



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

KOMPLETNÍ CHARAKTERIZACE ŽÁROVĚ STŘÍKANÉHO POVLAKU NA BÁZI KERAMIKY NA HOŘČÍKOVÉ SLITINĚ AZ91

COMPLETE CHARACTERIZATION OF THE CERAMIC-BASED HOT-COATED COATING ON THE AZ91
MAGNESIUM ALLOY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Kateřina Plevová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jaromír Wasserbauer, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1348/2018
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Bc. Kateřina Plevová**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Jaromír Wasserbauer, Ph.D.**
Akademický rok: 2018/19

Název diplomové práce:

Kompletní charakterizace žárově stříkaného povlaku na bázi keramiky na hořčíkové slitině AZ91

Zadání diplomové práce:

Žárově stříkaný povlak částečně stabilizovaného oxidu zirkoničitého bude na povrch Mg slitiny AZ91 deponován metodou APS.

Žárově stříkaný povlak částečně stabilizovaného oxidu zirkoničitého bude charakterizován z hlediska mechanických, elektrochemických a tribologických vlastností, prvkového, strukturního a fázového složení.

Termín odevzdání diplomové práce: 10.5.2019

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

Bc. Kateřina Plevová
student(ka)

Ing. Jaromír Wasserbauer, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Diplomová práce je zaměřena na studium žárově stříkaného povlaku tvořeného vazebnou vrstvou slitiny NiCrAlY a vrstvou částečně stabilizovaného oxidu zirkoničitého (8YSZ) na hořčikové slitině AZ91. Teoretická část se zabývá strukturou slitiny AZ91, NiCrAlY a částečně stabilizovaného oxidu zirkoničitého. Dále jsou zde shrnuty metody žárových nástřiků a funkce a vlastnosti povlaků tvořících tepelnou bariéru. Experimentální část se zabývá charakterizací žárově stříkaného povlaku a slitiny AZ91 z hlediska prvkového, strukturního a fázového složení. K charakterizaci byla využita optická a elektronová mikroskopie, EDS a XRD analýza. Elektrochemické vlastnosti byly zkoumány v 3,5% roztoku chloridu sodného pomocí potenciodynamické polarizace. Mechanické vlastnosti (tvrdost, koeficient tření) substrátu a povlaku byly měřeny pomocí tvrdoměru a tribologických zkoušek.

ABSTRACT

The diploma thesis is focused on the study of the thermal sprayed coating consisting of the NiCrAlY alloy bond layer and the partially stabilized zirconium oxide (8YSZ) top layer on the AZ91 magnesium alloy. The theoretical part deals with the structure of the alloy AZ91, NiCrAlY and partially stabilized zirconia. Furthermore, the methods of thermal spraying and the function and properties of thermal barrier coatings are summarized. The experimental part deals with the characterization of the thermal sprayed coating and the AZ91 alloy in terms of elemental, structural and phase composition. Optical and electron microscopy, EDS and XRD analysis were used for characterization. Electrochemical properties were investigated in 3.5% sodium chloride solution by potentiodynamic polarization. The mechanical properties (hardness, coefficient of friction) of the substrate and coating were measured using a hardness tester and tribological tests.

KLÍČOVÁ SLOVA

Hořčík, slitina AZ91, povlaky tvořící tepelnou bariéru, NiCrAlY, 8YSZ, plazmatické nástřiky, mikrostruktura, koeficient tření, koroze

KEY WORDS

Magnesium, AZ91 alloy, thermal barrier coatings, NiCrAlY, 8YSZ, plasma sprayed coatings, microstructure, friction coefficient, corrosion

PLEVOVÁ, Kateřina. Kompletní charakterizace žárově stříkaného povlaku na bázi keramiky na hořčíkové slitině AZ91. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenci/zav-prace/detail/113387>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Jaromír Wasserbauer.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

Podpis studenta

Poděkování

Ráda bych poděkovala Ing. Jaromíru Wasserbauerovi, Ph.D. za odborné vedení a Ing. Martinu Buchtíkovi za pomoc v laboratoři a jeho cenné připomínky při psaní této práce.

Obsah

1	Úvod	7
2	Teoretická část	8
2.1	Hořčík a jeho slitiny	8
2.1.1	Značení hořčíkových slitin	9
2.1.2	Slitina AZ91	10
2.2	Žárové nástřiky	12
2.2.1	Nástřik plamenem	14
2.2.2	Vysokorychlostní nástřik plamenem	14
2.2.3	Cold spray	15
2.2.4	Nástřik elektrickým obloukem	15
2.2.5	Plazmatické nástřiky	16
2.3	Materiály na bázi MCrAlY	17
2.4	Zirkoničitá keramika	18
2.4.1	Stabilizovaná zirkoničitá keramika pomocí Y_2O_3	19
2.5	Povlaky tvořící tepelnou bariéru	21
2.6	Výzkum povlaků na bázi ZrO_2 a NiCrAlY	24
3	Cíle práce	29
4	Experimentální část	30
4.1	Použitý materiál	30
4.2	Charakterizace materiálu	31
4.2.1	Mikrostruktura a fázová analýza prášků	31
4.2.2	Mikrostruktura a fázová analýza slitiny AZ91 a nástřiků	31
4.2.3	Měření tvrdosti	31
4.2.4	Tribologické vlastnosti	32
4.2.5	Elektrochemické hodnocení	32
5	Výsledky a diskuze	33
5.1	Charakterizace slitiny AZ91	33
5.2	Charakterizace prášků	34
5.2.1	NiCrAlY prášek	34
5.2.2	8YSZ prášek	36
5.3	Charakterizace nástřiků	38
5.3.1	Vazebný povlak NiCrAlY	38

5.3.2	8YSZ povlak	40
5.4	Hodnocení tvrdosti	42
5.5	Tribologické vlastnosti	43
5.6	Hodnocení elektrochemické vlastnosti	46
6	Závěr	55
	Použitá literatura	60
	Seznam použitých zkratek a symbolů	61

1 Úvod

Hořčíkové slitiny se dnes používají jako konstrukční materiál pro aplikace vyžadující nízkou hmotnost převážně v leteckém a automobilovém průmyslu. S rostoucími nároky na zvýšení výkonu a snížení spotřeby jejich význam mezi lehkými kovy poroste i do budoucna. Přes své výborné vlastnosti (nízká hustota, vysoká měrná pevnost a schopnost útlumu vibrací) má i některé nedostatky omezující možnosti jeho použití. Jedná se zejména o špatnou korozní odolnost a omezení provozní teploty do 150 °C [1].

Keramické povlaky na bázi oxidu zirkoničitého jsou používány od poloviny 20. století jako tepelná bariéra pro součástky z ocelí a niklových superslitin, které jsou vystavené vysokým teplotám [2]. Zároveň keramický povlak zlepšuje korozivzdornost proti taveninám solí.

Aplikace těchto povlaků na hořčíkové slitiny může zvětšit rozsah jejich pracovní teploty, zlepšit korozivzdornost a abrazi. Zvýšení provozní teploty hořčíkových slitin by umožnilo, jejich použití pro konstrukci tepelné namáhaných součástí motoru a v důsledku jejich nízké měrné hmotnosti (třetinové oproti hliníku) zvýšení efektivity motorů [3]. Zlepšení abraze by vedlo k zvýšení životnosti součástek z hořčíkových slitin, které mají při vystavení tření krátkou životnost a musí být často vyměňovány nebo opravovány [4].

V této práci byl charakterizován povlak tvořený vrstvou slitiny NiCrAlY a vrstvou částečně stabilizovaného oxidu zirkoničitého (8YSZ) nanesený plazmatickým nástřikem na slitinu hořčíku s hliníkem a zinkem (AZ91). Materiály a metoda nástřiku byly zvoleny s ohledem na ekonomickou náročnost, která je jedním z hlavních kritériích pro průmyslové využití. K charakterizaci povlaku byla využita optická a elektronová mikroskopie, tribologické měření a měření tvrdosti a potenciodynamická polarizace.

2 Teoretická část

2.1 Hořčík a jeho slitiny

Hořčík je 6. nejrozšířenějším prvkem na Zemi a pro svou vysokou reaktivitu se vyskytuje v přírodě pouze ve sloučeninách. Významnými sloučeninami pro výrobu čistého hořčíku jsou zejména magnezit (MgCO), dolomit ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) a karnalit ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). Většina hořčíku se vyrábí elektrolýzou (asi 75 %), která umožňuje dosáhnout 99,5% čistoty. Dalším způsobem výroby je tepelná redukce, kde konečná čistota může dosahovat 99,9 %. Pro chemický průmysl se používá jen malá část vyrobeného hořčíku, většina se používá v metalurgii na výrobu hořčíkových slitin a jako legující prvek slitin železa a zejména slitin neželezných kovů. Pro konstrukční účely se však nepoužívá čistý hořčík, ale jeho slitiny, které mají lepší užité vlastnosti [5, 1].

V tabulce 1 jsou uvedeny některé fyzikální vlastnosti čistého hořčíku a nejpoužívanější hořčíkové slitiny AZ91.

Tabulka 1: Fyzikální vlastnosti čistého hořčíku a slitiny AZ91 [5, 6]

Vlastnosti	Mg	AZ91
Hustota při 20 °C [kg m^{-3}]	1740	1810
Teplota tání [°C]	650	595
Skupenské teplo tání [kJ kg^{-1}]	372	373
Měrná tepelná kapacita při 20 °C [$\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$]	1,03	1,05
Tepelná vodivost při 20 °C [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]	155	72
Mez kluzu v tahu [MPa]	21	150
Mez pevnosti v tahu [MPa]	21	230
Tvrdość HV	30	65
Modul pružnosti [GPa]	45	45

Významné zastoupení mají slitiny hořčíku v automobilovém a leteckém průmyslu, kde je dlouhodobá snaha o snižování hmotnosti. Kromě nízké hustoty ($1,76 - 1,99 \text{ kg cm}^{-3}$) má dobré fyzikální a mechanické vlastnosti (vysoká měrná pevnost a měrná tepelná kapacita, schopnost útlumu vibrací). V porovnání s hliníkem mají slitiny hořčíku menší součinitel vrubové citlivosti při vibračním zatížení, menší pokles pevnosti s růstem teploty a doby zatěžování a vyšší tuhost. Obecně jsou slitiny Mg dobře obrobitelné a mají dobré slévarenské vlastnosti. Nevýhodami je špatná tvářitelnost za studena, větší tepelná roztažnost než u hliníku a obzvláště špatná korozivzdornost. Další nevýhodou je použitelnost většiny slitiny do 150 °C, slitiny legované kovy vzácných zemin až do 350 °C. [1, 5].

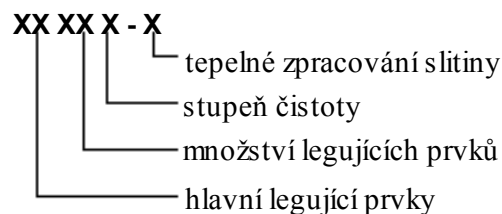
Hořčíkové slitiny se obecně dělí na slévarenské a na slitiny pro tváření. Slévarenské slitiny jsou založené na binárních sloučeninách hořčíku a bývají rozšířené o další legující prvky z důvodu zlepšení technologických vlastností. Mezi základní binární systémy patří Mg-Al, Mg-Zn a Mg-Mn. Jako další legující prvky se používají Zr, Si, Ag, Ti a kovy vzácných zemin (např. La, Ce a Y). Legování hořčíku dalšími kovy (Zn, Al) způsobuje větší náchylnost ke galvanické korozi [1, 5, 7].

Slévárenské slitiny Mg-Al jsou nejrozšířenější slitiny. Obsah hliníku se pohybuje od 3 do 10 %. Užité vlastnosti jsou dány širokou oblastí tuhého roztoku α v binárním diagramu Mg-Al [1], [5]. Ve slitinách hořčíku s manganem je obsah Mn mezi 1 až 2 %. Slitiny Mg-Mn mají horší zabíhavost, dají se však svařovat a jsou odolnější proti korozi [1]. Obsah zinku ve slévárenských slitinách Mg-Zn nepřesahuje zpravidla 1 - 2 %. Tyto slitiny se zpracovávají precipitačním vytvrzováním. Pro technické aplikace se přidávají legující prvky, které zlepšují odolnost vůči korozi (Mn) a zlepšují mechanické vlastnosti (Zr, kovy vzácných zemin). Slitiny obsahující zinek, zirkon a kovy vzácných zemin mají lepší creepové vlastnosti než žárovečné slitiny hliníku [1].

Slitiny hořčíku pro tváření mají stejnou strukturu jako slévárenské slitiny, ale jako legující prvky se nepoužívají kovy vzácných zemin a celkový obsah slitinových prvků je vyšší. Slitiny Mg krystalizují v těsné hexagonální krystalové mřížce a za laboratorní teploty mají aktivní jen jeden skluzový systém. U konvenčně litých slitin a u čistého hořčíku dochází ke vzniku křehkých interkrystalických lomů v rovinách dvojčatění nebo v bazálních rovinách. Při teplotách nad 225 °C se zlepšuje tvárnost, protože se aktivují další bazální roviny {1011} a také se projevují rekrystalizační procesy. Proto se tvářní hořčíkových slitin provádí většinou nad teplotou 225 °C [1, 5].

2.1.1 Značení hořčíkových slitin

V praxi se používá značení hořčíkových slitin podle normy ASTM, kde se označení skládá ze 4 částí:



- první dvě písmena označují hlavní legující prvky (v tabulce 2 jsou uvedeny nejčastější legující prvky hořčíku),
- následující dvě číslice vyjadřují množství těchto přísad v hm.%,
- další písmeno vyjadřuje stupeň čistoty (A-E), kdy A značí nejvyšší čistotu
- poslední symboly vyjadřují tepelné zpracování slitiny.

Tabulka 2: Značení legujících prvků ve slitinách Mg podle ASTM [8]

Symbol	Legující prvek	Symbol	Legující prvek
A	Hliník (Al)	M	Mangan (Mn)
B	Bismut (Bi)	Q	Stříbro (Ag)
E	Kovy vzácných zemin	S	Křemík (Si)
H	Thorium (Th)	W	Yttrium (Y)
K	Zirkonium (Zr)	Y	Antimon (Sb)
L	Lithium (Li)	Z	Zinek (Zn)

Tabulka 3: Značení tepelného zpracování slitin podle ASTM [8]

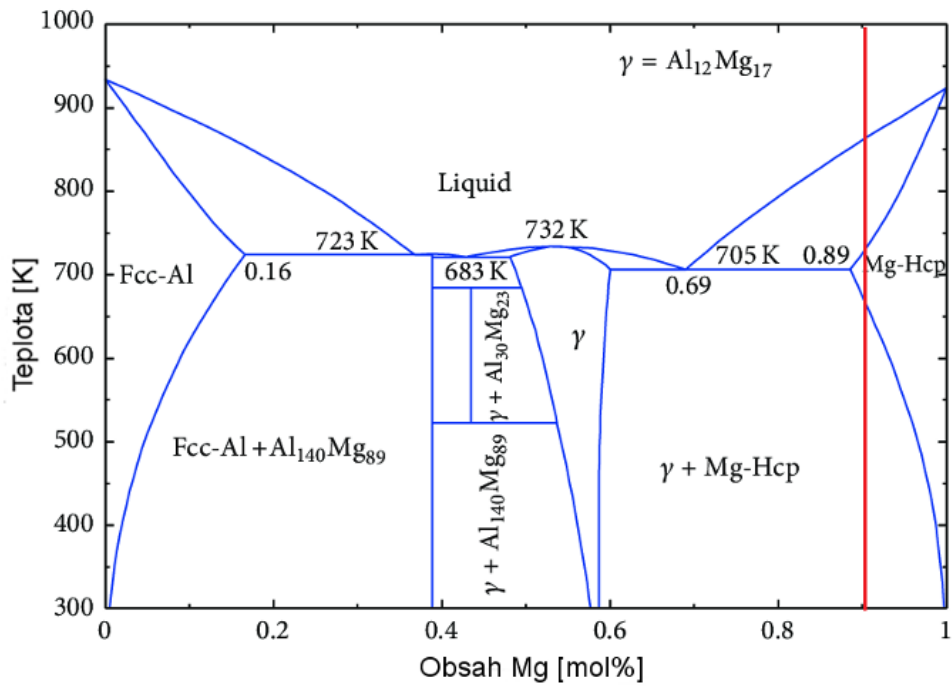
Symbol	Význam
F	Podle technologie výroby
H	Deformační zpevnění
O	Rekrystalizační žíhání
T	Tepelné zpracování
W	Rozpouštěcí žíhání

2.1.2 Slitina AZ91

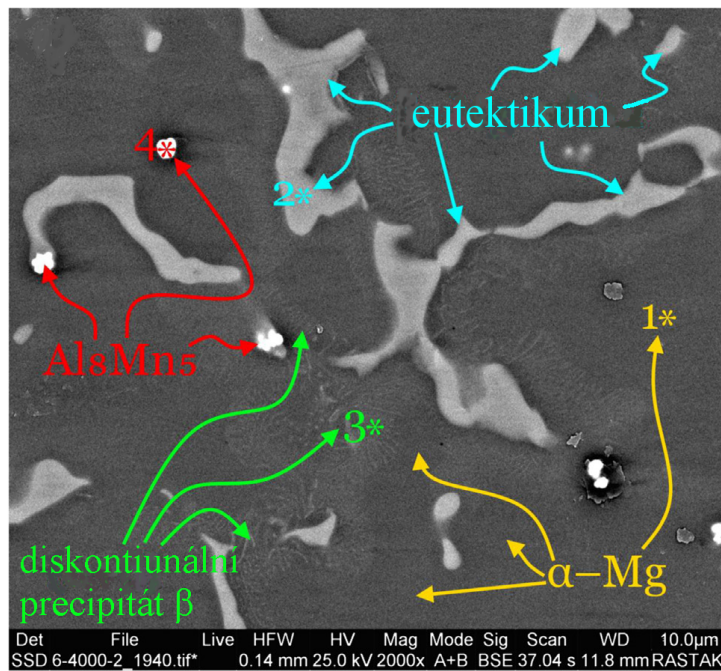
Jedná se o jednu z nejpoužívanějších hořčíkových slitin na bázi Mg-Al-Zn pro svou vysokou pevnost při pokojové teplotě a dobré slévárenské vlastnosti. Hořčíková slitina AZ91 obsahuje 9 hm% hliníku a 1 hm% zinku. Na vzduchu s nízkou vlhkostí má dobrou odolnost vůči korozi. Kvůli hexagonální struktuře má omezený počet skluzových systémů, což vede ke špatné tvářitelnosti za studena. Při teplotě nad 120 °C se mechanické vlastnosti zhoršují, díky měknutí přítomné intermetalické fázi β -Mg₁₇Al₁₂, která je tepelně nestabilní.

Fázové složení slitiny AZ91 vychází z rovnovážného fázového diagram Mg-Al (obr. 1). Dle diagramu Mg-Al by měla slitina být tvořena primárním tuhým roztokem α -Mg s omezenou rozpustností hliníku. Eutektická přeměna probíhá při teplotě 437 °C, během které je dosažena maximální rozpustnost hliníku v hořčíku 11,8 hm %. S klesající teplotou rozpustnost Al v Mg klesá a z tuhého roztoku precipituje na hranicích zrn intermetalická fáze β se stechiometrickým složením Mg₁₇Al₁₂ [5].

Díky nerovnovážnému tuhnutí je reálná mikrostruktura slitiny AZ91 (obr. 2) tvořena primární tuhým roztokem α -Mg, eutektikem ($\alpha + \beta$) a fází β ve formě diskontinuálního precipitátu. Jako fáze β je označována intermetalická sloučenina Mg₁₇Al₁₂, respektive Mg₁₇(Al, Zn)₁₂ kvůli přítomnosti zinku. Díky přítomnosti Mn a Si mohou být ve struktuře přítomny další fáze typu AlMn (Al₈Mn₅, Al₁₁Mn₄) a fáze Mg₂Si.



Obr. 1: Fázový diagram Mg-Al s vyznačeným složením slitiny AZ91 [9]



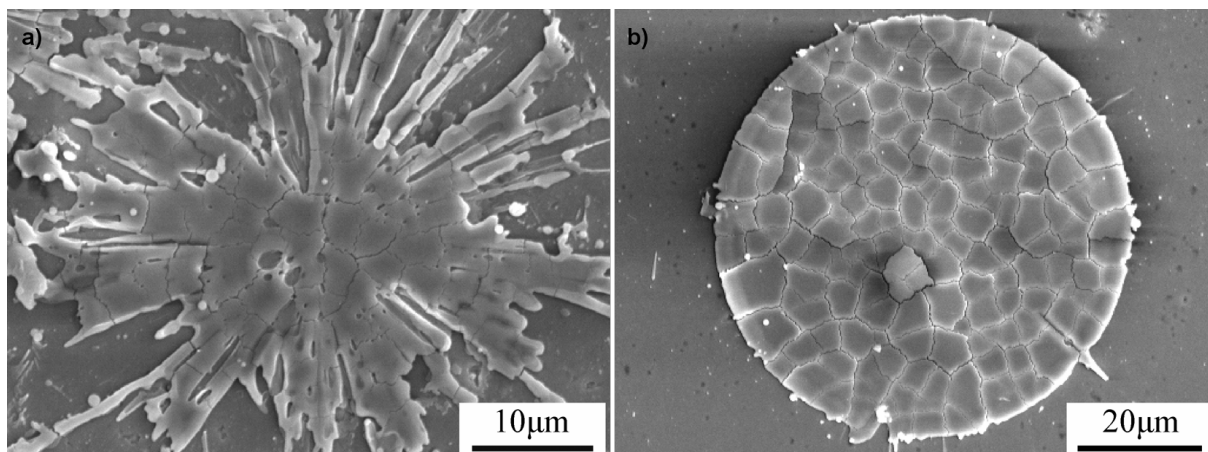
Obr. 2: SEM fotografie struktury slitiny AZ91 [10]

Jak je zmíněno výše do slitiny se obvykle kromě Al a Zn přidávají další legující prvky. Mangan se přidává kvůli zlepšení korozní odolnosti a zvýšení tažnosti i houževnatosti slitiny. Přídavek manganu však zároveň snižuje pevnost a zhoršuje slévarenské vlastnosti. Proti snižování pevnosti působí zinek, jehož množství také ovlivňuje tvar fáze β . Křemík je do slitiny přidáván za cílem zjemnit zrna a zvýšit tvrdost. Také snižuje teplotní roztažnost slitiny [5, 11].

2.2 Žárové nástřiky

Žárové stříkání (ŽS) je známé od počátku 20. století. Jedná se o metodu povrchových úprav, která slouží k nanášení kovových, keramických, kovokeramických i polymerních povlaků. Jeho výhodou je snadná dostupnost, kratší časy nanášení a výrazně nižší náklady než u fyzikální depozice z par. Principem žárového stříkání je roztavení, případně částečné natavení přídavného materiálu, který má tvořit povlak, a nanesení kapiček roztaveného materiálu proudem plynu na substrát v proudu spalin, kde dojde k opětovnému zatuhnutí. Během nástřiků může docházet k fázovým přeměnám v přídavném materiálu nebo tepelnému ovlivnění substrátu.

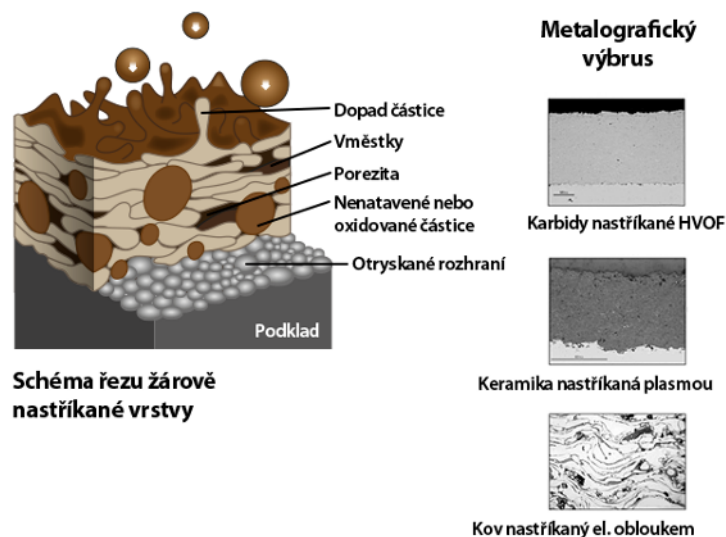
Žárově stříkané povlaky jsou tvořeny znovu zatuhnutými částicemi přídavného materiálu, které se v ideálním případě po dopadu zdeformují na tenkou vrstvu kotoučového tvaru tzv. splat (obr. 3). Morfologie splatů je ovlivněna tepelnou interakcí mezi natavenou kapkou a chladnějším substrátem. U nepředehřátých substrátů mají splaty pravidelné kruhové tvary, kdežto na předehříváných substrátech je tvar nepravidelný (obr. 3). Výsledná mikrostruktura žárově stříkaných povlaků je lamelární, kde jsou jednotlivé vrstvy tvořeny splaty. Během letu a dopadu kapičky na substrát probíhá současně ochlazování, deformace a oxidace. U částice o průměru od 20 do 100 μm je deformace při dopadu dokončena za méně než 1 μs . Kompletní ztuhnutí splatu trvá řádově desítky až stovky μs [12, 13].



Obr. 3: a) YSZ splat vytvořený na předehřátém substrátu z YSZ, b) YSZ splat vzniklý na YSZ nepředehříváném substrátu z YSZ [13]

Rychlé chlazení splatů vytváří vysoké vnitřní pnutí. To může být vyšší než pevnost materiálu, kterým je splat tvořen. Akumulací pnutí vzniklého ochlazováním splatů a napětím vzniklým na základě rozdílných koeficientů teplotní roztažnosti povlaku a substrátu se tvoří zbytkové napětí povlaku. Povlaky z houževnatých materiálů snižují pnutí plastickou deformací. Jediná možnost uvolnění pnutí u křehkých keramických materiálů je vznikem trhlin. Síť mikrotrhlin vytváří kanály napříč celým povlakem, což umožňuje přístup kapalin nebo plynů skrz povlak k substrátu [12, 3].

Kromě splatů se v povlaku vyskytují i nenatavené a zoxidované částice (obr. 4). Množství nenatavených částic i množství pórů a trhlin závisí na konkrétní metodě žárového nástřiku. Podle nositele energie a formy přídavného materiálu se žárové nástřiky mohou dělit do několika skupin (tabulka 4).



