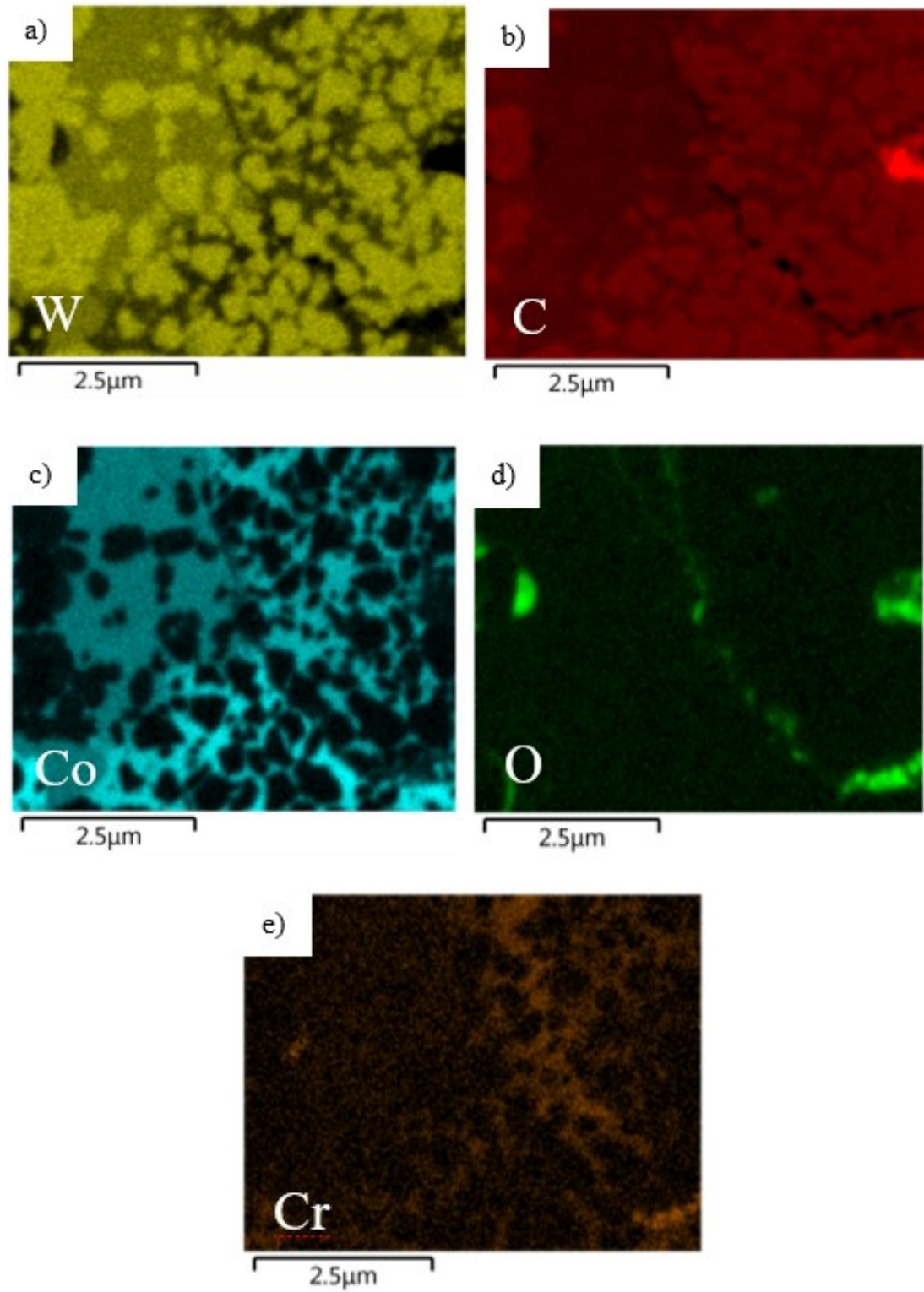
Ke stejným závěrům dospěli i např. autoři Katranidis [24], Swetzke [23] nebo Berger [26]. Berger se ve své studii věnoval problematice nanášení povlaku WC-CoCr metodou HVOF, Katranidis se ve své práci zaměřil zejména na vliv dekarburizace a tepelně aktivovaných reakcí na složení povlaku a Swetzke řešil zejména vliv rychlého chlazení na fázové složení povlaku.

