

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: **Doktorský studijní program P 2301**

Studijní obor: **Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie 3911V016**

DISERTAČNÍ PRÁCE

k získání akademického titulu doktor

**HODNOCENÍ VZTAHU MIKROSTRUKTURY A
VLASTNOSTÍ ŽÁROVÝCH NÁSTŘIKŮ**

Autor: **Ing. Michaela Prantnerová**

Školitel: **RNDr. Josef Kasl, CSc.**

Akademický rok 2013/2014

Poděkování

Ráda bych poděkovala všem, kteří se mnou v uplynulých letech spolupracovali a podporovali při získávání cenných informací spojené s problematikou řešenou v této disertační práci. Především bych ráda poděkovala kolegům z odboru Žárových nástřiků a ostatním pracovníkům Výzkumného a zkušebního ústavu v Plzni a ve Fraunhofer Institutu v Drážďanech, kde mi bylo poskytnuto zázemí pro tvůrčí činnost a umožněno provedení širokého rozsahu experimentálních měření. Velké poděkování patří mému školiteli doc. RNDr. J. Kaslovi CSc., za vedení práce, cenné rady a připomínky. Také bych ráda poděkovala své kolegyni a odborné konzultantce Ing. Šárce Houdkové, Ph.D.

Za velkou podporu děkuji také svému manželovi a celé rodině.

Prohlášení

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě disertační práci zpracovanou na závěr doktorského studia na fakultě strojní ZČU v Plzni.

Prohlašuji, že jsem disertační práci na téma „Hodnocení vztahu mikrostruktury a vlastností žárově stříkaných povlaků“ vypracovala samostatně s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této práce.

V Plzni, 20.12.2013

Ing. Michaela Prantnerová

Anotace

Disertační práce je zaměřena na hodnocení mechanických vlastností žárově stříkaných povlaků vytvořených technologií HP/HVOF ve vztahu k jejich unikátní mikrostruktuře. Předmětem zájmu byl především kovokeramický povlak WC-Cr₃C₂-Ni. Základním cílem práce bylo nalezení vztahu mezi druhem výroby vstupního prášku a výslednými vlastnostmi žárově stříkaného povlaku. V úvodních stránkách práce jsou uvedeny teoretické základy jako podklad pro následující experimentální měření, popis metod pro určení vybraných vlastností povlaků, představení použité nástřikové technologie a základních vlastností hodnocených materiálů (povlaků). V dalším, experimentálním bloku, je jedna část práce věnována optimalizaci nástřikových parametrů a druhá část obsahující soubor výsledků měřených mechanicko-fyzikálních vlastností a jejich diskuse. Hodnocena byla především makro a mikrotvrdost, charakter zbytkových napětí v povlacích, přilnavost k základnímu materiálu, odolnost proti abrazivnímu opotřebení, třecí vlastnosti a teplotní odolnost ve vztahu k mikrostruktuře hodnocených povlaků. Na závěru práce je provedeno porovnání vlastností povlaku WC-Cr₃C₂-Ni s běžnými, v praxi již několik desetiletí známými povlaky WC-CoCr a Cr₃C₂-NiCr, návrh praktického využití a vymezení aplikačního rozsahu povlaku WC-Cr₃C₂-Ni, diskuse výsledků, závěr a další doporučení pro případný navazující výzkum. Získané výsledky jsou významným přínosem pro praxi v oboru žárových nástřiků a bezpochyby budou využity při rozhodování použitelnosti povlaku v různých provozních podmínkách povlakovaných dílů.

Klíčová slova: žárový nástřik, kovokeramické povlaky, HP/HVOF technologie, opotřebení, mikrostruktura, oxidace, mechanické vlastnosti

Annotation

This work is aimed to evaluation of mechanical-physical properties of HP/HVOF thermally sprayed hardmetal coatings in dependence on coatings microstructure. Primary interest was devoted to WC-Cr₃C₂-Ni coating. The main aim of this work was to find relationship between the type of powder metallurgy and properties of sprayed coating. Preliminary pages of this work include: theoretic basis of used experimental method for coating properties determination, introduction of used thermal spraying method and base properties of evaluated coatings. In further experimental block one part of the work is devoted to optimization of thermal spray parameters and other part to the results summary and discussion. Mainly the macro and micro hardness, character of residual stresses, bond strength, abrasive wear resistance, friction properties and thermal resistance in dependence on coating microstructure were evaluated. In work conclusions the comparison between properties of WC-Cr₃C₂-Ni and other, over a long term use hardmetal coatings, was performed. Further, the proposal of WC-Cr₃C₂-Ni coatings application, discussion and recommendation for subsequent research and development, was also mentioned. Achieved results are undoubtedly significant contribution for thermal spray branch and the results will be used in the decision making process of coating applicability for different operating conditions.

Key words: thermal spraying, hardmetal coatings, HP/HVOF technology, wear, microstructure, oxidation, mechanical properties

Obsah

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	7
1. ÚVOD	8
1.1 CÍLE	9
2. TEORETICKÉ ZÁKLADY.....	11
2.1 TECHNOLOGIE VYSOKORYCHLOSTNÍHO ŽÁROVÉHO NÁSTŘIKU – HP/HVOF NÁSTŘIK	11
2.1.1 Základy HP/HVOF - Nástřikový systém JP-5000.....	12
2.1.2 Popis systému JP-5000.....	13
2.2 VÝROBA PRÁŠKŮ PRO NÁSTŘIK A JEJÍ VLIV NA VLASTNOSTI PRÁŠKŮ.....	14
2.3 MATERIÁLY NA BÁZI CERMETŮ	17
2.3.1 Materiál WC-Co-Cr	17
2.3.2 Materiál Cr ₃ C ₂ - NiCr.....	20
2.3.3 Materiál WC-Cr ₃ C ₂ - NiCr	22
2.4 CHARAKTERISTICKÉ VLASTNOSTI PRÁŠKŮ	23
2.4.1 Velikost prášků	23
2.4.2 Chemické složení.....	25
2.4.3 Fázové složení.....	27
2.4.4 Ostatní.....	29
2.5 ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTICKÉ VLASTNOSTI ŽÁROVĚ STŘÍKANÝCH POVLAKŮ	29
2.5.1 Přilnavost.....	30
2.5.1.1 Přilnavost v tahu	31
2.5.1.2 Přilnavosti ve smyku	33
2.5.2 Opotřebení.....	37
2.5.2.1 Abrazivní opotřebení	37
2.5.2.2 Erozivní opotřebení.....	40
2.5.3 Kluzné vlastnosti.....	44
2.5.4 Oxidace a koroze	47
2.5.5 Povrchová tvrdost a mikrotvrdost	50
2.5.6 Mikrostruktura	51
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	52
3.1 OPTIMALIZACE NÁSTŘIKOVÝCH PARAMETRŮ PRÁŠKU WC-CR ₃ C ₂ -NI	52
3.1.1 Drsnost povrchu povlaku po nástřiku	53
3.1.2 Zbytková napětí.....	54
3.1.3 Odolnost proti abrazivnímu opotřebení	55
3.1.4 Mikrotvrdost HV _{0,3}	56
3.1.5 Mikrostruktura	57
3.1.6 Depoziční účinnost – tloušťka povlaku	60
3.1.7 Zhodnocení významnosti optimalizace nástřikových parametrů povlaku WC-Cr ₃ C ₂ -Ni a výběr parametrů	61
3.2 MATERIÁL WC-CR ₃ C ₂ -NI.....	62
3.2.1 Prášky WC-Cr ₃ C ₂ -NiCr	62
3.2.2 Mechanicko-fyzikální vlastnosti WC-Cr ₃ C ₂ -Ni povlaků	66
3.2.2.1 Mikrostruktura povlaku WC-Cr ₃ C ₂ -Ni.....	66
3.2.2.2 Drsnost povrchu.....	70
3.2.2.3 Depoziční účinnost.....	71

3.2.2.4 Tvrđost HR15N a mikrotvrđost HV _{0,3}	71
3.2.2.5 Abrazivní opotřebení	73
3.2.2.6 Oxidace	77
3.2.2.6.1 Tvrđost povlaku v závislosti na tepelném ovlivnění	84
3.3 POROVNÁNÍ VLASTNOSTÍ KOVOKERAMICKÝCH POVLAKŮ WC-CR ₃ C ₂ -NI, WC-COCr A CR ₃ C ₂ -NiCr	87
3.3.1 Základní mechanické vlastnosti kovokeramických povlaků.....	87
3.3.2 Abrazivní opotřebení kovokeramických povlaků	88
3.3.3 Třecí vlastnosti karbidických povlaků	94
3.3.4 Přílnavost kovokeramických povlaků.....	101
3.3.5 Teplotní odolnost kovokeramických povlaků.....	103
4. PRAKTICKÉ A KOMERČNÍ VYUŽITÍ WC-CR₃C₂-NI	105
5. DISKUSE	107
6. ZÁVĚR	111
<i>Literatura</i>	112

Seznam použitých zkratk

AML	Avarage Mass Loss (průměrný hmotnostní úbytek)
AVL	Avarage Volume Loss (průměrný objemový úbytek)
ČVUT	České Vysoké Učení v Praze
DSSW	Dry Sand/Steel Wheel Test , tribologická zkouška
DSRW	Dry Sand/Rubber Wheel Test, tribologická zkouška
HP/HVOF	High Preasure/High Velocity Oxygen Fuel, technologie žárového nástřiku
HVOF	High Velocity Oxygen Fuel, technologie žárového nástřiku
JP-5000	HVOF nástřikový systém
NTC ZČU	Nové Technologie Výzkumné Centrum Západočeské Univerzity
OM	optická mikroskopie
SEM	řádkovací elektronová mikroskopie
TML	Total Mass Loss (absolutní hmotnostní úbytek)
TVL	Total Volume Loss (absolutní objemový úbytek)
VZÚ Plzeň	Výzkumný a zkušební ústav Plzeň s.r.o.
XRD	rentgenově difrakční fázová analýza
a&s	aglomerovaný&sinetrovaný prášek (případně výrobní metoda)
a&pz	aglomerovaný&plazmaticky zhuštěný prášek (případně výrobní metoda)
s&d	sinetrovaný&drcený prášek (případně výrobní metoda)
psi	jednotka tlaku, 1psi = 0,069 bar

1. Úvod

Vzhledem ke zvyšování výkonnosti a účinnosti průmyslových zařízení se stále zvyšují kvalitativní požadavky na funkčnost povrchů strojních dílů. K perspektivní technologii poskytující funkčně efektivní povlaky používané v mnoha odvětvích průmyslu patří žárové nástřiky. Používáním těchto flexibilních, vysoce kvalitních a ekonomických technologií je možné optimálně přizpůsobit povrchové vlastnosti součásti podmínkám, ve kterých daná součást pracuje. To vede k prodloužení životnosti, zvýšení spolehlivosti a bezpečnosti součásti i k přispění ekonomiky daného výrobního procesu. Žárově stříkané povlaky reprezentují praktické a spolehlivé řešení problémů povrchové ochrany součástí pracujících v různých podmínkách (např. vysoká teplota, různé druhy opotřebení, korozní prostředí) a dále také zajišťují rozmanité spektrum funkcí (např. tepelné bariéry, biokompatibilní povlaky, elektronické součásti). Tyto technologie umožňují vytvářet povlaky na bázi kovů, keramik, kompozitů i polymerů. Aplikace žárově stříkaných povlaků se zaměřují nejen na ochranu povrchů v rámci prvovýroby součástí, ale nacházejí své uplatnění také v oblastech renovace opotřebovaných částí nebo obnovení originálních rozměrů funkčních ploch strojních součástí.

Žárový nástřik je obecně charakterizován jako částicový proces vytváření povlaků o tloušťce větší než 50 μm , kdy nanášený materiál ve formě prášku (případně drátu) je přiváděn do určitého zdroje energie, kde dojde k jeho natavení a urychlení směrem k povlakované součásti. Po dopadu částic na substrát dojde k "rozprostření" částice a k jejímu rychlému utuhnutí. Tím se vytvoří povlak s charakteristickou lamelární strukturou [2, 3]. Jendou z nejeftivnějších technologií žárového nástřiku pro nástřik povlaků na bázi kovokeramik je HP/HVOF technologie využívající dvou základních faktorů pro vytváření povlaků s charakteristickou strukturou a vlastnostmi: vysokorychlostní nástřik a specifická teplota plamene. Povlaky vytvořené touto technologií jsou charakteristické homogenní mikrostrukturou o nízké pórovitosti a nízkým zastoupením oxidů spolu s výbornou adhezivní pevností (přilnavostí) povlaku k základnímu materiálu [3]. Tyto povlaky jsou v praxi výhodně využívány v oblastech, kde jsou kladeny vysoké požadavky nejen na odolnost proti různým druhům opotřebení, ale také na odolnost proti vysokoteplotní korozi a různým druhům agresivního prostředí, ve kterém daná součást pracuje.

Správný výběr materiálu pro dané praktické aplikace a vytvoření kvalitního povlaku tak, aby bylo dosaženo požadované životnosti součásti, bezpečnosti provozu a ekonomičnosti výrobního procesu, musí být vždy základem technologického postupu výroby žárově stříkaných povlaků. Cíle této práce byly zaměřeny především na objasnění vlivu způsobu výroby (vlastností) vstupních prášků pro nástřik na mechanicko-fyzikální vlastnosti kovokeramického povlaku WC-

$\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$, který je v aplikační sféře prozatím spíše opomíjen, a dostupné informace o jeho vlastnostech pro obor žárových nástřiků jsou velmi chudé. Přestože lze u tohoto povlaku vidět vysoký potenciál, a to především vzhledem k chemickému složení tohoto materiálu. Lze předpokládat, že tento materiál využívá vlastností dvou již několik desetiletí používanými a v oboru žárových nástřiků již dobře známými, typů kovokeramických povlaků (WC-CoCr a $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%NiCr}$), neboť obsahuje zastoupení obou karbidických fází WC a CrC. Zmapování vlastností povlaků vycházejících z podstaty vstupních prášků, je důležitým podpurným bodem k zajištění kvalitní výroby žárového nástřiku. Dalším cílem práce bylo porovnání vlastností hodnoceného povlaku $\text{WC-Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$ s oběma zmíněnými povlaky. Dílčí cíle práce jsou rozepsány v následující kapitole 1.1.

1.1 Cíle

Základním cílem této disertační práce je přispět k rozvoji znalostí v oblasti žárových nástřiků kovokeramických povlaků stříkaných metodou HVOF (High Velocity Oxygen Fuel), především se zaměřením na povlak $\text{WC-Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$, u něhož lze předpokládat využití specifických vlastností dvou významných a již několik desetiletí aplikačně známých kovokeramických povlaků WC-Co-Cr a $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$. Práce je směřována na následující dílčí úkoly:

- Teorie procesu žárového nástřiku HP/HVOF (High Pressure High Velocity Oxygen Fuel) a systému JP-5000 od firmy TAFI Incorporated, metod pro hodnocení vlastností prášků pro žárový nástřik a finálních povlaků, souhrnný popis způsobu výroby prášků pro žárový nástřik a představení vybraných kovokeramických materiálů.
- Optimalizace nástřikových parametrů na zařízení TAFI JP-5000 (HVOF nástřik) pro materiál $\text{WC-Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$. Na základě pochopení složitých vztahů mezi nejdůležitějšími parametry nástřiku (množství průtoku kyslíku a paliva, depoziční vzdálenost) a strukturou, fyzikálně-mechanickými vlastnostmi tohoto povlaku, stanovit optimální parametry pro nástřik materiálu $\text{WC-Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$. Těmito parametry byly připraveny sady vzorků pro hodnocení vlastností povlaků za účelem splnění následujícího cíle.
- Výběr vhodných materiálů prášků $\text{WC-Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$ pro HVOF nástřik ve vztahu k jejich způsobu výroby (aglomerace, sintrace, plasma-densifying, crushing..) a hodnocení jejich vlastností (povrchová morfologie částic, mikrostruktura, tvar částic, velikost částic, pórovitost, hustota, tekutost, rozložení a velikost karbidů, fázové složení, atd.).
- HVOF žárový nástřik $\text{WC-Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$ povlaků z vybraných vstupních prášků. Objasnění vztahu mezi vlastnostmi HVOF stříkaných $\text{WC-Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$ povlaků a vlastnostmi výchozích

prášků. Zaměření se na mechanicko-fyzikálních vlastnosti povlaků, především makro- a mikro-tvrdosti, adhezivní pevnosti (přilnavosti) v tahu, abrazivní odolnosti v „low-stress“ a „high-stress“ abrazivních podmínkách, odolnosti proti oxidaci, apod.

- Porovnání mechanických vlastností WC-Cr₃C₂-Ni povlaku s běžnými kovokeramickými žárově stříkanými povlaky a návrh aplikačních možností materiálu WC-Cr₃C₂-Ni.
- Další doporučení pro případný navazující výzkum.

2. Teoretické základy

2.1 Technologie vysokorychlostního žárového nástřiku – HP/HVOF nástřik

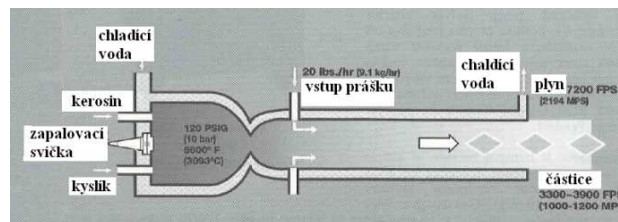
Technologie HVOF žárového nástřiku byly vynalezeny na konci 70. a na začátku 80. let. Tyto technologie navazují na klasické kyslík-acetylenové procesy nástřiku plamenem používaných několik desetiletí. Technologií HVOF nástřiku jsou vytvářeny povlaky s vysokou přilnavostí (adhezí) k základnímu materiálu ve srovnání s ostatními procesy (nástřik plamenem, el. obloukem, plazmatický nástřik) [1]. Lepších vlastností je docíleno vysokorychlostním a vysokotlakým nástřikem. HVOF technologie využívá vysoké rychlosti spalin vznikajících následkem hoření plynů. Také prášek (materiálu, který je nanášen) vstřikován do plamene dramaticky zvyšuje svojí rychlost, která u moderních zařízení dosahuje v průměru kolem 650 m/s [101]. Vysoká rychlost částic má za následek krátký interakční čas mezi horkým plamenem a částicemi, které jsou jím unášeny. Proto je přenos tepla mírný a teplota částic je relativně nízká. Tento princip platí pouze pro hořáky, které mají vstřikování prášku umístěno za spalovací komorou v divergentní části trysky. Částice vystupující z plamene nejsou plně nataveny, což potlačuje, i když ne zcela, jejich oxidaci. Vysoká rychlost pevných částečně natavených částic vede k utváření povlaků o vysoké adhezivní a kohezivní pevnosti. Nízké teplotní ovlivnění vstupujícího nástřikového prášku zajistí vytváření cermetických povlaků pouze s malými změnami fázového složení. Další výhodou HVOF procesu je iniciace tlakového pnutí v povlaku, která má příznivý vliv na životnost povlaků v podmínkách dynamického zatěžování. Charakteristické vlastnosti a výhody HVOF nástřiku jsou tedy v souhrnu následující:

- Vysoká hustota (nízká pórovitost)
- Vysoká adhezivní pevnost (přilnavost k základnímu materiálu)
- Vysoká kohezivní pevnost
- Iniciace zbytkových tlakových pnutí
- Omezení chemických reakcí a fázových transformací (oxidace nebo rozklad karbidických částic)

Při nástřiku cermetických povlaků během HVOF nástřiku však dochází k částečné oxidaci nanášeného povlaku a k dekarburizaci karbidických fází. Ishikawa a kol. [100] potlačili tento negativní vliv přidáním zařízením umožňujícím nástřik v atmosféře inertního plynu. Uvedli, že pomocí přidavného zařízení se snižuje rozklad WC fáze, zvyšuje se rychlost částic, a tím hustota povlaku (nižší poróznost), čímž se zlepšují korozní vlastnosti a odolnost proti opotřebení v porovnání s povlaky stříkanými konvenčním HVOF.

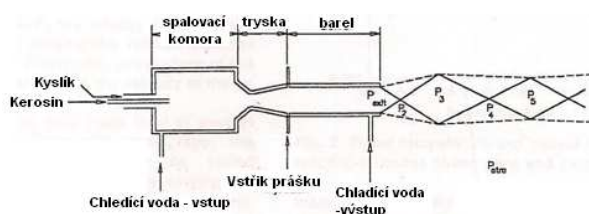
2.1.1 Základy HP/HVOF - Nástřikový systém JP-5000

Schéma hořáku model JP-5220, který je součástí systému JP-5000, je uveden na Obr.2.1. Kerosin a plynný kyslík se koaxiálně přivádí do spalovací komory, kde dochází k jejich atomizaci a zažehnutí jiskrou ze svíčky. Dojde k prudkému hoření a horké produkty spalování jsou urychlovány konvergentně divergentní tryskou až na supersonické hodnoty. Tlak ve spalovací komoře se pohybuje kolem 8-10 bar (teplota plamene pro 9.27 bar je 3400 K). Teplota plamene závisí především na poměru kyslíku a kerosinu. Díky vysokému výkonu hořáku je nutné ochlazovat spalovací komoru a barel. Intenzivním chlazením se odejme přibližně 50kW tepla a plyny procházející konvergentně divergentní tryskou mají již nižší teplotu kolem 3190 K. V divergentní části trysky dochází k isoentropické reakci, průměr trysky vzroste na kritickou hodnotu a rychlost plynu narůstá téměř na dvojnásobek rychlosti zvuku. Na konci divergentní části trysky dochází k vstřikování nanášeného prášku pomocí argonu nebo dusíku. Prášek je uvnitř barelu zahříván, turbulentně promícháván a urychlován na vysoké rychlosti [1].