Obr. 4: Schéma žárově stříkaného povlaku a výbrusy reálných povlaků [14]

Tabulka 4: Metody žárových nástřiků (ŽS) podle nositele energie [14]

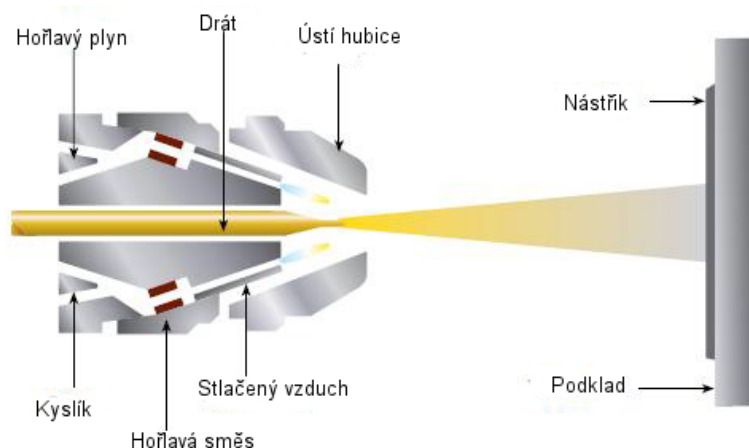
ŽS rozprašováním taveniny	Nástřik roztaveného kovu
ŽS s využitím plyných nebo kapalných paliv	Nástřik plamenem Nástřik vysokorychlostním plamenem z drátu Nástřik plamenem z prášků Nástřik vysokorychlostním plamenem Detonační nástřik
ŽS s využitím expanze vysoce stlačených plynů bez spalování	Nástřik za studena (Cold spray)
ŽS s využitím elektrického oblouku nebo výboje v plynech	Nástřik elektrickým obloukem Nástřik elektrickým obloukem s ochranným plynem Plazmatický nástřik na vzduchu Plazmatický nástřik s ochranným plynem Plazmatický nástřik v komoře ve vakuu Plazmatický nástřik v komoře při tlaku přesahující 1 bar Plazmatický nástřik s kapalinovou stabilizací Indukční plazmatický nástřik
ŽS s využitím svazku světelných paprsků	Nástřik laserem

2.2.1 Nástřik plamenem

Žárové stříkání plamenem je nejstarší technologií žárových nástřiků. Přídavný materiál ve formě prášku nebo drátu je veden do plamene, kde se nataví. Natavený materiál je urychlován pomocí stlačeného čistého vzduchu směrem k substrátu (obr. 5). Stlačený vzduch se používá z toho důvodu, že energie plamene na výstupu neumožňuje nataveným částicím dosáhnout takové rychlosti, aby došlo k vytvoření dobré adheze mezi sploty.

Teplota plamene se pohybuje v rozmezí 2700 - 3100 °C podle zvolené atmosféry (redukční, oxidační). Pro plamen se používají směsi plynů, nejčastěji kyslík-acetylen, kyslík-propan-butan nebo čistý kyslík. Kvůli nízkým dopadovým rychlostem částic (40 - 100 m s⁻¹) je adheze povlaku k substrátu malá, a proto se tento typ povlaků nehodí pro náročnější aplikace. Nízká teplota plamene omezuje tuto metodu pouze pro nástřik nízko tavitelných kovů např. Al, Zn, Cu a jejich slitiny. Kovy s vyšší teplotou tání (Mo) se musí přivádět ve formě prášku a to tak, aby jejich setrvání v plameni bylo co nejdéle a došlo k dostatečnému natavení.

Výhodami nástřiku plamenem jsou jeho jednoduchost a snadná příprava podkladového materiálu, který nevyžaduje zvláštní úpravu. Tato metoda umožňuje připravovat vrstvy o tloušťce od desetin mm až po několik mm. Relativně nízká teplota plamene umožňuje použití metody i pro nástřik plastových prášků. Hlavní výhodou, díky které se metoda stále používá i přes nižší kvalitu povlaků, je velmi nízká ekonomická náročnost procesu [15, 16, 17].



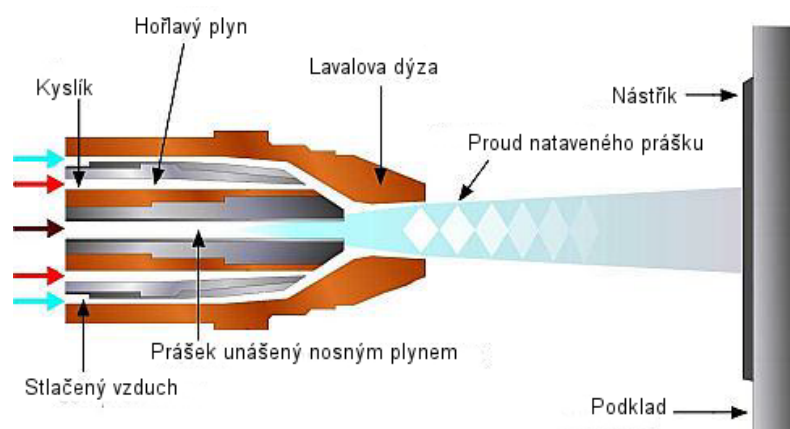
Obr. 5: Schéma nástřiku plamenem [17]

2.2.2 Vysokorychlostní nástřik plamenem

Vysokorychlostní nástřik plamenem (HVOF z ang. High Velocity Oxygen Fuel) využívá pro hoření směs kyslíku s kapalným nebo plynným palivem (kerosin, propan, acetylen). Vzniklé spaliny jsou urychlovány v konvergentně divergentní (Lavalově) dýze na supersonickou rychlost (až Mach 3). Pomocí nosného plynu (dusík) je přídavný materiál ve formě prášku zaváděn do trysky (obr. 6). Dopadová rychlost nataveného materiálu se pohybuje kolem 400 - 1000 m s⁻¹. Práškový materiál je zcela obklopen spaliny a je rovnoměrně zahříván. Spolu s vysokou dopadovou rychlostí tvoří natavený prášek povlaky s nízkou porozitou a s vysokou adhezí k substrátu.

Teplota plamene se liší podle použitého paliva. Při použití plyných paliv se teplota pohybuje v rozmezí 1900 - 1950 °C a pro kapalná paliva mezi 2700 - 3100 °C. Nízká teplota plamene neumožňuje depozici keramických povlaků, protože by nedošlo k dostatečnému natažení materiálu. Tato metoda je vhodná pro kovokeramické materiály (W-CoCr, Ce₂C₂-NiCr) a kovové materiály (na bázi niklu, kobaltu a železa). Často se používá pro nástřik MCrAlY povlaků. Nízká teplota plamene nezpůsobuje vyhořívání prvků během nástřiku a nedochází k výrazné oxidaci, či fázovým přeměnám. Vhodnou volbou depozičních parametrů se dá připravit povlak s vnitřním tlakovým pnutím, což dovoluje připravit povlaky o tloušťce několika mm. Zároveň jsou tím zlepšeny únavové vlastnosti povlakovaných součástí.

Nevýhodou vysokorychlostního nástřiku plamenem je náročnost technologického vybavení a velká hlučnost procesu (přes 100 dB) [15, 16, 17].



Obr. 6: Schéma vysokorychlostního nástřiku plamenem [17]

2.2.3 Cold spray

Tento typ se podobá metodě HVOF. Přídavný materiál ve formě prášku je přidáván do proudu stlačeného plynu (vzduch, hélium, dusík) a je urychlován v Lavalově dýze na nadzvukovou rychlost. Rozdílem je, že přídavný materiál není nataven pomocí plamene. Částice se pouze ohřívají nosným plynem, který se předehřívá na teplotu do 900 °C. Zahřátý prášek se zachycuje na substrátu díky své vysoké kinetické energii a plastické deformaci. Tato metoda je vhodná pro čisté kovy (Al, Ag, Cu) a slitiny železa. Tloušťka vrstvy může být až 30 mm. Přednostní této metody je vznik povlaků s nízkou porozitou a výbornou adhezí. Zároveň nedochází k tepelnému ovlivnění substrátu [16].

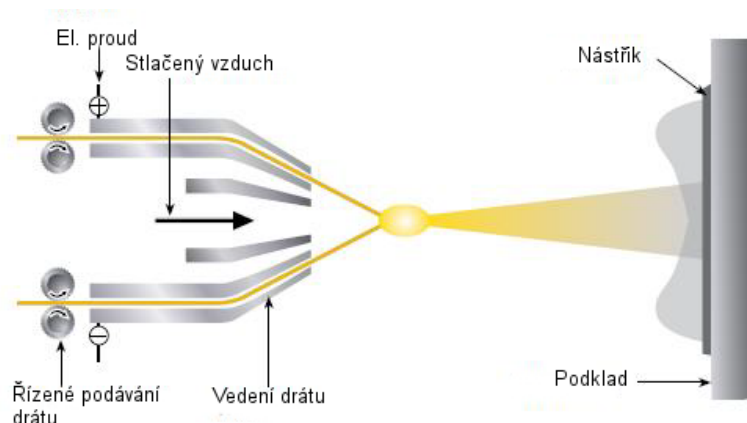
2.2.4 Nástřik elektrickým obloukem

Tato metoda využívá dva dráty z vodivého materiálu, na jejichž koncích „hoří“ elektrický oblouk. Dráty se v elektrickém oblouku taví a natavený materiál je urychlován směrem k povrchu substrátu stlačeným vzduchem (obr. 7).

Dráty mohou být stejného nebo i rozdílného složení. Další možnou formou přídavného materiálu jsou plněné tyčinky, které umožňují touto metodou nanášet i nevodivé cermety. Teplota oblouku je v rozmezí 3800 - 4000 °C. Teplo se však na substrát přenáší jen nataveným materiálem a tepelné ovlivnění substrátu není velké. Dopadová rychlost částic se

pohybuje mezi $100 - 240 \text{ m s}^{-1}$. Natavené částice mají nestejnou velikost, a výsledný povlak má proto vysokou drsnost a porozitu oproti povlakům připravovaným z práškových materiálů.

Hlavní výhodou metody nástřiku elektrickým obloukem jsou malé požadavky na technologické vybavení (potřeba je stlačený vzduch a elektrická energie). Metoda je vhodná i pro nástřik velkých ploch. Jako přídavné materiály se používají převážně kovy, protože jsou vodivé. Pomocí plněných tyčinek se dají touto metodou připravit i povlaky z cermetů. Nevýhodou je vysoká porozita vrstvy a špatná adheze k substrátu. Adhezi povlaku k substrátu lze zvýšit depozicí vazebných vrstev [15, 16, 17].

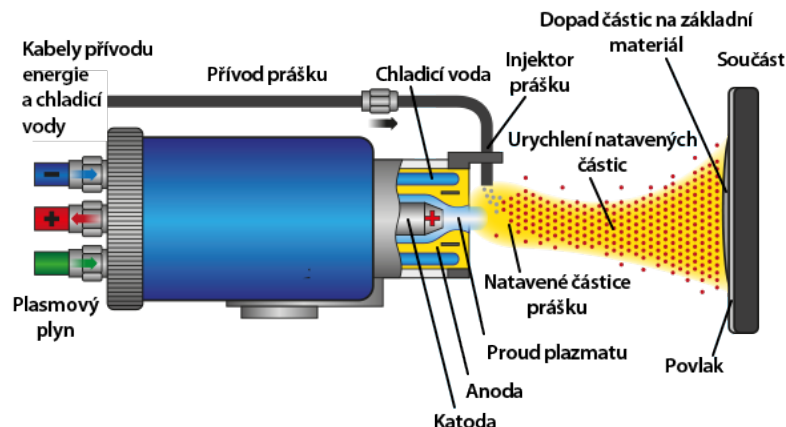


Obr. 7: Schéma nástřiku elektrickým obloukem z drátu [17]

2.2.5 Plazmatické nástřiky

Plazmatické nástřiky jsou jednou z nejvšestranějších metod žárových nástřiků díky vysokým teplotám dosažených v plazmatu [18]. V hořáku sestávajícího z měděné anody chlazené vodou a wolframové katody „hoří“ mezi elektrodami elektrický oblouk, do kterého je zaváděn plazmotvorný plyn (argon, dusík, vodík). Plyn je ionizován a vzniká nízkoteplotní plazma. Plazma dosahuje teplot $7000 - 25\,000 \text{ K}$. Přídavný materiál je pomocí nosného plynu vnášen katodou (vně nebo středem) do plazmatu, kde dojde k jeho natavení. Natavené částice procházejí výstupní tryskou, kterou tvoří anoda a jsou urychlovány v proudu plynu. Dopadová rychlost částic se pohybuje mezi $40 - 600 \text{ m s}^{-1}$. Povlaky nanášené plazmatickými nástřiky mají díky vysoké dopadové rychlosti dobrou adhezi povlaku k substrátu. Tloušťka povlaků může být až několik mm [19, 18, 17].

Díky vysokým teplotám dosažených v plazmatu umožňuje tato metoda nanášet povlaky z materiálů s vysokými teplotami tání, jakými jsou keramika, cermety a žáruvzdorné slitiny. Pro plazmatické nástřiky mohou být použity všechny materiály, které mají rozdíl mezi teplotou tání a teplotou rozkladu (příp. varu) alespoň 300 K . Materiály, které snadno oxidují, se mohou nanášet ve vakuu (plazmatický nástřik ve vakuu VPS) nebo za sníženého tlaku (plazmatický nástřik za sníženého tlaku LPPS) [18].



Obr. 8: Schéma plazmového povlakování - dávkování prášku, tavení, depozice [19]

2.3 Materiály na bázi MCrAlY

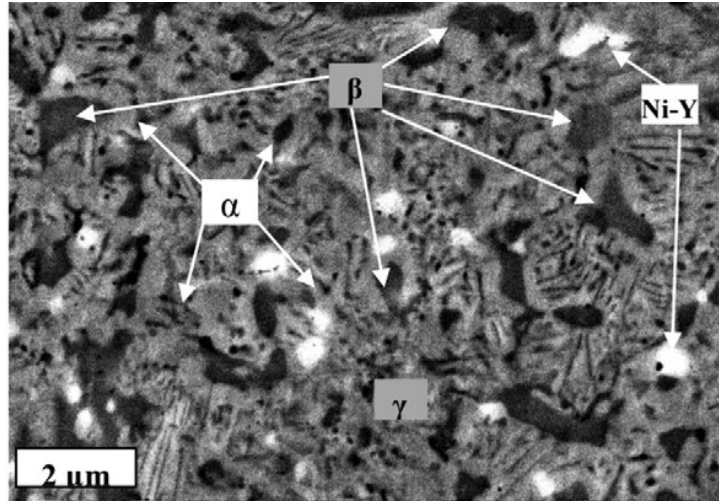
Slitiny MCrAlY jsou slitiny na bázi hliníku, které se používají jako vazebné povlaky pro keramické povlaky tvořící tepelnou bariéru (TBC), anebo samostatně jako povlaky s dobrou odolností proti korozi za vysokých teplot. Vazebný povlak vyrovnává rozdílné teplotní roztažnosti substrátu a TBC. Je-li rozdíl teplotních roztažností příliš velký, dochází za zvýšených teplot k porušování povlaků. Kromě vyrovnání rozdílů teplotních roztažností chrání substrát před oxidací a korozi [20].

M v MCrAlY označuje Ni a/nebo Co. Kobalt se přidává do slitiny kvůli zlepšení korozní odolnosti za vysokých teplot (spolu s Cr) a ke zvýšení kompaktnosti povlaku. Slitiny obsahující kobalt tvoří povlaky odolné vůči korozi sirnými složkami. Pro vazebné povlaky určené do nižších teplot a do prostředí neobsahujícího síru se používá nikl. Chrom zvyšuje korozní odolnost povlaku reakcí s kyslíkem za vzniku Cr_2O_3 . Hlavní roli v ochraně substrátu před oxidací hraje hliník, který má vysokou afinitu ke kyslíku. Al zabraňuje prostupu kyslíku k substrátu vznikem Al_2O_3 . Yttrium se přidává do MCrAlY v malém množství kvůli zlepšení adheze keramických povlaků (ZrO_2 , (Al_2O_3)) na MCrAlY a také kvůli zlepšení korozní odolnosti [20].

Velký rozsah použití slitiny MCrAlY je dán snadnou modifikací vlastností změnou poměrného zastoupení jednotlivých prvků. Pro hořčík a jeho slitiny se nejčastěji používá MCrAlY se složením Ni-22Cr-10Al-1Y. Tomuto složení odpovídá teplotní roztažnost $14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Hodnota teplotní roztažnosti NiCrAlY leží mezi teplotní roztažností hořčíkových slitin ($26 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) a částečně stabilizovaného oxidu zirkoničitého ($8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), který je jedním z nejčastěji používaným materiálem pro TBC. Vedle vhodné teplotní roztažnosti se vazebné povlaky NiCrAlY se vyznačují vysokou tvrdostí a dobrou adhezí k substrátu i svrchnímu keramickému povlaku [21].

Vazebné povlaky z NiCrAlY jsou nejčastěji nanášeny metodou plazmatického nástřiku (APS) na vzduchu nebo ve vakuu a metodou HVOF. Pro tyto účely se NiCrAlY vyrábí v podobě prášku metodou plynové atomizace. Během plynové atomizace je roztavená slitina protlačována tryskou a strhávána inertním plynem, aby došlo k tvorbě kulových částic. Tavenina tuhne ve velmi krátkém čase, což může mít za následek nerovnovážnou strukturu NiCrAlY prášku.

Mikrostruktura NiCrAlY vazebných povlaků se nejčastěji skládá ze dvou fází, intermetalické fáze β – NiAl a tuhého roztoku γ – Ni(Cr). V závislosti na složení bývá přítomná i fáze α – Cr a precipitáty γ' – Ni₃Al. Yttrium obvykle tvoří velmi jemnou intermetalickou fázi s Ni, a to Ni₅Y (obr. 9) [22, 23].

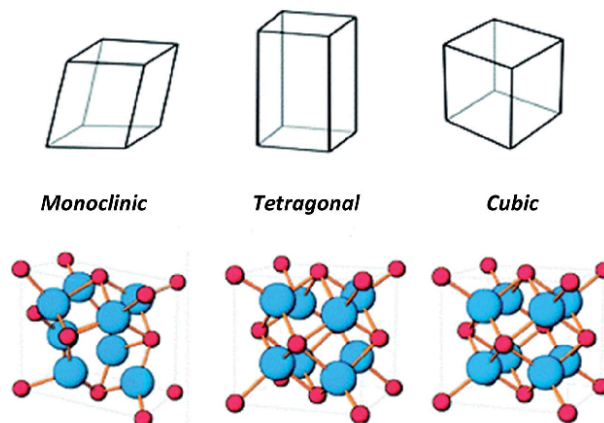
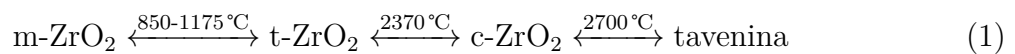


Obr. 9: SEM obrázek vyleštěného průřezu 68Ni-21,5Cr-8,9Al-1Y [22]

2.4 Zirkoničitá keramika

Zirkoničitá keramika je oxidová keramika na bázi oxidu křemičitého ZrO₂, jehož použití ovlivňuje jeho polymorfismus. ZrO₂ se vyskytuje ve 3 modifikacích (obr. 10):

- kubické (c-ZrO₂),
- tetragonální (t-ZrO₂),
- monoklinické (m-ZrO₂).



Obr. 10: Krystalické mřížky ZrO₂ [24]

Fázová přeměna (rovnice 1) mezi tetragonální a monoklinickou modifikací má hysterezní charakter. Při ohřevu probíhá přeměna velmi pomalu při teplotě 1175 °C, ale v průběhu ochlazování dojde k přeměně během několika minut při teplotě 850 °C. Tato bezdifúzní, atermální a vratná přeměna je spojená se změnou objemu o 3-5 %. Při přípravě zirkoničité keramiky je ideální zabránit přeměně na monoklinickou modifikaci stabilizací vysokoteplotní modifikace. Praktický význam má stabilizace c-ZrO₂ [25].

Tetragonální modifikaci nejde přechladit, ale jde ji připravit ve formě mikrokryystalického prášku, hydrolyzou a následnou kalcinací zirkoničitých solí nebo stabilizovat v tuhém roztoku [25].

Stabilizace kubické modifikace ZrO₂ je založena na tvorbě tuhého roztoku s oxidy kovů druhé skupiny periodické tabulky prvků (CaO, MgO), nebo vzácných zemin (Y₂O₃). Podle množství stabilizujícího Y₂O₃ rozlišujeme částečně stabilizovaný ZrO₂ (PSZ) s přibližně 8 % stabilizujícího oxidu a plně stabilizovaný ZrO₂ (FSZ) s přibližně 20 % stabilizujícího oxidu [25].

Plně stabilizovaná zirkoničitá keramika je tvořena pouze kubickou modifikací ZrO₂, ale s úplnou stabilizací se mění vlastnosti zirkoničité keramiky. Zvyšuje se koeficient teplotní roztažnosti a prášky se obtížně slinují. Produktem částečně stabilizované zirkoničité keramiky, kde je obsah stabilizátoru nižší, je směs kubické a t-ZrO₂ nebo kubické a m-ZrO₂ [25].

Keramika na bázi oxidu zirkoničitého má vysokou odolnost proti šíření prasklin a také velmi vysokou teplotní roztažnost, pro kterou se používá v kombinaci s kovovými materiály. Dále se keramické materiály na bázi ZrO₂ vyznačují vysokou pevností a velmi nízkou tepelnou vodivostí, což je umožňuje používat jako izolační materiál. Mimo výše zmíněných aplikací se zirkoničitá keramika používá pro nástroje k tváření drátů, v dentálních aplikacích a jako pomocný materiál ve svářecích procesech. Modifikace ZrO₂ schopné vést kyslíkové ionty se používají pro kyslíkové měřicí články [26]. Základní vlastnosti ZrO₂ jsou uvedeny v tabulce 5.

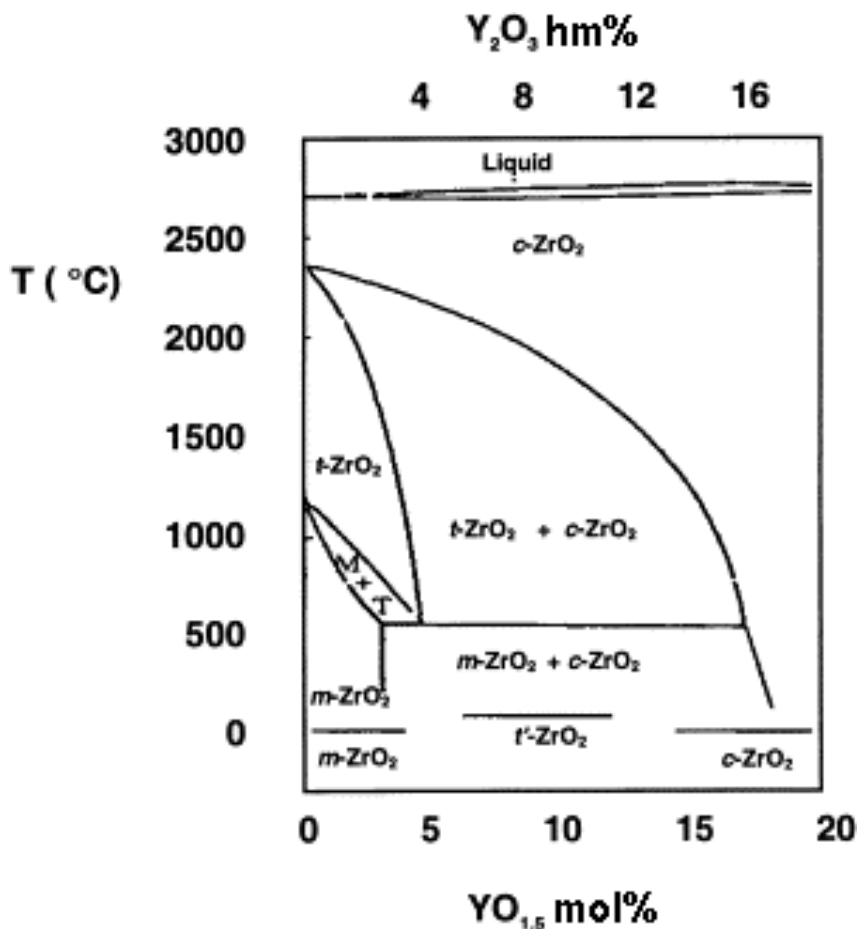
Tabulka 5: Vybrané vlastnosti oxidu zirkoničitého [26]

Krystalická hustota [g cm ⁻³]	5,68
Molekulová hmotnost [g mol ⁻¹]	123,22
Teplota tání [°C]	2715
Teplotní roztažnost [K ⁻¹]	11·10 ⁻⁶
Tepelná vodivost [W mK ⁻¹]	2,5 - 3

2.4.1 Stabilizovaná zirkoničitá keramika pomocí Y₂O₃

Nejrozšířenějším typem zirkoničité keramiky používané jako TBC je 8YSZ (ZrO₂ stabilizovaný 8 % Y₂O₃). YSZ má lepší korozní odolnost vůči Na₂SO₄ a V₂O₅ oproti ZrO₂ stabilizovanému CaO nebo MgO. Nevýhodou YSZ je omezená provozní teplota (>1473 K) pro dlouhodobé aplikace, z důvodu rozkladu t'-ZrO₂.

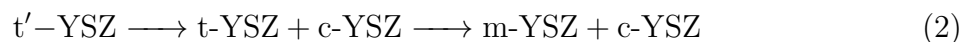
Povlaky ze zirkoničité keramiky se vyznačují velkou koncentrací vakancí kyslíkových ionů, které při zvýšené teplotě usnadňují transport kyslíku a oxidaci vazebného povlaku na rozhraní keramika-vazebný povlak. Konkrétně dochází ke vzniku TGO vrstvy, která je při dosažení kritické tloušťky příčinou praskání keramického povlaku a jeho selhání. Tento jev je obzvláště významný u tenkých povlaků [2].