Z prvkového mappingu WC-CoCr povlaku (obr. 26) je dobře vidět, že nejvyšší obsah wolframu je v oblastech WC a  $W_2C$ . Jak dokazuje EDS analýza (obr. 26a a 26b) fáze WC a  $W_2C$  lze částečně rozpoznat na základě rozdílného množství uhlíku. Větší poměrné množství uhlíku je obsaženo v částicích WC, naopak menší množství je ve fázi  $W_2C$ . Tyto oblasti je možné rozlišit porovnáním i na snímku 25 ( $W_2C$  oblasti se jeví světlejší).

Z obr. 26 je dobře vidět, že v oblastech s výraznou dekarburizací je v matici rozpuštěno větší množství W než je tomu v neovlivněné oblasti. Koncentrace Co a Cr je nižší v oblastech s větším obsahem W (oblast s výraznou dekarburizací) než v oblastech, kde nedošlo k tak výrazné dekarburizaci a rozpouštění částic WC (obr. 26c a 26e).

Na obr. 26d jsou dobře rozlišitelné oblasti se zvýšenou koncentrací kyslíku. Jedná se především o oblasti pórů (viz obr. 25 – oblast 5) a hranic splatek. V těchto oblastech dochází více k oxidaci

a difúzi volného uhlíku k povrchu za vzniku CO/CO<sub>2</sub>. Podobné výsledky publikoval i Katranidis [24] a Guillemany [28].



Obr. 26: EDS analýza povlaku WC-CoCr



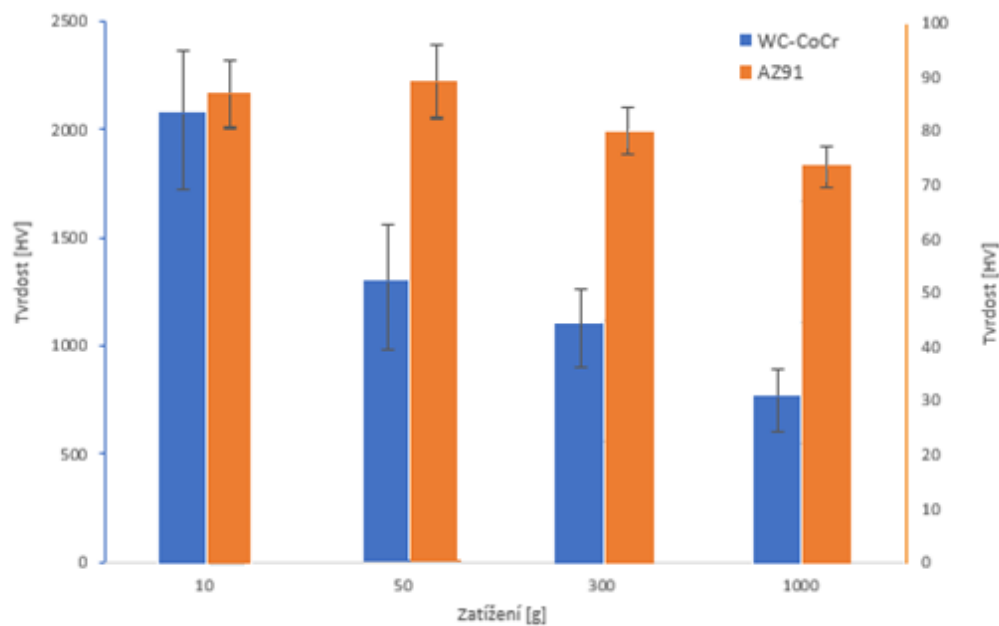
### 6.3.1 Hodnocení tvrdosti

V rámci charakterizace hořčíkové slitiny AZ91 i deponovaného WC-CoCr povlaku bylo provedeno stanovení jejich tvrdosti dle Vickerse.