Obr.2.1. Schéma hořáku model JP-5220 [103]

Tlak na konci barelu (p_{exit}) je nižší než okolní tlak (p_{atm}), tlak proudu spalin se vyrovnává okolnímu tlaku vytvořením expanzních vln na konci barelu, které divergují do osy plamene, viz Obr.2.2. Tlak p_2 na spodní straně této expanzní vlny je atmosférický, ale proud spalin diverguje od osy plamene. Když se expanzní vlny vycházející z opozitní strany sloučí, tlak uvnitř proudu spalin klesne pod atmosférický tlak, tedy $p_3 < p_{atm}$. V tomto okamžiku se vytváří kompresní vlny. Kompresní vlna p_4 je rovna atmosférickému tlaku a proud spalin je stočen směrem k ose svazku, kdy kompresní vlna následně vrátí proud spalin do paralelního stavu. Tlak p_5 je větší než atmosférický, což znamená, že proud spalin je opět pod-expandován a celý proces se opakuje. V oblasti p_5 se snižuje rychlost a zvyšuje se teplota, což způsobí tzv. „šokové diamanty“ [102].



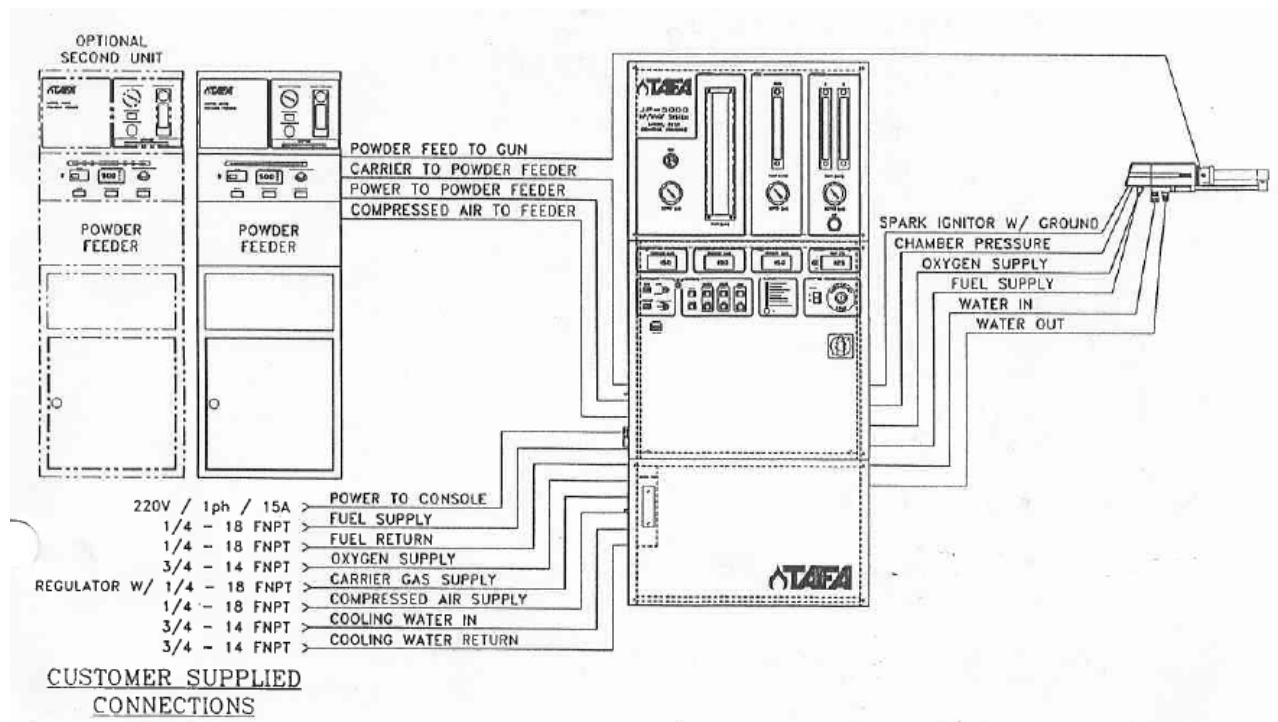
Obr. 2.2: a) schéma vzniku HVOF hořáku a proudu spalin [102], b) viditelné „šokové diamanty“ během HVOF nástřiku [103]

Jedním z nejdůležitějších parametrů HVOF nástřiku je tzv. ekvivalentní poměr definující stechiometrii plamene $\phi = \frac{F/O}{(F/O)_{st}}$, kde F/O je hmotnostní poměr kerosinu a kyslíku použitý pro nástřik a (F/O)_{st} je stechiometrický poměr určený z rovnice chemické reakce hoření kyslíku a kerosinu (2057 l kyslíku / 1 litr kerosinu). V případě HP/HVOF systému TAFA JP-5000 je možné měnit nezávisle na sobě tlak ve spalovací komoře a ekvivalentní poměr. Pomocí změny celkového průtoku kyslíku a kerosinu při zachování jejich relativního poměru se mění tlak ve spalovací komoře nezávisle na ekvivalentním poměru. Naproti tomu, při změně relativního poměru kyslíku a kerosinu při zachování jejich stejného celkového průtoku se mění ekvivalentní poměr nezávisle na tlaku ve spalovací komoře [1]. Swank a kol. [102] uvedli, že teplota plamene je jen slabě závislá na celkovém tlaku ve spalovací komoře a nejvyšší teploty plamene se dosahuje pro ekvivalentní poměr přibližně 1.2. Dále ukázali, že rychlost plynů je nezávislá na tlaku ve spalovací komoře, ale naproti tomu hybnostní tok roste lineárně s rostoucím tlakem. To znamená, že výsledná rychlost prášku je přímoúměrná tlaku ve spalovací komoře. Navíc uvedli, že hybnostní tok, a tím také rychlost částic prášku, jsou v podstatě nezávislé na ekvivalentním poměru. Z těchto závislostí vyplývá, že teplotu a rychlost částic prášku lze měnit nezávisle na sobě pouze pomocí změn průtoku kyslíku a kerosinu. Teplota částic prášku je přímoúměrná teplotě plamene, která je závislá na relativním poměru kyslíku a kerosinu a nezávislá na jejich celkovém průtoku. Naproti tomu, rychlost částic prášku je přímoúměrná hybnostnímu toku, který je závislý na celkovém průtoku kyslíku a kerosinu (tlaku ve spalovací komoře) a nezávislý na jejich relativním poměru [1]. Tyto závěry a poznatky jsou cennými informacemi pro utváření modelů k optimalizaci nástřiku různých typů materiálů tímto systémem.

2.1.2 Popis systému JP-5000

Systém pro vysokotlaký supersonický nástřik (HP/HVOF) High Pressure/High Velocity Oxygen Fuel JP-5000 byl vyroben americkou firmou TAFA Incorporated. Jeho hlavní části jsou zobrazeny a popsány v Obr.2.3. Celý systém je umístěn v kabině vybavené odsáváním a přísunem vzduchu z klimatizační jednotky. Pomocí zvukově izolačních panelů dochází zároveň ke snížení hlučnosti v prostoru mimo kabinu. Hlavní části systému JP-5000 jsou:

- Hořák model JP 5220
- Automatická ovládací skříň model 5120
- Dva nezávislé podavače prášku model 5500
- Chladič vody



Obr.2.3. Schéma systému JP-5000 [103]

2.2 Výroba prášků pro nástřik a její vliv na vlastnosti prášků

Prášky používané pro žárové nástřiky lze podle materiálu rozdělit do následujících skupin [2]:

- Kovy (např. molybden, nikl) a slitiny (např. na bázi železa, niklu, kobaltu)
- Oxidické keramiky (např. Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 ,...)
- Cermety (např. WC-Co, WC-Ni, Cr_3C_2 -NiCr,...)
- Karbidy (např. Cr_3C_2 , WC,...)
- Ostatní speciální prášky (např. slitina AlSi aglomerovaná se 47% polyamidu), směsi jednotlivých druhů prášků (např. WC-NiCrBSi)

Metody průmyslové výroby prášků jsou nejvíce závislé na druhu materiálu. Kovy a slitiny se vyrábí zejména atomizací, někdy sintrováním. Oxidy a karbidy se vyrábí litím (příp. sintrováním) a následným drcením nebo také metodou sol-gel se připraví na požadovanou zrnitost. Kompozitní materiály se vyrábí například povlakováním (cladding). Nejuniverzálnější metodou výroby prášků je aglomerizace neboli sušení rozstříkem umožňující spojení libovolných malých částic jednotlivých materiálů v kulový aglomerát obsahující všechny složky. Prášky připravené touto metodou jsou obvykle dále zpracovávány pro jejich zhuštění, a to např. sintrováním nebo plazmovým zhuštěním [2]. Prášky na bázi cermetů jsou obvykle vyráběny

metodami aglomerace a sintrace (agglomeration-sintering), sintrace a drcením (sintering-crushing) nebo metodou litím a drcením (fusion-crushing). Cermetové povlaky, které jsou takto vyrobeny, jsou pak výhodně využívány pro technologie žárových nástřiků. Avšak pro vytvoření hustých povlaků lze k cermetovým práškům mísením přidat prášky tzv. „self-melting“ slitiny [8].

Metoda **atomizace** se používá pro výrobu kovových a slitinových prášků. Proces atomizace je ve stručnosti následující [2]:

1. roztavení kovu nebo slitiny v topném zařízení (většinou indukční ohřev)
2. přivedení taveniny do přehřátého nalévacího hrdla opatřeného kalibrovaným výústním otvorem
3. průtok uceleného proudu taveniny do trysky
4. rozstřík taveniny atomizačním médiem pod vysokým tlakem
5. tuhnutí jednotlivých částic taveniny během volného pádu do sběrné jednotky

Atomizačním médiem je obvykle plyn nebo voda. Atomizace vodou poskytuje nepravidelný tvar částic bez ostrých hran. Kulovitějšího tvaru lze však dosáhnout přehřátím kovu, a to až na teplotu výrazně převyšující bod tavení. Tato metoda je nejvyužívanější výrobou prášku vzhledem k jejím krátkým výrobním časům. Ve finální výrobní fázi prášky obvykle ještě vyžadují odvodnění, sušení a mletí. Jestliže u takto vyrobeného prášku je nežádoucí vysoký obsah oxidů, je nutné do výroby zařadit ještě stupeň odkysličení. Velikost částic vodou atomizovaných prášků je v rozmezí od 150 do 400 μm . Plynem atomizované prášky jsou typicky kulovitějšího tvaru o menší zrnitosti než atomizované vodou. Velikost částic prášků je obvykle v rozmezí od 25 do 100 μm . Důležitým faktorem je v tomto případě čistota plynu. Obvykle je stupeň čistoty inertních plynů 99,99%. Jejich použitím lze vyrobit prášky extrémní čistoty (např. okolo 100ppm kyslíku). Čistota prášku se navíc prolíná do povlaku, neboť lamelární struktura povlaku nastříkaného těmito prášky se vyznačuje nízkou kontaminací oxidy a plyny [2,3].

Čistota chemického složení prášku (především nízký obsah oxidů) je dána[2]:

- atmosférou v tavící komoře (nejvyšší čistota je dosahována při použití vakua, poté inertních plynů a nejnižší při použití vzduchu)
- atomizačním médiem (nejvyšší čistota je dosahována při atomizaci plynem, nejnižší při atomizaci vodou)
- chladícím médiem v kolektoru prášku (nejvyšší čistota je dosahována při chlazení plynem, nejnižší při chlazení vodou)

Atomizací plynem (vzduch, pára, dusík, argon, helium) je možno vyrobit prášky reaktivních materiálů jako je např. titan nebo jeho slitiny. Mezi prášky vytvořené atomizací plynem patří např. slitiny CoCr, NiCr, Ni, Cu, Zn, Al, superslitiny na bázi Ni a také tzv. (M)CrAlY [2]. Obecně platí, že prášky připravené pomocí atomizace mají velmi nízkou vnitřní pórovitost a díky kulovitému (příp. neostrohrannému) tvaru mají i výbornou tekutost [8].

Metoda **lití nebo sintrace** může být použita pro výrobu oxidů, karbidů nebo cermetů. Pojem sintrování znamená spojení částic za působení tlaku a teploty. Stlačený materiál je zahříván na teplotu pod jeho bod tavení a spojení mezi částicemi se vytváří pomocí chemické difuze mezi nimi. Následným drcením spojených částic sintrací nebo litím se jejich prosíváním získá požadovaná zrnitost. U sintrovaných prášků se vyskytuje určitá míra pórovitosti, která může být snížena působením vyšších lisovacích tlaků, vyšší teploty a doby sintrování [3]. Takto vytvořené prášky jsou nepravidelného ostrohranného tvaru, což výrazně snižuje jejich tekutost. Pro zlepšení tekutosti je možné nadrcené prášky podrobit sferoidizaci pomocí kyslíko-acetylenového plamene nebo plazmatu [2].

Aglomerizace je metodou nejuniverzálnější, protože dovoluje aglomerizaci libovolných materiálů. Aglomerizaci je možné použít pro výrobu kovových, oxidických, karbidických i cermetových prášků.

Proces aglomerizace se skládá z [2]:

1. vytvoření kašovité hmoty z požadovaného materiálu, organického pojiva a vody
2. přivedení této hmoty pomocí pump do atomizéru (odstředivý nebo vstříkovací), kde dojde k rozdělení hmoty na jednotlivé částice (atomizaci)
3. sušení atomizované hmoty v toku očištěného a ohřátého plynu (většinou vzduchu) a vypařování vlhkosti obsažené v částicích během jejich letu do zásobníku (plyn je čištěn v cyklonu a odváděn do topného zařízení)
4. zachycení jednotlivých částic v kolektoru

Příprava kašovité hmoty začíná rozptýlením jemného prášku v kapalině (vodě). Nejdůležitější součástí hmoty je pojivo, které musí být rozpustné v kapalině, aby se vytvořila kašovitá konzistence, a dále musí vytvořit po vysušení adhezivní povlak, který přilne k aglomerovanému materiálu. Typická organická pojiva jsou: polyvinyl alkohol, metyl celulóza, karboxyl-metyl celulóza, polyetylén glykol, atd. Typický obsah pojiva je 2-5 váhových procent. Dále se používá změkčovadel (např. glycerin) jako přísada ke křehkým pojivům, aby se zamezilo jejich praskání. Deflokulační prostředek (např. Na+Mo) zabraňuje aglomeraci jemných částic. Posledními přísadami je smáčedlo a suspenzní prostředek pro udržení pevné látky v suspenzi.

Nejdůležitější vlastností hmoty je obsah pevné látky. Vyšší obsah pevné látky znamená méně vody k vypaření během sušení a více výchozího prášku. Obvykle se tento obsah pohybuje mezi 50 a 80 váhovými procenty. Technika atomizace kašovitě hmoty určuje stupeň velikosti částic prášků. Používají se dva základní principy. První spočívá v dopadu hmoty na rotující disk (až 20 000 otáček za minutu), kde dojde k rozdělení hmoty na jednotlivé částice. Takto lze vytvořit prášky o nízké zrnitosti. Druhý princip spočívá v průchodu hmoty malým otvorem, za kterým je hmota atomizována do jednotlivých částic pomocí stlačeného vzduchu. Metoda atomizace navíc určuje vlastnosti prášku, mezi které se řadí např. vlhkost prášku. Aglomerizované částice mají tzv. „díry“, což je způsobeno přítomností vzduchu uzavřeného v kašovitě hmotě. Aglomerizované prášky jsou poměrně dosti pórovité, což je obecně bráno jako nevýhoda pro technologie žárových nástřiků a z tohoto důvodu jsou takto vyrobené prášky obvykle dále zhušťovány, což se provádí pomocí tepelného zpracování nebo pomocí plazmatu [2].

2.3 Materiály na bázi cermetů

Materiály na bázi cermetů jsou využívány v aplikacích, kde jsou strojní součásti vystavovány vysoce agresivnímu vlivu prostředí, ve kterém pracují. Buď se jedná o prostředí, ve kterém působí účinky různých druhů opotřebení, změn teplot, nebo dochází ke kombinaci obou zmíněných účinků. Pro tyto aplikace jsou využívány cermetické povlaky odolné proti opotřebení s přídavkem chromu pro zvýšení korozní odolnosti kovové matrice. Jedná se především o povlaky WC-Co-Cr a Cr₃C₂-NiCr. Předmětem zájmu této práce je především cermetický materiál na bázi obou zmíněných karbidů, karbidu wolframu WC a karbidu chromu Cr₃C₂ v Ni nebo NiCr matrici.

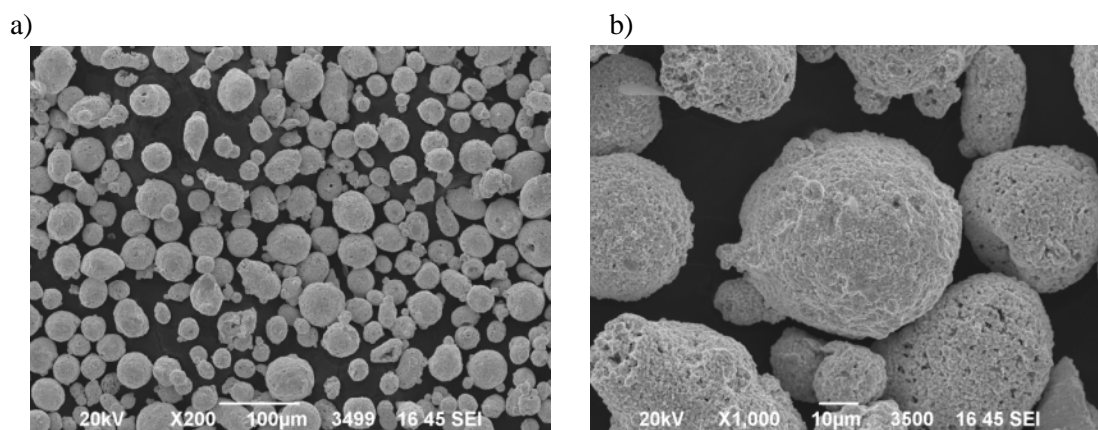
2.3.1 Materiál WC-Co-Cr

WC-Co-Cr se řadí do skupiny kompozitních materiálů typu tvrdá karbidická fáze (WC) v kovové matrici (CoCr) [4-7], viz Obr.2.4 a 2.5, kde je zdokumentována morfologie a příčný řez aglomerovaným a sintrovaným práškem a Obr.2.6, kde je zobrazena fotodokumentace povlaku stříkaného HVOF technologií ve VZÚ Plzeň. Tento materiál představuje typické složení pro tzv. „tvrdo-kov“ a jako povlak bývá aplikovaný v pracovních prostředích, kde jsou kladeny vysoké požadavky na odolnost proti různým druhům opotřebení a korozi. Přísada chromu v kovové matrici zvyšuje korozní odolnost tohoto povlaku v porovnání s čistým WC-Co. Mikrostruktura a vlastnosti povlaku závisí nejen na složení vstupního materiálu – prášku, ale také na fázových přeměnách během procesu nástřiku. WC-Co-Cr povlaky mohou obsahovat

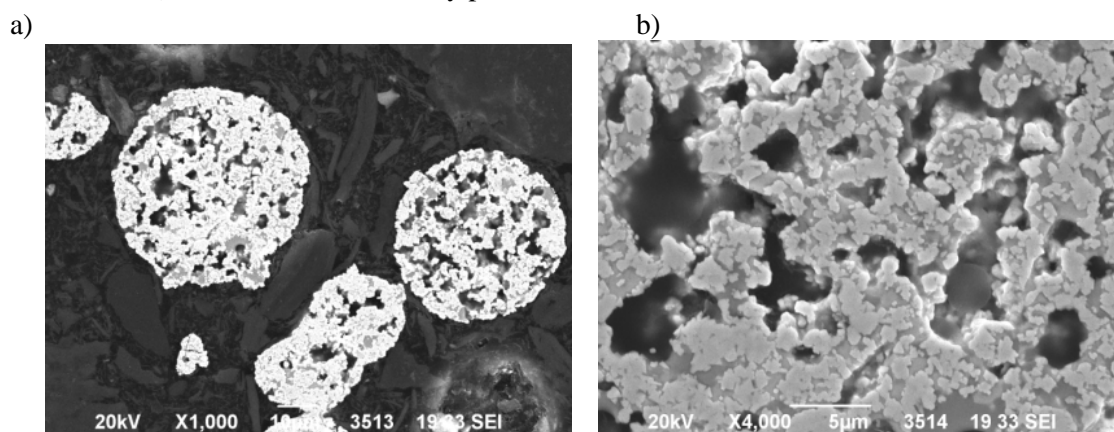
různé množství fází, mezi které se řadí W_2C , W , smíšené karbidy (η -fáze M_6C a $M_{12}C$), které jsou výsledkem oxidace prášku v plamenu, dekarburizací a teplotních reakcí mezi WC a Co nebo $Co-Cr$ maticí [4, 5]. Dále se v povlaku mohou vyskytovat amorfni nebo nanokrystalické fáze [52]. Fázové přeměny a vlastnosti povlaku jsou ovlivněny nejen typem a složením prášku, ale především systémem nástřiku a depozičními parametry. Schwetzke [6] uvedl, že stupeň fázových přeměn závisí na přenosu tepla k částicím prášku vztahující se k typu plynu nástřikového systému a teplotě plamene. Autoři uvádí, že více fázových přeměn vzniká, když je vstřikování prášku umístěno v oblasti, kde je nejvyšší teplota plamene, tedy prášek je vstřikován přímo do spalovací komory. K menšímu počtu fázových přeměn pak dochází, když je prášek vstřikován za spalovací komorou, tak jako je to v případě systému JP-5000. Jacobs a kol. [57] uvádějí, že v případě použití obdobné technologie HVOF (spalování plynů kerosinu a stlačeného vzduchu) nedochází během nástřiku k žádným chemickým změnám nebo ke změně mikrostruktury vstupního prášku, dekarburizaci, dekompozičním změnám nebo oxidačním procesům, což vede k téměř 100% nímu uchování WC karbidů a totální absenci křehké fáze W_2C ve finálním povlaku. Křehká fáze W_2C a křehká vazná matrice obsahující velké množství rozpuštěného W přispívá ke zhoršení koheze povlaku (následek je zvýšení pull-out mechanismu), a tím k degradaci mechanických vlastností povlaku [57-60].