Obr. 11: Částečný binární diagram ZrO_2 - Y_2O_3

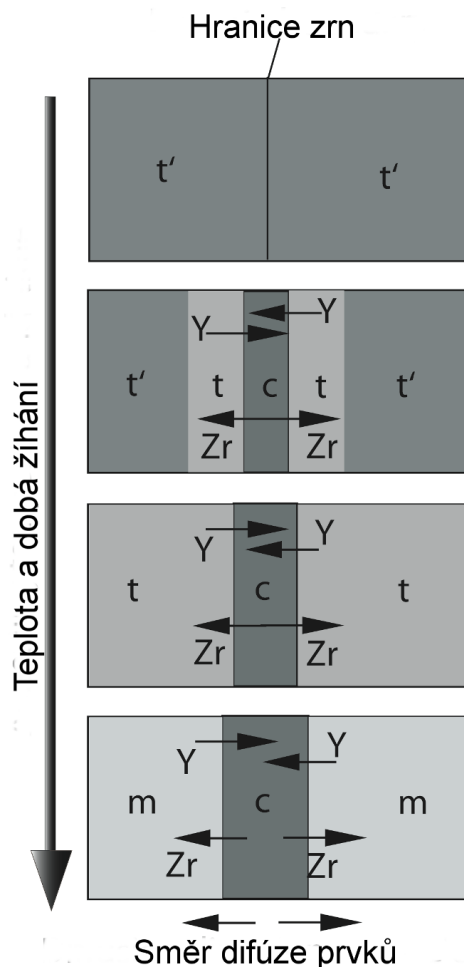
V případě žárových nástřiků existuje ve stabilizované křemičité keramice několik modifikací: tetragonální t' - ZrO_2 a kubická c - ZrO_2 modifikace. Při vyšším obsahu Y_2O_3 (nad 18 mol%) z taveniny vzniká kubická fáze stabilizované YSZ a při nižším obsahu Y_2O_3 (pod 2 mol%) vzniká monoklinický ZrO_2 . Monoklinická modifikace je stabilní pouze za nízkých teplot a prochází martenzitickou přeměnou na tetragonální modifikaci okolo $1000^{\circ}C$. Při obsahu okolo 8% Y_2O_3 je stabilizována tetragonální modifikace t' - ZrO_2 [27, 28].

Rychlým zchlazením YSZ vzniká z kubické modifikace (c - ZrO_2) netrasformovatelná tetragonální modifikace (t' - ZrO_2), která se při dlouhodobém působení vysokých teplot rozkládá. Rozklad metastabilní tetragonální modifikace t' -YSZ popisuje rovnice 2.



Vzniklá kubická fáze se při dalším vystavení vysokým teplotám rozkládá na t - ZrO_2 a následně na m - ZrO_2 .

Řídicím mechanismem rozkladu t' -ZrO₂ je difúze. Za zvýšené teploty (nad 1000 °C) dochází k difúzi Y₂O₃ k hranicím domén. Tím se ochuzuje střed domén, kde dochází k přeměně na t -YSZ. Okraje domén jsou obohaceny o Y₂O₃ a vzniká zde c -YSZ. Pokud doména t -YSZ doroste do kritické velikosti, začne probíhat martenzitická přeměna na monoklinický YSZ [28]. Průběh difúze je znázorněn na obr. 12.



Obr. 12: Průběh difúze při rozkladu t' -YSZ [28]

2.5 Povlaky tvořící tepelnou bariéru

Povlaky tvořící tepelnou bariéru (Thermal Barrier Coatings, TBC) se začaly poprvé objevovat v leteckém průmyslu v 50. letech 20. století. Dnes se tyto povlaky používají v leteckém, automobilovém i energetickém průmyslu na součástky, které jsou vystaveny vysokým pracovním teplotám, jako jsou lopatky turbín [2, 29].

Jako první materiál pro TBC se používal oxid zirkoničitý ZrO₂ stabilizovaný MgO nebo CaO, který byl nanášen přímo na kovový substrát. Tyto první povlaky měly menší účinnost kvůli problémům s destabilizací ZrO₂. Jejich účinnost se vylepšila používáním vazebného povlaku (MCrAlY) a stabilizací oxidem zirkoničitým (Y₂O₃) místo CaO a MgO. Dnes se kromě stabilizovaného ZrO₂ pro TBC používají Al₂O₃, TiO₂, mullit, zirkon a La₂Zr₂O₇ [2].

Použitím povlaků tvořících tepelnou bariéru lze dosáhnout rozdílu teplot na povrchu povlaku a kovového substrátu až 175 °C, což vede k zvýšení účinnosti součástky a umožňuje rozšíření aplikací současných kovových materiálů [29].

Počet materiálů použitelných pro TBC je omezen požadavky na jejich vlastnosti, kterými jsou:

- vysoká teplota tání,
- neprobíhající fázová transformace mezi pokojovou a pracovní teplotou,
- nízká tepelná vodivost,
- chemická nereaktivnost,
- teplotní roztažnost blízká substrátu,
- dobrá adheze k substrát [29].

Teplotní vodivost, která je rozhodující vlastností pro TBC, závisí na hustotě povlaku. Bylo prokázáno, že s rostoucí porozitou se snižuje teplotní vodivost. Pro hodnoty porozity 4 až 35 odpovídají hodnoty teplotní vodivosti 0,009 cm² s⁻¹ až 0,004 cm² s⁻¹ [30].

Tepelnou vodivost lze spočítat podle rovnice:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho C_p} \quad (3)$$

kde α je teplotní vodivost, λ je součinitel tepelné vodivosti, ρ je hustota a C_p měrná tepelná kapacita. Z rovnice vyplývá, že teplotní vodivost je nepřímo úměrná hustotě, a tedy s rostoucí porozitou klesají hodnoty λ a α . Porozitu, respektive teplotní vodivost, lze ovlivnit technikou přípravy povlaku. Literatura uvádí, že součinitel tepelné vodivosti pro nízko porézní zirkoničitou keramiku se pohybuje v intervalu 1,6 - 2,0 W mK⁻¹, kdežto u YSZ nanášené žárovým nástřikem je součinitel tepelné vodivosti 0.2 - 1,8 W mK⁻¹ [30].

Ke snížení teplotní vodivosti TBC se tedy nabízí přidání dutých keramických částic – duté koule, duté válce, cenosféry, extensosféry, apod. – v průběhu nástřiku povlaku. U YSZ povlaku obsahujícího duté částice byla zjištěna o 16 % nižší teplotní vodivost než u YSZ povlaku připraveného bez dutých částic. Pokovením dutých částic dochází ke snížení transportu kyslíku do kovové matrice, protože pokovené částice v povlaku oxidují přednostně [30].

Další vlastnosti TBC, jako porozita povlaku, obsah oxidů a adheze, mohou být ovlivněny během nástřiku nebo mechanickou předúpravou. Adheze povlaku závisí obvykle na mechanickém ukotvení částic na substrátu, proto je nezbytné vhodně upravit povrch substrátu před samotným nástřikem. Z povrchu substrátu je nutné odstranit nečistoty (rez, mastnotu, okuje apod.) a obvykle ještě zvýšit drsnost povrchu. Nejčastěji používanými metodami zdrsňování povrchu jsou abrazivní tryskání, strojové nebo makro zdrsnění a nanášení vazebného povlaku. Tyto metody se společně mohou kombinovat [18].

Dále mohou být vlastnosti povlaku změněny úpravou parametrů nástřiku povlaku jako je teplota částic, jejich rychlost a velikost, úhel dopadu částic a teplota substrátu.

Povlaky nanášené z důvodu zvýšení pevnosti a tvrdosti vyžadují nižší porozitu než povlaky tvořící tepelnou bariéru, kde je naopak žádoucí porozita vyšší. Povlaky s vyšší

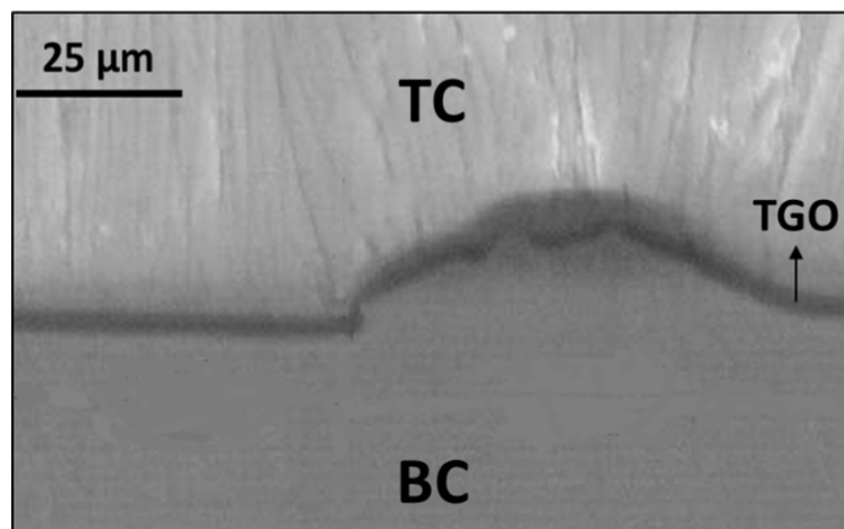
porozitou také lépe zadržují olej, a tím zlepšují své tribologické vlastnosti [12]. Vyšší porozity lze dosáhnout použitím prášku s větší velikostí částic, které po dopadu vytvoří rovnoměrný kruh, ale jejich tvar je nepravidelný. Tyto nepravidelné splaty mají menší styčnou plochu a dávají vzniknout pórům [31].

Velikost a tvar částic mají výrazný vliv na jejich rychlost a teplotu při průchodu plazmovou tryskou. Drsnější prášky mají nižší rychlost, ale díky tomu dosáhnou vyšší teploty v porovnání s jemnými prášky. Lepší adheze se dosahuje při použití jemnějších prášků a při pomalejším nástřiku povlaku. Horší adheze je u velkých částic dána nepravidelným tvarem splatů, kdy tyto splaty mají menší styčnou plochu [31].

Úhel dopadu částic při nástřiku má vliv na orientaci trhlin v povlaku. Při úhlu 45° je preferovaná orientace trhlin ve směru dopadu částic, u těchto povlaků byla naměřena menší teplotní vodivost v porovnání s povlaky stříkanými pod úhlem 90° . Kvůli orientaci trhliny vykazují částečně anizotropní vlastnosti [31].

Velkého snížení zbytkové napětí v povlaku a vysoké kompaktnosti povlaku může být dosaženo předehříváním substrátu během nástřiku. Ne pro všechny typy substrátů je předehřívání možné. U slitin na bázi hořčíku dochází za vyšších teplot k oxidaci a vzniklé oxidační produkty snižují adhezi povlaku k substrátu [12, 32].

Ochrana substrátu vůči oxidaci za vysokých teplot spočívá ve vzniku vrstvy termálně rostlých oxidů (Thermally Grown Oxide TGO) na rozhraní vazebného povlaku a svrchní vrstvy. Principem protikorozní ochrany je navázání kyslíkových aniontů do málo pohyblivých oxidů. Vznik a růst TGO je ovlivněn strukturou a složením celého povlaku. TGO na vazebných povlacích typu NiCoCrAlY se skládá z Al_2O_3 a spinelu $\text{Ni}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$. Na povlacích typu NiCrAlY je TGO vrstva tvořena ještě vrstvou bohatou na Cr_2O_3 . Vedle zmíněných sloučenin se mezi TGO může objevovat ještě vrstva NiO. Velký vliv na růst TGO má porozita svrchního povlaku. S vyšší porozitou je usnadněna difúze kyslíku směrem k substrátu a růst TGO je rychlejší [20, 33, 34, 35].



Obr. 13: SEM snímek TGO vrstvy na rozhraní vazebného povlaku (BC) a svrchního povlaku (TC)[35]

Počátek růstu TGO se dá popsat 3 kroky. V prvním kroku dochází k absorpci kyslíku na povrchu vazebného povlaku na rozhraní s keramickým povlakem. V druhém kroku začínají vznikat zárodky oxidů (převážně Al_2O_3) a v posledním kroku se tyto krystalky spojí a vytvoří vrstvu na rozhraní vazebného a svrchního povlaku. Nově vzniklé hranice zrn Al_2O_3 umožňují snadnější difúzi kyslíku a tedy i další vznik TGO. Růst TGO vrstvy není rovnoměrný, ale na místech, kde má vazebný povlak větší tloušťku, dosahuje i TGO vrstva větších tloušťek. Naopak v místech, kde je vazebný povlak tenký, je i TGO vrstva tenká [33, 34, 35].

Al_2O_3 vzniká přednostně kvůli vysoké afinitě Al ke kyslíku. TGO vrstva složená převážně z Al_2O_3 je výhodná i pro své vlastnosti jako je nízká teplotní vodivost a dobrá adheze k vazebnému povlaku. Další výhodou je pomalý růst zrn Al_2O_3 , protože růst TGO vrstvy zvyšuje napětí v TBC a při dosažení kritické tloušťky (cca 6 μm) dochází k mechanickému porušení keramického povlaku. Napětí vzniká v důsledku rozdílné teplotní roztažnosti mezi vazebným povlakem, TGO a svrchním povlakem a kvůli rozdílným hodnotám modulu pružnosti. K urychlení růstu vrstvy dochází při vzniku zrn Y_2O_3 , která rostou oproti Al_2O_3 rychleji. Obsahuje-li vazebný povlak NiCrAlY fázi $\alpha\text{-Cr}$ je možné zpočátku očekávat vznik Cr_2O_3 , jejichž růst se následně zpomaluje na úkor růstu Al_2O_3 [33, 34, 35].

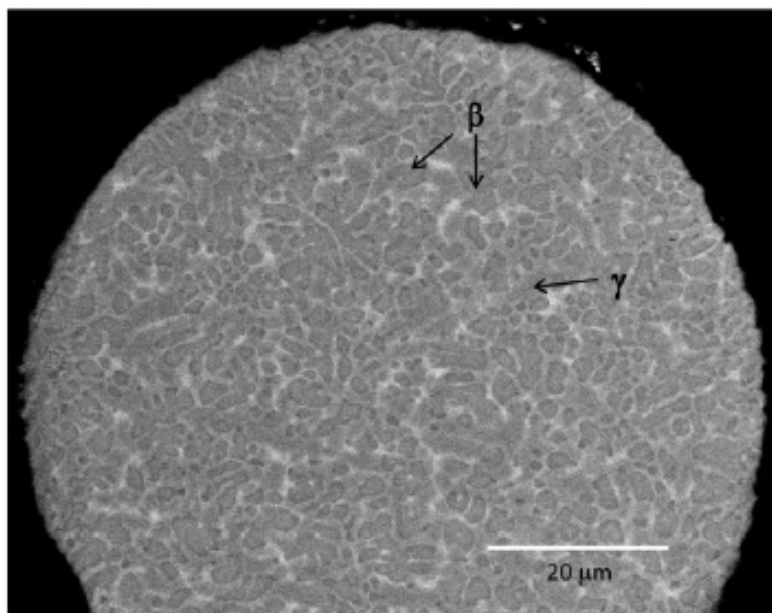
Do vazebných povlaků se přidává malé množství (1 %) yttria, kvůli zvýšení adheze vazebného a keramického povlaku a kvůli zlepšení korozní odolnosti. Yttrium dokáže snížit rychlost růstu TGO, a tím zpomalit oxidaci povlaku. To se připisuje precipitaci Y na rozhraní vazebného a keramického povlaku. Segregace Y na hranicích zrn snižuje jejich pohyblivost a brání dalšímu růstu Al_2O_3 zrn. Oxidová vrstva, která je tvořena jemnými zrny, dokáže uvolnit napětí indukované oxidací, a tím zvýšit mechanickou pevnost [36].

Jsou popsány i další mechanismy, jak může Y ovlivňovat oxidaci na rozhraní vazebného povlaku. Jednou z možností je reakce mezi Y_2O_3 a Al_2O_3 za vzniku (Y,Al)O sloučeniny, která zajišťuje zvýšení chemické adheze na rozhraní YSZ/oxidová vrstva. Další možností je zlepšení adheze tvořením inkluzí Y-Al v oxidové vrstvě nebo na rozhraní TGO/substrát. Inkluze zdrsňují povrch, a tedy zlepšují adhezi. Yttrium také dokáže předcházet shlukování vakancí na rozhraní substrát/oxidová vrstva. Byly publikovány i práce, které poukazují na to, že přídavek Y jen velmi lehce zpomaluje tvorbu oxidové vrstvy, a že jeho efekt je zanedbatelný [36].

2.6 Výzkum povlaků na bázi ZrO_2 a NiCrAlY

TBC tvořené z NiCrAlY a 8YSZ patří k nejčastěji používaným povlakům tvořících tepelnou bariéru v energetickém a leteckém průmyslu. Proto vzniklo mnoho studií, které zkoumaly vlastnosti NiCrAlY/YSZ povlaků na různých typech substrátů (nerezové oceli, niklových slitinách i hořčíkových slitinách). Předmětem zájmu byla struktura povlaku a způsoby zlepšení jeho mechanických vlastností a korozní odolnosti.

Strukturou prášku NiCrAlY a změnou jeho složení v průběhu plazmatického nástřiku se ve svých pracích zabývali Iždinský a kol. a Niranatlumpong a kol. Niranatlumpong zkoumal prášek o složení Ni-(21-23)Cr-(9-11)Al-(0,8-1,2)Y (v hm.%) s velikostí částic 53 - 106 μm . Jednotlivá zrna prášku měly konzistentní složení. Prášek před nástřikem tvořily dvě hlavní fáze: fáze γ (tuhý roztok Ni) a fáze β (NiAl). Yttrium se vylučovalo ve fázi γ a bylo pozorováno jako světle zbarvené oblasti v částici prášku [37].



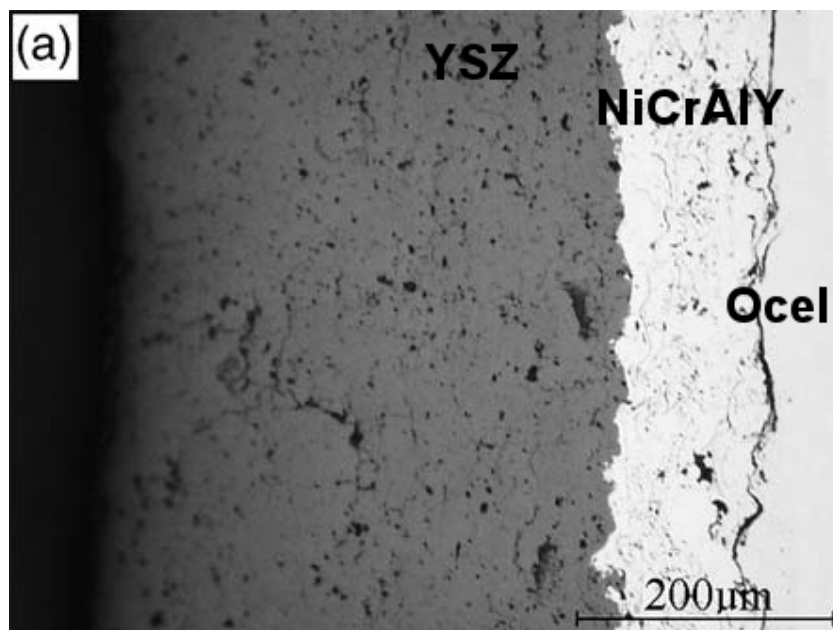
Obr. 14: SEM snímek zrna prášku NiCrAlY [37]

Iždinský a kol. zkoumal prášek o složení Ni-22Cr-10Al-1Y s velikostí částic 45 - 106 μm. Pomocí EDS analýzy byly rozpoznány dvě majoritní fáze: jedna bohatá na hliník s obsahem Al mezi 18 - 30 % (fáze β) a druhá s obsahem hliníku 5 - 13 % (fáze γ). Yttrium bylo pozorováno výlučně na hranicích fází v koncentracích do 7 % ve formě jemných yttridů Ni₅Y. Malé množství fáze Ni₃Al (γ') bylo pozorováno pomocí elektronové difrakce jako jemné precipitáty v tuhém roztoku Ni [38].

Složením prášku YSZ pro nástřik povlaku se ve své práci [32] zabýval Li a kol. Prášek o složení ZrO₂-7Y₂O₃ měl velikost částic 45 - 90 μm. Prášek obsahoval tetragonální (t-ZrO₂) a monoklickou (m-ZrO₂) modifikaci oxidu zirkoničitého.

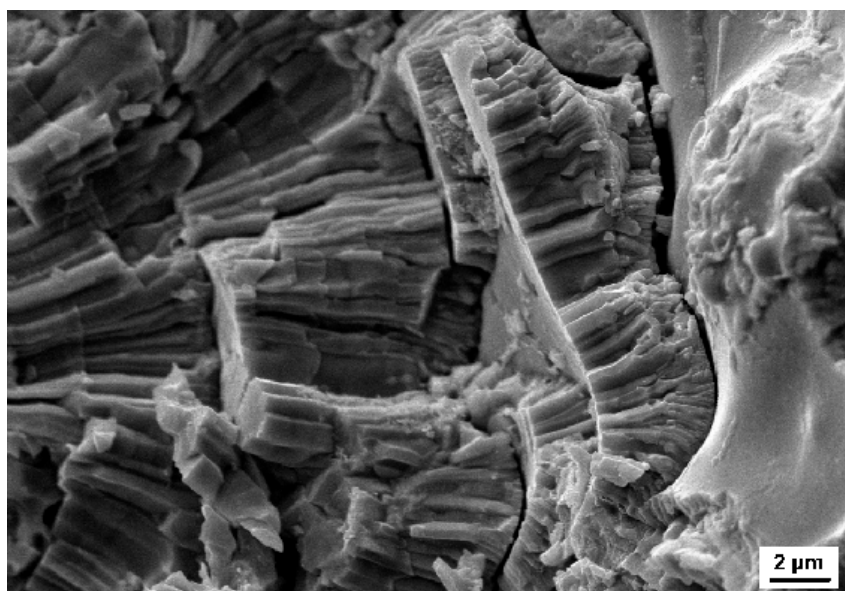
Vazebný povlak Ni-22Cr-10Al-1Y bez svrchního povlaku zkoumal Bakhsheshi-Rad a kol. Povlak byl po nástřik nerovnoměrný a drsný. Oproti vazebnému povlaku s YSZ vrstvou obsahoval větší množství pórů a mikrotrhlin [39]. Stejnou strukturu žárově stříkaného Ni-22Cr-10Al-1Y pozorovali ve svých pracích i Shankar a kol. [40] a Li a kol. [41]. V obou případech měl vazebný povlak nerovnoměrnou tloušťku a obsahoval malé množství trhlin a pórů (obr. 15). Tvrdost vazebného povlaku změřil Bakhsheshi-Rad 210 HV a Shankar 294 HV.

Bakhsheshi-Rad v NiCrAlY povlaku identifikoval fáze β, γ, γ' a AlCr₃. Nebyla zaznamenána žádná fáze obsahující yttrium [42]. Úbytek yttria po plazmatickém nástřiku Ni-(21-23)Cr-(9-11)Al-(0,8-1,2)Y studoval Niranatlumpong a kol. v práci [37]. Byly pozorovány 2 typy splatek podle změny složení. V prvních nedocházelo k úbytku yttria, ale naopak se jeho obsah vůči ostatním fázím zvýšil. U druhých částic byl úbytek yttria výrazný. Zvýšení obsahu Y bylo pozorováno u částic, které procházely středem hořáku. Díky vysoké teplotě docházelo k odpařování fází γ a β, protože rozpustnost yttria je v těchto fázích zanedbatelná, zůstávalo Y během nástřiku v materiálu. Částice, které procházely okrajem hořáku byly vystaveny většímu množství kyslíku a yttrium tvořilo oxidy. Během dopadu částic na substrát, docházelo k porušení oxidové vrstvy na povrchu částic a ty opadávala. Celkově povlak po nástřiku obsahoval méně yttria než materiál před nástřikem [37].



Obr. 15: Snímek z optického mikroskopu průřezu NiCrAlY/8YSZ povlaku na oceli [41]

Struktura žárově stříkaných 8YSZ povlaků byla zkoumána v několika pracích ([40], [41], [39], [32], [3]). Ve všech byla pozorována lamelární struktura tvořena jednotlivými splatey, které se skládají ze sloupcových zrn (obr. 16). Vedle splateů se ve struktuře nacházelo značné množství pórů a trhlin. Byl pozorován vliv změny parametrů nástřiku nebo velikostí zrn prášku na porozitu a tvrdost výsledného povlaku.



Obr. 16: SEM snímek struktury plazmaticky stříkaného 8YSZ povlaku

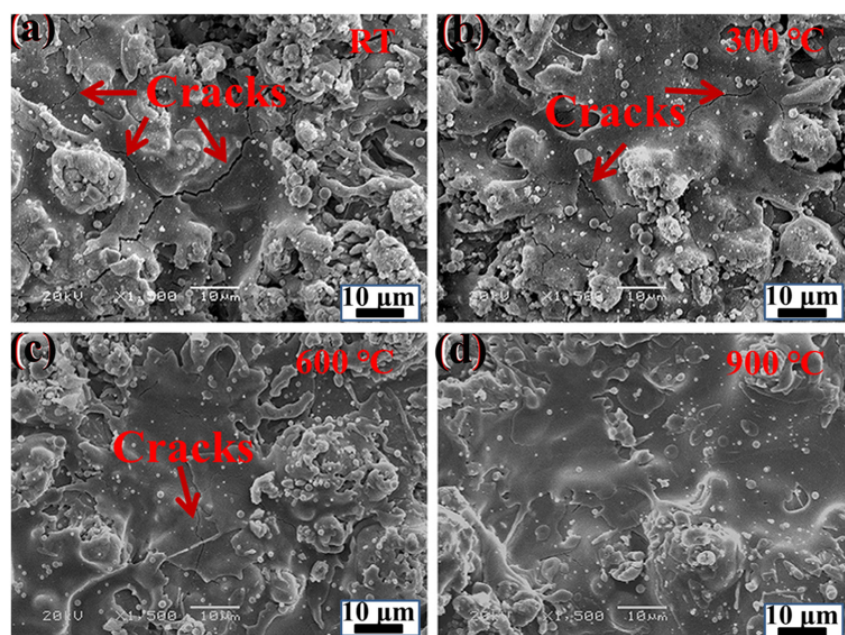
Shankar ve své práci [40] studoval NiCrAlY/YSZ povlak na nerezové oceli 316L nanášený metodou APS. Zrna použitého prášku 8YSZ měly velikost 60 - 100 μm. Porozita výsledného povlaku se pohybovala okolo 10% a tvrdost byla 1100 HV.

Li a kol. [32] studoval povlak NiCrAlY/8YSZ na stejném substrátu a nanášený stejnou metodou jako Shankar. Pro přípravu povlaku byl použit 8YSZ prášek s velikostí částic 11 - 125 μm . Porozita výsledného povlaku byla 24 % a tvrdost 8,1 GPa.