Měřením tvrdosti žárového nástřiku WC-CoCr při daných zatíženích bylo zjištěno, že s rostoucím zatížením se zvyšuje vliv pórovitosti a strukturních defektů povlaku na naměřené hodnoty tvrdosti.

Při zatížení 10 g byly naměřené hodnoty tvrdosti výrazně ovlivněny fázovým složením v místě vtisku. Tvrdost povlaku se tak pohybovala od 788 HV1 až po 2087 HV0,01,

Z měření tvrdosti slitiny AZ91 vyplývá, že tvrdost nebyla výrazně ovlivněna zvyšujícím se zatížením. Nástřikem WC-CoCr povlaku může dojít k nárůstu tvrdosti povrchu ze  $71 \pm 5$  HV0,3 (Mg slitina) na  $1116 \pm 109$  HV0,3 (povlak). Pro lepší přehlednost jsou naměřené hodnoty tvrdostí slitiny a povlaku vyneseny v grafu 1.



Graf 1: Porovnání tvrdosti žárového nástřiku WC-CoCr se slitinou AZ91 při různých zatíženích

Z grafu vyplývá, že žárový nástřik WC-CoCr má mnohonásobně vyšší tvrdost než slitina AZ91. Porovnáním průměrných tvrdostí WC-CoCr a AZ91 je tvrdost nástřiku přibližně 18× vyšší. Z tohoto důvodu nacházejí karbidy wolframu široké uplatnění při ochraně železných i neželezných kovů vůči jejich opotřebení a korozi.

Mechanickými vlastnostmi povlaku WC-10Co-4Cr včetně jeho tvrdosti se zabýval i Wang a kol. [40], kteří ve své práci srovnávali vlastnosti povlaku nanesených metodou HVOF a HVAF. Z jejich výsledků vyplývá, že tvrdost povlaku WC-10Co-4Cr naneseného metodou HVOF činila  $1047 \pm 112,3$  HV<sub>0,3</sub>. Avšak výsledná tvrdost povlaku je různá i v závislosti na podmínkách nástřiku povlaku a velikostí nanášených částic. To dokazuje i práce autorů Dinga a kol. [32], v níž autoři poukazují na to, že s klesající velikostí částic roste tvrdost povlaku. Pro požadovanou tvrdost povlaku je tedy vhodné posoudit i granulometrickou distribuci částic.

## 7 ZÁVĚR

Práce se zabývala charakterizací slitiny AZ91, prášku WC-CoCr a jeho deponovaného povlaku metodou HVOF na slitině AZ91. Teoretická část shrnovala základní poznatky z oblasti žárového stříkání, pozornost byla věnována kovokeramickým povlakům i hořčíkovým slitinám. V neposlední řadě se teoretická část věnovala i fázovým přeměnám a interakcím v povlaku WC-CoCr. Na teorii navázala kapitola současný výzkum, ve které se autoři věnovali mechanickým, tribologickým i elektrochemickým vlastnostem povlaků, interakcím částic v povlaku a vlivem jejich velikosti na výsledné vlastnosti povlaku.