Karimi a kol [52] studovali mikrostrukturu a mechanické vlastnosti HVOF stříkaného $WC-12\%Co$ (aglomerovaný a „plasmaticky zhuštěný“) a $WC-Co-4\%Cr$ (sintrovaný a drcený) povlaku a vliv přísady chromu na vlastnosti povlaku. Zjistili, že přídavek chromu zabraňuje dekarburizaci WC a formaci kovového wolframu během nástřiku. Dále uvedli zlepšení hydro-abrazivní odolnosti a zlepšení vazby karbidických částic s kovovou maticí. Guilemany a kol. [53] uvedli vyšší abrazivní a erozivní odolnost povlaku s přísadou chromu a po nástřiku detekovali formaci W_2C fáze, ale Co_3W_3C fáze původně detekovaná v prášku nebyla po nástřiku zjištěna. Peters a Ghasripoor [54] dospěli ke stejnému zjištění v mikrostruktuře povlaku. Pro sintrovaný povlak $WC-Co-4\%Cr$ při DGS nástřiku (detonation-spray process) byla abrazivní odolnost o polovinu nižší než sintrovaný $WC-12\%Co$. Stejných výsledků dospěli i pro stejné povlaky stříkané HVOF technologií. Vyšší tvrdost, abrazivní a erozivní odolnost $WC-Co-4\%Cr$ povlaku oproti $WC-12\%Co$ našli také Vuoristo a kol. [55]. Nicméně, jednotlivé prášky byly vyrobeny rozdílnou technologií. Berger a kol. [5] uvádí, že hodnocení vlivu chromu na odolnost proti opotřebení lze pouze v případě, že prášky jsou vyrobeny stejnou technologií. Brandt [56] uvádí lepší abrazivní odolnost a srovnatelnou tvrdost $WC-Co-4\%Cr$ povlaku v porovnání s $WC-12\%Co$ a $WC-12\%Ni$ povlaky, avšak nespécifikoval druh výroby prášků.

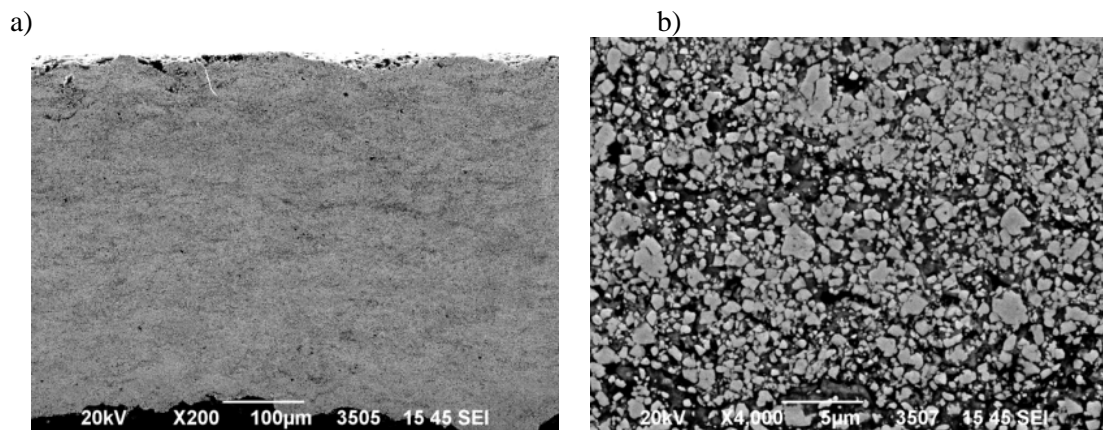
Povlaky WC-Co-Cr stříkané HVOF technologií jsou při správném zvolení optimálních depozičních parametrů charakterizovány jako husté povlaky o vysoké přilnavosti odolné různým druhů opotřebení. Tyto povlaky spolu s ostatními povlaky na bázi WC-karbidu byly v mnoha pracích zkoumány a přiřazovány jako náhrada neekologického tvrdého chromování pro např. tyto aplikace: kulové ventily, tiskařské válce, podvozky letadel, atd. [60-65]. Výhodou tohoto povlaku je určitá zvýšená korozní odolnost materiálu vlivem přísady chromu.



Obr.2.4. SEM mikrosnímek morfologie prášku WC-Co-Cr (FST 647.23) aglomerovaný a sintrovaný; a) 200x zvětšeno, b) 1000x zvětšeno, snímky pořízené ve VZÚ Plzeň



Obr.2.5. SEM mikrosnímek příčného řezu práškem WC-Co-Cr (FST 647.23) aglomerovaný a sintrovaný; a) 1000x zvětšeno, b) 4000x zvětšeno, snímky pořízené ve VZÚ Plzeň



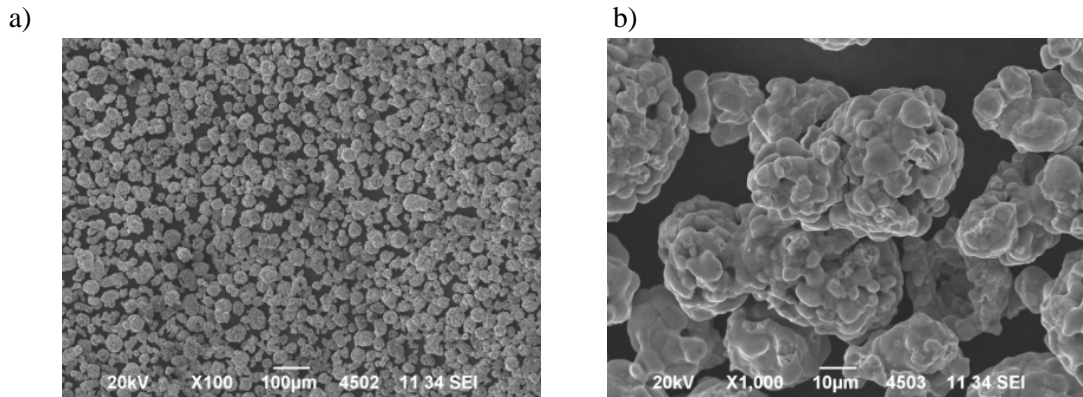
Obr.2.6. SEM mikrosnímek povlaku WC-Co-Cr (FST 647.23), stříkáno optimalizovanými parametry ve VZÚ Plzeň.: a) zvětšeno 200x, b) zvětšeno 4000x, snímky pořízené ve VZÚ Plzeň

2.3.2 Materiál Cr_3C_2 -NiCr

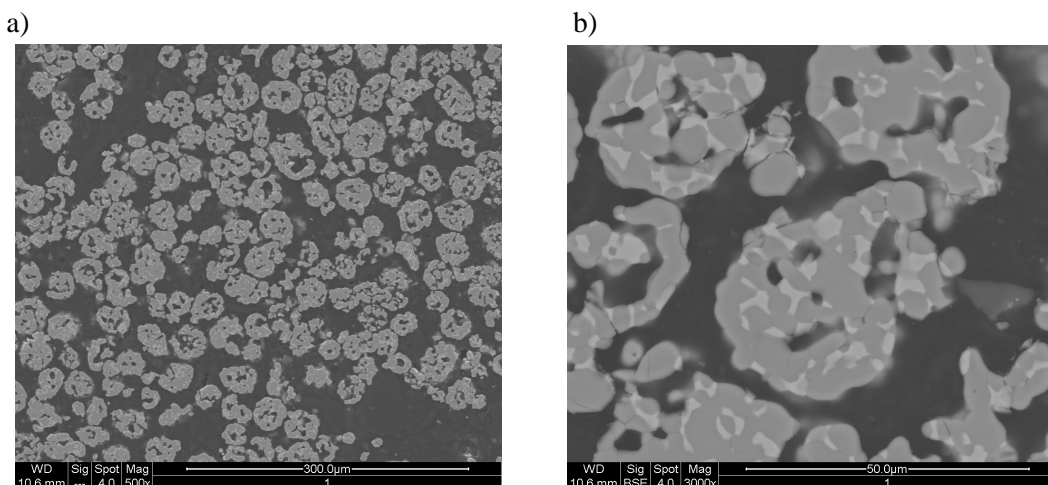
Vznik tohoto prášku se pohybuje přibližně kolem roku 1960, kdy vyvstaly požadavky leteckého průmyslu vytipovat vhodné ochranné povlaky pro funkční části turbo-jet motorů, kde dochází k expanzím následkem vysokých teplot a teplotních změn. Povlaky na bázi Cr_3C_2 -NiCr vykazují dobré tribologické vlastnosti v pracovních podmínkách, jak za normálních, tak i za zvýšených teplot a v agresivních prostředích [105].

Pelton a kol. [117] uvádí základní složení tohoto typu povlaku o 70-90 váhových procent Cr_3C_2 (a nižších karbidů) a 10-30 váhových procent NiCr (80%Ni, 20%Cr). Výsledný povlak pak obsahuje fáze Cr_3C_2 , NiCr, oxidy chromu, karbidy chromu a kovový chrom. Tento povlak vykazoval nízké hodnoty opotřebení jak v kontaktu s korundem tak i s totožným povrchem za suchých podmínek otěru a odolnost proti oxidaci bez zjevného porušení do teplot 980 °C. Zimmermann a kol. [118] zjišťovali vztah použitých nástřikových systémů HVOF technologie na mikrostrukturu a mechanické vlastnosti finálního povlaku (agl& sint prášek). Uvedli, že mikrostruktura a vlastnosti povlaku závisí především na ztrátě uhlíku během nástřikového procesu, což ovlivňuje množství karbidických částic v povlaku. Nejvyšší tvrdosti a odolnosti proti opotřebení bylo dosaženo, když ztráta uhlíku byla nižší než 20%. Při použití JP-5000 nástřikového systému docházelo k nejnižší dekarburizaci vzhledem k nízkému teplotnímu ovlivnění částic prášku a nízkému stupni natavení karbidu Cr_3C_2 díky umístění vstřikování prášku do proudu plynů až za spalovací komorou. Důležitým faktorem ovlivňujícím oxidaci a dekarburizaci tohoto povlaku uvedli poměr kyslíku a propanu (testy byly prováděny na systému Top Gun). Uvedli, že v případě vysokého množství kyslíku vyhoří během nástřikového procesu až 60% váhových procent uhlíku a zbylý chrom vytváří oxidy Cr_2O_3 . Ji a kol. [121] uvedli, že povlaky Cr_3C_2 -NiCr stříkané nižším průtokem plynů obsahují v povlaku ostrohranné karbidické částice o velikosti jako v původním prášku, které jsou nehomogenně rozloženy. Naopak při nástřiku vysokým průtokem plynů a vysoké depoziční vzdálenosti je v povlaku obsaženo méně karbidických částic sférického tvaru vzhledem k přehřátí částic a částečného natavení karbidů. Při zvolení optimálních průtoků jsou pak v povlaku jemné karbidy homogenně rozloženy. V povlaku se po nástřiku mohou vyskytovat následující fáze [119]: NiCr, Cr_3C_2 obsahuje, Cr_2O_3 , Cr_7C_3 , CrO Cr_{23}C_6 a Cr_3O_4 . Některé z oxidických a karbidických fází se již vyskytují v původním prášku. Ji a kol. [121] popisuje přítomnost a vznik karbidických fází v HVOF stříkaném Cr_3C_2 -NiCr povlaku. Uvádějí, že fáze Cr_7C_3 a Cr_{23}C_6 vznikají dekarburizací původního Cr_3C_2 , přičemž Cr_7C_3 je formován vzhledem k značnému protavení až k bodu tavení této fáze. Cr_7C_3 pak většinou obklopuje karbidické částice Cr_3C_2 . Rozpouštění natavených

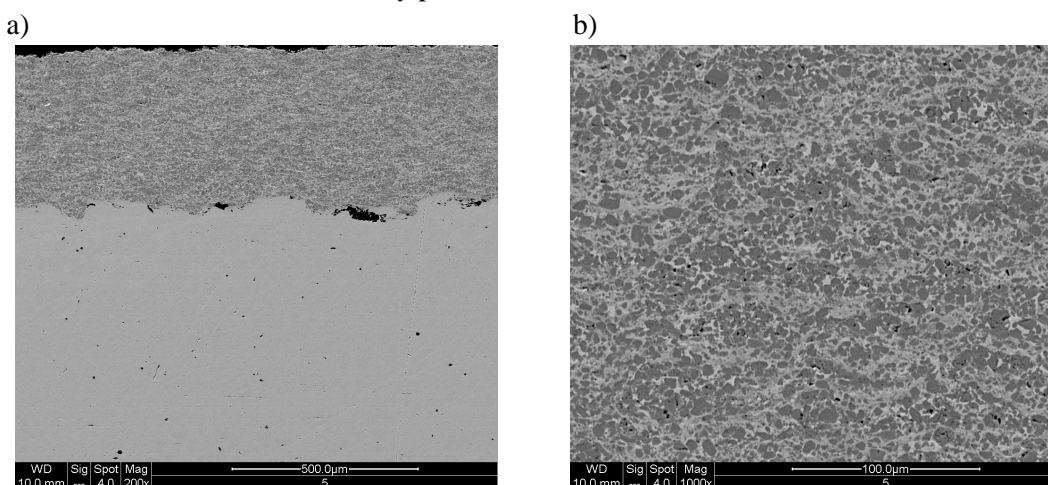
karbidů zvyšuje množství uhlíku v matrici a postupně je matrice uhlíkem nasycena. Během tuhnutí natavené matrice pak přesycený uhlík precipituje opět ve formě karbidů chromu. Proto část uhlíku bude precipitovat ve formě Cr_{23}C_6 . Fotodokumentace agl&sint prášku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ je uvedena v Obr.2.7 a 2.8. Povlak stříkaný tímto práškem je zdokumentován v Obr.2.9.



Obr.2.7. SEM mikrosnímek morfologie prášku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ (588.074) aglomerovaný a sintrovaný; a) 100x zvětšeno, b) 1000x zvětšeno, snímky pořízené ve VZÚ Plzeň



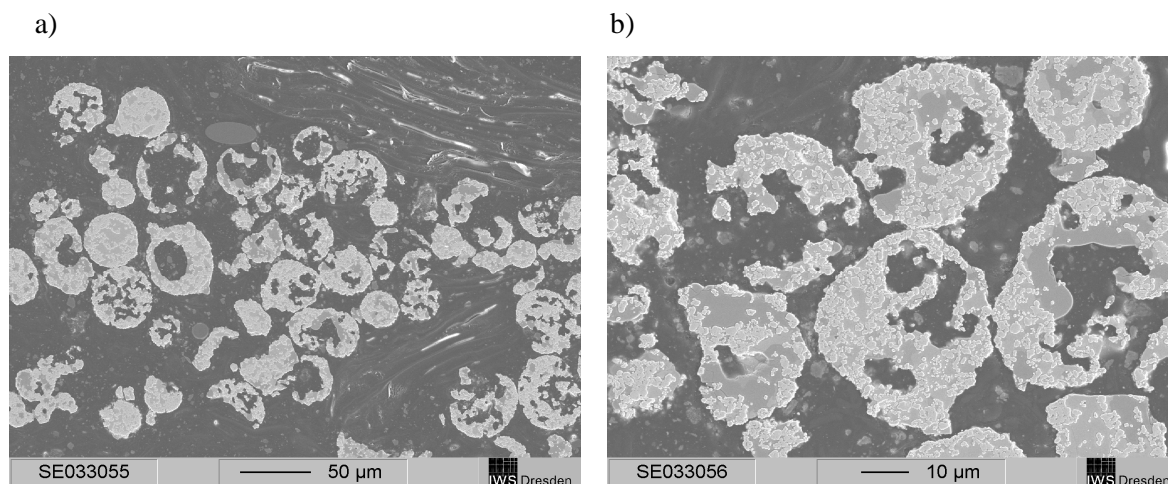
Obr.2.8. SEM mikrosnímek příčného řezu práškem $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ (588.074) aglomerovaný a sintrovaný; a) 500x zvětšeno, b) 3000x zvětšeno, snímky pořízené v NTC ZČU Plzeň



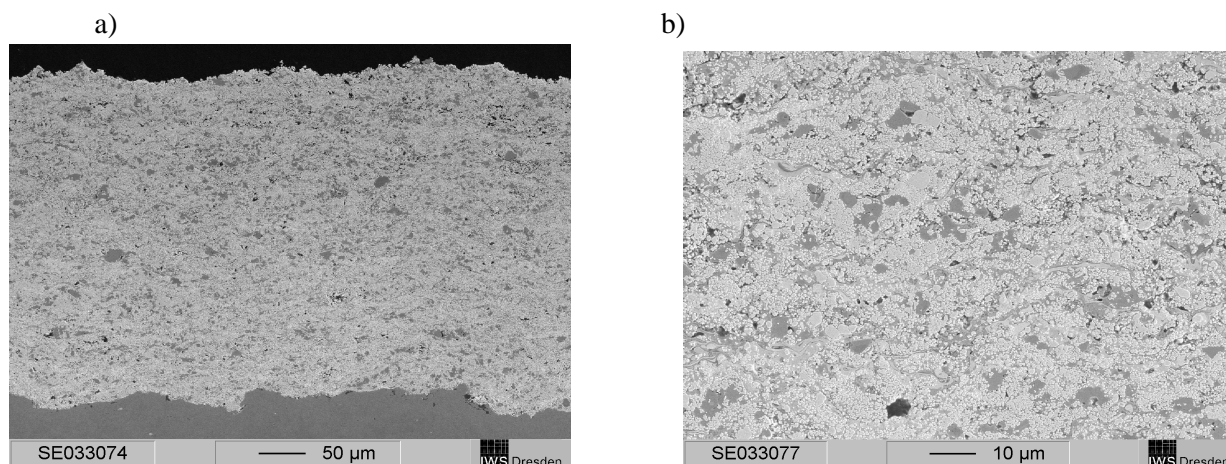
Obr.2.9. SEM mikrosnímek příčného řezu povlakem $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ (588.074), stříkáno optimalizovanými parametry ve VZÚ Plzeň: a) zvětšeno 200x, b) zvětšeno 1000x, snímky pořízené NTC ZČU

2.3.3 Materiál WC-Cr₃C₂- NiCr

Tento materiál byl představen již v roce 1963 Johnem F. Peltonem a kol. v americkém patentu 3.071.489 [112], jako povlak o vyšší odolnosti proti oxidaci, alkalické korozi, abrazi za mokra a dynamickému opotřebení do teploty 760 °C v porovnání se standardním cermetem na bázi WC. V běžné praxi je však tento materiál spíše opomíjen a firmy zabývající se žárovými nástřiky tento specifický materiál do svých nabídek neuvádějí. Příklad prášku a povlaku tohoto materiálu v řezu je zdokumentován v Obr.2.10 a 2.11. Hodnocením vlastností tohoto materiálu se prozatím nezabývalo mnoho autorů. Autoři v [111-113] uvádějí vyšší obsah oxidů chromu v porovnání s konvenčními WC-Co a WC-CoCr. Berger a kol. uvedl vyšší odolnost proti oxidaci při tribologických zkouškách a teplotě 800 °C v porovnání s WC-CoCr povlaky, kdy nárůst oxidické vrstvy po 14 hodinách byl minimální, téměř nulový (pro WC-CoCr povlak po 90 min testu detekována oxidická vrstva o tloušťce 400 μm). Ishikawa a kol. [114] provedli tribologické zkoušky dle pin-on-disk metody, které ukázaly, že oxidace povrchu povlaku má významný efekt ke snížení opotřebení. Kitamura [115] uvádí, že povlaky WC-Cr₃C₂-Ni vynikají výbornou odolností proti opotřebení a oxidaci, avšak charakteristickou vlastností tohoto povlaku je relativně nízká přilnavost a houževnatost vedoucí k nižší odolnosti proti rázům. Odolnost proti rázům lze zvýšit nástřikem mezi-vrstvy o tvrdosti menší než 250 HV [115]. Materiál WC-Cr₃C₂-Ni je předmětem zájmu této disertační práce, proto jeho vlastnosti budou detailněji diskutovány v následujících kapitolách.