Li a kol. [41] porovnával dva MCrAlY/YSZ povlaky připravené za stejných podmínek metodu APS, kdy jeden povlak byl vyroben z nanoprášku 7YSZ, a druhý z konvenčního 8YSZ prášku s velikostí zrn v mikrometrech. Povlak z konvenčního prášku měl porozitu v rozmezí 5,7 - 8,8 % a tvrdost 721 HV. Povlak připravený z nanoprášku 7YSZ měl porozitu 3,6 - 5,6 % a tvrdost 960 HV. Závěrem této studii bylo, že použitím jemného prášku je možné získat povlak s nižší porozitou a vyšší tvrdostí [41].

U 8YSZ povlaků bylo studováno i fázové složení a jejich morfologie. 8YSZ povlaky jsou tvořeny tetragonální fází t-ZrO₂ [42, 40] nebo netransformovatelnou tetragonální fází t'-ZrO₂ [41, 32, 3]. Fan kromě t'-ZrO₂ pozoroval i velmi malé množství monoklinické fáze m-ZrO₂ v povlaku nanášeném na hořčíkový substrát MB26 chlazený vzduchem na teplotu 100 - 200 °C [3]. Shankar a kol. pozoroval po povrchové úpravě povlaku laserem také kubickou modifikaci ZrO₂ [40].

Morfologie povrchu 8YSZ povlaku je obvykle zvrásněná s trhlinami a nenatavenými částicemi. Fan [3] a Li [32] studovali vliv teploty substrátu na morfologii povrchu. Oba uvádí shodné výsledky. S rostoucí teplotou substrátu se povrch YSZ vyhlazuje a obsahuje menší počet prasklin a nenatavených částic (obr. 17). S rostoucí teplotou substrátu klesá porozita povlaku a zvyšuje se jeho tvrdost.



Obr. 17: Povrch 8YSZ povlaku s vyznačenými trhlinami (cracks) v závislosti na teplotě substrátu a) pokojová teplota, b) 300 °C, c) 600 °C, d) 900 °C [3]

Tribologické vlastnosti 8YSZ povlaku připraveného metodou APS na ocelovém substrátu zkoumal Li a kol. v práci [41]. Vazebný povlak z MCrAlY (AMDRY 345) měl tloušťku okolo 100 μm . Byly připraveny 2 typy YSZ povlaků. Jeden z konvenčního 8YSZ prášku s velikostí částic v mikrometrech a pro druhý povlak byl použit nanoprášek 7YSZ. U povlaků byl měřen koeficient tření metodou ball-on-disc. Jako protikus byla použita kulička z oceli 100C6. Test probíhal při zatížení 10 N, za pokojové teploty a bez mazacího

média. Rychlost kuličky byla $1,0 \text{ m s}^{-1}$. Koeficient tření se u povlaků z konvenčního prášku pohyboval mezi 0,55 až 0,8 a u povlaků z nanoprášku mezi 0,65 a 0,8 [41].

Stejnou metodou byl měřen koeficient tření 8YSZ povlaku na nerezové oceli 316L v práci [43]. Měření probíhalo při pokojové teplotě se zatížením 10 N a rychlostí protikusu 100 m s^{-1} . Jako protikus byla použita keramická kulička z Al_2O_3 . Frikční koeficienty byly měřeny pro povlaky z NiCrAlY/8YSZ nanášené na substráty předehřáté na různou teplotu (pokojová teplota, 300°C , 600°C , 900°C). Koeficient tření povlaku nanášeného na nepřehřívavý substrát se pohyboval okolo 0,68. S rostoucí teplotou substrátu klesala hodnota koeficientu tření až na 0,39 při teplotě substrátu 900°C [43].

Elektrochemické chování povlaku NiCrAlY/YSZ na hořčíkové slitině MB26 v 3,5% roztoku NaCl zkoumal Fan v práci [3]. Byly změřeny potenciodynamické křivky a elektrochemické veličiny (E_{corr} , i_{corr}) pro slitinu MB26 a slitinu MB26 s povlakem NiCrAlY/YSZ. Hodnota E_{corr} vzorku s povlakem byla vyšší než u čisté slitiny MB26. Nanesený povlak korodoval při vyšším potenciálu než samotná slitina. Povlak NiCrAlY/YSZ měl zároveň výrazně nižší i_{corr} než slitina MB26. Rozdíl naměřených hodnot i_{corr} byl 6 řádů. Nanesením povlaku se výrazně zlepšila korozní odolnost.

Bakhsheshi prováděl stejná měření v práci [42] pro hořčíkovou slitinu Mg–Ca s NiCrAlY/YSZ. Ve výsledcích jsou porovnávány hodnoty E_{corr} a i_{corr} pro čistou slitinu Mg–Ca, slitinu Mg–Ca s vazebným povlakem NiCrAlY a slitinu Mg–Ca s povlakem NiCrAlY/YSZ. Hodnota E_{corr} rostla u vzorků vzestupně od Mg–Ca < NiCrAlY < NiCrAlY/YSZ. Posun hodnot i_{corr} k nižším hodnotám byl sestupný v řadě Mg–Ca > NiCrAlY > NiCrAlY/YSZ. Rozdíl mezi i_{corr} slitiny Mg–Ca a povlaky NiCrAlY/YSZ byl jeden řád. Vazebný povlak NiCrAlY zvýšil korozní odolnost, další mírné navýšení korozní odolnosti bylo způsobeno depozicí keramického povlaku. V tabulce 6 jsou porovnány naměřené hodnoty z obou zmíněných prací.

Tabulka 6: Porovnání naměřených hodnot E_{corr} a i_{corr} [3, 42]

typ slitiny	E_{corr} [mV/SCE]		i_{corr} [$\mu\text{A cm}^{-2}$]	
	Mg-Ca	MB26	Mg-Ca	MB26
čistá slitina	-1631,4	-1439	285,3	2433
NiCrAlY	-911,1	-	124,7	-
NiCrAlY/YSZ	-821,4	-318	89,3	$1,870 \cdot 10^{-6}$

3 Cíle práce

Žárově stříkaný povlak částečně stabilizovaného oxidu zirkoničitého bude na povrch Mg slitiny AZ91 deponován metodou APS. Žárově stříkaný povlak částečně stabilizovaného oxidu zirkoničitého bude charakterizován z hlediska mechanických, elektrochemických a tribologických vlastností, prvkového, strukturního a fázového složení.

4 Experimentální část

4.1 Použitý materiál

Pro přípravu povlaků a charakterizaci byly použity 3 základní materiály:

- hořčíková slitina AZ91
- prášek NiCrAlY
- prášek 8YSZ

Před nástřikem povlaků byla slitina AZ91 povrchově upravena tryskáním. Tryskání bylo provedeno jednotkou Hunziker ST 1403. Jako tryskací médium byl použit hnědý korund F3 s částicemi o průměru 573 μm . Složení je uvedeno v tabulce 7. Tryskaná slitina (T-AZ91) byla charakterizována a použita jako substrát pro nástřik povlaků.

Tabulka 7: Složení korundového prášku F36 deklarované výrobce a změřeným na EDS

oxid	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	volné Fe
obsah výrobce[%]	95,5	<1,4	1,5-3,0	<0,4	<0,5	<0,3	max. 0,01
obsah EDS [%]	92,05	4,16	2,79	0,54	0,14	0,31	-

Povlaky byly nanášeny ve společnosti PLASMAMETAL, spol. s r. o., která prováděla i předúpravu substrátu. Všechny povlaky byly nanášeny technikou plazmatického nástřiku na vzduchu jednotkou AP-50 Plasma system (Plasma technik AG Switzerland). Práškový NiCrAlY (Sulzer Metco Europe GmbH) s částicemi o průměru 75,6 μm byl použit pro nástřik vazebného povlaku NiCrAlY. Jeho složení je uvedeno v tabulce 8. Vazebný povlak byl tvořen jednou vrstvou nástřiku o tloušťce cca 70 μm .

Prášek 8YSZ (GTV Verschleißschutz GmbH) s částicemi o průměru 39,66 μm , složení uvedeno v tabulce 9, byl použit pro nástřik svrchního povlaku. Svrchní povlak byl tvořen 12 vrstvami o celkové tloušťce cca 300 μm .

Tabulka 8: Chemické složení prášku NiCrAlY deklarované výrobcem a změřené na EDS

Prvek	Al	C	Cr	Fe	Ni	Si	Y	ostatní
obsah výrobce [%]	10,01	0,01	22,15	0,06	66,43	0,01	1,13	0,2
obsah EDS [%]	9,50	-	22,90	0,09	66,28	-	1,23	-

Tabulka 9: Chemické složení prášku 8YSZ deklarované výrobcem a změřené na EDS

Oxid	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	ZrO ₂ +HfO ₂	Y ₂ O ₃
obsah výrobce [%]	0,06	<0,03	<0,06	<0,05	<0,02	<0,08	91,17	8,35
obsah EDS [%]	0,14	-	-	-	-	-	90,08+1,89	7,89

4.2 Charakterizace materiálu

4.2.1 Mikrostruktura a fázová analýza prášků

Pro pozorování povrchu a tvaru částic prášku NiCrAlY a 8YSZ byly prášky naneseny na uhlíkovou pásku, pozlaceny a pozorovány na elektronovém rastrovacím mikroskopu (SEM) ZEISS EVO LS10. Vnitřní struktura a rozložení fází byly pozorovány pomocí optického mikroskopu ZEISS AxioObserver Z1m. Práškové vzorky byly před pozorováním zality pryskyřicí a vyleštěny diamantovou pastou (1/4 μm). Prášek NiCrAlY byl následně naleptán roztokem $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ v poměru 1 : 4. Prvkové složení bylo měřeno pomocí energiově disperzního analyzátoru (EDS) X-Max 80 mm^2 (Oxford Instrumens). Fázové složení prášku před a po nástřiku bylo zjišťováno pomocí rentgenové difrakce (XRD) na přístroji Empyrean (Malvern Panalytical).

4.2.2 Mikrostruktura a fázová analýza slitiny AZ91 a nástřiků

Mikrostruktura a fázové složení byly zkoumány u těchto vzorků:

- hořčíková slitina AZ91 (AZ91)
- vazebný povlak NiCrAlY na tryskané slitině AZ91 (NiCrAlY)
- povlak složený z vazebného povlaku NiCrAlY a svrchního povlaku 8YSZ na tryskané slitině AZ91 (8YSZ)

Vzorky byly nařezány v příčném směru, očištěny isopropanolem a vysušeny proudem vzduchu. Nařezané vzorky byly zality pryskyřicí a jejich příčný průřez vyleštěn diamantovou pastou (1/4 μm).

Pro zviditelnění fází byla slitina AZ91 leptána v roztoku ze 70 ml ethanolu, 4,2 g kyseliny pikrové, 10 ml destilované vody a 10 ml koncentrované kyseliny octové. Vazebný povlak NiCrAlY byl leptán roztokem $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ v poměru 1 : 4. Takto upravené vzorky byly pozorovány na optickém a elektronovém mikroskopu a pomocí EDS bylo změřeno rozložení prvků.

Morfologie 8YSZ povlaku byla pozorována pomocí SEM na neupraveném povrchu vzorku 8YSZ a na jeho lomové ploše.

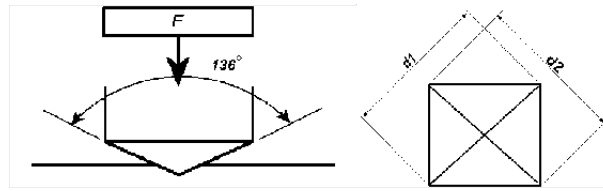
4.2.3 Měření tvrdosti

Mikrotvrdoost byla měřena na vyleštěném kolmém průřezu vzorku 8YSZ pomocí tvrdoměru LECO AMH55. Měření bylo provedeno metodou podle Vickerse (obr. 18). Indentor je definovanou silou vtlačen do materiálu a po odtížení se z délky úhlopříček vtisku vypočítá tvrdost podle rovnice:

$$HV = 0.1891 \frac{F}{d^2} \quad (4)$$

F je použité zatížení [N], d je aritmetický průměr úhlopříček vtisku.

Tvrdoost substrátu a NiCrAlY povlaku byla měřena při zatížení 50 g na vyleštěném vzorku. Tvrdoost svrchního povlaku YSZ byla měřena při zatížení 50, 300 a 1000 g. Měření bylo opakováno pro každý materiál minimálně 10 \times .



Obr. 18: Tvar indentoru a indetnu podle Vickerse

4.2.4 Tribologické vlastnosti

Přístroj UMT tribolab (Bruker) byl využit pro měření koeficientu tření substrátu a keramického povlaku. Měření bylo provedeno na vyleštěném povrchu slitiny AZ91 a neupraveném povrchu povlaku 8YSZ metodou ball-on-plate. Jako protikus byla pro oba vzorky použita kulička z oxidu zirkoničitého. Měření bylo provedeno při zatížení 30 N. Doba měření byla 1800 s a rychlost posuvu kuličky byla $0,25 \text{ m s}^{-1}$. Protikus se pohyboval po 2,5 cm dlouhé dráze. Měření bylo pro oba vzorky provedeno za sucha a pod olejem. U testování za sucha byl u vzorků zaznamenán hmotnostní úbytek. Vzorky byly po tribologickém měření pozorovány na rastrovacím elektronovém mikroskopu.

4.2.5 Elektrochemické hodnocení

Elektrochemické vlastnosti byly měřeny u těchto vzorků:

- hořčíková slitina AZ91 (AZ91)
- tryskaná slitina AZ91 (T-AZ91)
- vazebný povlak NiCrAlY na tryskané slitině AZ91 (NiCrAlY)
- povlak složený z vazebného povlaku NiCrAlY a svrchního povlaku 8YSZ na tryskané slitině AZ91 (8YSZ)

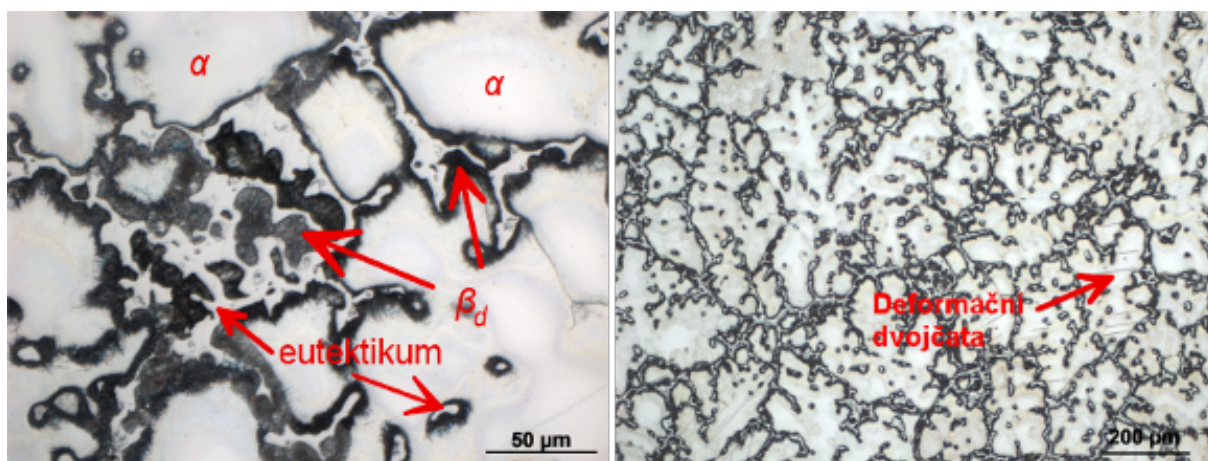
Elektrochemické vlastnosti byly hodnoceny potenciodynamickou polarizací v 3,5% roztoku NaCl. Měření probíhalo na přístroji Potencio BioLogic s tří-elektrodovým systémem, kde byl vzorek zapojen jako pracovní elektroda, referenční elektrodou byla nasycená kalomelová elektroda a jako srovnávací elektroda sloužila platinová mřížka. Pro každý vzorek se měření opakovalo 3×. Následně byly vyhodnoceny naměřené potenciodynamické křivky a z Tafelovských oblastí byly určeny elektrochemické parametry.

Pro hodnocení exponovaných oblastí byly vzorky příčně rozřezány, zality pryskyřicí a vyleštěny diamantovou pastou ($1 \mu\text{m}$). Slitina AZ91 byla následně leptána v roztoku 70 ml ethanolu, 4,2 g kyseliny pikrové, 10 ml destilované vody a 10 ml koncentrované kyseliny octové. Příčné průřezy byly pozorované pomocí optického mikroskopu ZEISS AxioObserver Z1m a na elektronovém rastrovacím mikroskopu ZEISS EVO LS10. Pomocí EDS analýzy bylo zkoumáno prvkové složení.

5 Výsledky a diskuze

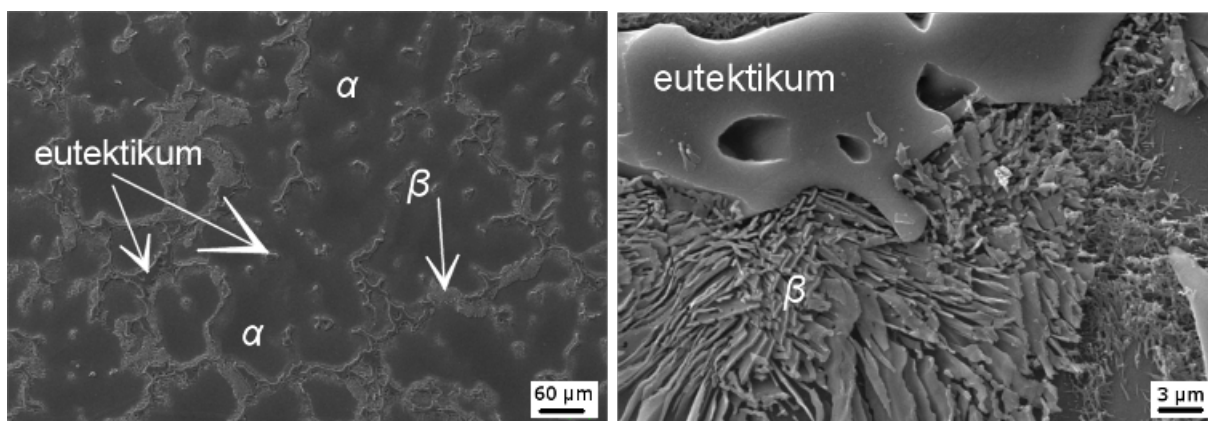
5.1 Charakterizace slitiny AZ91

Rozložení fází v hořčíkové slitině je dobře patrné i při menších zvětšeních na optickém mikroskopu (obr. 19). Vedle tuhého roztoku hliníku v hořčíku (α) je na hranicích zrn možné pozorovat přítomné eutektikum tvořené fázemi $\alpha + \beta$, které vzniká ve slitině AZ91 při nerovnovázném tuhnutí. Eutektikum obklopuje diskontinuální precipitát β_d o složení $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, který vzniká při chladnutí. Na snímku 19 jsou viditelná deformační dvojčata ve fázi α , která vznikla při přípravě metalografického výbrusu.



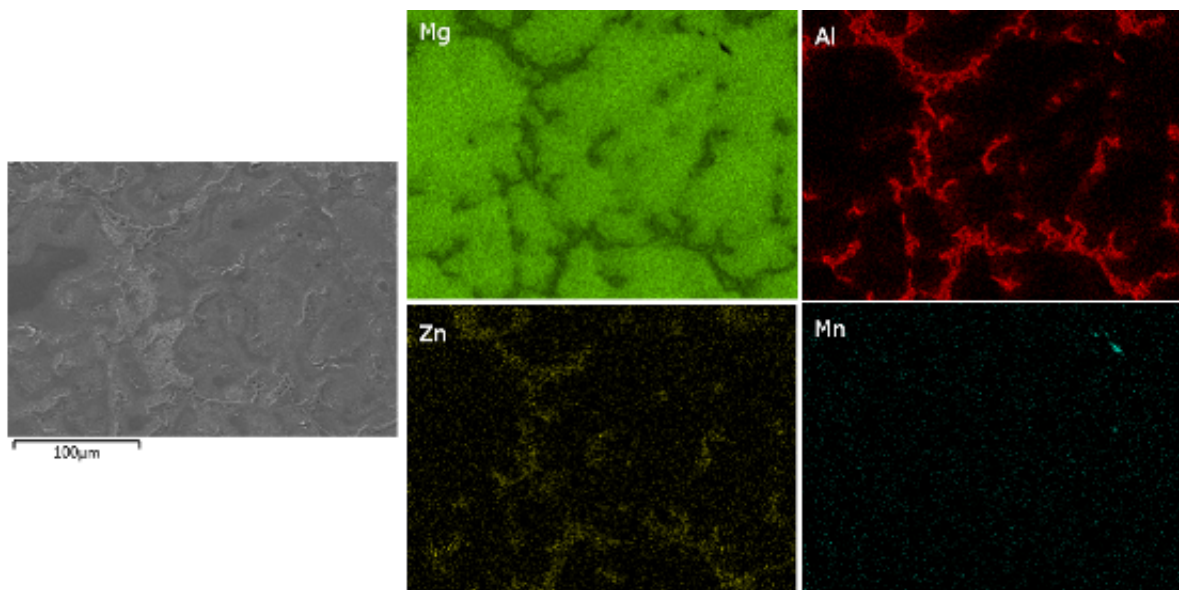
Obr. 19: Leptaná slitina AZ91 s označenými fázemi a deformačními dvojčaty

Lamelární struktura fáze β zachycena na snímku 20 z elektronového mikroskopu.



Obr. 20: SEM fotografie leptané slitiny AZ91 s popsanými fázemi

Rozložení prvků bylo zkoumáno pomocí EDS analýzy a potvrdilo pozorované fáze. Oproti předchozím pozorováním se na EDS analýze objevuje fáze s vyšším obsahem manganu (obr. 21). Jedná se pravděpodobně o Al_8Mn_5 . Mn se přidává do slitin AZ91 jako legující prvek na vychytávání železa. Struktura slitiny AZ91 se se vzdáleností od nanese-ného povlaku neměnila [5].

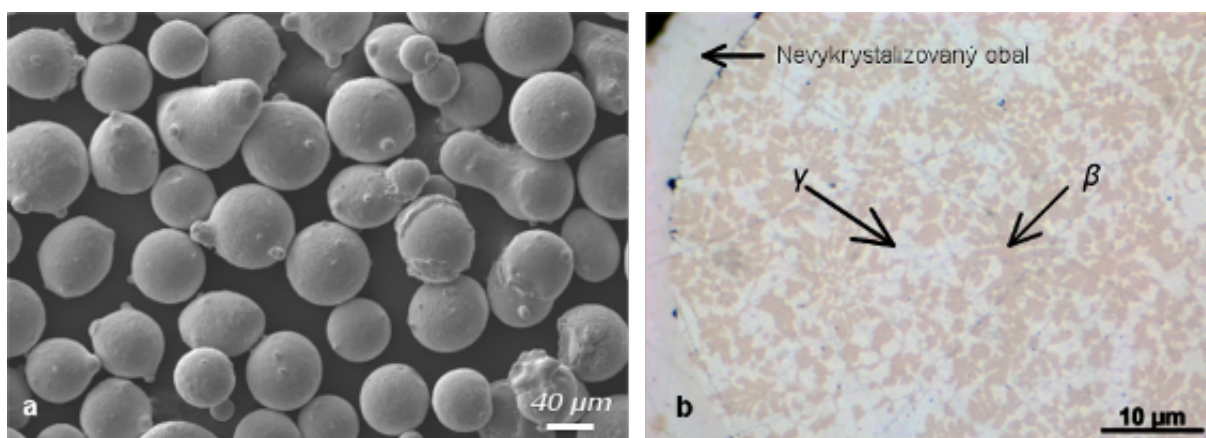


Obr. 21: EDS prvková mapa slitiny AZ91

5.2 Charakterizace prášků

5.2.1 NiCrAlY prášek

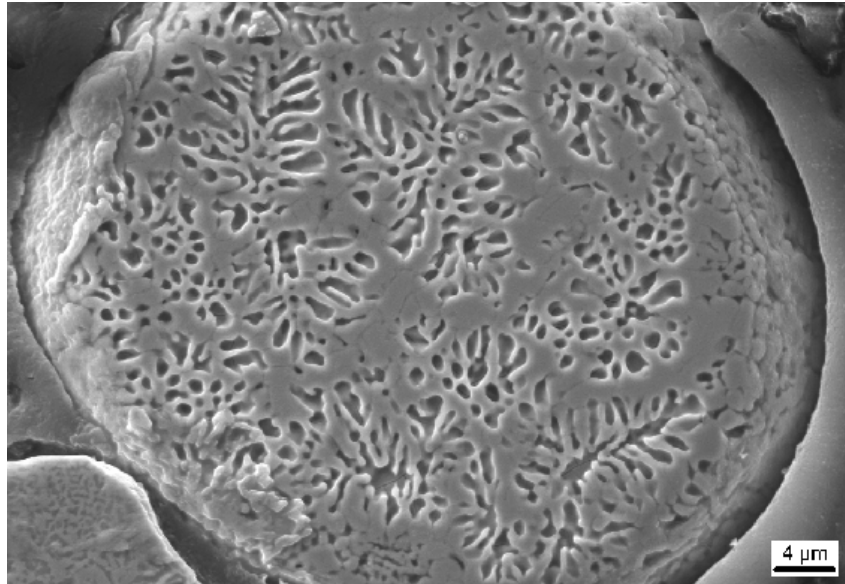
Morfologie povrchu prášku NiCrAlY je zobrazena na obr. 22a. Jednotlivé částice prášku mají kulovitý tvar s úzkou distribucí velikosti. Na jejich povrchu se vyskytují kulovité výstupky různých velikostí. Výstupky vznikly pravděpodobně během procesu výroby prášku plynovou atomizací, kdy jsou kapičky taveniny prudce zchlazeny ve vzduchu. Při srážce kapičky taveniny se ztuhlou částicí na ní kapička vytvoří výstupek, nebo ji obalí a vznikne slupka, která se velmi rychle ochladí, aniž by tavenina stihla vykristalizovat (obr.22b).