V rámci výsledků experimentální části bakalářské práce byla provedena fázová, strukturní a mikrostrukturní analýza povlaku. Strukturní a mikrostrukturní analýza povlaku, výchozího prášku a Mg substrátu byla provedena pomocí EDS a SEM analýzy. Povlak deponovaný metodou HVOF tvořil rovnoměrnou vrstvu o šířce cca 400  $\mu\text{m}$ , měl porozitu 2,6 % a na jeho povrchu nebyla výrazná vrstva oxidů, ani defektů. Fázové složení, prášku i povlaku bylo posouzeno pomocí XRD analýzy která prokázala fázové změny po žárovém stříkání. Tyto změny byly vyvolány zejména vysokou teplotou nástřiku, při níž došlo k reakcím mezi WC a maticí, strukturním defektům a dekarburizaci. Během dekarburizace došlo k rozpouštění zrn WC za vzniku fáze  $\text{W}_2\text{C}$ , vzniku elementárního wolframu, směsných karbidů a k oduhličení povlaku.

U povlaku a slitiny byla proměřena tvrdost a mikrotvrdost povlaku i slitiny AZ91 metodou dle Vickerse. Z měření tvrdosti vyplývá, že tvrdost slitiny AZ91 i WC-CoCr povlaků je závislá na aplikovaném zatížení. Tvrdost AZ91 se pohybovala od  $66 \pm 4 \text{ HV}_1$  do  $79 \pm 7,6 \text{ HV}_{0,05}$  a tvrdost povlaku od  $788 \pm 74,5 \text{ HV}_1$  do  $2087 \pm 337 \text{ HV}_{0,01}$ . Povlak dosahoval přibližně 18× vyšší tvrdosti v porovnání s Mg substrátem. Zvýšení tvrdosti tak poskytuje rozšíření spektra použití hořčíkových slitin v průmyslu.

Na základě naměřených výsledků lze konstatovat, že cíle práce byly splněny v plném rozsahu.

Pro posouzení vhodnosti povlaku na třením namáhané součásti by se další práce mohly zabývat hodnocením tribologických vlastností a adhezního chování povlaku. Popřípadě stanovením vlastností povlaku pro vysokoteplotní aplikace.

## 8 LITERATURA

1. CZERWINSKI, F. *Magnesium Alloys- Design, Processing and Properties*. 2011.
2. JANOVEC, J. a kol. *Perspektivní materiály*. Vyd.3., přeprac. Praha: České vysoké učení technické, 2008. ISBN 978-80-01-04167-3.
3. NĚMEC, M., A PROVAZNÍK, J. *Slévárenské slitiny neželezných kovů*. Praha: České vysoké učení technické, 2008. ISBN 978-80-01-04116-1.
4. ROUČKA, J. *Metalurgie neželezných slitin*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2004. ISBN 80-214-2790-6.
5. SCHWETZKE, R. a KREYE, H. *Microstructure and properties of tungsten carbide coatings sprayed with various high-velocity oxygen fuel spray systems*. Springer-Verlag, 1999(3), 433-439. ISSN 1059-9630.
6. KIZLINK, J. *Technologie chemických látek a jejich použití*. 4., přeprac. a dopl. vyd. Brno: Vutium, 2011. ISBN 978-80-214-4046-3.
7. MOHYLA, M. *Technologie povrchových úprav kovů*. 3. vyd. Ostrava: VŠB: Technická univerzita, 2006. ISBN 80-248-1217-7.
8. BUCHTÍK, M. *Příprava povlaků na bázi Ni-P na tvářených hořčíkových slitinách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 76 s.
9. DRÁPALA, J. a kol. *Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík - příměs*. Ostrava: Vysoká škola báňská - TU Ostrava, 2004. 172 s. ISBN 80-248-0579-0.
10. KAINER, K. U. *Magnesium alloys and their applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2000, 798 s. ISBN 3-527-30282-4.
11. ASM HANDBOOK. 10th editon. Materials Park, Ohio: ASM International, 2016. ISBN 978-0-87170-377-4.
12. CZERWINSKI, Frank. *Welding and Joining of Magnesium Alloys*. Magnesium Alloys - Design, Processing and Properties [online]. InTech, 2011, [cit. 2019-09-28]. ISBN 978-953-307-520-4. Dostupné na: <http://www.intechopen.com/books/magnesium-alloys-design-processing-and-properties/welding-and-joining-of-magnesium-alloys>
13. MM Průmyslové spektrum.: *Výroba a zpracování*: [příloha časopisu MM průmyslové spektrum]. Praha: Industria Press, 2005. Dostupné na: <https://www.mmspektrum.com>.
14. ITSUKAICHI a kol., *Spray powder and method for its production*, US Patent, Patent No. US 6,641,917, B2, 2003.
15. PLASMAMETAL.CZ, *Žárové stříkání*. [online]. 2019. [cit. 2019-10-13] Dostupné na: <https://www.plasmametal.cz/pouzite-technologie>