Obr.2.10. SEM mikrosnímek příčného řezu práškem WC-Cr₃C₂-Ni (WC 733/1356V) aglomerovaný a sintrovaný; a) 500x zvětšeno, b) 3000x zvětšeno, pořízené snímky ve Fraunhofer Institutu v Drážďanech



Obr.2.11. SEM mikrosnímek povlaku WC-Cr₃C₂-Ni (WC 733/1356VM), stříkáno optimalizovanými parametry ve VZÚ Plzeň: a) zvětšeno 200x, b) zvětšeno 1000x; pořízení snímků ve Fraunhofer Institutu v Drážďanech

2.4 Charakteristické vlastnosti prášků

Základními vlastnostmi prášku jsou jeho tvar, velikost, fyzikální (hustota, poróznost a tekutost) a chemické vlastnosti [3]. Mikrostruktura prášků a morfologie povrchu je hodnocena pomocí klasických metalografických metod a pozorováním ve světelném nebo elektronovém mikroskopu (SEM). Pro výbrus prášků lze použít jak manuální tak automatické metody pro přípravu vzorků. Pro preparaci karbidických prášků byly odladěny parametry uvedené v Tab.2.1.

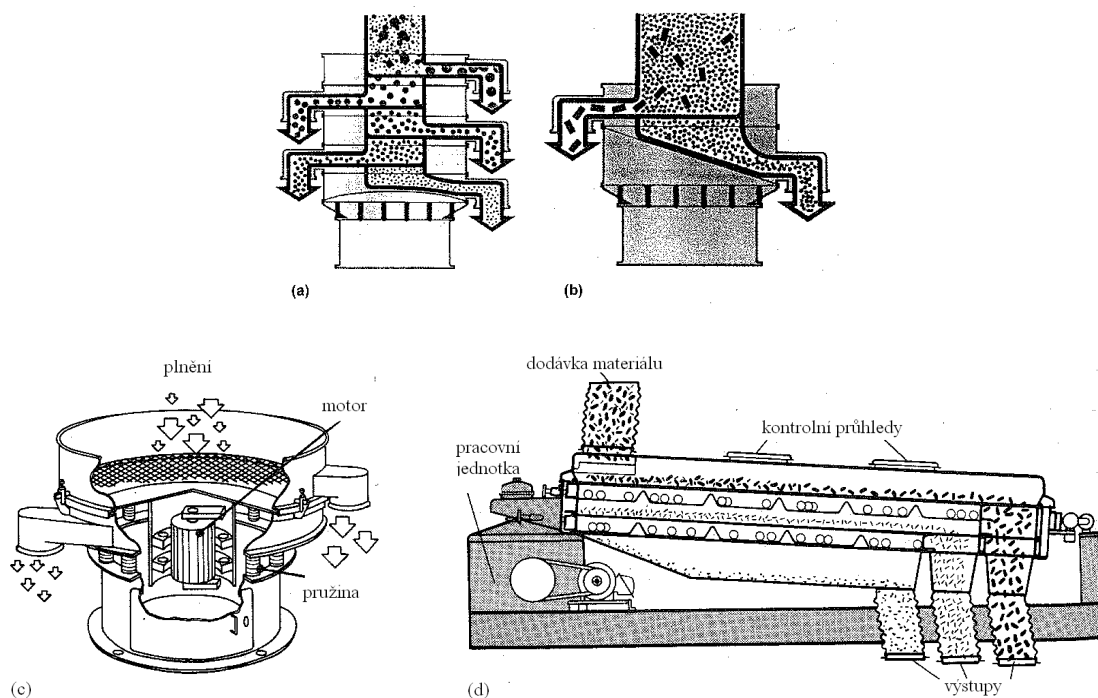
Tab.2.1. Parametry metalografické přípravy prášků, za použití spotřebních materiálů „firmy Struers“

Operace	Broušení	Jemné broušení	Leštění
Disk/zrnitost	1200	MD-Largo	MD-Rondo
Chlazení	voda	-	-
Pasta [µm]	-	3 (diamantová)	0.04 (SiO ₂)
Čas [min]	1	7	4

2.4.1 Velikost prášků

Velikost prášků je důležitou vlastností vstupního materiálu pro nástřik povlaků. Běžně používanou metodou pro separaci jednotlivých zrnitostí do požadovaných frakcí je **prosívání**. To lze použít jako diagnostickou metodu pro určení velikosti prášků nebo jako výrobní metoda pro vytvoření specifické rozdělení velikostí. Existuje několik metod prosívání prášků. Buď, jak je uvedeno na Obr.2.12a, nejhrubší síto je umístěno v nejhornější části prosívacího bloku a pod ním jsou postupně umístěna další síta a z každé části oddělována již nepropadávající zrna. Nebo

jak je vidět na Obr.2.12b soustava obsahuje jenom jedno síto, jímž propadávají nejhrubší zrna směsi prosévaného prášku. Na Obr.2.12c je zakreslen způsob vibračního prosívání a na Obr.2.12d oscilační uspořádání využívající třech sít pro přípravu rozdílných zrnitostí prášků. Další metodou pro separaci zrn prášků je tzv. vzduchové třídění za využití cyklónů. Tento způsob využívá rozdílných hmotností jednotlivých zrn. Těžší částice více inklinují k usazení, a proto jsou z proudícího plynu separovány. Regulací tlaku plynu a rozměru cyklónu pak mohou být vytříděny rozdílné frakce prášků. Separace prášků prosívací metodou s sebou nese určité problémy. Oka síta mohou být deformována, lámána nebo korodována, což vede ke změnám v celém procesu, a tím k bezvýslednosti a nespolehlivosti celého procesu. Nebo mohou jednotlivé částice prášku ulpívat v okách síta a snižovat tak jejich prosívací účinnost a kontaminovat další sadu prášků, která je posléze tříděna na totožných síttech. Vedle suchého prosívání prášků existuje i způsob prosívání za mokra. Tento způsob je vhodný pouze pro prášky odolné proti koroznímu napadení. Prosívání za mokra má navíc tu výhodu, že během procesu odplavuje zbytkové nečistoty prášku [3].



Obr. 2.12. Třídění frakcí prášků: a) prosívání, b) hrubé oddělování, c) vibrace, d) oscilace [3]

Další metodou je tzv. **gravitační sedimentace**. Ustálený stav rychlosti částic ve viskózním médiu, usazení v gravitačním poli, je dáno vztahem [3]:

$$Mg = f(dx/dt)$$

kde M je hmotnost částic, f je koeficient tření, dx/dt rychlost částic a g je zrychlení způsobené gravitací. Ustálený stav rychlosti bývá obvykle vyjádřen jako sedimentační koeficient S (rychlost částic za jednotku prostoru):

$$S = M/f$$

Výsledek sedimentačního experimentu pak je dán rozložením sedimentačního koeficientu S . Jestliže je známa hustota částic ρ a média ρ_0 , pak S lze vyjádřit:

$$S = [V(r-r_0)]/f$$

kde V je hustota částic. Jestliže jsou částice kolovité s koeficientem tření daným Stokesovým zákonem, $f = 3\pi\eta_0 d$, tak pro částice o průměru d v médiu o hustotě η_0 , sedimentační koeficient lze vyjádřit:

$$S = [(\rho - \rho_0)d^2]/18 \eta_0,$$

z kterého lze vyjádřit průměr částic d .

K dalším způsobům hodnotícím velikost prášků patří odstředivá sedimentace, obrazová analýza a laserová difrakce [3].

V oblasti žárově stříkaných povlaků se v současnosti pro stanovení velikosti prášků z velké části využívá např. Microtrac S 3500 GS analyzátor využívající laseru [90]. Tento systém pracuje na principu úhlového měření rozptýleného světla v rozsahu 180° s využitím třech laserů a dvou detekčních polí. Analýza rozptýleného světla pro určení velikosti částic využívá Mieovu základní úhlovou teorii rozptylu pro analýzu velkých a malých částic. Pomocí tohoto analyzátoru lze měřit částice o velikosti v rozsahu $0.024 - 2800 \mu\text{m}$.

2.4.2 Chemické složení

Chemické složení prášků je zjišťováno pomocí atomové absorpce, atomové emise, x-ray fluorescenčních metod, chemických metod nebo emisní spektroskopie. Výhodně lze chemické složení prášků rychle určit analýzou EDX spekter pomocí elektronové mikroskopie. Spektroskopie je měření a interpretace elektromagnetické radiační absorpce, jestliže molekuli, atomy nebo ionty vzorku přecházejí z jednoho energetického stavu do jiného. Charakteristika chemických prvků spočívá v tom, že jejich energie požadovaná k přestupu do jiné vyšší energetické hladiny je specifická a opakovatelná. Tato identifikace rozdílů energetických hladin může být použita k určení přítomnosti nebo absence chemických prvků v materiálu. Chemické metody spočívají v rozpouštění materiálu prášku do tekutého rozpouštědla. Tento roztok je pak

zpracováván s dalšími přídavnými chemikáliemi, což podněcuje precipitaci prvků. Precipitát je následně sušen a vážen, přičemž hmotnost je úměrná originálnímu vzorku.

Atomová absorpční spektrometrie, spočívá v hoření plamene poskytující jednoduché prostředky pro přeměnu neorganického materiálu obsaženého v roztoku ve volné atomy: Roztok analytického vzorku je zmlžen a vzniklý aerosol je zaveden do plamene nebo grafitového atomizátoru, kde se roztok okamžitě odpaří a rozruší se chemické vazby v molekulách přítomných sloučenin. Podmínky atomizace jsou voleny tak, aby co největší koncentrace měřených atomů zůstala v neutrálním stavu a nedocházelo k ionizaci za vzniku nabitých částic typu Me^+ . Plamenem prochází paprsek světla ze speciální výbojky, jehož fotony jsou při setkání s atomy analyzovaného prvku absorbovány a atom prvku přechází do příslušného vybuzeného stavu. Dochází tak k úbytku intenzity procházejícího světla. Tento úbytek je dán Lambert-Beerovým zákonem ve tvaru:

$$I = I_0 \cdot E^{(-k \cdot n \cdot l)}$$

kde I_0 je intenzita budícího záření, I je intenzita záření po průchodu absorbujičím prostředím (plamenem), k je atomový absorpční koeficient pro danou absorpční čáru, n je počet atomů analyzovaného prvku v jednotce objemu a l je délka absorpční vrstvy (délka hořáku, vytvářejícího plamen). V praxi se používá logaritmus úbytku světelné energie nazvaný absorpce A :

$$A = \log(I_0/I) = 2.303 \cdot k \cdot n \cdot l$$

Pro absorbanci pak platí lineární závislost na koncentraci atomů měřeného prvku. Všechny spektrometry udávají měřený signál v jednotkách absorbance po matematickém zpracování skutečně měřených intenzit procházejícího světla [3, 77].

Rentgenová (vlnově disperzní) fluorescenční spektrometrie je metoda [78], která používá měření intenzity fluorescenčního záření emitovaného prvky excitovanými primárním rentgenovým zářením. Intenzita fluorescence emitovaná daným prvkem závisí na koncentraci tohoto prvku ve vzorku a také na absorpci dopadajícího a fluorescenčního záření maticí vzorku. Při stopových koncentracích, kde je kalibrační křivka lineární, intenzita fluorescenčního záření emitovaného prvkem v dané matici při dané vlnové délce je úměrná koncentraci tohoto prvku a nepřímo úměrná hmotnostnímu absorpčnímu koeficientu matrice při této vlnové délce. Ke stanovení koncentrace prvku ve vzorku je nezbytné změřit četnost impulzů (po odečtení pozadí), produkovaných jednou nebo několika standardními látkami obsahujícími známá množství tohoto prvku v dané matici, a vypočítat nebo změřit hmotnostní absorpční koeficient matrice

analyzovaného vzorku. Z kalibračního roztoku nebo řady naředěných roztoků analyzovaného prvku v různých maticích se stanoví směrnice kalibrační křivky b_0 z následujícího vztahu:

$$b_0 \frac{I}{\mu_M} = \frac{I_C^N}{C}$$

Kde μ_M je absorpční koeficient matrice M , vypočítaný nebo změřený, I_C^N je četnost impulzů po odečtení pozadí a C je koncentrace stanovovaného prvku ve standardní látce. Jestliže je empirický vzorec analyzovaného vzorku známý, vypočítá se jeho hmotnostní absorpční koeficient ze známého prvkového složení a tabelovaných hmotnostních absorpčních koeficientů prvků. Není-li prvkové složení známé, stanoví se hmotnostní absorpční koeficient matrice vzorku změřením intenzity rozptýleného rentgenového záření I_U z následujícího vztahu:

$$\frac{I}{\mu_{MP}} = a + bI_U$$

Kde μ_{MP} je hmotnostní absorpční koeficient vzorku a I_U je intenzita rozptýleného rentgenového záření. Dále se vypočítá četnost impulzů I_{EP}^N stanovovaného prvku ze změřené intenzity fluorescenční linie a intenzity linie (linií) pozadí. Jestliže koncentrace prvku se nachází v lineární části kalibrační křivky, může být vypočítána s použitím následujícího vztahu (f je faktor zředění):

$$C = \frac{I_{EP}^N}{b_0 \cdot I / \mu_{MP}} \cdot f$$

2.4.3 Fázové složení

Fázové složení prášků a žárově stříkaných povlaků je analyzováno pomocí rentgenové difrakční analýzy. Rovnici difrakce rentgenového záření udává Braggův zákon, který byl odvozen na základě geometrického modelu interakce rentgenového záření s krystalickou látkou, viz Obr.2.13a [80, 79]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

kde n je celé číslo udávající řád difrakce, λ je vlnová délka použitého záření, d je mezirovinná vzdálenost a θ je úhel, pod nímž dopadají paprsky na systém rovin ($h k l$) navzájem vzdálených d_{hkl} .

Obr.2.13b zobrazuje rentgenový difrakční 2θ scan povlaku WC-Co [3], kde píky identifikují fáze a typ krystalografických rovin. Nejvyšší píky vyskytují se na 2θ úhlech 31° , 35.5° a 48.5°

označeny WC(001), WC(100) a WC(101) určují primární karbidy wolframu. Výšky jednotlivých píků dané roviny a fáze jsou funkcí [80, 79]:

1. akumulací odražených rentgenových paprsků od jednotlivých atomů rozložených v krystalové mřížce, která závisí na krystalové struktuře, typu atomu a jeho pozici uvnitř mřížky (strukturní faktor F)
2. celkové množství rovin pro odraz rentgenových paprsků
3. vzdálenost mezi rovinami a atomy (Lorenzův polarizační faktor L)
4. schopnost materiálu spíše absorbovat než odrážet dopadající paprsky (absorpční faktor A)
5. efekt teploty – atomy v krystalické mřížce i při teplotě absolutní nuly kmitají kolem rovnovážných poloh. Kmitání je podněcováno zvyšující se teplotou, což vede ke změně vzdálenosti mezi rovinami atomů a ovlivňuje úhel odrazu (teplotní faktor, $e^{-2\theta}$)
6. objem elementární buňky (v)

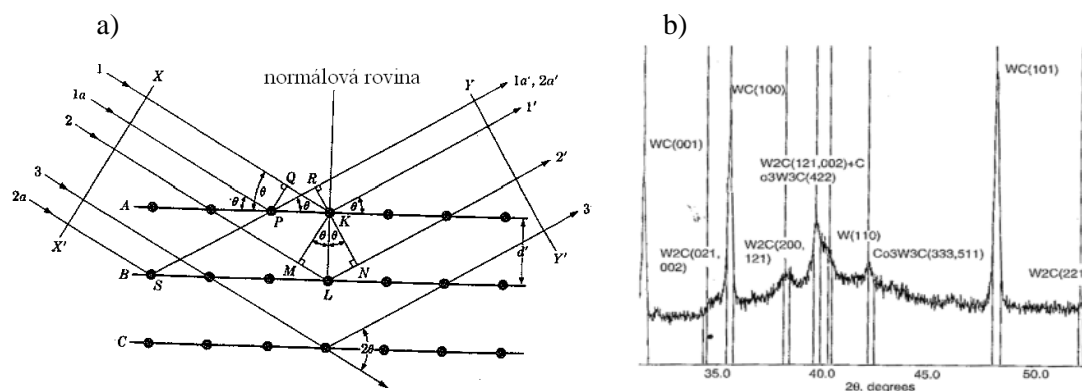
Z těchto předpokladů vyplývá vztah pro intenzitu I :

$$I = F^2 p L A e^{-2\theta}$$

Pro komparativní kvantitativní fázovou analýzu platí následující vztah:

$$I_{\gamma}/I_{\alpha} = R_{\gamma}C_{\gamma}/R_{\alpha}C_{\alpha}$$

kde $R_{\gamma} = (1/v_2)F^2 p L A^{-2\theta}$ a C_{γ} = koncentrace fáze γ . Kvantitativní fázová difrakční analýza je založena na vztahu mezi integrální intenzitou linií difrakčních spekter jednotlivých fází a obsahem fází ve směsi. Intenzita linií dané složky závisí přímo na objemovém podílu krystalků této složky v celkovém ozářeném objemu vzorku. Difrakční metoda má své přednosti, mezi které patří především možnost analýzy směsí polymorfními modifikacemi téže látky, přímé určení relativních množství fází ve vzorku, nedestruktivní charakter měření a potřeba malých množství analyzovaného materiálu [80].



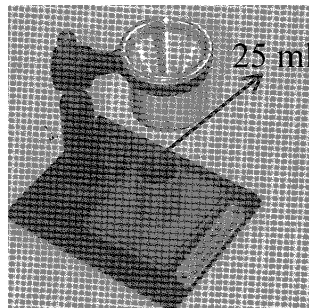
Obr. 2.13. a) Schematické znázornění interakce rtg-záření s krystalickou látkou [3], b) difraktogram povlaku WC-Co[3]

2.4.4 Ostatní

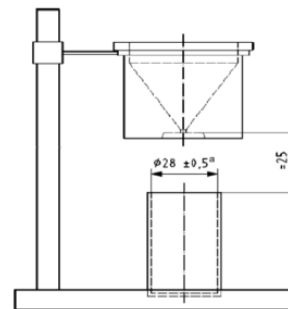
Další charakteristickou vlastností prášku je tekutost. Jedná se o zkoušku stanovenou v ASTM B 213 [73] nebo v ČSN EN ISO 4490 [76]. Zkouška je jednoduchá a rychlá, založená na principu množství propadu prášku (50g) definovaným otvorem, při čemž se zaznamenává čas propadu, viz Obr.2.14a,b. Nízká hodnota v [s] pak znamená dobrou tekutost prášku. Na základě tohoto principu lze stanovit i sypnou hustotu prášků. Výrobci prášků většinou uvádějí hustotu prášků dle norem ASTM B-212 [89]. Princip měření je následující [75]: Měření hmotnosti určitého množství prášku, který v podmínkách volného sypání zaplní nádobu o známém objemu. Podmínky volného sypání při zaplňování misky se získají umístěním nálevky do předepsané vzdálenosti nad nádobou. Sypnou hustotu pak vyjadřuje poměr mezi hmotností a objemem:

$$\rho_{ac} = \frac{m}{V} = \frac{m}{25}$$

a)



b)



Obr.2.14. a) zkouška tekutosti prášku dle ASTM B 213 [73], měření sypné hustoty dle ČSN EN 3923-1 [75]

2.5 Základní charakteristické vlastnosti žárově stříkaných povlaků

Žárově stříkané povlaky jsou v současné době běžným prostředkem využívaným pro ochranu strojních součástí proti nežádoucím vlivům prostředí, např. proti různým druhům opotřebení (abrazí, erozi, adhezi, kavitaci aj.), oxidaci, vysokým teplotám atd. V průmyslových aplikacích jsou využívány různé technologie pro pořizování žárových nástřiků: HVOF/HVAF (vysokorychlostní) nástřik, nástřik plamenem, nástřik elektrickým obloukem, plazmatický nástřik atd. Každá z těchto technologií je charakterizována typickými vlastnostmi nastříkaných povlaků, které se pro jednotlivé technologie značně odlišují. Jedná se např. o rozdílnou mikrostrukturu (obsah oxidů, utvářené fáze, koheze mezi jednotlivými „splaty“, trhliny, pórovitost), povrchovou tvrdost, mikrotvrdost, drsnost povrchu, odolnost proti opotřebení a především o přilnavost povlaků k základnímu materiálu.