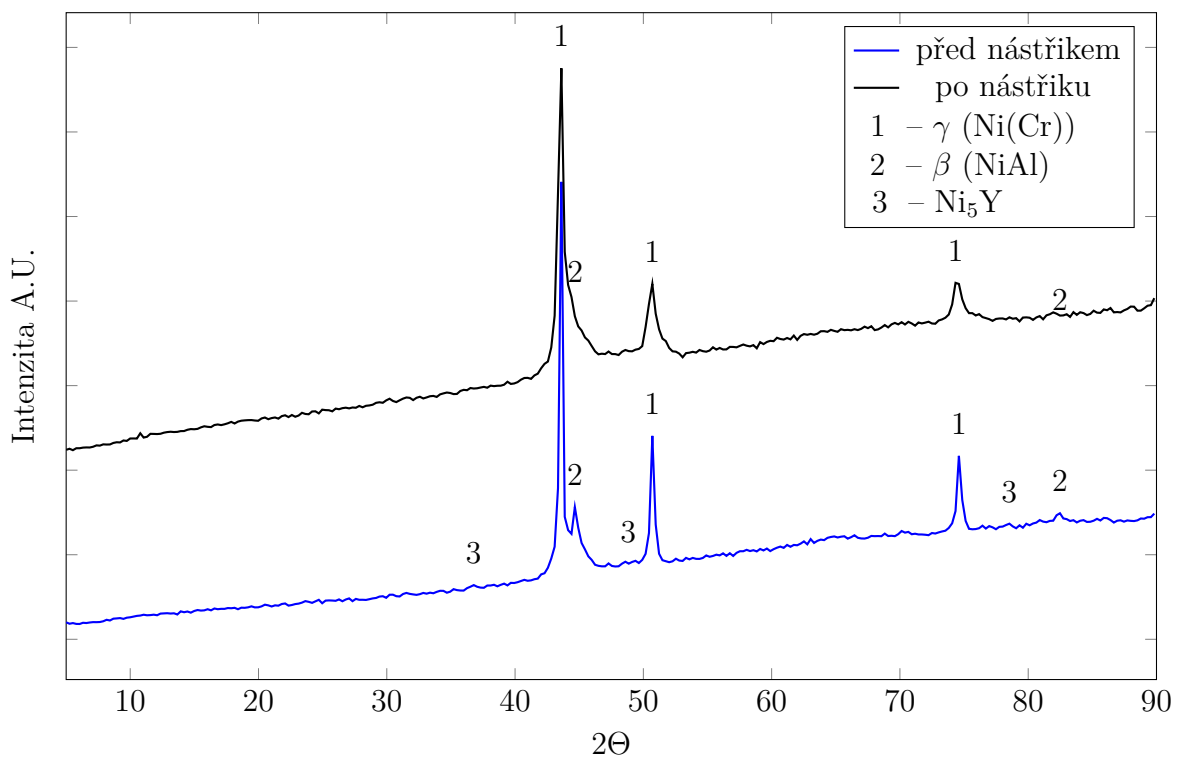
Obr. 22: a) SEM fotografie povrchu prášku NiCrAlY, b) výbrus zrna prášku NiCrAlY focený na optickém mikroskopu

Na vyleštěném průřezu částice NiCrAlY (obr.22b jsou viditelné dvě fáze. Světlejší oblasti jsou tvořeny fází γ (tuhý roztok Ni(Cr)) a tmavší oblasti tvoří fáze β (NiAl). Fáze β roste ve formě dendritů a je zcela obklopena tuhým roztokem Ni (α), viz obr. 23.

Fázové složení prášku bylo zjištěno pomocí XRD analýzy (obr. 5.2.1). Majoritní zastoupení měla fáze γ , která je tvořena tuhým roztokem Ni(Cr) s kubickou mřížkou, v menší míře byla zastoupena kubická fáze β – NiAl. Dále byla přítomna hexagonální intermetalická sloučenina Ni₅Y.

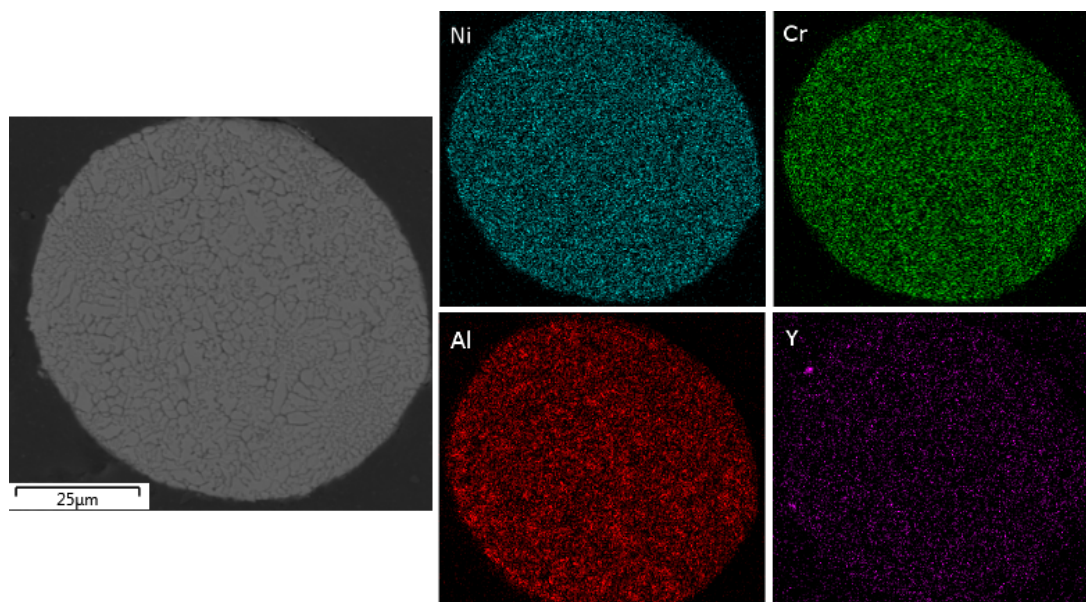


Obr. 23: SEM fotografie leptaného výbrusu prášku NiCrAlY



Obr. 24: XRD graf prášku NiCrAlY před a po nástřiku

Rozložení prvků Ni, Cr, Al a Y v NiCrAlY prášku bylo pozorováno pomocí EDS analýzy (obr. 25). Rozložení prvků odpovídá jednotlivým fázím, kdy chrom je zastoupen rovnoměrně v celém průřezu, yttrium je rozloženo nerovnoměrně. Malé oblasti s vyšším obsahem yttria odpovídají sloučenině Ni_5Y , která krystalizuje na hranicích fází γ a β . Rozložení niklu a hliníku je shodné s rozložením fází $\gamma - \text{Ni}(\text{Cr})$ a $\beta - \text{NiAl}$, kdy oblasti s vyšší koncentrací hliníku odpovídají fázi β NiAl. Oblasti s nižší koncentrací hliníku odpovídají fázi γ Ni(Cr).

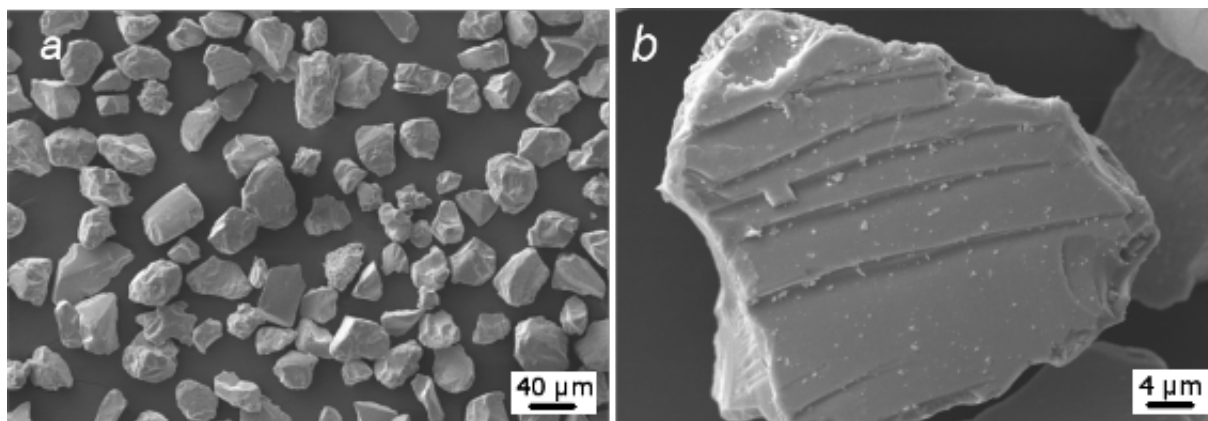


Obr. 25: EDS analýza prášku NiCrAlY

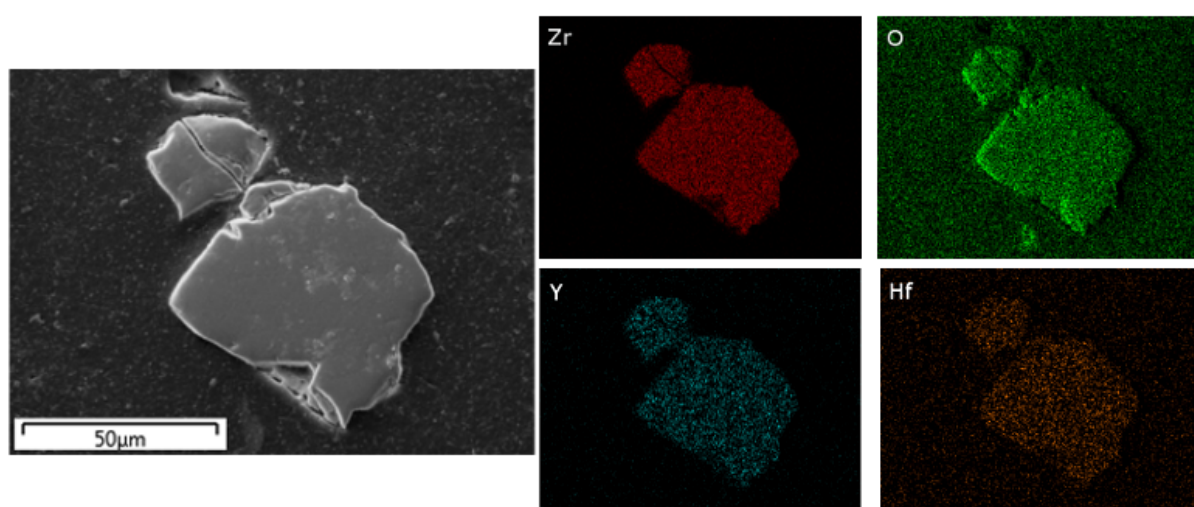
Na základě fázového diagramu Ni-Al-Cr byla očekávaná i fáze γ' (Ni_3Al). Tuto fázi ve své práci pozoroval Iždinský a kol. [38] jako velmi jemný a koherentní precipitát, který se nacházel rovnoměrně v tuhém roztoku γ Ni. Vzhledem k vysoké rychlosti ochlazování během procesu atomizace a velmi malé velikosti částic je možné pozorovat nanočástice Ni_3Al jen pomocí transmisního elektronového mikroskopu.

5.2.2 8YSZ prášek

Keramický prášek měl nepravidelný tvar s ostrými hranami (obr. 26a, které vznikly při mletí prášku. Na obr. 26b jsou viditelné štěpné plochy. Prášek vznikl společným tavením ZrO_2 a Y_2O_3 . Y_2O_3 se přidává do prášku ZrO_2 za účelem stabilizace vysokoteplotní modifikace oxidu zirkoničitého. Na EDS analýze byl kromě ZrO_2 a Y_2O_3 analyzován Al_2O_3 a HfO_2 . HfO_2 se vyskytuje v zirkoničité keramice jako nečistota, která však nemá výrazný vliv na vlastnosti materiálu. Změřené složení je uvedeno v tabulce 9. Rozložení jednotlivých prvků v prášku YSZ je rovnoměrné, pouze u Y můžeme pozorovat malé oblasti s vyšším obsahem Y (obr. 27). Tyto oblasti odpovídají přítomnému Y_2O_3 .



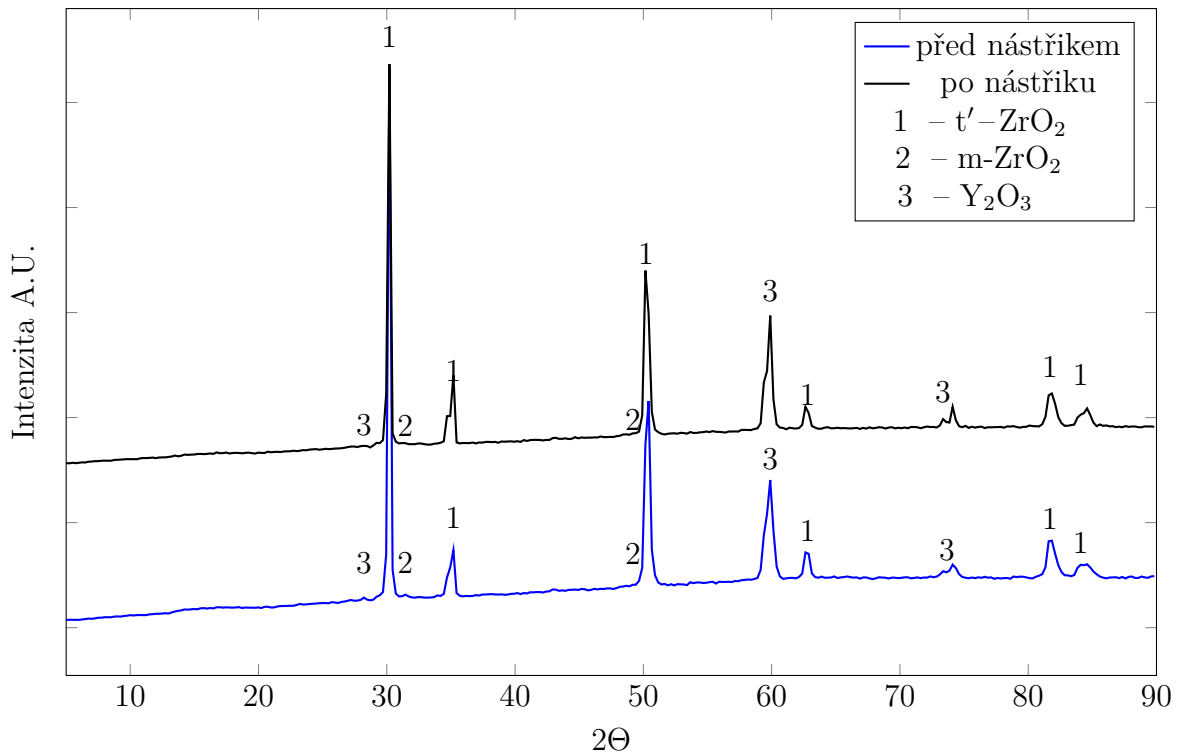
Obr. 26: Zrna keramického prášku YSZ focené pomocí SEM



Obr. 27: EDS prvková mapa zrna YSZ prášku

Podle XRD analýzy je hlavní složkou prášku netrasformovatelná tetragonální modifikace $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_{0.95}$. Přítomný je v malém množství také monoklinický ZrO_2 a kubický Y_2O_3 (obr. 5.2.2).

Přítomnost oxidu yttritého a monoklinického ZrO_2 svědčí o tom, že nedošlo ke stabilizaci veškeré tetragonální modifikace $t-ZrO_2$. Volný oxid yttritý zůstal během zpracování keramického prášku při vyšších teplotách beze změny a nestabilizovaný $t-ZrO_2$ se při teplotě $850\text{ }^\circ\text{C}$ přeměnil na monoklinický ZrO_2 . Tato přeměna je u 8YSZ prášku považována za nežádoucí, protože je provázána až 5% změnou objemu [25].

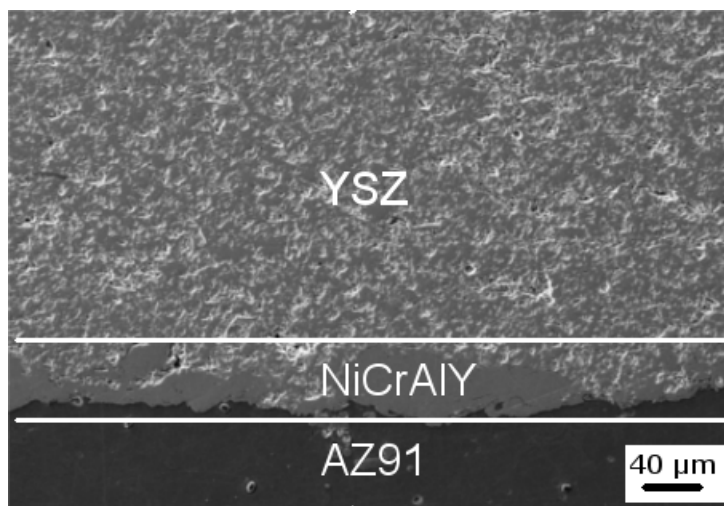


Obr. 28: XRD graf prášku YSZ před a po nástřiku

5.3 Charakterizace nástřiků

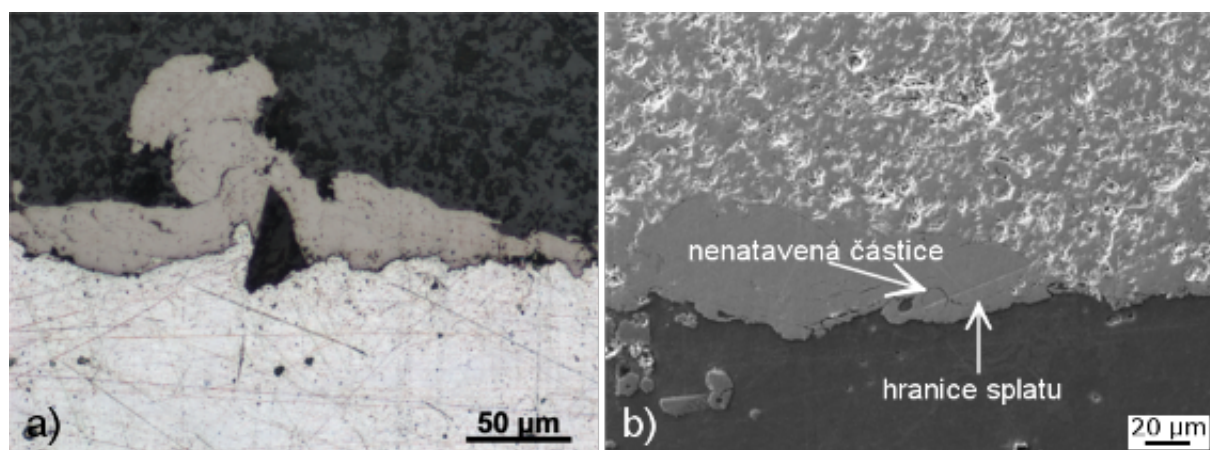
5.3.1 Vazebný povlak NiCrAlY

Vazebný povlak NiCrAlY byl nanášen na otryskaný hořčíkový substrát za účelem snížení míry oxidace při nástřiku keramické vrstvy. Z obr. 29 je patrné, že vazebný povlak měl dobrou adhezi k substrátu kvůli vhodně zvolené předúpravě. Tryskáním se zvýšil měrný povrch substrátu, což vedlo k lepšímu mechanickému ukotvení povlaku. Jak uvádí literatura [21] NiCrAlY povlak se používá jako ochrana proti korozi za vysokých teplot a na vyrovnání rozdílné teplotní roztažnosti svrchního povlaku a substrátu. Na hranici AZ91/NiCrAlY nejsou viditelné žádné póry, praskliny ani oxidy. Jedinou pozorovanou heterogenitou na hranici AZ91/NiCrAlY je zaseknutá částice korundu (obr. 30), který byl použit k otryskání povrchu slitiny. Během trykání se tryskací částice můžou zaseknout do povrchu materiálu.



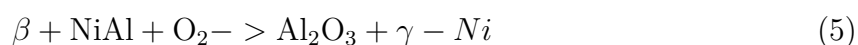
Obr. 29: SEM fotografie povlaku NiCrAlY/YSZ na slitině AZ91

Vazebný povlak měl velmi nerovnoměrnou tloušťku. Tloušťka se pohybovala odjednotek μm až po $40 \mu\text{m}$ v místech, kde povlak tvoří výstupky. V NiCrAlY jsou po nástřiku viditelné mikrotrhliny a ojediněle vrstvy jednotlivých splateů a také nenatavené částice (obr. 30).



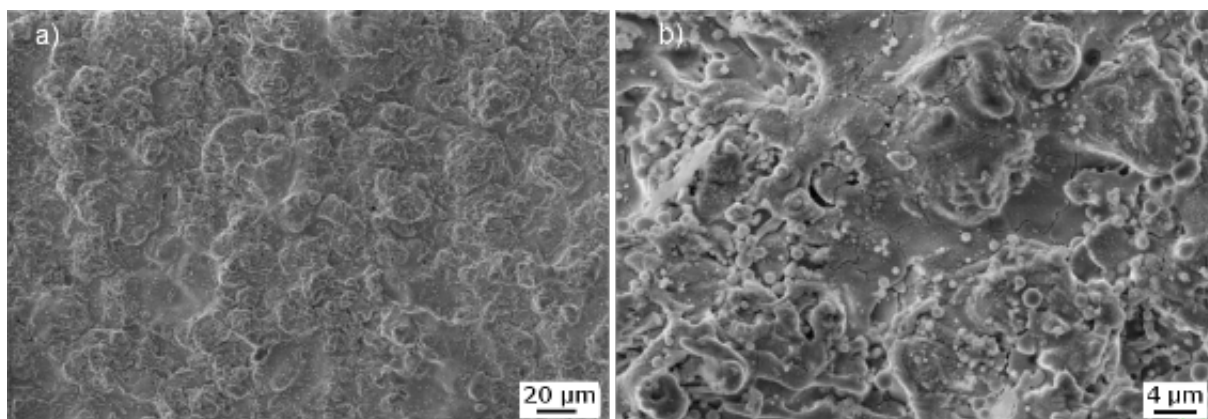
Obr. 30: a) Zaseklý korund vyfocený na optickém mikroskopu, b) SEM fotografie zachycující nenatavenou částici a hranici splateu

Během nástřiku došlo ke změně fázového složení NiCrAlY, kdy pomocí XRD analýzy nebylo možné detekovat žádné sloučeniny yttria jako tomu bylo v případě prášku. Oproti složení NiCrAlY před nástřikem došlo k mírnému zvýšení obsahu fáze γ . Zároveň dosahují píky odpovídající fázi γ nižší intenzity a jsou rozšířené. Tyto změny mohly nastat v důsledku deformace mřížky jednotlivých fází během dopadu částic na hořčíkový substrát. Pokles intenzity fáze NiAl je spojený s její oxidací v povrchové vrstvě povlaku. Fáze NiAl slouží jako zásobárna hliníku během následné oxidace, kdy dochází k rozkladu na Al_2O_3 a fázi γ Ni podle rovnice:

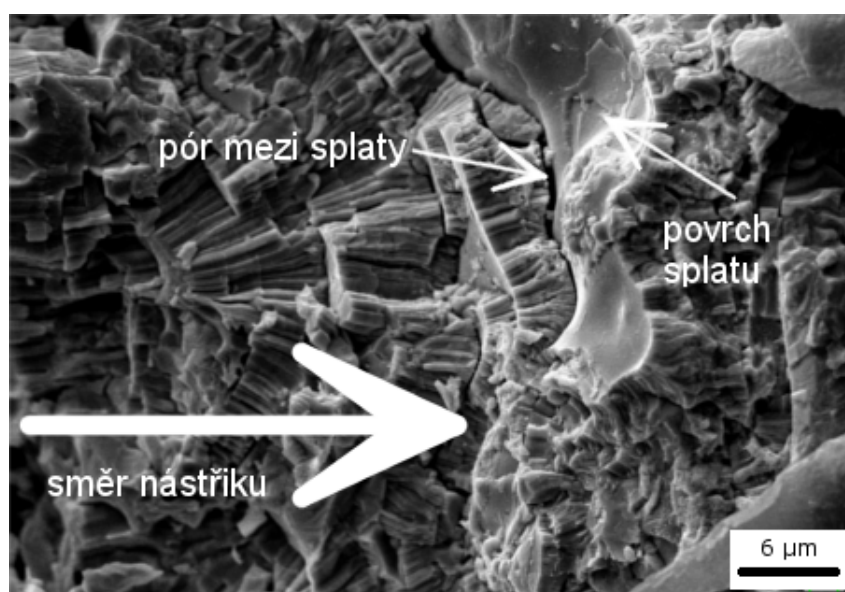


5.3.2 8YSZ povlak

Povrch 8YSZ povlaku je zachycen na obr. 31. Povlak má vysokou drsnost a na něm patrné nenatavené částice a hranice jednotlivých splatek. Struktura 8YSZ povlaku je zachycena na obr. 32, kde jsou viditelné jednotlivé vrstvy splatek. Mezi splateky nevznikají chemické vazby a přilnavost je zajištěna jen pomocí fyzikálních sil. Na hranicích splatek často vznikají póry.



Obr. 31: SEM fotografie povrchu YSZ povlaku a) při zvětšení 1000 ×, b) při zvětšení 5000 ×



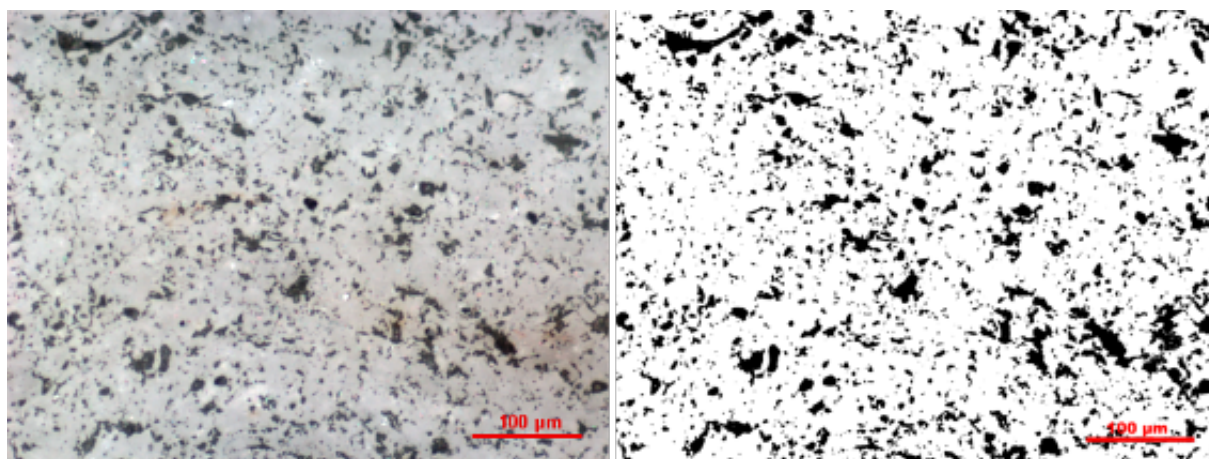
Obr. 32: SEM fotografie lomu povlaku YSZ

Tloušťka 8YSZ povlaku byla rovnoměrná s průměrnou hodnotou cca 400 μm. V povlaku nebyly rozlišitelné žádné rozdílné fáze. Pouze XRD analýza prokázala přítomnost t' -ZrO₂, m-ZrO₂ a Y₂O₃. V povlaku se objevuje velké množství pórů a trhlin. Celková porozita byla stanovena z vyleštěného průřezu na 17 %.