16. **FAUCHAIS, PIERRE L.** *Thermal spray fundamentals: from powder to part*. New York, NY: Springer Science and Business Media, 2013. ISBN 978-0-387-28319-7.
17. **DAVIS, J. R. ASM INTERNATIONAL.** *Handbook of Thermal Spray Technology* [online]. USA: ASM International, 2004 [cit. 2019-10-13]. ISBN 978-0- 87170-795-6. Dostupné na: [www.asminternational.org](http://www.asminternational.org)
18. **PAWŁOWSKI, L.** *The science and engineering of thermal spray coatings*. 2. vyd., Hoboken, NJ: Wiley, 2008, 626 s. ISBN 978-047-1490-494.
19. **LÍBAL, M.** *Stanovení hlavních parametrů ovlivňujících přilnavost a odolnost povlaků žárových nástřiků vytvořených elektrickým obloukem*. 2013. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta strojní.
20. **TECHNOLOGIE ŽÁROVÝCH NÁSTŘIKŮ: Aplikace, kvalita povlaků a rizika při jejich výrobě** [online]. 2017. [cit. 2019-08-05] Dostupné na: <http://www.konstrukce.cz/clanek/technologie-zarovych-nastriku-aplikace-kvalita-povlaku-a-rizika-pri-jejich-vyrobe/>
21. **SERVIS ARMATUR: VYSOKORYCHLOSTNÍ NÁSTŘIK HVOF (High Velocity Oxy Fuel)** [online]. 2019 [cit. 2019-10-13]. Dostupné na: <http://www.servisarmatur.cz/index.php?page=high-velocity-spray>
22. **KURLOV, A. S. a A. I. GUSEV.** *Tungsten Carbides and W–C Phase Diagram*. Inorganic Materials. Pleiades Publishing, 2006(42), 156-163. ISSN 0020-1685.
23. **SCHWETZKE, R. a KREYE, H.** *Microstructure and properties of tungsten carbide coatings sprayed with various high-velocity oxygen fuel spray systems*. Springer-Verlag, 1999(3), 433-439. ISSN 1059-9630.
24. **KATRANIDIS, V. a kol.** *Experimental study of high Velocity Oxy-Fuel sprayed WC-17Co coatings applied on complex geometries*. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2017, 311, str. 206-215 [cit. 2019-11-16]. Dostupné na: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897217300166>
25. **PARCO, M a kol.** *Investigation of HVOF spraying on magnesium alloys*. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2006, 201(6), str. 3269-3274 [cit. 2019-11-16]. ISSN 02578972. Dostupné na: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897206005184>
26. **BERGER, L-M.** *Binary WC and Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-containing hard metal compositions for thermally sprayed coatings*. 118. DOI: 10.1088.
27. **YILDIZ, F.** *Tribological Properties of WC-12Co Coating on AZ91 Magnesium Alloy Fabricated by High Velocity Oxy-Fuel Spray*. *High Temperature Materials and*