2.5.1 Přílnavost

Důležitou součástí při hodnocení vlastností zároveň stříkaných povlaků je vyšetřování chování nanášených povlaků na rozhraní povlak-substrát. Povlaky jsou se základním materiálem spojeny zejména mechanickým ukotvením povlaku, kromě něhož se dále uplatňují van der Waalsovy síly (molekulární interakce) a difuze elementárních částic na rozhraní „splatů“ („splat“ = rozprostřená natavená částice na základním materiálu). Dalšími důležitými faktory ovlivňujícími pevnost ukotvení povlaku je způsob rozložení částic dopadajících na substrát a míra jejich natavení. Adhezivní chování povlaku je tedy značně závislé na depozičních parametrech nástřiku, kterými jsou teplota plamene a kinetická energie částic.

Ideální rozprostření částic je také ve velké míře ovlivněno nerovnostmi základního materiálu (tj. materiálu součásti, na kterou má být nanesen povlak) [10]. Wang a kol. [11] ve své studii uvádějí, že adhezivní pevnost HVOF stříkaných povlaků, konkrétně WC-Co a NiCrBSi, se při povrchové drsnosti substrátu nižší než $R_a=1,7 \mu\text{m}$ shoduje s adhezivní pevností povlaku naneseného na zcela nezdrsněný, vyleštěný substrát, a že při povrchové drsnosti substrátu, která je vyšší než $R_a = 5,8 \mu\text{m}$, dochází k mnohonásobnému zvětšení adhezivní pevnosti povlaků. Podobných výsledků dosahují i např. Day a kol. [12], Paredes a kol. [13] a Staia a kol. [14]. Požadovaná drsnost povrchu se docílí otryskáním základního materiálu při správné rychlosti částic tryskacího média dopadajících na jeho povrch a při použití dostatečně tvrdého tryskacího materiálu. Staina [14] uvádí další přidružené vlivy k tryskání povrchu, které ovlivňují adhezivní pevnost povlaku, jako jsou velikost částic tryskacího média, tlak tryskání, čas tryskání, vzdálenost tryskání a úhel tryskání. Závislosti jsou však vzhledem k ostatním studiím rozporuplné [14-18]. Předehřátí povrchu [19] zajišťuje pevnou adhezivní vazbu povlaku, a to v širokém rozmezí povrchové drsnosti základního materiálu. Bez předehřátí povrchu před nástřikem je pro zajištění vysoké adheze povlaku nutné substrát více zdrsnit [19, 20, 13]. Dalším faktorem ovlivňujícím adhezivní pevnost je tloušťka povlaku. Se zvyšující se tloušťkou povlaku se snižuje adhezivní pevnost. Tento vztah však není lineární, ale pokles adhezivní pevnosti se projevuje po překročení určité tloušťky povlaku. Godoy a kol. [21] uvádějí kritickou tloušťku cca $450 \mu\text{m}$. Po jejím překročení adhezivní pevnost povlaku prudce klesá. Důsledkem je změna vnitřního pnutí jak v samotném povlaku, tak na rozhraní povlak-substrát. V HVOF stříkaném povlaku se vyskytuje tlakové pnutí, které se snižuje se zvyšující se tloušťkou povlaku. Tento negativní efekt může být potlačen tepelným zpracováním povlaku, které dopomáhá k minimalizaci tahových pnutí. Snížení zbytkových pnutí v povlaku pak přispívá ke zlepšení adhezních pevností rozhraní povlak-substrát [21]. Jak je z uvedených aspektů patrné, adhezivní chování na rozhraní povlak-substrát je ovlivněno mnoha faktory, které je nutné optimalizovat, a

zajistit tak současně s dosažením vysoké kvality povlaků i pevnou vazbu povlaku k základnímu materiálu. Adhezivní chování zároveň stříkaných povlaků ovlivňuje nejen přilnavost povlaku, ale také jeho další vlastnosti jako jsou odolnost proti rázům a únavě a životnost. Z důvodu zajištění požadovaných vlastností zároveň stříkaných povlaků a minimalizace rizika případných souvisejících servisních nákladů vzniklých jejich nedosažením je žádoucí zajistit přesné měření adhezivní pevnosti systému povlak-substrát. Problematika adhezivního chování zároveň stříkaných povlaků, nezávisle na použité výrobní technologii, je intenzivně zkoumána. Adhezivní chování je hodnoceno pomocí tzv. adhezivních zkoušek neboli zkoušek přilnavosti. Mezi nejvíce rozšířené metody [22] patří trhací, smykové a indentační zkoušky.

2.5.1.1 Přilnavost v tahu

Trhací zkoušky jsou popsány normami ČSN EN 582 [25] a ASTM C633 [26]. Tato zkouška se používá k vyhodnocení vlivu podkladového kovu a materiálu nastříkaného povlaku, dále pro úpravy povrchu vzorku za podmínek nástřiku na soudržnost a přilnavost zároveň stříkaných povlaků. Používá se i pro kontrolu provádění nástřiku [25]. Hlavním rysem těchto zkoušek je lepení vzorků opatřených povlakem k zatěžovacím dílům pro zkoušku tahem. Hlavní problematikou této metody je výběr vhodného adheziva ve vztahu k materiálu povlaku. Důležitý faktor v tomto ohledu je pórovitost povlaku. V případě vazkého adheziva a povlaku s vyšší pórovitostí, jako jsou např. plazmatický stříkané povlaky nebo tzv. „obrusitelné“ povlaky, dochází při slepení vzorků a při následném vytvrzování lepeného spoje k penetraci adheziva do pórů povlaku, což má za následek zvýšení pevnostní vazby povlaku [23, 24]. Proto je velmi důležité v těchto případech použít adhezivní pásky, která nemá tendenci do povlaku penetrovat. V případě HVOF stříkaných povlaků, které jsou charakteristické velmi nízkou pórovitostí, není výběr adheziva z hlediska penetrace tak zásadní. HVOF povlaky mají nejen nízkou pórovitost, ale především vykazují silnou adhezivně-kohezní pevnost danou výrobní technologií. Pevnost HVOF povlaku je přibližně kolem 90 MPa a naopak pevnost plazmatického nástřiku se pohybuje kolem 30 MPa. Pro zkoušky přilnavosti HVOF povlaků je nutné zvolit adhezivo s vysokou pevností v tahu.

Základní princip, viz Obr.2.15a, je takový, že vzorek opatřený povlakem na jednom z čelních kruhových povrchů je pomocí adheziva spojen se zatěžovacími dílci. Po dostatečném tepelném vytvrzení adhezivního spoje a zajištění symetrického upnutí a zatížení vzorku se provede zkouška tahem v souladu s EN 10002-2. Přilnavost v tahu R_H je pak síla zjištěná zkouškou tahem, vypočítaná jako podíl maximálního zatížení F_m a průřezu vzorku v místě lomu.

$$R_H = \frac{F_m}{S}$$

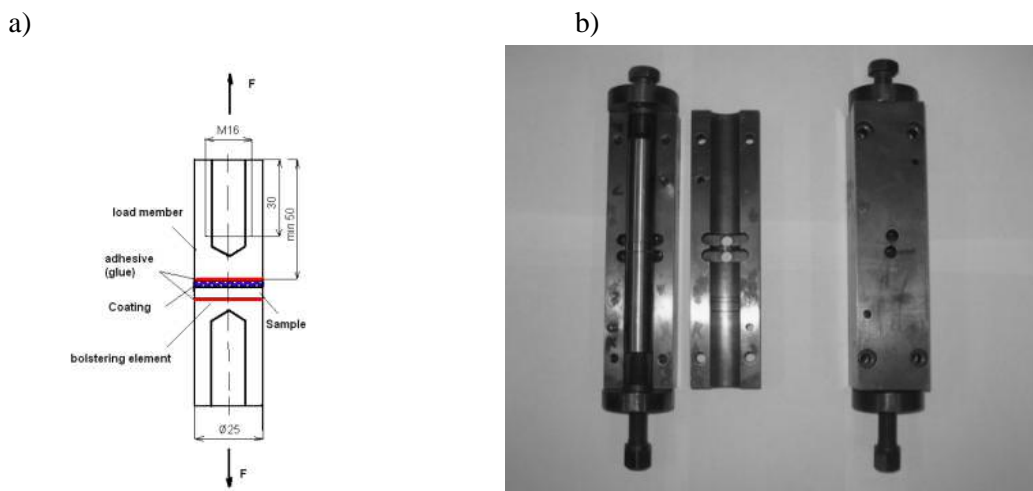
Po přetržení se vyhodnocuje, zda k přerušení spoje došlo v lepidle, což znamená, že povlak má vyšší přilnavost než lepidlo nebo na rozhraní povlak-substrát (adhezivní porušení) nebo uvnitř povlaku (kohezivní porušení). Může dojít k situaci, že porušení je kombinací posledních dvou zmíněných případů, potom se jedná o tzv. adhezivně-kohezivní porušení a vyhodnocuje se z lomové plochy podíl adhezivního a kohezivního porušení [1].

Podmínkou dobrého adhezivního spojení vzorků s podkladovým a zátěžovým dílcem je souosé slepení všech částí. Vzhledem k tomuto požadavku byl ve VZÚ Plzeň vyroben přípravek, ve kterém je souosost slepení zaručena a navíc pomocí šroubů umístěných na čelních plochách přípravku je zabezpečeno požadované zatížení lepeného spoje po celou dobu vytvrzování adhezivního materiálu (lepidla, adhezivní pásy, ...). Fotodokumentace přípravků je v Obr.2.15b. Přípravky jsou vyrobeny z tepelně odolného materiálu, aby při vytvrzování lepidla v peci nedocházelo vlivem tepelných změn k dilataci, deformaci a podobným nežádoucím účinkům. Přípravek je složen ze dvou symetrických částí, které jsou k sobě spojeny čtyřmi imbusovými šrouby. Ve středu obou částí je v podélném směru vyfrézována drážka o poloměru $12,5^{+0,1/-0,0}$ mm. Uprostřed drážky jsou vybrány dva navzájem na sebe kolmé kanálky se zděří pro výtok vytvrzovaného lepidla. Vzorek opatřený povlakem se umísťuje na můstek o shodném poloměru s drážkou přípravku, který se nachází ve středu odtokových kanálů. K oběma čelním plochám vzorku jsou pak pomocí šroubů přitlačovány oba dílce (zatěžovací, podkladový). Na čelních plochách přípravku jsou umístěny válcové přitlačné dílce, ve kterých je vyříznut závit pro přitlačné šrouby. Horní šroub zajišťuje přitlak zatěžovacího dílce ke vzorku a spodní zabraňuje pohybu podkladového dílce v podélném směru, a tím pohyb vzorku. Výpočet krouticího momentu pro utahení šroubu v přípravku zajišťujícího osové slepení vzorků a přitlačných dílců (vnesení požadovaného zatížení lepeného spoje):

Osová síla	F_0
Šroub	M_z
Stoupání závitu	P_h
Střední průměr závitu	d_2
Součinitel tření (nemazaný) v závitu	f_z

Dosazením do vzorce pro stanovení krouticího momentu při utahování šroubu pro překonání odporu v závitech [9]:

$$M_z = \frac{1}{2} d_2 F_0 \frac{P_h + \pi d_2 f_z}{\pi d_2 - P_h f_z}$$

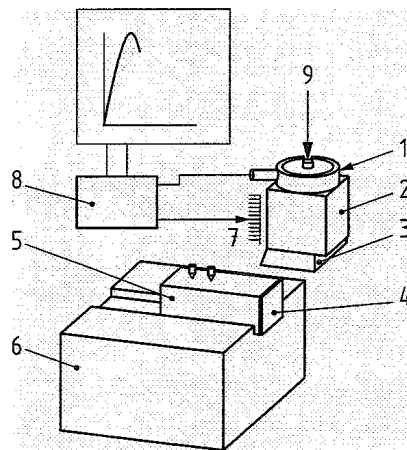


Obr.2.15 a) Princip zkoušky stanovení přilnavosti v tahu žárově stříkaných povlaků, b) Přípravek pro souosé upnutí vzorků zhotoven ve VZÚ Plzeň

2.5.1.2 Přilnavosti ve smyku

Zkoušky přilnavosti povlaků v tahu mají jistá omezení, jako je nutnost lepení vzorků k protikusům použitím adheziv o vysoké pevnosti v tahu. V závislosti na chemickém složení povlaku a mikrostruktuře, hodnoty přilnavosti mohou být vyšší než použitého adheziva nebo adhezivo může penetrovat do povlaku a tvořit s ním sloučeninu. Tento efekt pak významně ovlivňuje měřené hodnoty, které tím ztrácejí reálnou vypovídající hodnotu. Tyto negativní faktory lze obejít využitím zkoušek bez použití adheziva. Tyto zkoušky se nazývají stříhové a simulují parametry zkoušky více k reálnému zatěžování povlaku v praxi, jako je odolnost proti stříhovému zatížení. Několik různých způsobů uspořádání systémů simulujících stříhové zatížení bylo navrženo a popsáno např. v [27-37].

Účelem stříhových zkoušek je stanovit odolnost proti namáhání stříhem u spoje mezi nastříkaným materiálem a podkladem (přilnavost) a/nebo pevnost samotného povlaku (kohezní pevnost). Jestliže přilnavost nastříkaného povlaku k podkladu je větší než kohezní pevnost, stanoví se přednostně kohezní pevnost. Během zkoušky je povlak namáhán rovnoběžně s rozhraním povlak/substrát. Zkouška se používá k vyhodnocení vlivu podkladového materiálu a přídatného materiálu, přípravy předmětu před nástřikem a podmínek nástřiku na přilnavost nebo kohezní pevnost žárově stříkaných povlaků nebo k řízení kvality nástřikových prací a běžného dohledu na ně [38]. Zkouška stříhem se provádí na zkušebním stroji, který splňuje odpovídající požadavky na přesnost a reprodukovatelnost zkoušek. Princip zkoušky dle ČSN EN 15340 je znázorněn na Obr.2.16.



- 1 – měření síly
- 2 - upevnění střížného nože
- 3 – střížný nůž
- 4 – povlak
- 5 – vzorek
- 6 – držák vzorku
- 7 – měřidlo posunutí
- 8 – zpracování dat
- 9 – zatížení

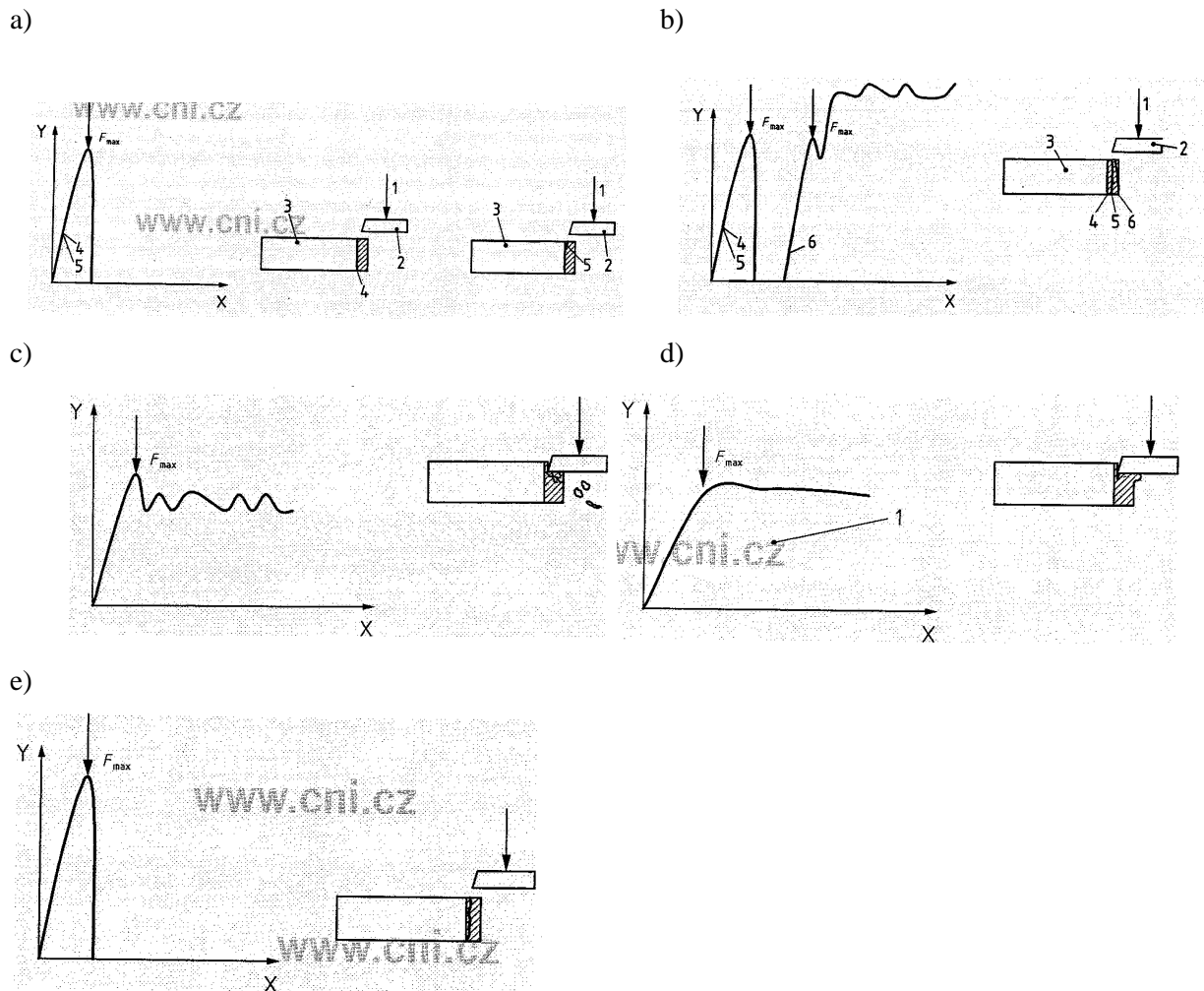
Obr.2.16. Princip zkoušky stříhem [38]

Přesné upevnění a vyrovnaní vzorku v držáku je nezbytné, aby bylo zabráněno jakémukoliv pohybu vzorku během zkoušky stříhem. Střížný nůž, zhotoven z vhodného materiálu (slnutý karbid), je vhodným způsobem upevněn k razníku, který umožňuje během zatěžování pohyb ve vodící dráze bez odchylek a tření (nůž bez lamače třísek, úhel hřbetu 11°), které ovlivňují naměřenou střížnou sílu. Hrana střížného nože je rovnoběžná s rozhraním povlak/podklad a rovnoběžná s horní stěnou vzorku. Tím je zajištěno rovnoměrné namáhání povlaku. Při přípravě povrchu se na čelní stěnu na plochu 5×10 mm nastříká povlak o konstantní rovnoměrné tloušťce. Jednotlivé vzorky musí být navzájem mechanicky odděleny, např. měděnými fóliemi a musí být zajištěno, aby na bočních stěnách vzorku nebyl nanesen žádný přídavný materiál. Vzorek s povlakem se pak vkládá do držáku vzorků. S ohledem na střížnou vzdálenost je nutno vzít v úvahu drsnost vzorku. Střížná vzdálenost musí být $50 \mu\text{m} \pm 20 \mu\text{m}$ od substrátu, aby nebyl ovlivněn výsledek měření. Lyphout a kol. [32] ve své práci hodnotili vliv střížné vzdálenosti na pevnost povlaku ve stříhu a uvádí zvýšení střížné pevnosti o 45 MPa při střížné vzdálenosti 140 μm oproti 60 μm .