Porozita u plazmaticky stříkaných povlaků je 4 typů citace:

1. původní póry
2. oblasti spojující povrchy splatů
3. nepropojené póry nebo trhliny
4. póry vzniklé během leštění

Porozita povlaku byla stanovena obrazovou analýzou pomocí softwaru ImageJ (obr. 33). Velký vliv na naměřenou porozitu může mít příprava vzorku.

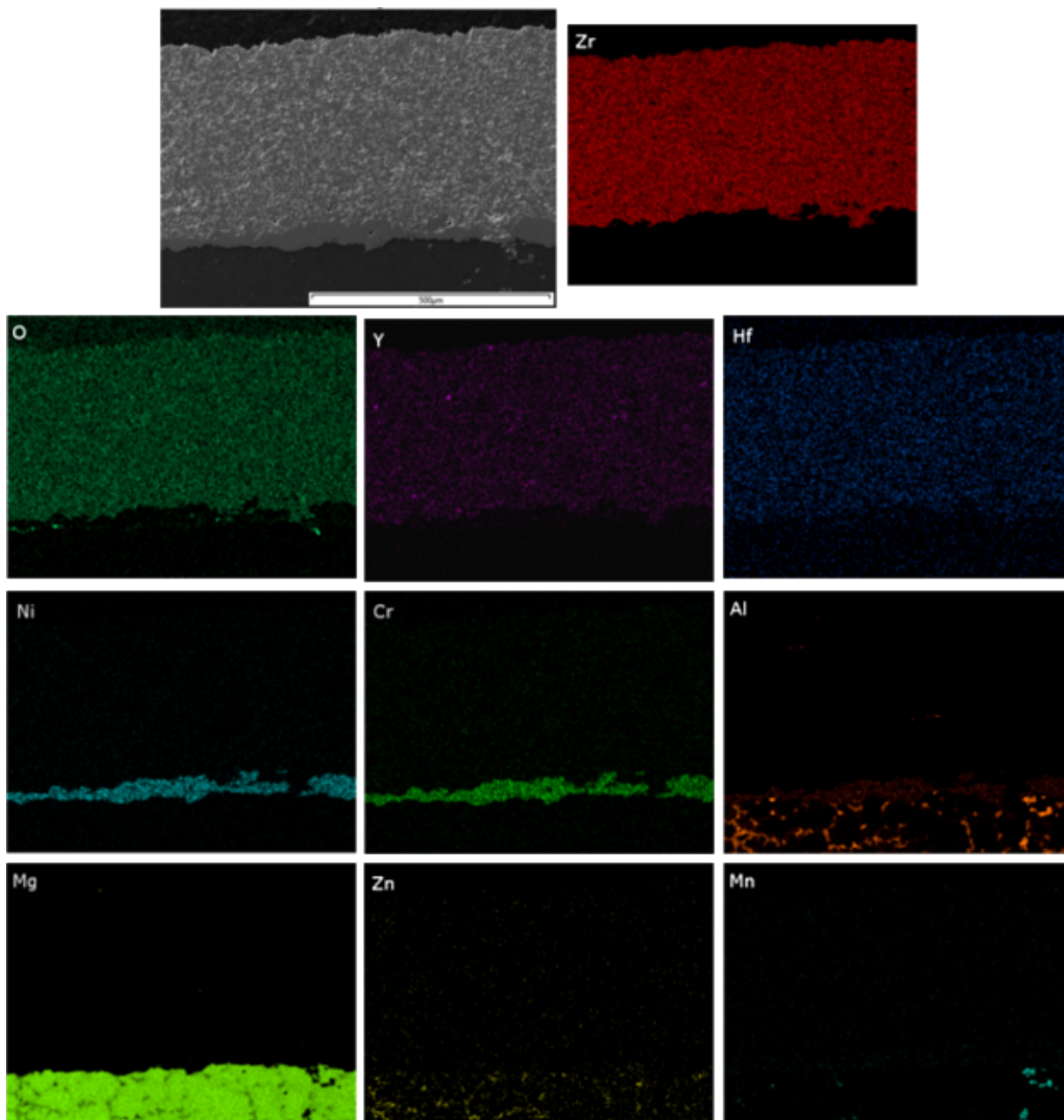


Obr. 33: Upravené fotografie z optického mikroskopu použité pro stanovení porozity YSZ povlaku

Jak je uvedeno výše po nástřiku byl YSZ povlak analyzován na XRD. Ve srovnání s práškem před nástřikem nedošlo k žádným změnám ve složení (obr. 5.2.2). Došlo ke snížení intenzity jednotlivých píků. Snížení intenzity je spojeno se zvýšením počtu defektů v krystalové mřížce při dopadu částic na substrát.

Prvková mapa celého povlaku je zachycena na obr. 34. Svrchní povlak se skládá z rovnoměrně rozloženého Zr, O, Y a Hf, na dvou místech se vyskytuje i Al, pravděpodobně ve formě Al_2O_3 jako nečistota.

Na rozhraní NiCrAlY/8YSZ není viditelná vrstva termálně rostlých oxidů, přestože je nástřik prováděn při vysokých teplotách (několik 1000°C). Během nástřiku dopadající částice ztuhnou a ochladí se během sekundy. V případě, že je povlak vystaven vysokým teplotám, dochází k oxidaci NiCrAlY povlaku za vzniku vrstvy Al_2O_3 na hranici NiCrAlY/8YSZ [20].

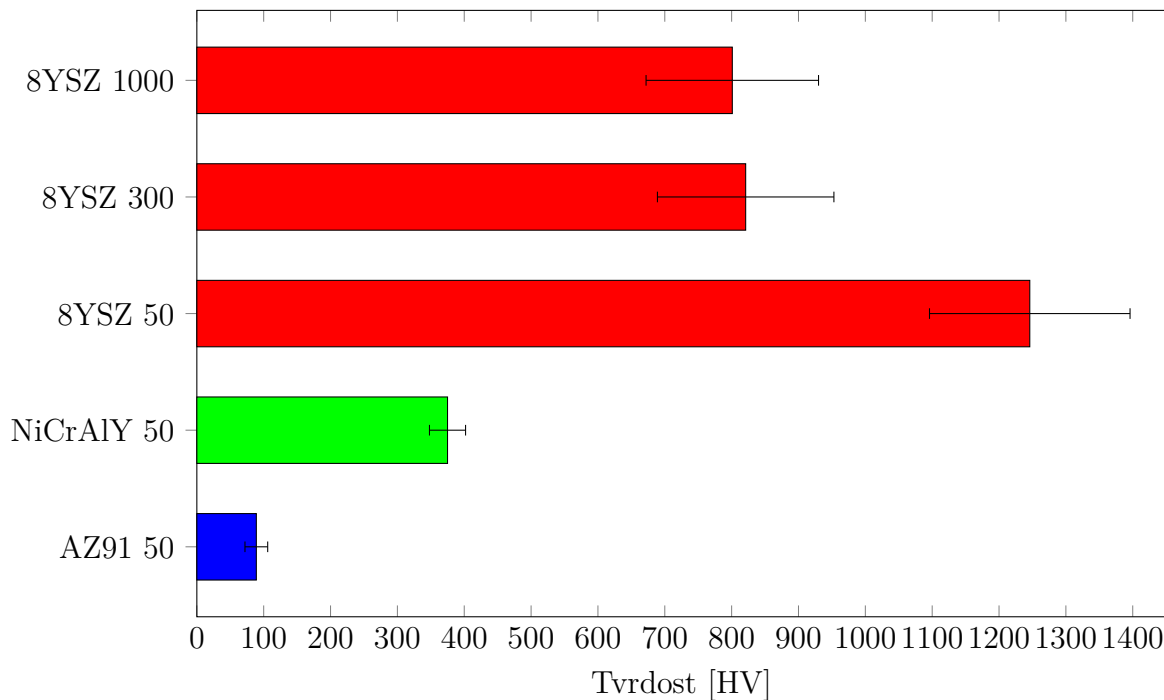


Obr. 34: EDS prvková mapa povlaku

5.4 Hodnocení tvrdosti

Tvrdość slitiny AZ91 při zatížení 50 g byla stanovena na $89 \pm 17 \text{ HV}_{0,05}$. Hodnota tvrdosti odpovídá fázi α , s vyšším zatížením by narůstal vliv diskontinuální precipitátu β . Tvrdość vazebného povlaku při zatížení 50 g byla stanovena na $375 \pm 27 \text{ HV}_{0,05}$. Tvrdość svrchního povlaku 8YSZ při zatížení 50 g byla stanovena na $1246 \pm 150 \text{ HV}_{0,05}$, při zatížení 300 g na $821 \pm 132 \text{ HV}_{0,3}$ a při zatížení 1000 g na $801 \pm 129 \text{ HV}_1$. S rostoucím zatížením se zvyšoval vliv přítomných pórů a docházelo k ovlivnění tvrdosti hranicemi splateů. Při vyšším zatížení se v okolí vtisků objevovalo velké množství trhlin, které negativně ovlivňovaly hodnotu tvrdosti.

Nanesený povlak měl několika násobně vyšší (až 14×) tvrdost než slitina AZ91. Podobných poměrů tvrdostí bylo dosaženo i v práci, kterou naměřil Fan a kol. [3].



Obr. 35: Porovnání tvrdosti slitiny AZ91, NiCrAlY a YSZ

5.5 Tribologické vlastnosti

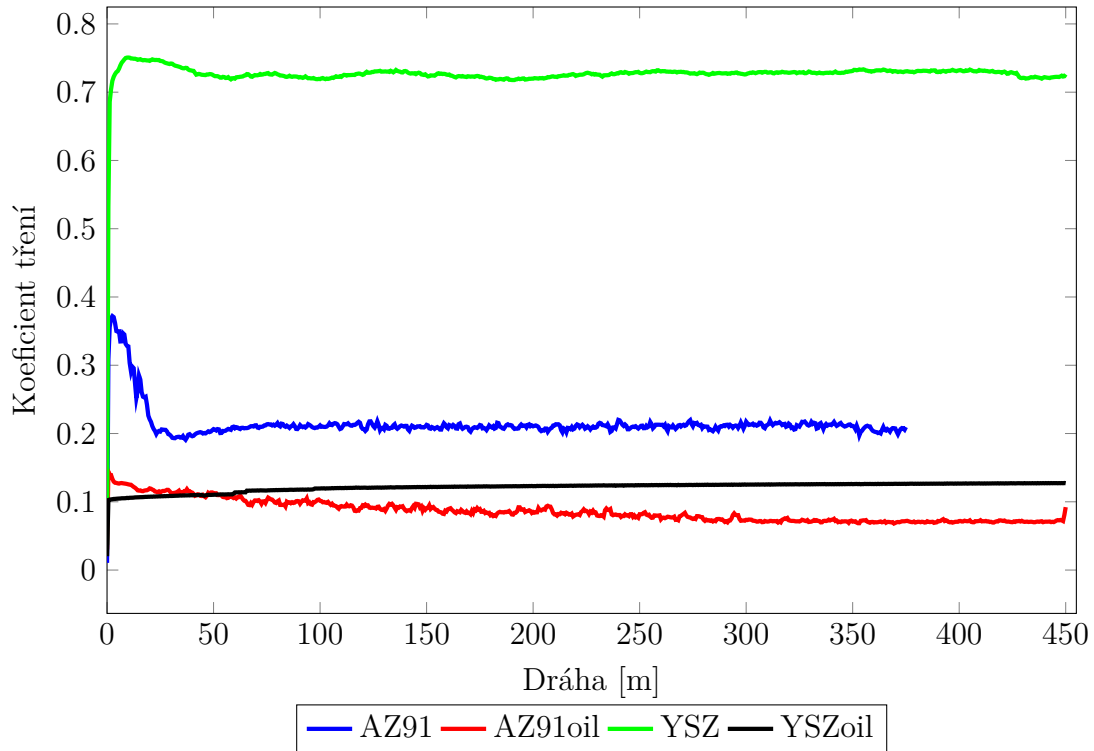
Tribologické vlastnosti byly měřeny pro vzorky AZ91 a povlak 8YSZ. Pro oba vzorky byla použita metoda ball-on-plate s protikusem o průměru 7,5 mm ze zirkoničité keramiky. Měření probíhalo při laboratorní teplotě za sucha a pod olejem. Získané závislosti frikčních koeficientů na dráze jsou zobrazeny na obr. 5.5 a průměrné hodnoty koeficientů tření jsou uvedeny v tabulce 10.

Při měření za sucha byl výrazný rozdíl mezi slitinou AZ91 a povlakem 8YSZ. Hodnota koeficientu tření u 8YSZ byla 0,73 a slitiny AZ91 0,21. Hodnoty koeficientu tření pro povlak 8YSZ na začátku měření stoupají, po cca 30 m dochází k mírnému poklesu a po 50 m k ustálení na hodnotě okolo 0,73. Navýšení hodnot koeficientu tření je způsobené vysokou drsností povrchu, kdy na začátku dochází k obrušování povrchu. U slitiny AZ91 dochází naopak zpočátku měření ke strmému poklesu koeficientu tření a po cca 50 m k ustálení okolo hodnoty 0,21. Během testu vzniká třecí teplo, které má negativní vliv na stabilitu fáze β ve slitině AZ91. Při zahřívání tepelně nestabilní fáze β ztrácí svou pevnost a křehkost, a tím i schopnost bránit materiál vůči otěru [4].

Při měření pod olejem došlo k poklesu koeficientu tření u obou vzorků. U čisté slitiny AZ91 byl pokles méně výrazný, hodnota koeficientu tření klesla na hodnotu 0,08. K výraznému poklesu došlo u keramického povlaku, kdy hodnota koeficientu tření klesla na 0,12. Spolu s poklesem koeficientu tření došlo i k jeho rychlejšímu ustálení. U slitiny AZ91 je počáteční pokles snižování koeficientu tření pouze minimální a u 8YSZ povlaku jsou hodnoty koeficientu tření ustálené od počátku měření. Rychlejší ustálení hodnot při použití oleje je způsobeno vyrovnaním nerovností povrchu zatečením oleje do pórů a trhlin.

Tabulka 10: Průměrné koeficienty tření pro čistou AZ91 a AZ91 s TBC povlakem

	za sucha	pod olejem
AZ91	0,21	0,08
AZ91/YSZ	0,73	0,12



Obr. 36: Závislost koeficientu tření na dráze pro slitinu AZ91 a povlak YSZ

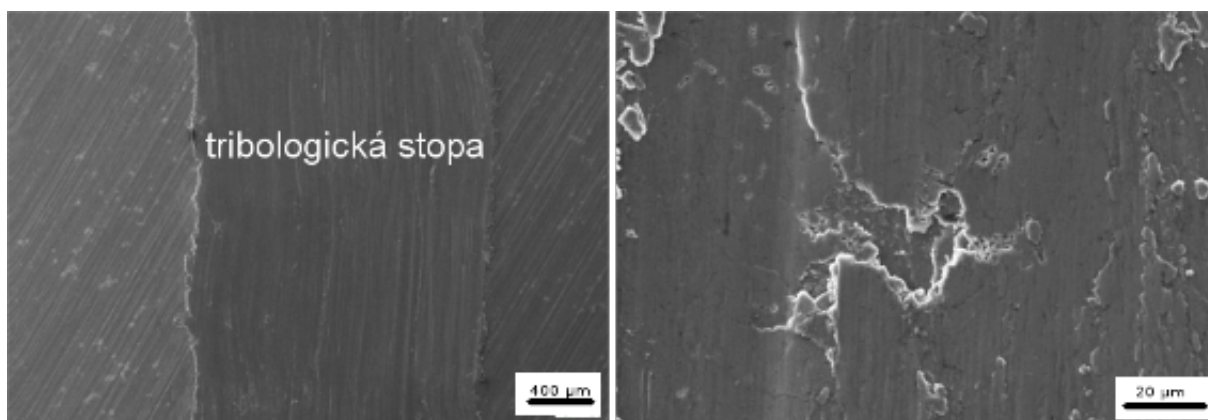
Keramický povlak má vyšší tvrdost a drsnost díky pórům a nenataveným částicím na povrchu než vyleštěný vzorek AZ91, oba tyto faktory se projevují na vyšších hodnotách koeficientu tření. Použití maziva má výrazný vliv na koeficient tření hlavně u porézních vzorků. Olej zaplní povrchové póry a sníží se tření. Tento jev hraje významnější roli u porézního keramického povlaku, čemuž odpovídají i naměřené výsledky.

Naměřené hodnoty jsou ve shodě s výsledky uváděných v literatuře. Pro slitinu AZ91 při ball-on-disc suchém testu se zatížením 1 N byla naměřena hodnota koeficientu tření pod 0,3 [44]. Koeficient tření keramického povlaku nanášeného APS zkoumal Li a kol. ve své práci [45], naměřené hodnoty se pohybovaly okolo 0,7.

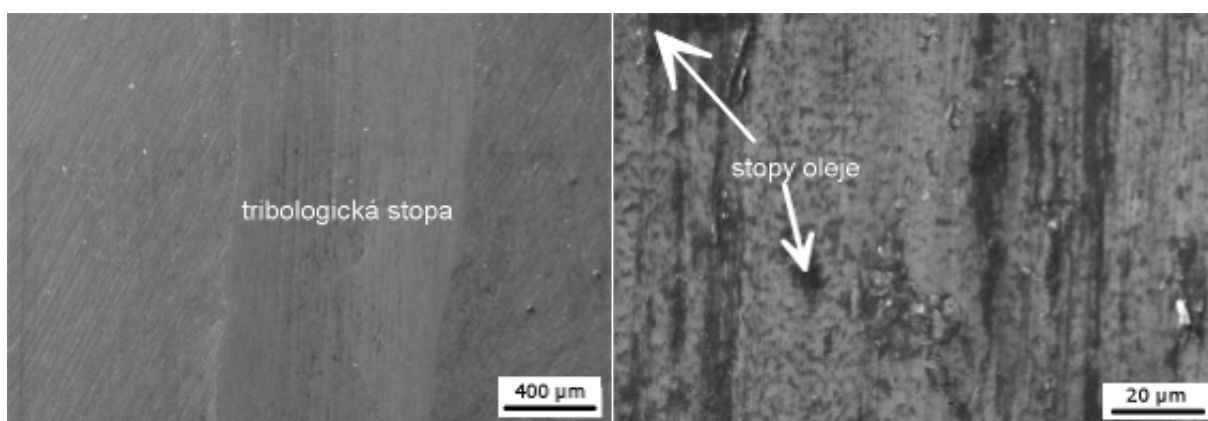
Vzorky byly po tribologickém testu pozorovány na SEM. Na obr. 37 je tribologická stopa ve slitině AZ91. V průběhu testu docházelo při kontaktu s protikusem k plastické deformaci AZ91. Stopy plastické deformace jsou dobře viditelné na okrajích tribologické stopy. Během testu docházelo vlivem zvýšeného napětí ke vzniku trhlin. Trhliny vznikají a šíří se převážně podél hranic fází. To vede k porušování povrchových vrstev a jejich následnému odlupování [4]. U vzorků měřených za sucha byl sledován hmotnostní úbytek nepovlakované slitiny AZ91 při měření za sucha byl 184 mg.

Tribologická stopa při měření pod olejem (obr. 38) byla méně výrazná, než u měření

za sucha. Přítomnost oleje snížila koeficient tření a také poškození materiálu. Stopy po plastické deformaci byly méně výrazné a odlupování svrchních vrstev probíhalo v menší míře, než při měření za sucha.



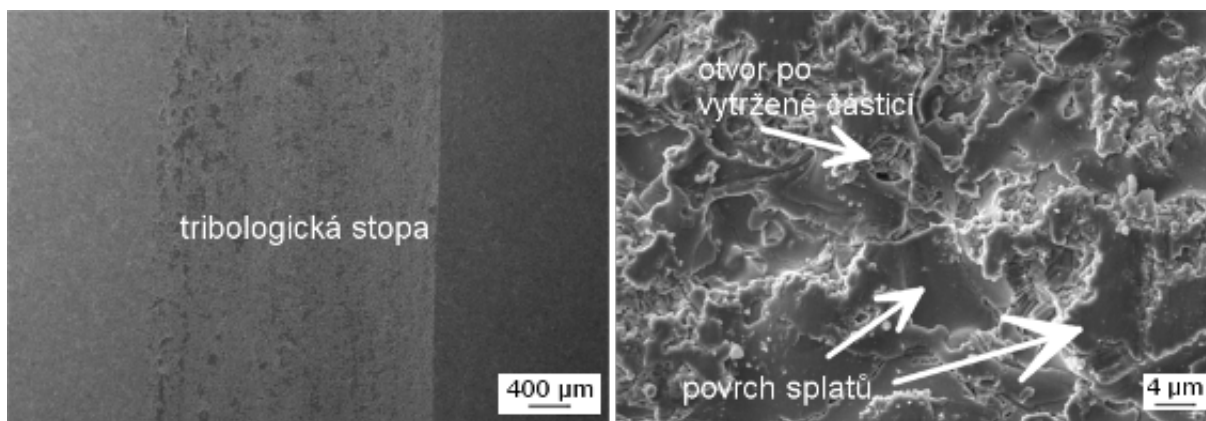
Obr. 37: SEM fotografie tribologické stopy na AZ91 z ball-on-plate měření za sucha



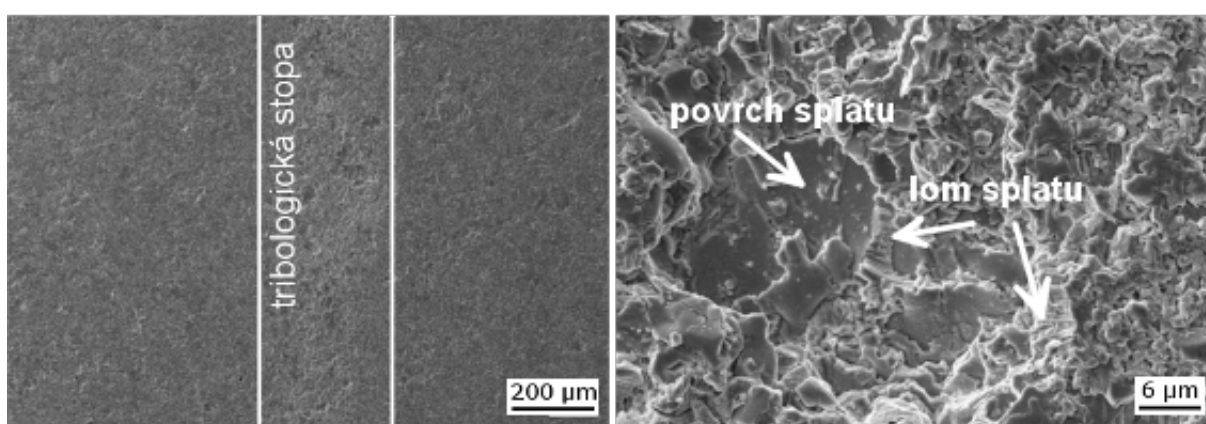
Obr. 38: SEM fotografie tribologické stopy na AZ91 z ball-on-plate měření pod olejem

U povlaku 8YSZ měřeném za sucha vznikla užší a méně hluboká tribologická stopa než u AZ91 (obr. 39). Oproti AZ91 nejsou patrné kontinuální rýhy v materiálu. Keramické materiály na rozdíl od kovů vykazují při pokojové teplotě jen velmi omezenou plastickou deformaci, a proto nejsou v okolí tribologické stopy patrné známky po plastické deformaci. V oblastech s vyšší koncentrací napětí (hranice splatů, okolí nenatavené částice, póry) síť křehkých trhlin, které se šířily do všech směrů [46]. K odlupování materiálu docházelo převážně podél hraničních ploch jednotlivých splatů. Na snímku ze SEM jsou viditelné prohlubně po vytržených částečně natavených částicích. Hmotnostní úbytek keramického povlaku při testování za sucha byl 58 mg.

Po měření třecího koeficientu povlaku 8YSZ pod olejem je tribologická stopa užší a méně plytká než při suchém testu (obr.40). Olej ulpíval v pórech a na snímku tvoří tmavé plochy. Povrch tribologické stopy je drsnější než u testu za sucha. V menší míře docházelo k odlupování celých splatů, výrazněji se na úbytku materiálu podepsalo odlamování okrajů splatů.



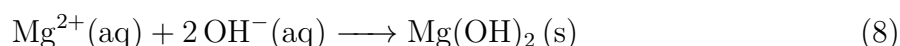
Obr. 39: SEM fotografie tribologické stopy na YSZ ball-on-plate měření za sucha



Obr. 40: SEM fotografie tribologické stopy na YSZ z ball-on-plate měření pod olejem

5.6 Hodnocení elektrochemické vlastnosti

Pro stanovení elektrochemických vlastností – jako je korozivzdornost – slitiny AZ91 s povlakem NiCrAlY/YSZ byla použita potenciodynamická polarizace v 3,5% vodném roztoku NaCl. Hořčík ve vodném prostředí oxiduje podle následujících rovnic [7]:



Při korozi vzniká jako pasivační produkt hořčíku nerozpustný $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a MgO , který hydratuje na $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Hydratace MgO způsobuje přeměnu kubického oxidu na hexagonální hydroxid hořečnatý, což je provázeno objemovou expanzí [47]. Porušení pasivační vrstvy vlivem změny objemu umožní další korozi a může poškodit i nanesené povlaky. V přítomnosti Cl^{-} iontů může docházet k reakcím mezi $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a Cl^{-} za vzniku rozpustného MgCl_2 , tím dochází k dalšímu rozrušování pasivační vrstvy na povrchu kovu.