- Processes [online]. 2014, roč. 33, č. 1, [cit. 2019-11-16]. Dostupné na: <https://www.degruyter.com/view/j/htmp.2014.33.issue-1/htmp-2013-0018/htmp-2013-0018.xml>
28. **GUILLEMANY, J.M a kol.** *Study of The Properties of WC-Co Nanostructured Coatings Sprayed by High Velocity Oxy-Fuel.* 2005, Sv. 14(3), str. 405-413, DOI: 10.1361/105996305X59350
  29. **MEHRJOU, B. a kol.** *Laser surface treatment of AZ91 magnesium alloy presprayed with WC-Co.* Surface Engineering. 2016, Sv. 32(12), str. 893-901. ISSN 0267-0844.
  30. **PARCO, M a kol.** *Investigation of HVOF spraying on magnesium alloys.* Surface and Coatings Technology [online]. 2006, 201(6), str. 3269-3274 [cit. 2019-11-16]. ISSN 02578972. Dostupné na: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897206005184>
  31. **MOSKAL, G. a kol.** *Characterization of Microstructure and Properties of Plasma Sprayed Ceramic Coatings on AZ91 Magnesium Alloy.* Defect and Diffusion Forum [online]. 2011, 312-315, str. 571-576 [cit. 2019-11-18]. Dostupné na: <https://www.scientific.net/DDF.312-315.571>
  32. **DING, X. a kol.** *Microstructure and Cavitation Erosion Resistance of HVOF Deposited WC-Co Coatings with Different Sized WC.* Coatings [online]. 2018, roč. 8, č. 9, [cit. 2019-11-18]. Dostupné na: <http://www.mdpi.com/2079-6412/8/9/307>
  33. **ASTM B94**, Standard Specification for Magnesium-Alloy Die Castings, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007, dostupné na: [www.astm.org](http://www.astm.org)
  34. **PROINEX.CZ**, *Testování tvrdosti kovů Rockwell, Brinell, Vickers, Leeb.* [online]. [cit. 2019-07-24]. Dostupné na: [https://www.proinex.cz/cs/blog/7\\_testovani-tvrlosti-kovu-rockwell-brinell-vickers](https://www.proinex.cz/cs/blog/7_testovani-tvrlosti-kovu-rockwell-brinell-vickers)
  35. **LUNDER, O. a kol.** *Effect of Mn Additions on the Corrosion Behavior of Mould-Cast Magnesium ASTM AZ91.* Corrosion [online]. 1987, roč. 43, č. 5, str. 291-295 [cit. 2019-12-18]. Dostupné na: <http://corrosionjournal.org/doi/10.5006/1.3583151>
  36. **SPIGARELLI, S a kol.** *Review of creep behaviour of AZ91 magnesium alloy produced by different technologies,* Materials Science and Technology [online]. 2001, 17(6), str. 627-638, [cit.2019-12-18]. Dostupné na: <https://doi.org/10.1179/02670830110151048>
  37. **ENGINEERING.SK.** *Technologie žárových nástřiků* [online]. 2020 [cit. 2020-02-08]. Dostupné na: <https://www.engineering.sk/clanky2/stroje-a-technologie/3864-technologie-zarovych-nastriku>