Během stříhových zkoušek je povlak zatěžován plynulým posunem střížného nože konstantní rychlostí, dokud nedojde k lomu a zaznamenávané zatížení neklesne. První maximum zatěžovací křivky definuje odolnost proti namáhání stříhem. Příklad zatěžovacích křivek je schematicky znázorněn v Obr.2.17. Po dokončení zkoušek je vypočítán aritmetický průměr síly a směrodatná odchylka stanovených stříhových sil pro všechny hodnocené vzorky. Jestliže odchylka je větší než 10% musí být se zkouška opakovat. Vedle záznamu a vyhodnocování střížných sil se dále hodnotí struktura lomu a typ lomu [38]:

- „typ 1“ - lom na rozhraní povlak substrát (FSa)

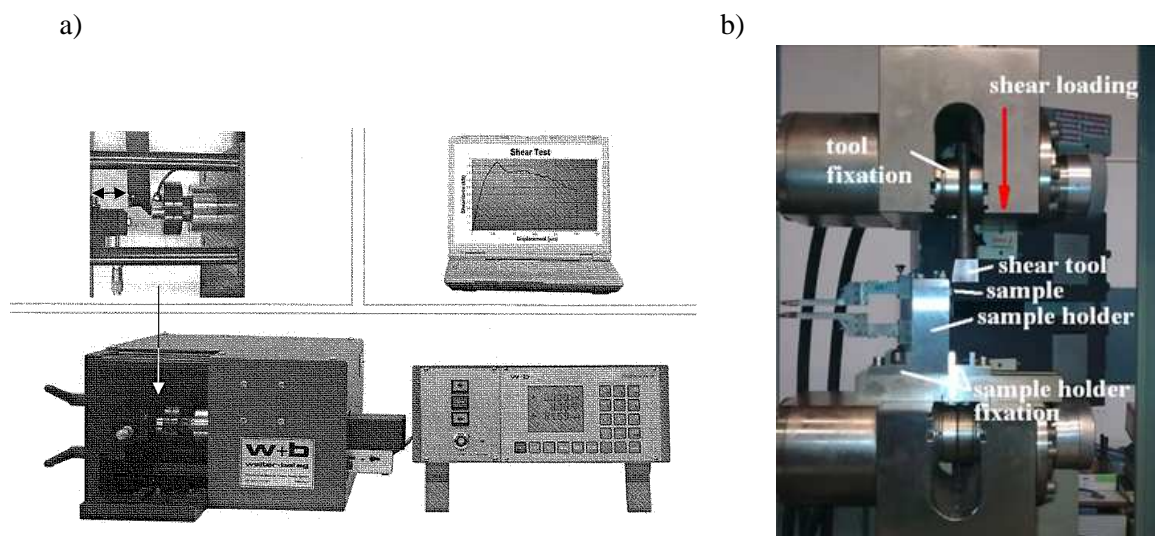
- „typ 2“ – smíšený lom (částečně uvnitř povlaku a částečně v rozhraní povlak/substrát) (FSa/c)
- „typ 3“ – lom uvnitř povlaku (FSc): „typ 3a“ – odprýskání větších nebo malých částí povlaku, stlačení a plynulé odškrábnutí povlaku; „typ 3b“ – lomová plocha probíhá uvnitř povlaku (rovnoběžně s rozhraním povlak/substrát) a část povlaku pod střížným nožem se oddělí v celku



Obr.2.17. Schematické znázornění zatěžovacích křivek při zkouškách stříhem [38]: a) lom „typu 1“, b) lom „typu 2“, c,d) lom „typu 3a“, e) lom „typu 3b“

Zařízením hodnotícím pevnost nástřiků ve smyku v souladu s normou EN 15340 disponuje například švýcarská firma „walter+bai ag“ Testing Machines. Zařízení bylo vyvíjeno v rámci evropského projektu ve spolupráci s Fraunhofer Institutem IFAM, Bremen a WMPA – Materials Science & Technology. Pomocí tohoto zařízení (Shear Testin Machine Series STM), viz Obr.2.18a, je striktně zajištěno upevnění testovaného vzorku a zabezpečení vzorku proti prokluzu a pohybu v držáku během stříhových zkoušek. Stříhový nůž je vyroben z karbidického materiálu a je připevněn přímo ke snímači síly. Střížná hrana nože je paralelní k rozhraní

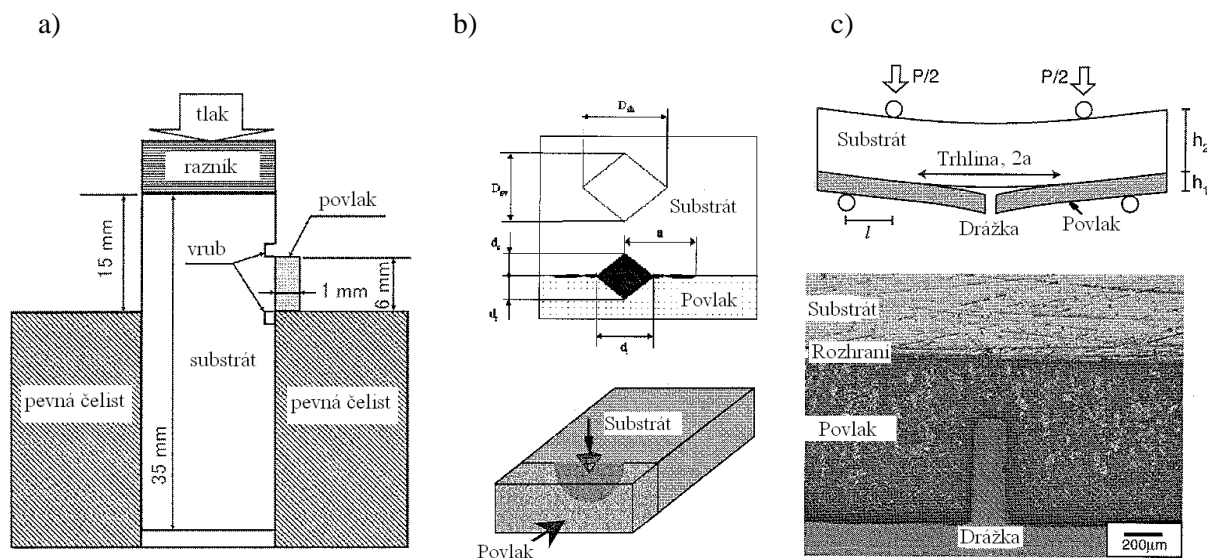
povlak/substrát a paralelní k horní stěně vzorku, jak požaduje norma, čímž je zabezpečeno rovnoměrné zatížení vzorku. Takto lze výhodně testovat povlaky od tloušťky 150 μm a výše. Takovéto geometrické požadavky zkoušky a její technologický postup lze však také jednoduše modifikovat pomocí speciálního přípravku na zařízení pro zkoušky tahem. Za tímto účelem byl ve VZÚ Plzeň v rámci jednoho z dílčích úkolů ‘výzkumného záměru’ vyroben zvláštní přípravek a střížný nůž, viz Obr.2.18b. Popis přípravku, princip zkoušky použitím těchto přípravků je obsažen ve zprávách [125, 126].



Obr.2.18. a) Zařízení firmy „walter+bai ag Testing Machines“ pro měření pevnosti ve stříhu, b) Přípravek pro měření pevnosti ve smyku pomocí přístroje pro zkoušky tahem (VZÚ Plzeň)

Zkoušky stříhem dle EN 15340 jsou nejběžněji používanou zkouškou pro měření pevnosti povlaků ve stříhu [39-42]. Další způsob pro hodnocení pevnosti povlaků ve stříhu uvádí např. Sakata a kol. [43]. Autoři experimentálně měřili přilnavost povlaků pomocí tzv. punch testu schematicky znázorněného na Obr.2.19a. Jedná se o další metodu stříhových zkoušek, která namísto střížného nože využívá průvlaku povlaku mezi dvěma čelistmi. Náročná příprava vzorků však poněkud omezuje využití této metody. Dalším způsobem, pomocí něhož lze zjistit přilnavost povlaků jsou tzv. indentační metody pracující na principu vlačování indentoru přímo na rozhraní povlak-substrát [13, 44-47]. Příklad jedné z těchto zkoušek je schematicky zakreslen v Obr.2.19b. Mezi další, méně využívané metody pro hodnocení přilnavosti zároveň stříkaných povlaků patří také tzv. „čtyř-bodový ohyb“, který pracuje na tomto principu: ohybový moment se zvyšuje se zvyšujícím se zatížením, což má za následek iniciaci trhliny z uměle obrobene drážky a propagaci trhliny vertikálně k rozhraní [48, 49], viz Obr.2.19c, kde se v případě, že pevnost mezi povlakem a substrátem je slabší než lomová houževnatost substrátu,

dále šíří podél rozhraní. Další možností jsou nedestruktivní metody měření (ultrasonické, termografie, akustická emise a tzv. holografická interferometrie) [50, 51].

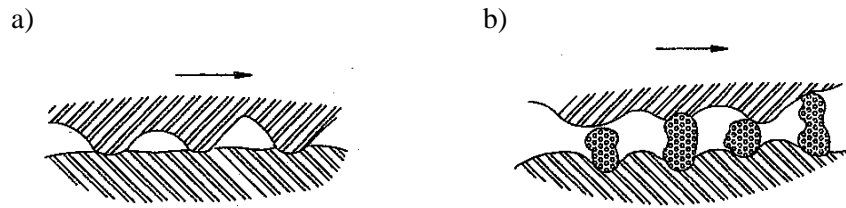


Obr.2.19. Schematický náčrt: a) „punch testu“ [43], b) indexační metody [14, 44], c) „pre-notched four point bending test“ [48] pro hodnocení přilnavosti žárově stříkaných povlaků

2.5.2 Opotřebení

2.5.2.1 Abrazivní opotřebení

Abrazivní opotřebení se vyskytuje ve dvou hlavních procesech. První proces spočívá v tlakovém působení povrchu tvrdých částic na jiný většinou měkčí povrch protikusů. Takovéto opotřebení je obecně nazýváno dvou-tělesové abrazivní opotřebení, které charakterizuje např. pilování nebo broušení povrchů, v praxi pak např. opotřebení zubů rýpadel nebo plužních ostří. Druhou situací je tzv. tří-tělesová abraze, která spočívá v působení tvrdých částic mezi dvěma povrchy, které jsou navzájem v kontaktu. Takovéto opotřebení si lze představit např. na operaci leštění, kdy mezi dvěma kontaktními povrchy jsou rozptýleny tvrdé částice obrousující povrch tělesa. Výskyt tohoto typu opotřebení je např. u vodících ploch obráběcích strojů, čepů a článků pásových podvozků, pístních kroužků a vložek válců pístových strojů pracujících s nedostatečně čistým médiem. Intenzivnímu abrazivnímu opotřebení jsou vystaveny součásti různých typů drtičů, mlýnů, rýpadel, pneumatických kladiv, vrtacích korunek, atd. Jednotlivé typy opotřebení jsou schematicky uvedeny v Obr.2.20. Hlavní mechanismus abrazivního opotřebení je poškození nebo opotřebení hrubým povrchem nebo tvrdými částicemi, které produkují dva hlavní typy mechanismů, a to deformaci povrchu nebo vznik nových částic následkem odstraňování materiálu [81, 82].



Obr.2.20. Případy abrazivního opotřebení [81]: a) dvou-tělesová abraze, b) tří-tělesová abraze

Rovnice obecně používaná pro dvou tělesové a tří tělesové abrazivní opotřebení tzv. jednoho samostatného abrazivního zrna nebo nerovnosti jednoho tuhého tělesa ve tvaru kužele, viz Obr.2.21, která rýhuje povrch druhého tělesa je dána vztahem [81, 82, 91]:

$$dW = \frac{1}{2} \cdot \pi \cdot a^2 H$$

Kde dW je zatížení potřebné k tomu, aby kužel vnikl do hloubky d , H je tvrdost měkkšího povrchu a a je poloměr vtisku v úrovni původního povrchu. Posune-li se kužel při relativním pohybu rovnoběžně s povrchem o vzdálenost dx , odstraní se při tom objem dv . U reálného tělesa se uvažují všechny nerovnosti tuhého tělesa a celý odstraněný objem potom bude:

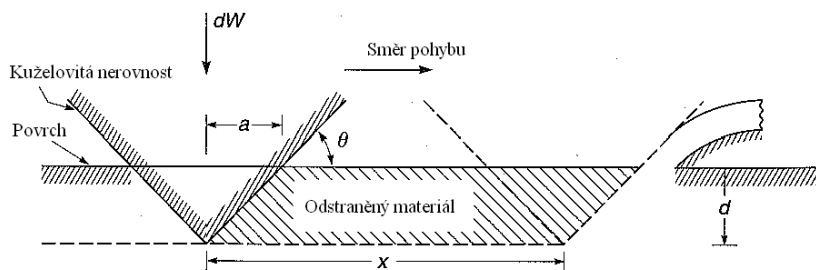
$$v = \frac{2 \cdot W \cdot x \cdot (\text{tg} \Theta)}{\pi \cdot H}$$

Kde $\text{tg} \Theta$ je průměrná hodnota $\text{tg} \Theta$ všech kuželů, které se podílely na rýhování povrchu. Pro praktickou potřebu se vzhledem k problematickému určení hodnoty $\text{tg} \alpha$ používá vztah:

$$V = k_{abr} \cdot \frac{W \cdot x}{H}$$

Kde k_{abr} (koeficient opotřebení) představuje hodnotu úměrnou $\text{tg} \Theta$ pro daný případ. Z rovnice tedy plyne, že opotřeбенý objem je přímo úměrný zatížení a délce dráhy a nepřímo úměrný tvrdosti opotřebovávaného povrchu. Tato úvaha platí i pro abrazivní částice pevně vázané k podkladu (brusné plátno, brusné kotouče). Abrazivním působením volných částic dochází nejen k posuvným pohybům, ale také k odvalování nebo rotaci jednotlivých částic, z čehož by se dalo předpokládat, že účinek volných částic je výrazně menší než částic pevně vázaných. Velikost opotřebení funkčních povrchů volnými částicemi však závisí na několika jevech, a to na: velikosti, tvaru, morfologie povrchu, pevnosti a tvrdosti abrazivních částic [82, 83]. Stachowiak [84] hodnotil vliv ostro-hranosti částic na velikost opotřebení povrchu testovaného materiálu. Ve své studii uvádí, že vlivem volného odvalování abrazivních částic majících na povrchu mnohočetné ostrohranné vrcholky při tří-tělesové abrazi dochází k vyššímu opotřebení

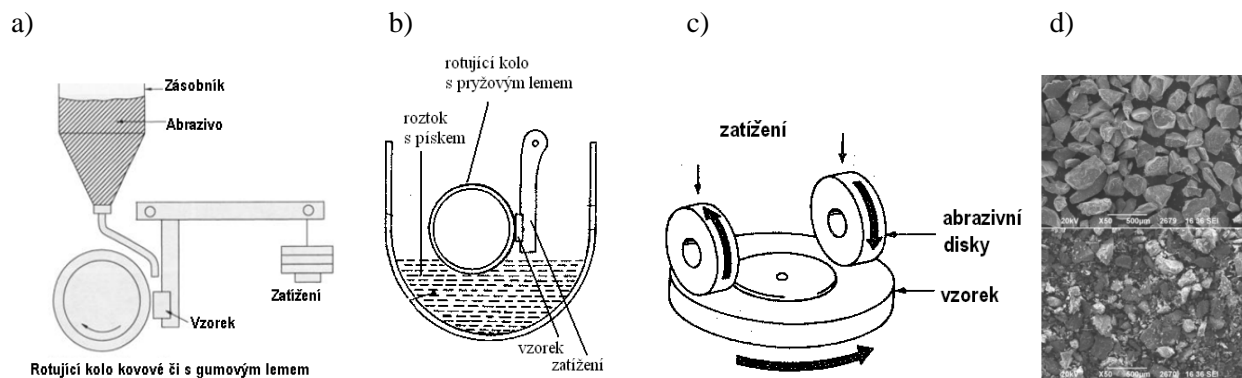
povrchu než použitím totožných částic zabudovaných v pevném základu při dvou-tělesové abrazi. Tvar částic ovlivňuje i mechanismus opotřebení a morfologie povrchu stopy obroušovaného povrchu. Částice o vyšší ostro-hranosti mají za následek vyšší opotřebení a zdrsnění v porovnání s působením oválnějších částic [85].



Obr.2.21. Model abrazivního opotřebení [91]

Laboratorní testy pro určování opotřebení jsou klasifikovány podle typu používaného zařízení, hlavních termínů určujících stupeň opotřebení a dle geometrického uspořádání systému. Jestliže používané zatížení způsobí poškození abrazivních částic, je opotřebení nazýváno „high-stress“ abrazivní opotřebení, a naopak, jestliže poškození abrazivních částic není jednoznačně patrné, jedná se o opotřebení nazývané „low-stress“ abrazivní opotřebení. Tyto testy abrazivního opotřebení poskytují rychle a objektivně korelaci mezi laboratoří a praxí. Základní metodou pracující na principu tří-tělesové abraze je tzv. „Dry Sand/Rubber Wheel Test“ (dále jen DSRW) standardizované v ASTM G-65 [86] nebo ASTM B611 [87] (dále jen DSSW), která je obdobou ASTM G-65 a byla vyvinuta především pro hodnocení abrazivního opotřebení materiálů na bázi slinutých karbidů. Princip metody DSRW, viz Obr.2.22, je následující: zkušební vzorek je přitlačován definovanou silou k rotujícímu kolu s gumovým povrchem o dané tvrdosti, mezi něž je sypáno konstantní množství abraziva o známé zrnitosti a složení (popř. tvaru). Výsledkem testu je hmotnostní nebo objemový úbytek, popř. míra opotřebení daného materiálu v gramech nebo krychlových milimetrech pro specifické podmínky testu, danými zvolenou procedurou. Pro přepočítání váhového úbytku na objemový je nutno znát hustotu vzorku. Druhá metoda pracuje na stejném principu s tím rozdílem, že k přitlaku procházejícího abraziva používá ocelové kolo bez pryžového lemu. Tímto uspořádáním lze simulovat podmínky tzv. „high-stress“ abraze, přičemž dochází k opotřebení jak testovaného materiálu, tak abrazivních médií (písků) a ocelového kola. Fragmentace písků je zdokumentována v Obr.2.22d. Fragmentace abrazivních částic je za „low-stress“ podmínek použitím pryžového lemu snížena působením menší tangenciální síly na částice, čímž je sníženo maximální napětí v částicích. Při použití ocelového kola dochází během obroušování i ke změně reliéfu a drsnosti jeho povrchu. Drsnost povrchu kola by pak mohla ovlivňovat míru opotřebení testovaných materiálů. Při dodržení rovnoměrné clony propadajícího

abraziva však vliv drsnosti kola nebyl prokázán [88]. Na podobném principu dále pracuje abrazivní test za mokra, viz Obr.2.22b, s tím rozdílem, že mezi vzorek a rotující kolo vstupuje abrazivo rozptýlené v tekutině. Další zkouškou abrazivního opotřebení je tzv. „Taberův test“, Obr.2.22c [91]. V tomto případě je opotřebení vyvoláno rotací dvou kol v opačném směru než pohyb otočného stolu, na kterém je připevněn vzorek. Výsledky jsou pak hodnoceny následovně: vzhled obrušovaného materiálu, porovnání váhových úbytků mezi materiály o shodné měrné hmotnosti, objemové úbytky materiálů rozdílných měrných hmotností a měření hloubky stopy po opotřebení. Pro hodnocení abrazivního opotřebení existuje celá řada testů lišících se ve způsobu kontaktů vzorků a protikusů způsobujících abrazi. Již známé metody se však stále vyvíjejí nebo inovují a využívá se široká škála abrazivních částic o různých vlastnostech a frakcích.

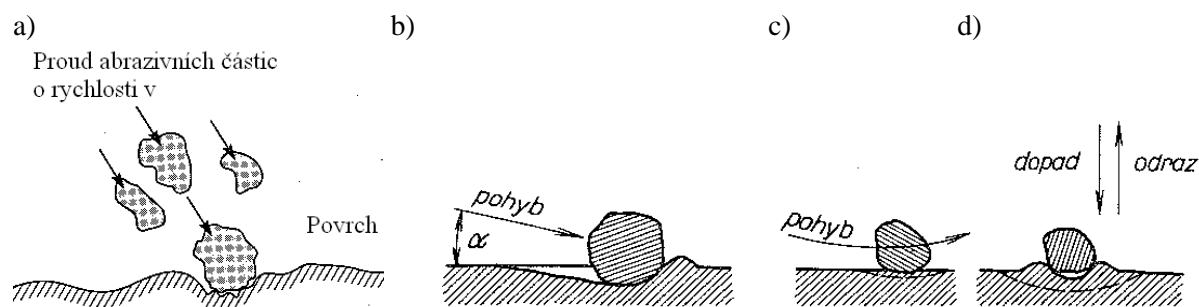


Obr.2.22. a) princip zkoušky abrazivním opotřebením dle DSRW metody, b) princip abrazivních zkoušek za mokra, c) „Taberův test“ [91], d) SEM dokumentace fragmentace abraziva po abrazivních zkouškách při „high-stress“ podmínkách; horní fotografie-původní abrazivo SiO₂ zrnitosti 200-300 µm; spodní fotografie-po zkouškách; SEM snímky abrazivních částic byly pořízeny ve VZÚ Plzeň

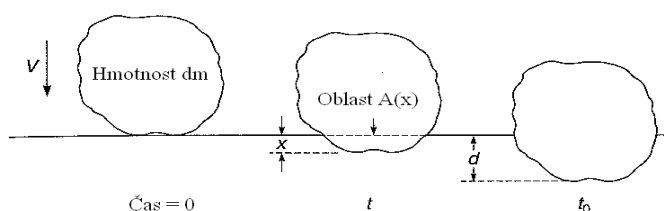
2.5.2.2 Erozivní opotřebení

Dalším typem opotřebení je dopad tvrdých částic na volný povrch těles, viz Obr.2.23a. Tento typ opotřebení se nazývá eroze, která je charakterizována oddělováním částic a poškozováním funkčního povrchu. Erozivní opotřebení nastává např. ve strojních částech vedoucí abrazivní suspenze (součásti čerpadel, vodních turbín, potrubí, armatur, trysek) nebo je zapříčiněno částicemi rozptýlenými v proudu vzduchu nebo plynu (součásti ventilátorů, cyklónů, tryskačů, potrubí) a nebo vzniká působením proudu kapaliny, páry, kapek a plynu (parní armatury, části parních a plynových turbín) [82]. Při erozivním opotřebení částicemi nastává několik způsobů dopadu částice. Má-li částice, která se pohybuje šikmo rychlostí v k povrchu, Obr.2.23b, dostatečnou energii, vnikne do exponovaného povrchu, přičemž může část materiálu vytlačit nebo oddělit. Má-li částice malou dopadovou energii nebo pohybuje-li se téměř rovnoběžně s povrchem, může ho zatížit jen v mezích pružných deformací a tedy bez

jakéhokoliv poškození, Obr.2.23c. Dalším případem je kolmý dopad částice na povrch, Obr.2.23d, kdy se povrch deformuje pružně nebo plasticky. Po dopadu částice kolmo k povrchu pak většinou dochází k jejímu zpětnému odrazu.