Korozi hořčíku během potenciodynamické polarizace popisují 2 reakce. Katodová reakce (tzv. depolarizační děj)



a anodová reakce (rozpuštění hořčíku) [48]



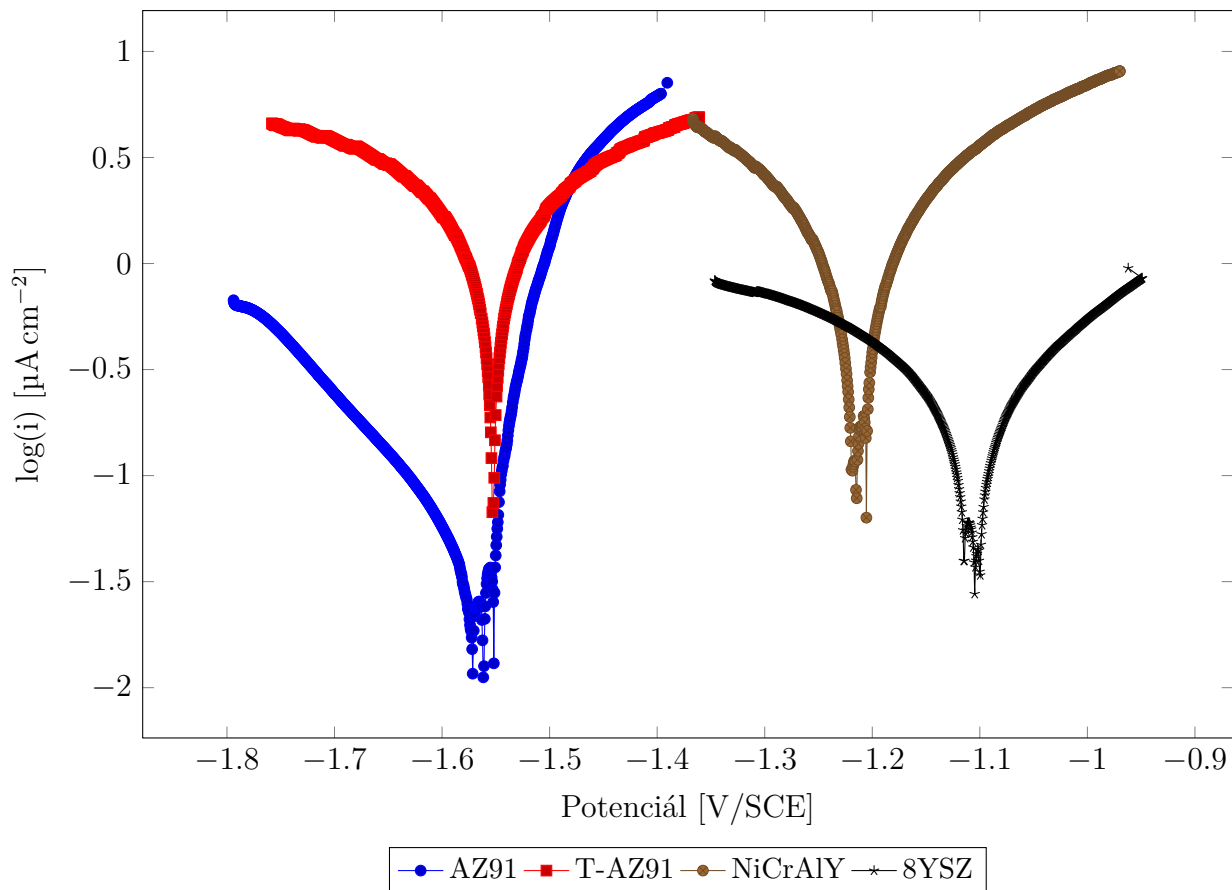
Katodovou reakci lze pozorovat přímo, jelikož během ní vznikají bublinky vodíku. Vývoj vodíku byl ale pozorován v průběhu celého měření, i během anodové reakce. Běžně u kovů při zvyšování anodické polarizace klesá vývoj vodíku a v průběhu anodové reakce už k vývoji H_2 nedochází. U hořčíku byl nicméně pozorován jev, kdy se zvyšováním anodické polarizace došlo i k většímu vývoji vodíku [49].

Pro Mg slitiny se předpokládá velmi podobný mechanismus koroze jako pro čistý hořčík. Přidání dalšího prvku vede ke vzniku nových fází (v případě slitin) nebo nečistot. Pokud má matrice a nová fáze (případně nečistota) rozdílné elektrodové potenciály, vznikne galvanický článek a bude docházet ke galvanické korozi [48]. U slitiny AZ91 tvoří galvanický článek fáze α a β .

Naměřené potenciodynamické polarizační křivky broušené slitiny AZ91, tryskané slitiny (T-AZ91) a povlakovaných vzorků NiCrAlY a 8YSZ v 3,5% roztoku NaCl jsou uvedeny na obr. 5.6. Hodnoty korozního potenciálu (E_{corr}), korozní proudové hustoty (i_{corr}), sklon anodické (β_a) a katodické (β_c) křivky a korozní rychlost jsou uvedeny v tabulce 11. Korozní potenciály slitin s povlakem jsou oproti slitinám bez povlaku posunuté směrem ke kladnějším hodnotám. Slitiny bez povlaku mají podobný E_{corr} , tryskaná AZ91 má hodnotu korozního potenciálu $-1539,08\text{ mV m}^{-2}$ a broušená slitina AZ91 $-1558,38\text{ mV m}^{-2}$.

Korozní proudová hustota je nejnižší pro slitinu AZ91, dále roste v posloupnosti 8YSZ > NiCrAlY > T-AZ91. U slitiny AZ91 je nárůst i_{corr} v anodické oblasti velmi prudký, což ukazuje na rychlý průběh koroze bez tvorby funkční pasivační vrstvy. Proudová hustota povlaku 8YSZ má pozvolnější růst, a tedy i koroze je pozvolnější. Vyšší korozní proudová hustota u T-AZ91 oproti AZ91 může být způsobena mechanickým porušením povrchu a zvětšením kontaktní plochy s elektrolytem.

Ve srovnání s i_{corr} T-AZ91 došlo u povlakovaných vzorků k poklesu hodnot i_{corr} . Nejnižší i_{corr} má stále broušená slitina AZ91. Povlaky se nanášejí na otryskanou slitinu a lze předpokládat, že předúprava slitiny před nástřikem má velký vliv na korozní odolnost deponovaného povlaku.



Obr. 41: Srovnání potenciodynamických polarizačních křivek AZ91, T-AZ91, NiCrAlY a 8YSZ v 3,5% roztoku NaCl

Tabulka 11: Elektrochemické parametry vypočtené z Tafelových křivek

vzorek	E_{corr} [mV cm ⁻²]	I_{corr} [μA]	β_a [mV]	β_c [mV]	kor. rychlost [mm/rok]
AZ91	-1558,35	32,06	28,77	145,13	0,712
T-AZ91	-1539,08	1103,59	125,47	192,27	22,658
NiCrAlY	-1214,43	777,82	155,27	156,87	17,275
8YSZ	-1092,59	95,80	121,07	198,2	2,098

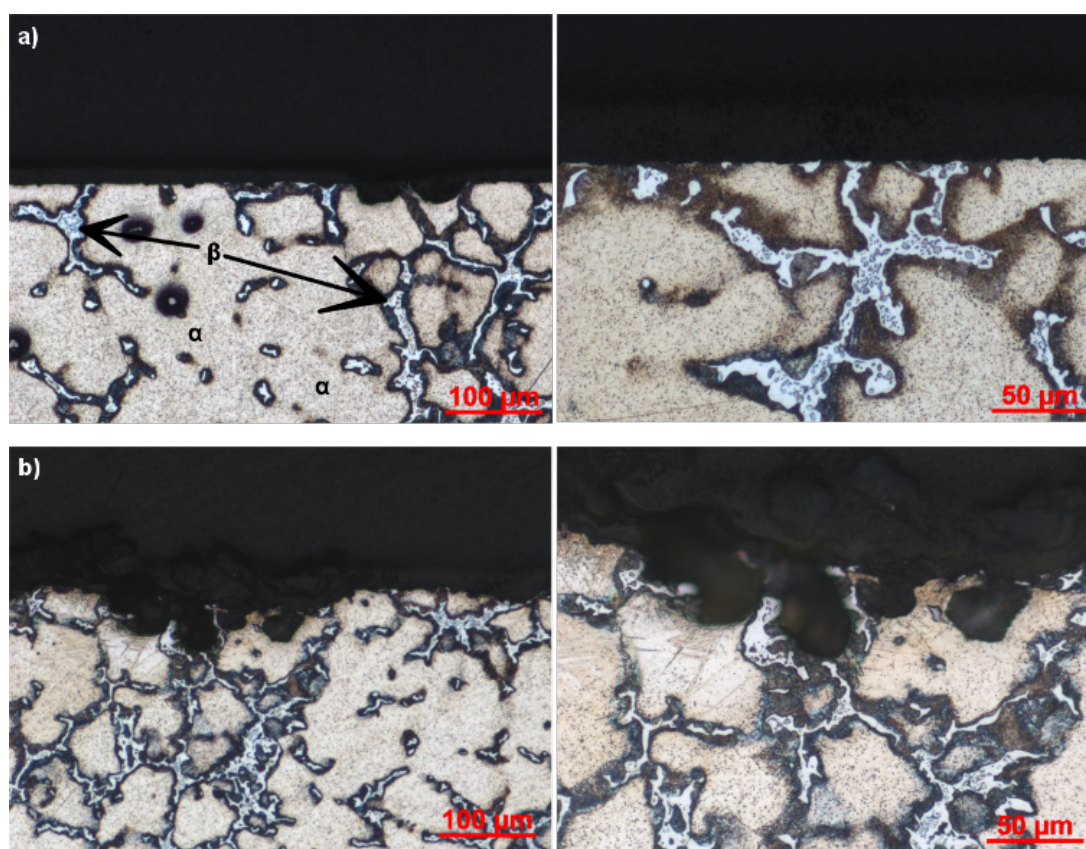
Trend změny korozního potenciálu a proudové hustoty pro vzorky T-AZ91, NiCrAlY a 8YSZ jsou shodné s daty, která naměřili Fan a kol. [3] a Bakhsheshi-Rad a kol. [42]. Obě práce se zabývaly korozním chováním NiCrAlY/8YSZ povlaku na různých hořčíkových slitinách. V tabulce 12 jsou porovnány naměřené hodnoty E_{corr} a i_{corr} pro T-AZ91, NiCrAlY a 8YSZ s hodnotami uváděných v literatuře.

Naměřené hodnoty jsou porovnatelné spíše s výsledky [42], kde se hodnoty i_{corr} pro hořčíkovou slitinu a povlak NiCrAlY/YSZ lišily o jeden řád. Velký skok mezi hodnotami i_{corr} u [3] byl způsoben nízkou porozitou YSZ povlaku, kvůli nástříku na přehřátý substrát. Hodnoty i_{corr} a E_{corr} broušené slitiny AZ91 jsou ve shodě s daty, která naměřil Wang a kol. ve své práci [7].

Tabulka 12: Porovnání naměřených hodnot E_{corr} a i_{corr} s literaturou

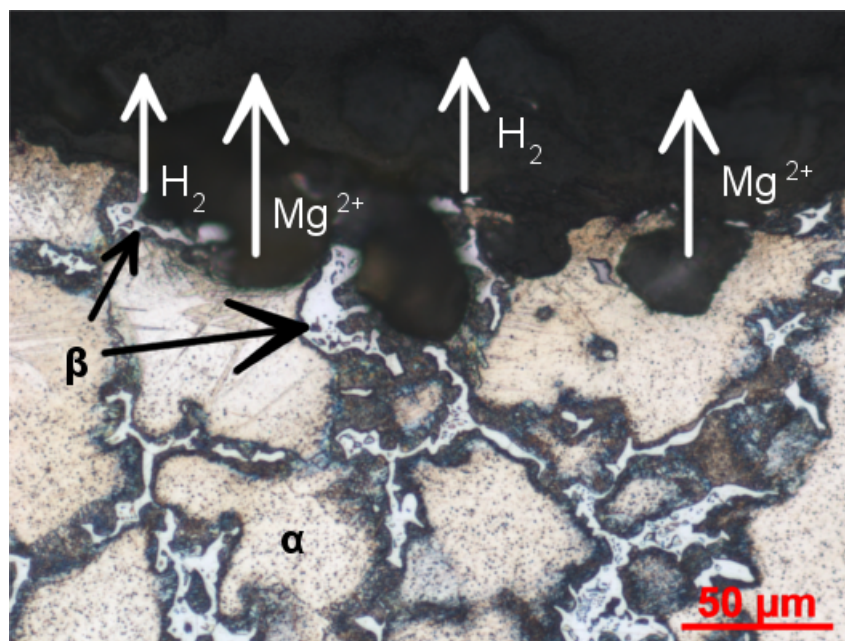
typ slitiny	E_{corr} [mV/SCE]			i_{corr} [$\mu\text{A cm}^{-2}$]		
	AZ91	Mg-Ca [42]	MB26 [3]	AZ91	Mg-Ca [42]	MB26 [3]
čistá slitina	-1539,08	-1631,4	-1439	1103,59	285,3	2433
NiCrAlY	-1214,43	-911,1	-	777,82	124,7	-
NiCrAlY/YSZ	-1092,56	-821,4	-318	98,80	89,3	$1,870 \cdot 10^{-6}$

Na obr. 42 jsou porovnány snímky z optického mikroskopu po potenciodynamické polarizaci a) broušené slitiny AZ91 a tryskané AZ91. U otryskané AZ91 působila koroze ve větší hloubce a na povrchu se vyskytují oxidační produkty.



Obr. 42: Fotografie z optického mikroskopu po potenciodynamické polarizaci a) broušené slitiny AZ91 při zvětšení 250 a 500 \times , b) otryskané slitiny AZ91 při zvětšení 250 a 500 \times

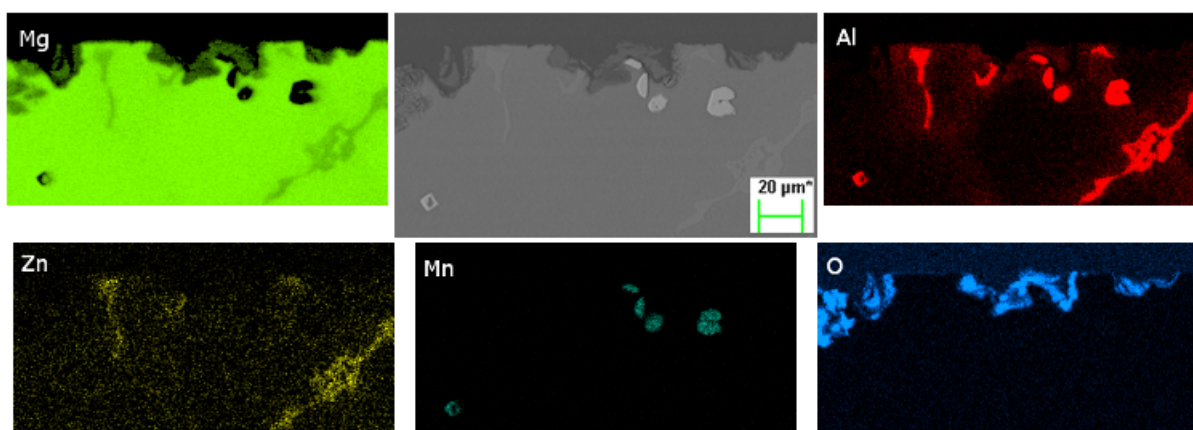
Důsledky galvanické koroze jsou viditelné na obr. 43. Na fázi β probíhá katodová reakce 9 a ve fázi α dochází k rozpouštění podle reakce 10. To je způsobeno zápornějším elektrodovým potenciálem α fáze ($-1,6\text{ V}$) oproti β fázi ($-1,3\text{ V}$) v roztoku NaCl [7].



Obr. 43: Slitina AZ91 po potenciodynamické polarizaci s naznačeným průběhem koroze

Zkorodované vzorky slitiny AZ91 byly pozorovány na elektronovém mikroskopu a byla provedena EDS analýza (obr. 44). Rozložení hořčíku a kyslíku v zoxidované vrstvě odpovídá vzniku $Mg(OH)_2$ a MgO .

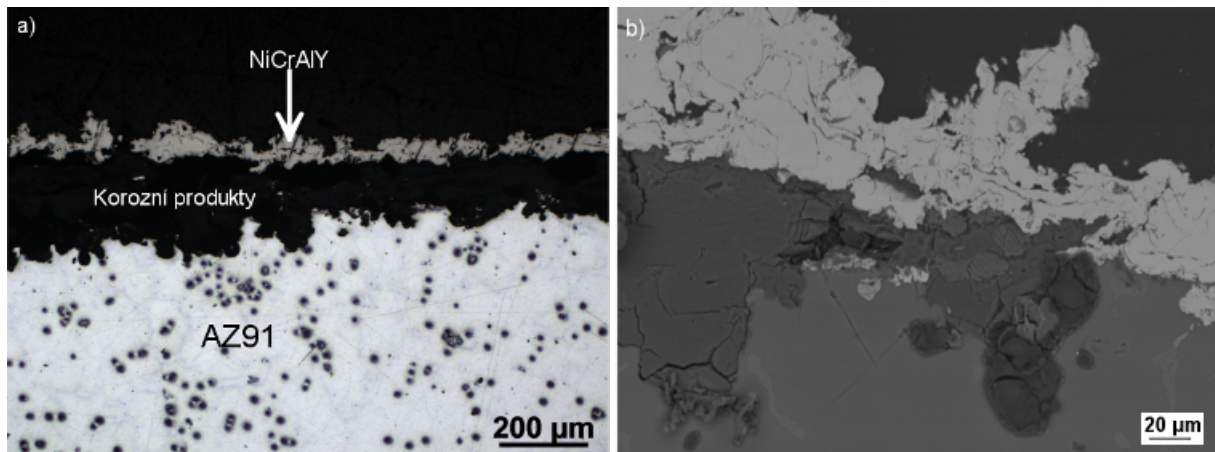
Wang a kol. se ve své práci [7] zabýval korozním chováním slitiny AZ91 ve zředěném roztoku $NaCl$. Korozní produkty identifikoval pomocí XRD analýzy. Nejvíce zastoupenými produkty byly $Mg(OH)_2$ a MgO . Vedle nich se vyskytovaly pravděpodobně i sloučeniny $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 8H_2O$ a Al_2O_3 . Přítomnost Al_2O_3 , jako pasivační produkt β fáze bohaté na hliník je ve shodě s menším úbytkem β fáze oproti fázi α .



Obr. 44: EDS prvková mapa slitiny AZ91 po korozi

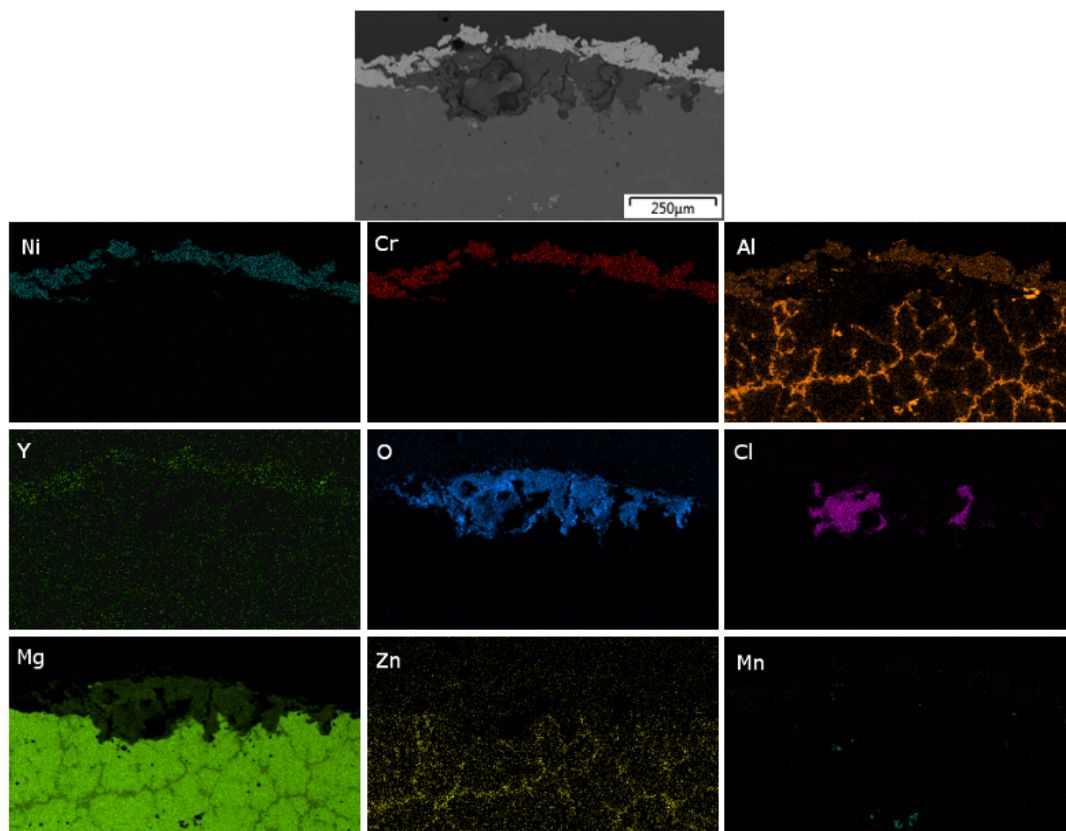
Vazebný povlak $NiCrAlY$ by měl zvyšovat korozní odolnost tvorbou bariéry mezi roztokem $NaCl$ a slitinou AZ91. Vlivem prasklin, pórů a nedokonalého pokrytí slitiny vazebným povlakem došlo k proniknutí elektrolytu k povrchu slitiny AZ91 a její oxidaci. Nanesený povlak zadržuje po proniknutí elektrolyt na rozhraní $NiCrAlY$ /substrát, ale zároveň částečně brání v odplavování korozních produktů, které tvoří pasivační vrstvu.

Na rozhraní NiCrAlY a hořčíkové slitiny vzniká díky přítomnosti elektrolytu galvanický článěk. NiCrAlY je katodou a hořčíkový substrát je anodou a dochází k jejímu rozpouštění. Rozpouštění probíhá podle rovnic 5–7 za vzniku $\text{Mg}(\text{OH})_2$, který se hromadí mezi substrátem a NiCrAlY. Vznik korozních produktů vyvolává pnutí ve vazném povlaku a způsobuje jeho poškození. Obrázek 45a zachycuje nadzvednutý/oddělený vazebný povlak od substrátu, v důsledku vzniku objemných korozních produktů hořčíku. Na vazebném povlaku je viditelné pouze mechanické poškození ve formě trhlin (obr. 45b, ale nejsou viditelné stopy po korozi).



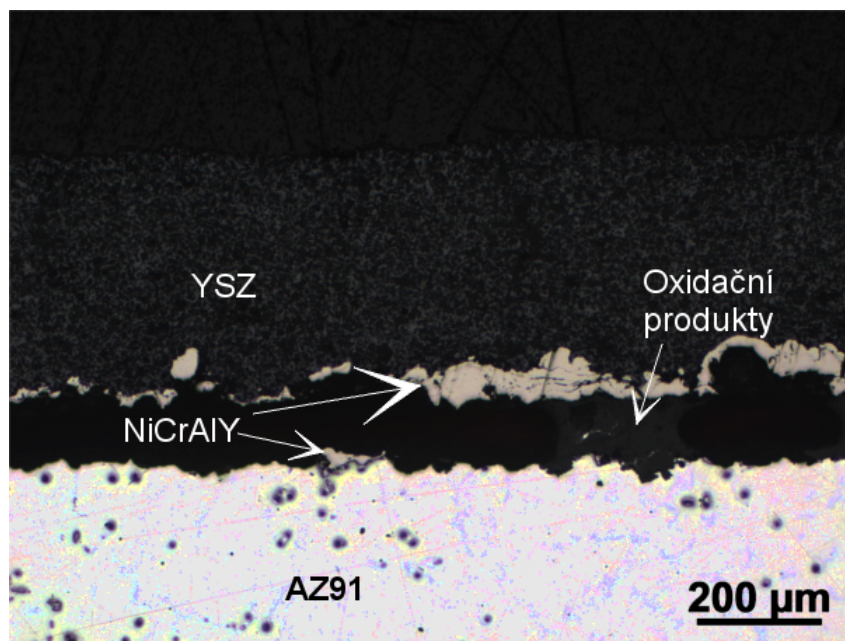
Obr. 45: a) Fotografie z optického mikroskopu AZ91 s NiCrAlY vazebným povlakem, b) detail z elektronového mikroskopu při 1000× zvětšení

Z prvkové mapy (obr. 46) je vidět, že většina kyslíku je v oblasti pasivačních produktů AZ91. V menším množství se kyslík vyskytuje ve vazebném povlaku, kde během nástřiku došlo ke vzniku Al_2O_3 . V mezivrstvě mezi vazebným povlakem a slitinou AZ91 se vyskytuje chlor. Může se jednat o pozůstatky roztoku NaCl nebo sloučeninu $\text{Mg}_w(\text{OH})_x\text{Cl}_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$, kterou uvádí Wang v práci [7] jako možný produkt koroze slitiny AZ91.