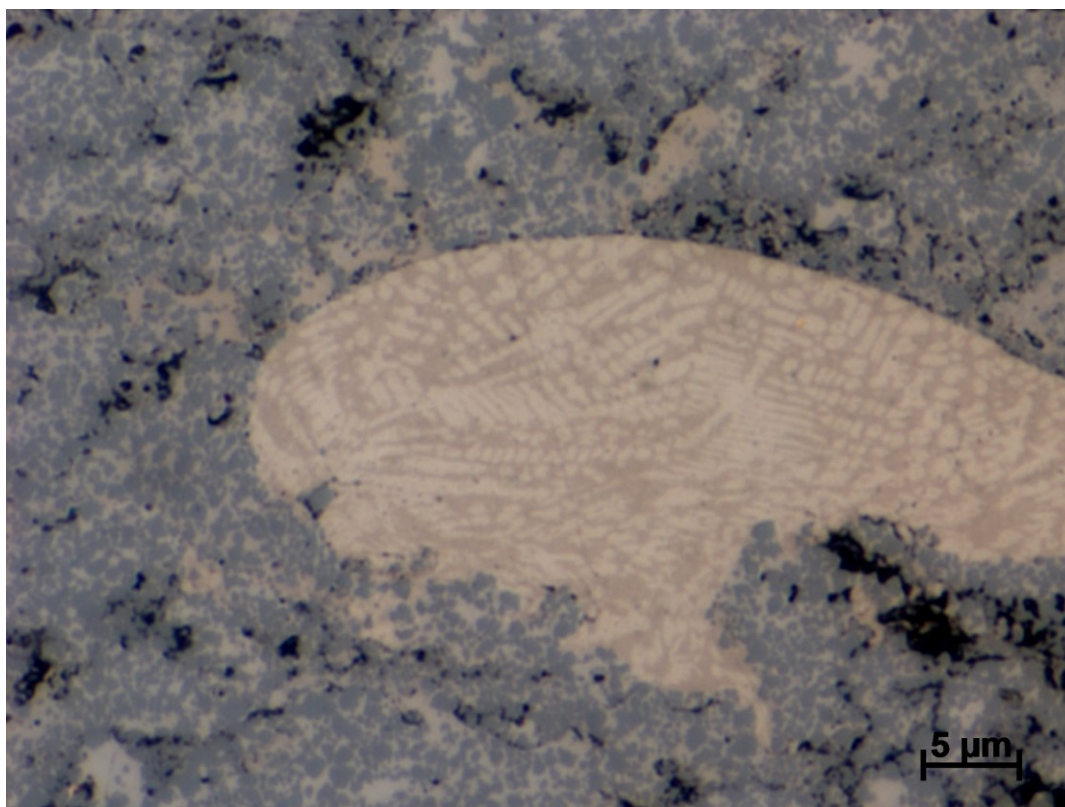
38. **KURLOV, A. S. a A. A. REMPEL'**. *Effect of sintering temperature on the phase composition and microhardness of WC-8 wt % Co cemented carbide*. Inorganic Materials [online]. 2007, roč. 43, č. 6, str. 602-607 [cit. 2019-12-18]. Dostupné na: <http://link.springer.com/10.1134/S002016850706009X>
39. **RICHTERA, L.** *Periodický systém prvků*. Vyd. 2., upr. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. ISBN 978-80-214-4346-4.
40. **WANG, Q a kol.** *Wear and corrosion performance of WC-10Co4Cr coatings deposited by different HVOF and HVAF spraying processes* [online]. 2003 [2020-03-30]. Dostupné na: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.12.041>
41. **FRIEDRICH, Horst E. a Barry L. MORDIKE.** *Magnesium technology: metallurgy, design data, applications*. New York: Springer, 2006. ISBN 978-3-540-20599-9.

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AZ91	Hořčíková slitina s 9 hm % hliníku a 1 hm % zinku
ASTM	Americká společnost pro zkoušení a materiály
$\alpha$ fáze	Tuhý roztok hliníku v hořčíku
$\beta_D$ fáze	Diskontinuální precipitát
BSE	Zpětně odražené elektrony (back scattered electrones)
EDS	Energiově disperzní spektroskopie
GDOES	Emisní spektrometrie s doutnavým výbojem
hm %	Hmotnostní procenta
HV	Tvrдость dle Vickerse
HVOF	Vysokorychlostní nástřik plamenem
HVAF	Vysokorychlostní nástřik plamenem s využitím kyslíku
LM	Světelný mikroskop (light microscope)
SEM	Elektronový rastrovací mikroskop
$T_i$	Teplota tání
WC-CoCr	Karbid wolframu v kobalt-chromové matici
XRD	Rentgenová difrakce



## 9 PŘÍLOHY



Obr. 27: Snímek NiCr nečistota v povlaku WC-CoCr (LM, inverzní olej)