Obr.2.23. a) schéma erozivního opotřebení [91], b-d) možnosti dopadu částice na povrch [82]



Obr.2.24. Schéma eroze při dopadu částice kolmo na povrch [91]

Při kolmému dopadu částice na povrch lze vyjádřit objem vytlačeného materiálu. Jestliže uvažujeme ideálně plastický materiál a žádnou deformaci dopadající částice, rovnice pohybu částice, dle Obr.2.24, je [91]:

$$-H \cdot A(x) = dm \frac{d^2 x}{dt^2}$$

Kde H je tvrdost materiálu, t je čas, dm je hmotnost částice o rychlosti v , x je hloubka proniknutí částice a $A(x)$ je plocha vtisku závisující na tvaru částice. Jestliže částice dosáhne klidové polohy v hloubce d po čase t_0 , práce odporu (brzdící síly) je rovna kinetické energii částice a lze vyjádřit objem materiálu vytlačený dopadem:

$$dv = \frac{dmV^2}{2H}$$

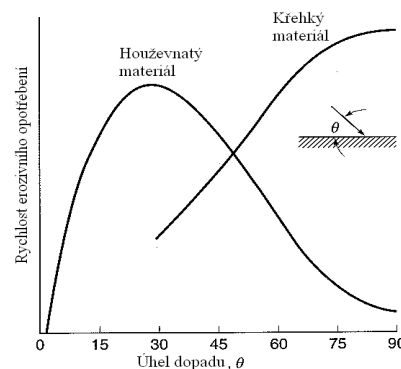
Jestliže k , značí podíl vytlačeného materiálu, který je přeměněn na úlomky následkem opotřebení, potom lze objem materiálu vyjádřit:

$$v = \frac{kmV^2}{2H}$$

Rovnice erozivního opotřebení je běžně vyjádřena bezrozměrným erozivním součinitelem E , udávající podíl hmotnosti odstraněného materiálu ke hmotnosti erozivních částic dopadajících na povrch, kde ρ je hustota erodovaného materiálu:

$$E = \frac{k_p V^2}{2H}$$

Erozivní opotřebení je charakterizováno plastickou deformací a/nebo křehkým porušením materiálu závislé na vlastnostech materiálu a na provozních parametrech. Rychlost opotřebení v závislosti na úhlu dopadu částic je rozdílná pro houževnaté nebo tvrdé a křehké materiály, viz Obr.2.25. Mechanismus opotřebení houževnatých materiálů je charakterizován plastickou deformací, při které dochází k odstraňování vytlačeného materiálu nebo vyříznutí materiálu erodujícími částicemi. V případě křehkých materiálů pak dochází k odstraňování materiálu následkem vzniku a protínání trhlin, které se rozšiřují od místa dopadu částice. Stupeň praskání závisí na tvaru abrazivních částic [91].

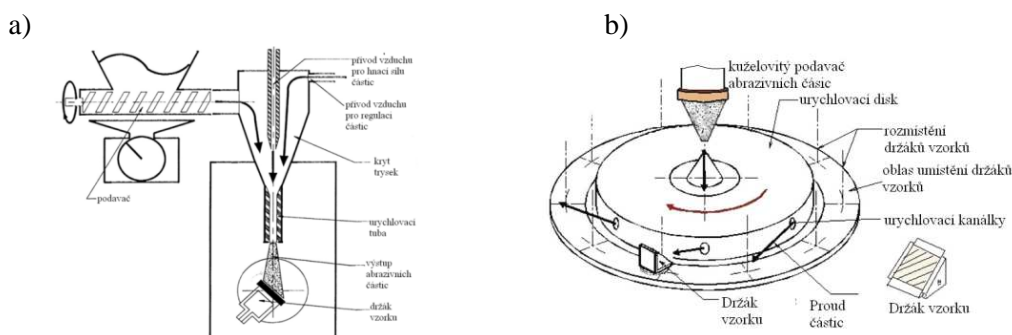


Obr.2.25. Rychlost erozivního opotřebení v závislosti na úhlu dopadu erodentu a vlastnostech materiálu [91]

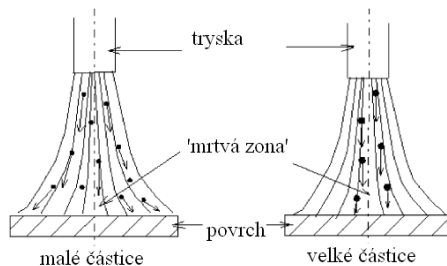
Hlavní metody hodnocení opotřebení erozí jsou na bázi proudu částic vedené vzduchem nebo plynem nebo na bázi tzv. centrifugy. Základní princip těchto metod je uveden v Obr.2.26a,b. V prvním případě jsou částice pod určitým tlakem urychlovány proudem vzduchu směrem k vzorku a dopadají kolmo, nebo naklopením vzorku pod určitým úhlem, na povrch testovaného materiálu. V druhém případě je k erozi vzorků využíváno odstředivé síly vlivem rotace a akcelerace vystupujících abrazivních částic z kanálek rotujícího disku. Deng a kol. [98] zjišťovali rozdíly mezi oběma metodami, především ve vztahu k velikosti, tvaru, koncentrace a rychlosti abrazivních částic. Z hlediska rychlosti uvedli, že vztah mezi tlakem vzduchu a rychlostí částic je u plynového zařízení téměř lineární a to pro všechny tvary, velikosti a koncentrace abrazivních částic. Totožnou závislost uvedli také pro centrifugální zařízení, a to mezi úhlovou rychlostí rotujícího disku a rychlostí částic vystupujících z kanálek. V případě

plynového zařízení bylo zjištěno, že menší a ostro-hranější částice jsou urychlovány do větších rychlostí. Ze závislosti koncentrace a rychlosti částic zjistili, že při vyšších koncentracích se snižuje rychlost částic následkem zvyšování srážek částic vedoucích ke zpomalení částic a snížení jejich kinetické energie. Kdežto pro centrifugální zařízení, byla závislost mezi vlastnostmi částic a jejich rychlostí minimální. Důležitý efekt, který se objevuje pouze u plynového zařízení, je rozšíření proudu částic po výstupu z urychlovacího tubusu, které se zvyšuje s rostoucí rychlostí a koncentrací částic. Tento jev byl připsán aerodynamickému sduřování mezi částicemi a proudem vzduchu, který je unáší, vzájemné interakci částic a interakci částic se stěnou urychlovacího tubusu. Takto vzniká uprostřed proudu částic tzv. ‘mrtvá zóna’ následkem rozšíření proudu plynu, přičemž menší částice mají větší tendenci kopírovat proud plynu oproti hrubším zrnům abraziva, viz Obr.2.27. Dále byl zmíněn efekt vlastností abrazivních částic na erozivní opotřebení materiálů. Důležitým faktorem je tvar abrazivních částic. Ostrohanné částice způsobují vyšší opotřebení ve formě řezání povrchů, především při nižších úhlech dopadu a naopak oválné částice způsobují odběr materiálu spíše plastickou deformací a rýhováním.

Pomocí centrifugálního zařízení lze provádět i měření za zvýšené teploty, jak uvedl např. Hayashi a kol. [99]. Zkušební vzorky jsou po obvodu kola opatřeny topnou spirálou pro jejich vyhřívání a celá pracovní část je instalována v pevně uzavřené komoře, ve které se tlak reguluje pomocí vakuové pumpy, načež erozivní zkoušky mohou být prováděny v inertní nebo korozní atmosféře.



Obr.2.26. Schéma erozivních zkoušek [98]: a) v proudu plynu, b) odstředivé



Obr.2.27. ‘Mrtvá zóna’ na povrchu, plynové erozivní zařízení, trajektorie malých a velkých částic [98]

2.5.3 Kluzné vlastnosti

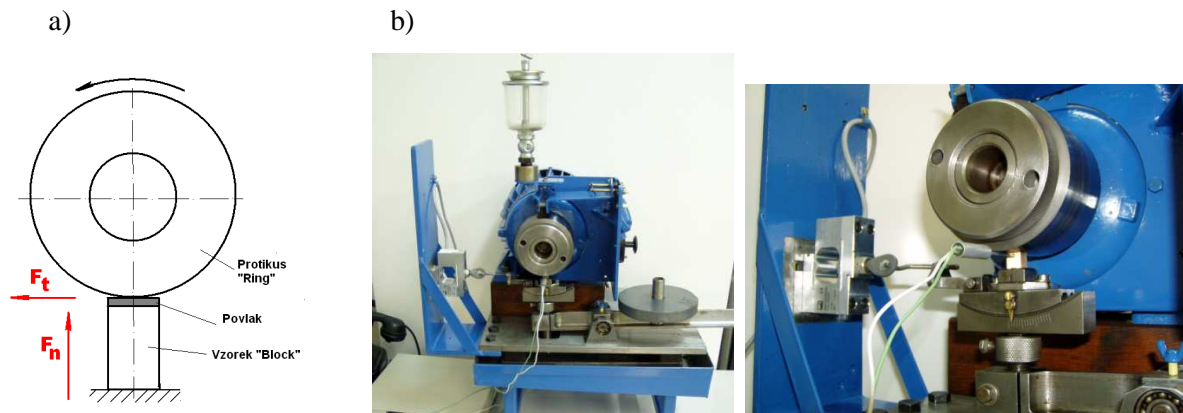
Kluzné vlastnosti materiálů jsou charakterizovány velikostí třecích sil mezi dvěma povrchy, které jsou ve vzájemném kontaktu. Obecně lze tření definovat jako odpor materiálu proti smykovému pohybu nebo odvalování dvou těles. Třecí síla, která je nazývána odporová tangenciální síla, působí v opačném směru než je směr pohybu. Tření lze rozdělit na dvě hlavní skupiny, a to na kluzné, kdy je mezi kontaktními tělesy přidávána kapalina, a suché tření. Jestliže jsou dvě pevná tělesa přitlačována k sobě určitým zatížením, pak tangenciální síla potřebná k iniciaci pohybu se nazývá statická třecí síla F_s , která působí několik milisekund před začátkem relativního pohybu. Tangenciální síla, která je pak potřebná k udržení pohybu je nazývána kinetická nebo dynamická třecí síla $F_{k(d)}$. Další důležitá veličina je bezrozměrný koeficient tření f , který je dán podílem třecí a normálové síly. Koeficient tření je při suchém tření závislý na druhu materiálů, které jsou v kontaktu, a se zvyšujícím se zatížením je buď konstantní, klesá nebo se zvyšuje. Klesání koeficientu se zvyšujícím se zatížením lze přisoudit snížení povrchové drsnosti materiálů během kontaktu. Zvyšování koeficientu pak souvisí u některých materiálů s tvorbou oxidické vrstvy, která s určitým zatížením zamezuje přímému kontaktu těles a při překročení kritického zatížení dochází k jejímu popraskání a odloupení, čímž se tělesa dostanou do přímého kontaktu a koeficient tření se zvýší [91]. Při kluzném pohybu dvou těles a vlivem působícího zatížení dochází ke kontaktu jednotlivých nerovností povrchu obou materiálů. Vzájemný dotyk nerovností pak způsobí adhezivní kontakt (spoj) následkem chemických a fyzikálních interakcí. Při pohybu těles je pak potřeba laterální síly k usmýknutí těchto spojů. Porušení se pak vyskytuje v oslabených oblastech buď na rozhraní nebo jednom z povrchů.

Kluzné vlastnosti a koeficient tření žárově stříkaných povlaků lze hodnotit různými metodami. Mezi nejběžnější patří např. Pin-on-Disk, Ball-on-Disk nebo Block-on-Ring metoda. Při těchto zkouškách lze měřit koeficienty tření za normálních nebo zvýšených teplot v podmínkách suchého nebo kapalinného tření.

Metoda Block-on-Ring, tribologické zařízení ve VZÚ Plzeň

Princip metody je schematicky znázorněn na Obr.2.28a. Vzorek z kluzného materiálu je známou silou přitlačován k válcovému povrchu rotujícího kotouče. Zkušebním vzorkem je hranol o rozměrech 10x10x25 mm s neprůchozím otvorem \varnothing 2 mm vyvrtaným v blízkosti kluzné plochy pro možnost snímání teploty v blízkosti kontaktu kluzné dvojice pomocí termočlánku. Zkoušky kluzných vlastností lze provádět za s mazáním libovolnou kapalinou v oblasti mezního tření, popřípadě s jiným mazivem za zvláštních podmínek. V průběhu zkoušky mohou být průběžně registrovány hodnoty teploty v těsné blízkosti kluzné plochy a třecí síly. Dále se

sleduje hloubka opotřebovaného otisku v kluzné ploše vzorku. Vyhodnocení získaných hodnot kluzných vlastností dvojice se provádí početně i graficky. Zařízení pro hodnocení kluzných vlastností ve VZU Plzeň je vidět na Obr.2.28b.



Obr.2.28. a) Princip zkoušek „Block-on-Ring“, b) zařízení B-o-R ve VZÚ Plzeň

Pomocí tribologických zkoušek metodou „Block-on-Ring“ je hodnocen dynamický koeficient tření, tedy konstanta kluzného tření za pohybu, který je dán vztahem [124]:

$$f = \frac{F_t}{F_n} \quad [-]$$

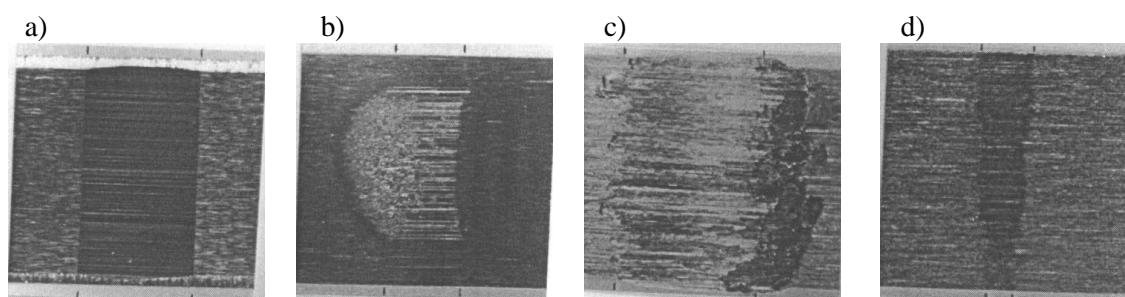
po dosazení:

$$f = \frac{F_t}{\left(\frac{m * g * b}{a}\right) + 6,5} \quad [-]$$

kde:	F_t	třecí síla v místě kontaktu	[N]
	F_n	normálová síla působící v místě kontaktu	[N]
	m	hmotnost závaží	[kg]
	g	gravitační zrychlení ~ 9,81	[m/s ²]
	a	délka ramene: vzorek - hřídel	[m]
		$a = \text{konstantní} = 0,1$	[m]
	b	délka ramene: hřídel - závaží	[m]

Musí být dodržen přesný rozměr vzorků hranolků, aby byl zabezpečen požadovaný tvar stopy po opotřebení určené normou [124]. Je nežádoucí, aby docházelo k odchýlkám ve tvaru utvářené stopy od požadovaného. Dále je požadována rovnoběžnost horní kontaktní a spodní dosedové plochy vzorku (hranolku). Na Obr.2.29 je uvedeno několik tvarů stop, se kterými je možno se během testů setkat. Prvním požadavkem tvaru stopy je, aby se stopa vyskytovala

uprostřed plochy vzorku. Na Obr.2.29a je zachycen správný, požadovaný tvar stopy po opotřebení, stejná velikost stopy po celé její délce. Na Obr.2.29b je zachycena stopa, která je z levé strany zakřivená, takto utvořená stopa je nevyhovující a zkoušku je nutné opakovat. Obr.2.29c ukazuje stopu, na jejímž pravém okraji je zřetelně vidět plasticky deformovaný materiál a okraje stopy jsou neucelené. Není však nutné test opakovat. Proměření stopy je zde komplikovanější, neuvažuje se pravý plasticky deformovaný materiál a jednotlivé délky rýh. Proměřuje se pouze horní a spodní hrana stopy a to tak, že se vizuálně odhadne průměrná délka jednotlivých rýh, tak jak je uvedeno na obrázku, měří se vzdálenost mezi pravým a levým okrajem. Obr.2.29d zachycuje další typ nevyhovující stopy, stopa se zužuje a její zúžení je vyšší než 10%. V tomto případě nelze stopu měřit a je nutné test opakovat. Tato situace nastává, když není dodržena požadovaná geometrie vzorků.

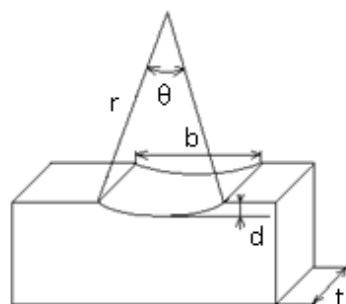


Obr.2.29: Přehled stop po opotřebení při tribologických zkouškách Block-on-Ring [1]

Výpočet objemového úbytku bloků je vyjádřen vztahem [124]:

$$V = \frac{D^2 * t}{8} \left[2 \sin^{-1} \frac{b}{D} - \sin \left(2 \sin^{-1} \frac{b}{D} \right) \right] [\text{mm}^3]$$

Vysvětlení jednotlivých veličin je uvedeno v Obr.2.30. Pro proměření šířky opotřebené stopy byla použita lupa se stupnicí v rozsahu 0-10 mm s přesností měření na 0.1 mm.



t – šířka hranolku [mm]
 r – rádius kotouče [mm]
 D – je průměr kotouče $2r$ [mm]
 b – je průměrná šířka stopy
 θ – je výsečový úhel [mm]
 d – hloubka stopy [mm]

Obr.2.30. Objemové opotřebení v závislosti na šířce stopy [124]

kde:šířka otisku stopy: $b = D * \sin \frac{\theta}{2}$

opotřebený objem:

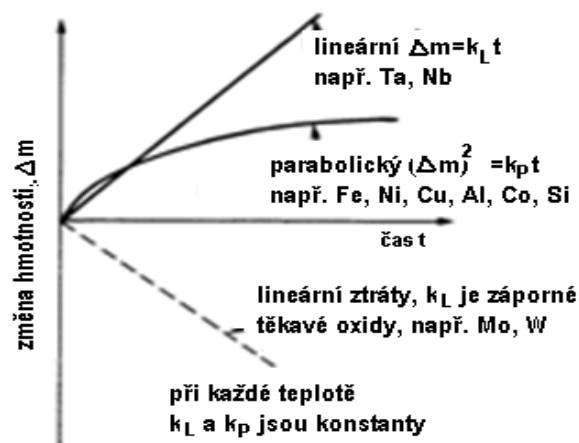
$$V = \frac{D^2}{8} * t (\theta - \sin \theta)$$

kde

$$\theta = 2 \sin^{-1} \frac{b}{D}$$

2.5.4 Oxidace a koroze

Tendence materiálů reagovat s kyslíkem se hodnotí na základě laboratorních testů, při nichž se měří energie potřebná pro reakci: materiál + kyslík + energie = oxid materiálu. Je-li tato energie kladná, pak materiál je stabilní, v případě záporné hodnoty energie bude docházet k samovolné oxidaci. Např. pro železo v plameni plynového hořáku platí, že vzdušný kyslík reaguje s povrchem železa a postupně dojde k jeho zčernání. Vznikající oxidická vrstva zvětšuje svoji tloušťku nejrychleji na začátku oxidace. Později dochází k postupnému zpomalování růstu vrstvy, neboť atomy železa musí nejdříve prodifundovat vrstvou, než se dostanou do styku s kyslíkem. Při kontaktu rozžhaveného železa s vodou, pak dojde vlivem rychlého ochlazení k odloupení oxidické vrstvy. Oxidický film působí jako bariéra, jež odděluje od sebe atomy kyslíku a železa a tak snižuje rychlost vytváření oxidů železa. Hliník a řada jiných materiálů vytváří vrstvu oxidické bariéry stejným způsobem, ale oxidická bariéra na hliníku je mnohem efektivnější ve srovnání s oxidickou bariérou na železe. Vzhledem k tomu, že oxidace způsobuje vázání atomů kyslíku na povrchu materiálu, tak hmotnost materiálu zpravidla roste úměrně s množstvím zoxidovaného materiálu. Rychlost oxidace materiálů znázorňuje Obr.2.31.