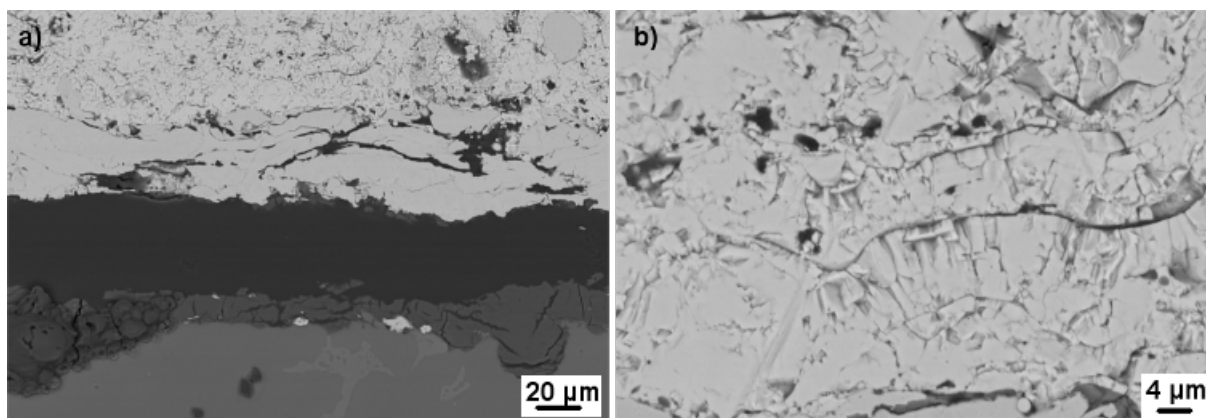
Obr. 46: EDS mapa slitiny AZ91 s vazebným povlakem NiCrAlY po korozii

Nanesení keramické vrstvy 8YSZ vedlo k nárůstu korozního potenciálu a poklesu korozní proudové hustoty (tabulka 11) v porovnání s NiCrAlY povlakem. Hlavním ochranným mechanismem před korozí je u keramického povlaku vytvoření fyzické bariéry mezi elektrolytem a substrátem. Kvůli zvýšené porositě a přítomným trhlinám je však tato ochrana nedostatečná a dochází k proniknutí roztoku NaCl až k vazebnému povlaku NiCrAlY a dále až k samotné slitině AZ91. Korozní produkty vznikaly na rozhraní AZ91/NiCrAlY. Na hranici NiCrAlY/YSZ nebyly pozorovány žádné nové sloučeniny a ani nedocházelo k porušení adheze na rozhraní NiCrAlY/8YSZ.

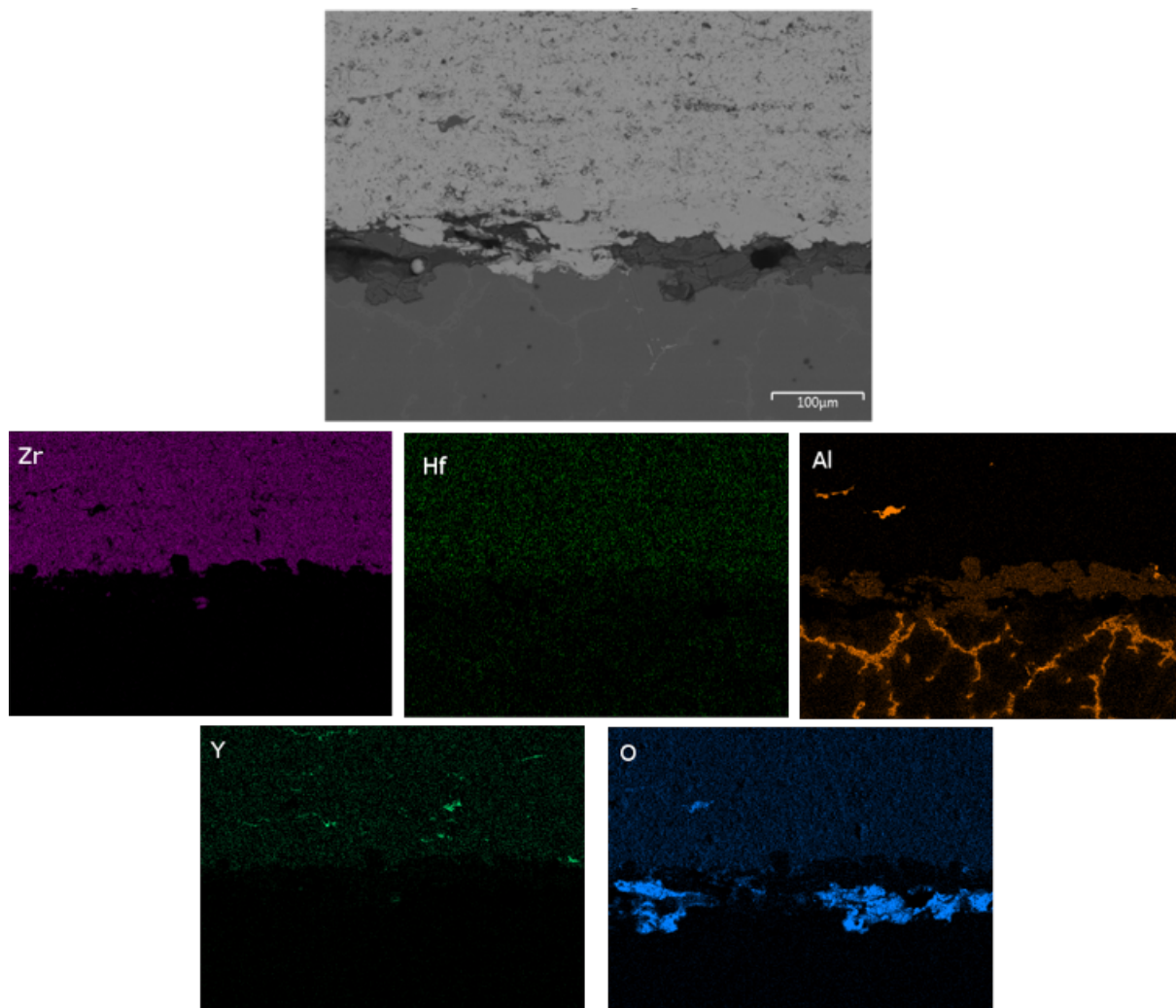


Obr. 47: Fotografie z optického mikroskopu slitiny AZ91 s NiCrAlY/YSZ povlakem po potenciodynamické polarizaci

Na snímku z elektronového mikroskopu (obr. 48a je patrné, že došlo k mechanickému poškození vazebného povlaku. V NiCrAlY povlaku je velké množství trhlin, které pravděpodobně vznikly při dodatečném pnutí během oxidace. V těsné blízkosti vazebného povlaku je porušen i keramický povlak, kdy došlo k delaminaci mezi jednotlivými splaty. Porušení však nepokračuje do větší vzdálenosti od vazebného povlaku. Na obr. 48b je zachycen detail keramického povlaku s viditelnými póry podél hranic splatek. EDS analýza prokázala přítomnost hliníku a kyslíku v keramickém povlaku (obr. 49) obsahují hliník a kyslík. Jak je zmíněno výše, jedná se pravděpodobně o případnou nečistotu.



Obr. 48: Obrázek zpětně odražených elektronů ze SEM a) NiCrAlY/YSZ povlaku, b) YSZ povlaku po potenciodynamické polarizaci



Obr. 49: EDS prvková mapa slitiny AZ91 s NiCrAlY/YSZ povlakem po korozi

6 Závěr

Teoretická část se zabývala problematikou nanášení žárových nástřiků povlaků tvořících tepelnou bariéru a popisem složení hořčíkové slitiny AZ91, slitiny NiCrAlY sloužící jako vazebný povlak a částečně stabilizovaným oxidem zirkoničitým, který tvoří svrchní část povlaku.

V experimentální části byla pozorována struktura hořčíkové slitiny AZ91 s žárově stříkaným povlakem složeným z vazebného povlaku NiCrAlY a svrchního povlaku z částečně stabilizovaného oxidu zirkoničitého (8YSZ). Slitina AZ91 byla tvořena tuhým roztokem hliníku v hořčíku (fáze α), diskontinuálním precipitátem $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ (fáze β), eutektikem tvořeného z fází α a β_d a malým množstvím fáze o složení Al_8Mn_5 . Struktura slitiny AZ91 se po nástřiku nezměnila.

Vazebný povlak NiCrAlY měl dobrou adhezi k substrátu a velmi nerovnoměrnou tloušťku mezi 1 až 40 μm . Vazebný povlak obsahoval tuhý roztok niklu (fáze γ) a fázi β o složení NiAl. Během nástřiku došlo k ochuzení o yttriovou sloučeninu Ni_5Y , která byla přítomna v práškovém NiCrAlY před nástřikem.

Svrchní povlak z částečně stabilizovaného oxidu zirkoničitého měl průměrnou tloušťku okolo 400 μm a porozitu dosahující 17 %. Povlak byl tvořený oxidem zirkoničitým (ZrO_2), oxidem yttritým (Y_2O_3) a obsahoval malé množství nečistot ve formě oxidu hafničitého (HfO_2). Fázové složení (se během nástřiku nezměnilo a povlak se skládal převážně z ne-transformovatelné tetragonální modifikace oxidu zirkoničitého ($t' - \text{ZrO}_2$), z malého množství monoklinické modifikace oxidu zirkoničitého ($m - \text{ZrO}_2$) a Y_2O_3 .

U slitiny AZ91 a vzorků s povlakem byly měřeny mechanické vlastnosti. Vzorky s povlakem dosahovaly lepších mechanických vlastností než slitina AZ91. Mikrotvrdost povlaku 8YSZ se pohybovala okolo 1246 HV0,05, vazebného povlaku okolo 375 HV0,05. Tvrdost slitiny AZ91 dosahovala 89 HV0,05. Při vyšším zatížení (300 a 1000 g) se tvrdost povlaku 8YSZ snížila na hodnoty kolem 800 HV.

Koeficient tření a míra abraze byly měřeny u povlaku 8YSZ a slitiny AZ91 metodou ball-on-plate se zirkoničitou kuličkou jako protikusem. Slitina AZ91 měla při měření za sucha i pod olejem nižší koeficient tření (za sucha 0,21, pod olejem 0,08) než 8YSZ povlak (za sucha 0,73, pod olejem 0,12). Vliv oleje byl výraznější pro keramický povlak 8YSZ. Míra opotřebení byla stanovena hmotnostním úbytkem při měření za sucha. U slitiny AZ91 byl hmotností úbytek 184 μg a u 8YSZ povlaku 58 μg .

Korozní odolnost vzorků v 3,5% roztoku NaCl byla stanovena potenciodynamickou polarizací. Nejlepších hodnot dosáhla broušená slitina AZ91. Po předúpravě slitiny (tryskání) před depozicí žárových nástřiků se korozní vlastnosti slitiny AZ91 výrazně zhoršily. Zhoršení korozních vlastností bylo způsobeno mechanickým porušením povrch slitiny a jeho zvětšením, čímž se zvětšila i kontaktní plocha s elektrolytem. Nanesení povlaků na tryskanou slitinu AZ91 zlepšilo její vlastnosti, ale povlakované vzorky stále vykazovaly horší korozní vlastnosti než broušená slitina AZ91.

Dalším možným směrem výzkumu by mohlo být studium mechanických vlastností a korozní odolnosti slitiny AZ91 s 8YSZ povlakem za zvýšených teplot.

Použitá literatura

1. PTÁČEK, Luděk. Slitiny hořčíku - současný stav vývoje a použití. *METAL 2001*. 2001. Dostupné také z: http://metal2013.tanger.cz/files/proceedings/metal_01/papers/204.pdf.
2. CAO, X.Q.; VASSEN, R.; STOEVEER, D. Ceramic materials for thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*. 2004, roč. 24, č. 1, s. 1–10. ISSN 0955-2219. Dostupné z DOI: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00129-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00129-8).
3. FAN, Xizhi et al. Preparation and Characterization of 8YSZ Thermal Barrier Coatings on Rare Earth-Magnesium Alloy. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2011, roč. 20, č. 4, s. 948–957. ISSN 1544-1016. Dostupné z DOI: [10.1007/s11666-011-9616-2](https://doi.org/10.1007/s11666-011-9616-2).
4. CHEN, Qingqiang; ZHAO, Zhihao; ZHU, Qingfeng; WANG, Gaosong; TAO, Kai. Cerium Addition Improved the Dry Sliding Wear Resistance of Surface Welding AZ91 Alloy. *Materials*. 2018, roč. 11, č. 2. ISSN 1996-1944. Dostupné z DOI: [10.3390/ma11020250](https://doi.org/10.3390/ma11020250).
5. ROUČKA, Jaromír. *Metalurgie neželezných slitin*. 1. vyd. Ed. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ, Fakulta strojního inženýrství. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2004. ISBN 80-214-2790-6.
6. HASAN, Mainul; BEGUM, Latifa. Semi-continuous casting of magnesium alloy AZ91 using a filtered melt delivery system. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2015, roč. 3. Dostupné z DOI: [10.1016/j.jma.2015.11.005](https://doi.org/10.1016/j.jma.2015.11.005).
7. WANG, Lei; ZHANG, Bo-Ping; SHINOHARA, Tadashi. Corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy in dilute NaCl solutions. *Materials & Design*. 2010, roč. 31, č. 2, s. 857–863. ISSN 0261-3069. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.07.049>.
8. DOHNALÍK, Daniel. *Tváření a tepelné zpracování hořčíkových slitin*. 2014. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství.
9. DINI, Hoda. *As-cast AZ 91 D Magnesium Alloy Properties-Effect of Microstructure and Temperature*. Jönköping, Sweden, 2017. ISBN 978-91-87289-31-6. Dostupné také z: https://pdfs.semanticscholar.org/c5ee/8af55ef4d75024c5fada2bc8831d951f7606.pdf?_ga=2.126887821.1800618418.1557046384-1508237763.1557046384. Doctoral thesis. Jönköping University, School of Engineering.
10. TOLOUIE, Ebrahim; JAMAATI, Roohollah. Effect of β -Mg₁₇Al₁₂ phase on microstructure, texture and mechanical properties of AZ91 alloy processed by asymmetric hot rolling. *Materials Science and Engineering: A*. 2018, roč. 738, s. 81–89. ISSN 0921-5093. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.09.086>.
11. SVÁČEK, Jakub. *Studium vlastností vybraných hořčíkových slitin*. Ostrava, 2013. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství.
12. LI, C.J. 7 - Thermal spraying of light alloys. In: DONG, Hanshan (ed.). *Surface Engineering of Light Alloys*. Woodhead Publishing, 2010, s. 184–241. Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering. ISBN 978-1-84569-537-8. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1533/9781845699451.2.184>.

13. XING, Ya Zhe; LI, Yong; LI, Chang Jiu; LI, Cheng Xin; YANG, Guan Jun. Influence of Substrate Temperature on Microcracks Formation in Plasma-Sprayed Yttria-Stabilized Zirconia Splats. In: *Surface Engineering*. Trans Tech Publications, 2008, sv. 373, s. 69–72. Key Engineering Materials. Dostupné z DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.373-374.69.
14. *Žárové stříkání: Povrchové úpravy současnosti i budoucnosti*. 2019. Dostupné také z: <http://www.plasmametal.cz/pouzite-technologie>.
15. LÍBAL, Martin. *Stanovení hlavních parametrů ovlivňujících přilnavost a odolnost povlaků žárových nástřiků vytvořených elektrickým obloukem*. 2013. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta strojí.
16. *Technologie žárových nástřiků: Aplikace, kvalita povlaků a rizika při jejich výrobě*. 2017. Dostupné také z: <http://www.konstrukce.cz/clanek/technologie-zarovych-nastriku-aplikace-kvalita-povlaku-a-rizika-pri-jejich-vyrobe/>.
17. *Thermal Spraying Processes*. 2019. Dostupné také z: <https://www.oerlikon.com/metco/en/products-services/coating-equipment/thermal-spray/processes/>.
18. SINGH, H.; SIDHU, B. S.; PURI, D.; PRAKASH, S. Use of plasma spray technology for deposition of high temperature oxidation/corrosion resistant coatings - a review. *Materials and Corrosion*. 2007, roč. 58, č. 2, s. 92–102. Dostupné z DOI: 10.1002/maco.200603985.
19. POKORNÝ, Petr; BROŽEK, Vlastimil. *Úvod do technologie povrchové úpravy plazmovým nástřikem*. Ed. VYDAVATELSTVO, TechPark. Dostupné také z: <http://www.tribotechnika.sk/tribotechnika-62012/uvod-do-technologie-povrchove-upravy-plazmovym-nastrikem-1-cast.html>.
20. PACE, M. T.; THOMSON, R. C. Oxidation of MCrAlY coatings on Ni based superalloys. *Energy Materials*. 2007, roč. 2, č. 3, s. 181–190. Dostupné z DOI: 10.1179/174892408X373545.
21. FAN, Xizhi; ZOU, Binglin; GU, Lijian; WANG, Chunjie; WANG, Ying; HUANG, Wenzhi; ZHU, Ling; CAO, Xueqiang. Investigation of the bond coats for thermal barrier coatings on Mg alloy. *Applied Surface Science*. 2013, roč. 265, s. 264–273. ISSN 0169-4332. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.10.192>.
22. SONG, Jianrong; MA, Kaka; LI, Ying; ZHANG, Lianmeng; SCHOENUNG, Julie M. High temperature microstructure and microhardness evolution in dense NiCrAlY bulk material fabricated by spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering: A*. 2011, roč. 528, č. 7, s. 3210–3217. ISSN 0921-5093. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.12.094>.
23. SACRÉ, S; WIENSTROTH, Uwe; G. FELLER, H; K. THOMAS, L. Influence of the phase compositions on the transient-stage high-temperature oxidation behaviour of an NiCoCrAlY coating material. *Journal of Materials Science*. 1993, roč. 28, s. 1843–1848. Dostupné z DOI: 10.1007/BF00595756.
24. ASADIKIYA, Mohammad; SABAROU, Hooman; CHEN, Ming; ZHONG, Yu. Phase Diagram for Nano Yttria-Stabilized Zirconia System. *RSC Advances*. 2016, roč. 6, s. 17438–17445. Dostupné z DOI: 10.1039/C5RA24330K.

25. PTÁČEK, Petr. *Speciální technologie keramiky*. Vysoké učení v Brně, 2018.
26. *Oxidová keramika - oxid zirkoničitý ZrO₂: Univerzální konstrukční materiál*. 2019. Dostupné také z: <https://www.ceramtec.cz/ceramic-materials/zirconium-oxide/>.
27. LANTERI, V; HEUER, Arthur; MITCHELL, Terence. Tetragonal Phase in the System ZrO₂-Y₂O₃. 2019, s. 13.
28. WITZ, Grégoire; SHKLOVER, Valery; STEURER, Walter; BACHEGOWDA, Sharith; BOSSMANN, Hans-Peter. Phase Evolution in Yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings Studied by Rietveld Refinement of X-Ray Powder Diffraction Patterns. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007, roč. 90, č. 9, s. 2935–2940. Dostupné z DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01785.x.
29. STIGER, M.J.; YANAR, N.M.; TOPPING, M.G.; PETTIT, Fred; MEIER, Gerald. Thermal Barrier Coatings for the 21st Century. *Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques*. 1999, roč. 90, s. 1069–1078.
30. SEALS, Roland D.; WHITE, L.; DINWIDDIE, Ralph B. *Thermal barrier coating for alloy systems*. 6,071,628.
31. KULKARNI, Anand; VAIDYA, A.; GOLAND, A.; SAMPATH, S.; HERMAN, H. Processing effects on porosity-property correlations in plasma sprayed yttria-stabilized zirconia coatings. *Materials Science and Engineering: A*. 2003, roč. 359, č. 1, s. 100–111. ISSN 0921-5093. Dostupné z DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00342-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00342-3).
32. LI, Shuangjian; AN, Yulong; ZHOU, Huidi; CHEN, Jianmin. Plasma sprayed YSZ coatings deposited at different deposition temperatures, part 1: Splats, microstructures, mechanical properties and residual stress. *Surface and Coatings Technology*. 2018, roč. 350, s. 712–721. ISSN 0257-8972. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.07.074>.
33. EVANS, A.G.; MUMM, D.R.; HUTCHINSON, J.W.; MEIER, G.H.; PETTIT, F.S. Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings. *Progress in Materials Science*. 2001, roč. 46, č. 5, s. 505–553. ISSN 0079-6425. Dostupné z DOI: [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(00\)00020-7](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(00)00020-7).
34. SHEN, Q.; YANG, L.; ZHOU, Y.C.; WEI, Y.G.; WANG, N.G. Models for predicting TGO growth to rough interface in TBCs. *Surface and Coatings Technology*. 2017, roč. 325, s. 219–228. ISSN 0257-8972. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.06.001>.
35. LIM, L.Y.; MEGUID, S.A. Temperature dependent dynamic growth of thermally grown oxide in thermal barrier coatings. *Materials & Design*. 2019, roč. 164, s. 107543. ISSN 0264-1275. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.107543>.
36. HU, Yao; CAI, Canying; WANG, Yanguo; YU, Hongchun; ZHOU, Yichun; ZHOU, Guangwen. YSZ/NiCrAlY interface oxidation of APS thermal barrier coatings. *Corrosion Science*. 2018, roč. 142, s. 22–30. ISSN 0010-938X. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.06.035>.

37. NIRANATLUMPONG, Panadda; SUKONKHET, Chalermchai; NINON, Kittichai. Loss of Y from NiCrAlY powder during air plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*. 2015, roč. 280, s. 277–281. ISSN 0257-8972. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.09.009>.
38. IŽDINSKÝ, K; IVAN, J; ZEMÁNKOVÁ, M; KOLENČIAK, V. The structure of NiCrAlY metal powders plasma sprayed and captured in water. *Kovove Materialy*. 1997, roč. 35, s. 322–331.
39. BAKHSHESHI-RAD, H.R.; HAMZAH, E.; ISMAIL, A.F.; DAROONPARVAR, M.; KASIRI-ASGARANI, M.; JABBARZARE, S.; MEDRAJ, M. Microstructural, mechanical properties and corrosion behavior of plasma sprayed NiCrAlY/nano-YSZ duplex coating on Mg-1.2Ca-3Zn alloy. *Ceramics International*. 2015, roč. 41, č. 10, Part B, s. 15272–15277. ISSN 0272-8842. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.025>.
40. SHANKAR, A. Ravi; MUDALI, U. Kamachi; SOLE, Ravikumar; KHATAK, H.S.; RAJ, Baldev. Plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia coatings on type 316L stainless steel for pyrochemical reprocessing plant. *Journal of Nuclear Materials*. 2008, roč. 372, č. 2, s. 226–232. ISSN 0022-3115. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.03.175>.
41. LI, J.F.; LIAO, H.; WANG, X.Y.; NORMAND, B.; JI, V.; DING, C.X.; CODDET, C. Improvement in wear resistance of plasma sprayed yttria stabilized zirconia coating using nanostructured powder. *Tribology International*. 2004, roč. 37, č. 1, s. 77–84. ISSN 0301-679X. Dostupné z DOI: [https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(03\)00138-5](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(03)00138-5).
42. BAKHSHESHI-RAD, H.R.; HAMZAH, E.; ISMAIL, A.F.; DAROONPARVAR, M.; YAJID, M.A.M.; MEDRAJ, M. Preparation and characterization of NiCrAlY/nano-YSZ/PCL composite coatings obtained by combination of atmospheric plasma spraying and dip coating on Mg-Ca alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016, roč. 658, s. 440–452. ISSN 0925-8388. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.196>.
43. LI, Shuangjian; AN, Yulong; ZHOU, Huidi; CHEN, Jianmin. Plasma sprayed YSZ coatings deposited at different deposition temperatures, part 2: Tribological performance. *Surface and Coatings Technology*. 2018, roč. 349, s. 998–1007. ISSN 0257-8972. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.06.093>.
44. MIAO, Qiang; CUI, Cai-e; PAN, Jun-de; DUAN, Liang-hui; LIU, Ya-ping. Tribological Behavior of Magnesium Alloy AZ91 Coated with TiN/CrN by Arc-glow Plasma Depositing. *Chinese Journal of Aeronautics*. 2006, roč. 19, č. 3, s. 266–270. ISSN 1000-9361. Dostupné z DOI: [https://doi.org/10.1016/S1000-9361\(11\)60355-5](https://doi.org/10.1016/S1000-9361(11)60355-5).
45. LI, J.F.; LIAO, H.; WANG, X.Y.; NORMAND, B.; JI, V.; DING, C.X.; CODDET, C. Improvement in wear resistance of plasma sprayed yttria stabilized zirconia coating using nanostructured powder. *Tribology International*. 2004, roč. 37, č. 1, s. 77–84. ISSN 0301-679X. Dostupné z DOI: [https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(03\)00138-5](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(03)00138-5).
46. BUSHAN, Bharat. *Introduction to tribology*. New York: John Willey & Sons, 2002. ISBN ISBN 0-471-15893-3.

47. SONG, G. L.; ATRENS, A. Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys. *Advanced Engineering Materials*. 1999, roč. 1, č. 1, s. 11–33. Dostupné z DOI: 10.1002/(SICI)1527-2648(199909)1:1<11::AID-ADEM11>3.0.CO;2-N.
48. JAKUB, Tkacz. *Korozní odolnost konstrukčních slitin hořčíku*. Brno, 2013. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.
49. ESMAILY, M.; SVENSSON, J.E.; FAJARDO, S.; BIRBILIS, N.; FRANKEL, G.S.; VIRTANEN, S.; ARRABAL, R.; THOMAS, S.; JOHANSSON, L.G. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. *Progress in Materials Science*. 2017, roč. 89, s. 92–193. ISSN 0079-6425. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.011>.

Seznam použitých zkratek a symbolů

8YSZ	částečně stabilizovaný oxid zirkoničitý 8 hm% oxidem yttritým
fáze α	tuhý roztok hliníku hořčíku
α	teplotní vodivost
APS	plazmatický nástřik na vzduchu
ASTM	Americká společnost pro zkoušení a materiály
AZ91	slitina hořčíku obsahující 9 hm% hliníku a 1 hm% zinku
fáze β_d	diskontinuální precipitát $Mg_{17}Al_{12}$
fáze β	sloučenina NiAl ve slitině NiCrAlY
C_p	měrná tepelná kapacita
c-ZrO ₂	kubická modifikace oxidu zirkoničitého
d	průměr
E_{corr}	korozní potenciál
EDS	energieově disperzní spektroskopie
F	síla
FSZ	plně stabilizovaná zirkoničitá keramika
fáze γ	tuhý roztok niklu
fáze γ'	sloučenina Ni ₃ Al ve slitině NiCrAlY
hm%	hmotnostní procenta
HV	tvrdost dle Vickerse
HVOF	vysokorychlostní nástřik plamenem
i_{corr}	korozní proudová hustota
λ	součinitel tepelné vodivosti
LPPS	plazmatický nástřik za sníženého tlaku
MCrAlY	slitina niklu a/nebo kobaltu, chromu, hliníku a yttria
m-ZrO ₂	monoklinická modifikace oxidu zirkoničitého
NiCrAlY	slitina niklu, chromu, hliníku a yttria
PSZ	částečně stabilizovaná zirkoničitá keramika
ρ	hustota
SEM	elektronový rastrovací mikroskop
TBC	povlak tvořící tepelnou bariéru
TGO	tepelné rostlé oxidy
t-ZrO ₂	tetragonální modifikace oxidu zirkoničitého
VPS	plazmatický nástřik ve vakuu
XRD	rentgenová difrakce
ŽS	žárové stříkaní