Obr.2.31. Rychlost oxidace materiálů [104]

Tento přírůstek hmotnosti, Δm , může být spojitě měřen v závislosti na čase. Zpravidla lze za vysokých teplot pozorovat dva typy chování materiálů. Prvý typ je lineární oxidace dle vztahu:

$$\Delta m = k_L t$$

kde k_L je kinetická konstanta (obvykle kladná hodnota). U několika málo materiálů se oxidy, jakmile vzniknou, odpaří, materiál pak ztrácí hmotnost a k_L je potom záporné). Druhý typ chování materiálu při oxidaci je parabolická oxidace, dle vztahu:

$$(\Delta m)^2 = k_P t$$

kde k_P je jiná kinetická konstanta (vždy kladná hodnota). Rychlost oxidace se řídí Arrheniovým vztahem kdy kinetické konstanty k_L a k_P rostou exponenciálně s teplotou:

$$k_L = A_L e^{-Q_L/RT} \quad \text{a} \quad k_P = A_P e^{-Q_P/RT}$$

kde A_L a A_P , Q_L a Q_P jsou konstanty. Tedy s rostoucí teplotou rychlost oxidace roste exponenciálně.

Mechanické vlastnosti oxidů jsou nesrovnatelně horší než mechanické vlastnosti samotného materiálu. I v případě, že oxidická vrstva pevně ulpívá na povrchu materiálu nosný průřez součásti je redukován. Redukce průřezu součásti může být vypočtena z hodnot Δm .

Některé oxidy (např. MoO_3 , WO_3) jsou velice těkavé. Během oxidace Mo a W při vysokých teplotách se vznikající oxidy odpaří hned, jak vzniknou a nevytváří bariéru proti další oxidaci. Proto v tomto případě rychlost oxidace nezávisí na čase, materiál ztrácí na hmotnosti, protože se ztrácí oxidy. Rychlost růstu tloušťky oxidického filmu) i sklon oxidického filmu bránit další oxidaci jsou ve vztahu k relativním objemům oxidu a kovu. Poměr těchto oxidů, označovaný jako Pillingův – Bedworthův poměr, je dán vztahem:

$$\frac{A_O \rho_M}{A_M \rho_O}$$

kde A_O je molekulová hmotnost oxidu, A_M je atomová hmotnost kovu a ρ_M , ρ_A jsou hustoty oxidu a kovu. (pro jiné než dvojmocné kovy platí P-B poměr = $\frac{A_O \rho_M}{a A_M \rho_O}$, kde a souvisí s valencí

kovu). Kovy, které mají P-B poměr menší než 1 dochází k praskání oxidického filmu a film nemá ochranný účinek, protože nepokrývá povrch kovu. Je-li poměr větší než jedna dochází ke vzniku tlakových pnutí v oxidické vrstvě. Pro poměr větší než 2 – 3 se oxidická vrstva odlupuje. V obou těchto případech je zákon růstu lineární. Dalšími faktory, které ovlivňují kvalitu ochranné vrstvy oxidu před další oxidací, jsou stupeň adheze (přilnavosti) mezi filmem a kovem a srovnatelné koeficienty teplotní roztažnosti oxidu a kovu. Pro oxidy je navíc výhodný vysoký bod tavení a dobrá plasticita za zvýšených teplot [104].

Koroze

Vlivem chemických nebo elektrochemických reakcí s okolním prostředím dochází k samovolnému, postupnému rozrušení kovů nebo nekovových materiálů. Toto poškození je přisuzováno korozi materiálů. Koroze je vázána na příčiny poškození a mechanismus jeho vzniku. Koroze materiálů se vyskytuje podle mechanismu, příčiny, místa vzniku, vzhledu, podmínek jejího vzniku a rozsahu poškození. Při korozi kovů v elektrolytech se pak vyskytuje plošná koroze a několik druhů nerovnoměrné koroze (koroze působením galvanických makročlánků, štěrbinová, bodová, mezi-krystalová, selektivní, erozní, prostředím vyvolané praskání a poškození vodíkem) [105].

Reignier a kol. [65] zjišťovali korozní odolnost WC-CoCr povlaku v solném prostředí při 35°C a vliv korozního napadení na adhezivní pevnost (přilnavost). Po korozních zkouškách nebylo zjevné žádné poškození povlaku, při chráněných kritických míst, jako jsou okraje vzorků. Zatímco při nechráněných okrajových plochách vzorků a jejich expozici v korozním prostředí bylo zjištěno korozní napadení šířící se směrem od okraje podél rozhraní povlak/substrát. Takto napadený systém pak vykazoval nízkou adhezivní pevnost a naměřená přilnavost povlaku byla o polovinu nižší. Koroze šířící se směrem od okrajů vzorků však nebyla pozorována u povlaků stříkaných na substrát nerezové oceli. Tento systém nevykazoval žádné známky koroze a dokonce byla udržena vysoká adhezivní pevnost povlaku.

Odolnost proti opotřebení cermetových (kovokeramických) povlaků pracujících v korozním mediu závisí především na korozní odolnosti kovové matrice, korozní schopnosti média a na galvanické interakci od okolního prostředí. Kovová fáze by měla být homogenní a měla by mít nejméně tak dobré korozní vlastnosti jako okolní prostředí, aby se zabránilo nežádoucí galvanické korozi [66]. Autoři Berget, Rogne a kol. [66, 67] hodnotili odolnost WC-Co-Cr povlaků proti erosivně-koroznímu opotřebení v porovnání s ostatními WC-povlaky (kovová matrice: anti-korozní slitiny). Povlaky byly testovány v prostředí slané vody + písek a byly zaznamenávány hmotnostní úbytky materiálu v jednotkách mm/rok. Materiál WC-Co-Cr vykazoval několikanásobně nižší úbytky oproti ostatním testovaným povlakům. Takovéto chování bylo připisováno vlivu velikosti karbidů na opotřebení povlaku. Bylo zjištěno, že jemnější karbidy, které obsahovaly povlaky WC-Co-Cr v práci Bergeta a Ronga, zvyšují erosivně-korozní odolnost cermetů [68]. Toto tvrzení uvádí i Ghabchi a kol. [69]. Reisel a kol. [70] zjišťovali vliv velikosti karbidů na opotřebení těchto povlaků při tzv. „impact testu“. Při tomto způsobu namáhání povlaků však dospěli k opačným výsledkům než Bergeta a Ronga. Povlaky obsahující větší karbidické částice vykazovaly menší opotřebení než povlaky s jemnějšími karbidy. Hodgkiess a kol. [71] hledali vliv dopadového úhlu na erozivní, korozivní

a erozivně-korozní chování povlaku. Pro testy použili 3.5% NaCl roztok obsahující částice písku o velikosti zrna 100-425 μm . Hlavním mechanismem opotřebení povlaku při čistě erozivních zkouškách bylo abrazivní poškození následkem dopadu pevných částic charakteristické rýhováním povrchu. Korozivní napadení pak bylo charakterizováno chemickým působením na rozhraní mezi karbidickými částicemi a kovovou maticí společně s napadením rozhraní jednotlivých splatů vedoucím k důlkové korozi povlaku. Pro vliv úhlu dopadu erodentu byl při erozivních a erozivně-korozivních zkouškách zjištěn totožný trend: se snižujícím se úhlem dopadu erodentu se snižovalo celkové opotřebení povlaku. Při čistě korozivních podmínkách vliv dopadajícího úhlu nebyl průkazný a ke zvýšení materiálových ztrát došlo až při zvýšení expoziční doby, což bylo připisováno pouze vlivu zdrsnění povlaku, a tím odhalení větší oblasti nechráněného povrchu.

2.5.5 Povrchová tvrdost a mikrotvrdost

Makrotvrdost zároveň stříkaných povlaků se standardně hodnotí pomocí Rockwellovy zkoušky povrchové tvrdosti HR15N. Vzhledem k vysoké drsnosti HVOF stříkaných povlaků, která se pohybuje přibližně v rozmezí $R_a=3.5-5.5 \mu\text{m}$, je nutné pro měření povrch povlaku upravit broušením. Důležitým faktorem je také tloušťka povlaku. Během měření tvrdosti by se mělo předejít vlivu substrátu, tedy tloušťka povlaku by měla být vyšší než 0.254 mm [108] nebo vyšší dle materiálu povlaku. Mikrotvrdost povlaků je hodnocena zkouškou tvrdosti dle Vickerse na příčných výbrusech povlaku. Tvrdost HV lze definovat dle rovnice [3]:

$$HV = \frac{[2P \sin \theta]}{L^2}$$

Kde P je použité zatížení v kg, L je průměrná délka úhlopříček vtisku v mm a θ je vrcholový úhel indentoru (136°). V případě cermetů je obvyklé zatížení o velikosti 300g.

Pro cermetové povlaky je charakteristická vysoká tvrdost. Mikrotvrdost povlaků na bázi WC se pohybuje přibližně v rozmezí 850-1300 $HV_{0.3}$ a Cr_3C_2 v rozmezí 650-950 $HV_{0.3}$. Velikost povrchové tvrdosti je pro WC povlaky kolem 90 HR15N a pro Cr_3C_2 kolem 85 HR15N. Výsledné tvrdosti povlaků jsou silně závislé na nástřikových parametrech a na použitém HVOF nástřikovém zařízení. Tvrdost povlaků je dále závislá na typu matrice, jejím procentuálním zastoupením, fázovém složení, pórovitosti a dalších strukturních vlastnostech povlaku. Bolelli a kol. [72] uvedli také vliv tloušťky povlaků nejen na tvrdost, ale i na velikost erozivního opotřebení a korozní odolnost. Uvádí, že zvýšením tloušťky dochází k tzv. „zhuštění“ povlaku

následkem peening efektu (vlivem vysoké dopadové rychlosti částic), a tím ke snížení pórovitosti a zvýšení povrchové tvrdosti.

2.5.6 Mikrostruktura

Hodnocení mikrostruktury povlaků je jedním z klíčových faktorů pro získání informací o povlaku. Míra pórovitosti, množství oxidů, rozhraní mezi jednotlivými sploty, adheze, fázové složení, defekty (trhliny, cizí částice, nenatavené částice), atd. lze snadno a rychle vyčíst z mikrostruktury povlaku. Mikrostruktura je hodnocena na příčném řezu povlakem po provedení metalografických výbrusu. V případě cermetových povlaků je velmi důležité zvolit optimální metalografické parametry poloautomatické nebo automatické přípravy vzorků, aby nedošlo k defektům při operacích řezání, broušení nebo leštění. Mezi nejčastější defekty vyskytující se v přípravě metalografických výbrusů cermetových povlaků je tzv. pull-out mechanismus vedoucí ke zvýšení zjevné pórovitosti povlaku. Pull-out mechanismus spočívá ve vytrhávání karbidických částic z matrice a v utváření volných míst, které jsou pak mikroskopem pozorovány jako póry. Nebo naopak může docházet k tzv. „smearing“ efektu, při kterém jsou póry naopak vyplňovány. Již Glancy [106] uvedl, postup pro přípravu metalografických výbrusů cermetových povlaků od operace řezání až po operaci leštění. V případě řezání je nutné vést řez od povlaku směrem k substrátu, aby se zamezilo oddělení povlaku od základního materiálu nebo utváření trhlin na rozhraní povlak-substrát. Řezání však nemá významný vliv na výše zmíněné defekty v povlaku. Důležitý je také způsob zalévání vzorků. Při zalévání za tepla je vzorek vystaven teplotám 140-200 °C a tlakům 20.000-40.000 kPa po dobu 7-10 min. Při této metodě sice v malém množství, ale dochází k penetraci zalévací hmoty do pórů. „Glancy“ dále uvedl, že optimální podmínky broušení a leštění jsou dosaženy při použití diamantových brusných kotoučů a brousících / leštících past, sousledných otáčkách rotujícího držáku vzorku a brousícího (leštícího) plátna (pro automatickou přípravu). Kharlanova a kol. [107] zjistili, že se zvyšující se mikrotvrdostí zároveň stříkaných povlaků je nutné použít vyšší zatížení než standardních 20-30 N na vzorek, čímž se sníží pull-out efekt při operaci leštění. Autoři dále uvádějí významný efekt pozice vzorku opatřeného povlakem v držáku. V případě cermetových povlaků je důležité dodržet pozici tak, aby povlak byl umístěn kolmo ke směru otáčení. Nalezení optimálních metalografických parametrů je důležitou oblastí pro investigativní hodnocení kvality povlaků, která následně vypovídá o vlastnostech stříkaných povlaků, neboť správným zhodnocením mikrostruktury lze předběžně určit chování povlaků v různých prostředích, a proto je nezbytné klást důraz na jejich precizní přípravu.

3. Experimentální část

3.1 Optimalizace nástřikových parametrů prášku WC-Cr₃C₂-Ni

Optimalizace nástřikových parametrů je jedním z klíčových bodů pro praxi žárových nástřiků, vyplývající ze samotné podstaty nástřikových technologií. Možnost variability průtoku vstupních plynů (kyslík, kerosin) ovlivňuje tlak ve spalovací komoře (a tím rychlost částic v proudu spalin) a teplotu plamene (a tím natavení vstupního materiálu – prášku). Každý vstupní materiál (kovy, slitiny, kovokeramiky, atd.) vyžaduje individuální optimalizační proces. Požadavkem optimalizace je zvládnutí tohoto procesu tak, aby výsledkem byl co nejkvalitnější povlak především z hlediska jeho mechanicko-fyzikálních vlastností se zachováním dobré ekonomičnosti celého procesu (co nejvyšší depoziční účinnost, tedy nejnižší ztráta vstupního materiálu při jeho nanášení na povlakovanou součást).

Pomocí modelu, který navrhl Enžl [1], a na základě zkušeností s žárově stříkanými povlaky, byla sestavena mapa parametrů, které byly použity pro nástřik experimentálních vzorků, viz tab.3.1. Jednotlivé nástřikové parametry se liší teplotou plamene (vyjadřuje ekvivalentní poměr), tlakem ve spalovací komoře, depoziční vzdáleností od základního materiálu (vzorku) a v jednom případě i délkou barelu, kterým prochází prášek v proudu spalin. Teplotu plamene a tlak ve spalovací komoře lze řídit množstvím průtoku vstupních plynů (kerosin, kyslík). Ostatní parametry byly udržovány konstantní (množství podávání prášku 130g/min, průtok nosného plynu prášku 6l/min). Takto připravené vzorky byly podrobeny základním materiálovým analýzám pro kvalitativní hodnocení jednotlivých povlaků. Výsledky daných experimentálních měření jsou uvedeny v následujících kapitolách 3.1.1-3.1.6. V kapitole 3.1.7 jsou parciální výsledky shrnuty a stanoveny optimální parametry pro nástřik materiálu WC-Cr₃C₂-Ni, které byly dále využity k nástřiku hodnocených celkem pěti povlaků WC-Cr₃C₂-Ni lišící se ve výrobě, případně výrobcem prášku (druhy práškové metalurgie). Vzorky byly před nástřikem otryskány na požadovanou povrchovou drsnost (8-10Ra), vstupní materiál byl prášek Amperit551.074, finální tloušťka povlaků byla vždy 0,35mm.

Tab.3.1 Optimalizační matice nástřikových parametrů

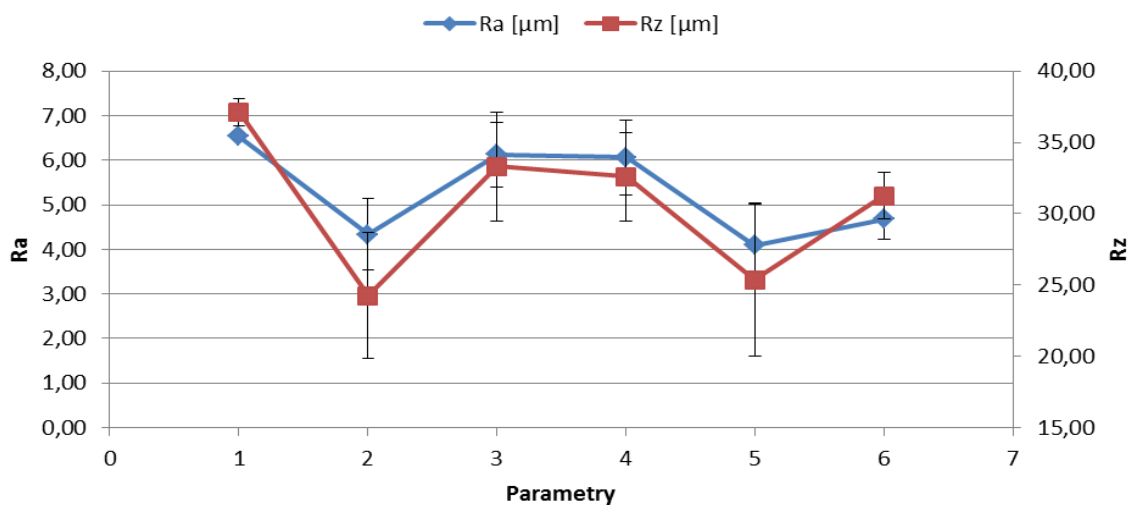
Parametr	Par.č.1	Par.č.2	Par.č.3	Par.č.4	Par.č.5	Par.č.6
Ekvivalentní poměr [-]	0,87	0,87	0,75	0,87	0,84	0,87
Tlak ve spalovací komoře[psi]	98	116	77	98	120	98
Barel	6"	6"	6"	6"	6"	8"
Depoziční vzdálenost [mm]	380	380	380	490	490	380

3.1.1 Drsnost povrchu povlaku po nástřiku

Povrchová drsnost povlaku (parametr Ra, Rz) po nástřiku byla měřena pomocí drsnoměru Mitutoyo Surftester SJ-201P ve VZÚ Plzeň. Výsledky měření jsou průměrem celkem 5ti měření provedených v několika směrech. Výsledky měření jsou uvedeny v Tab.3.2 a závislost povrchové drsnosti na nástřikových parametrech je zobrazena v následujícím grafu v Obr.3.1. Nejnižší drsnost povrchu vykazují povlaky stříkané parametry č. 2 a 5. Při těchto parametrech byl nastaven nejvyšší tlak ve spalovací komoře, tedy při nástřiku bylo dosahováno nejvyšší rychlosti částic unášených v proudu spalin. Je možné předpokládat, že čím vyšší tlak ve spalovací komoře, a tím dosažení vyšší kinetické energie při dopadu částic na povrch vzorku, tím je dosahováno nižší povrchové drsnosti povlaku. Nízkou drsnost povrchu dále vykazuje povlak stříkaný parametry č.6. V tomto případě byl tlak ve spalovací komoře porovnatelný s nástřikovými parametry u ostatních povlaků, u nichž byla naměřena vysoká povrchová drsnost, nicméně k nástřiku bylo použito prodlouženého barelu (8“). Průchod prášku delším barelem způsobí vyšší prohřátí částice před dopadem na základní materiál. Lze předpokládat, že by tento faktor mohl mít také pozitivní vliv na způsob rozprostření natavených částic prášku, ovšem pouze v případě, že nedojde k jejich rozstříku (přehřátí + příliš vysoká dopadová rychlost částice).

Tab.3.2 Povrchová drsnost

Nástřikové parametry	Ra [μm]	Sm.odch.	Rz [μm]	Sm.odch.
1	6,54	0,04	37,14	0,95
2	4,34	0,80	24,26	4,42
3	6,13	0,73	33,32	3,82
4	6,06	0,84	32,61	3,10
5	4,09	0,92	25,36	5,36
6	4,68	0,45	31,27	1,61



Obr.3.1: Závislost povrchové drsnosti povlaku na nástřikových parametrech

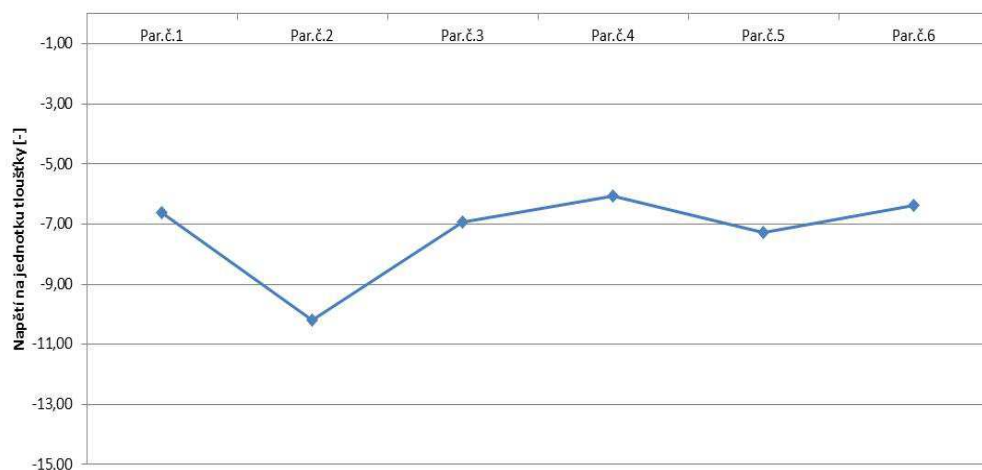
3.1.2 Zbytková napětí

Dalším významným parametrem při optimalizaci nástřikových parametrů, který je nutné sledovat, je přítomnost zbytkového napětí v povlaku. V oboru žárových nástřiků je známo, že HVOF povlaky se vyskytují většinou v tlakovém napětí, které je žádoucí pro podporu především pevnosti, přilnavosti a lomové houževnatosti povlaků. Nicméně, nemusí tomu tak být vždy. Při nesprávných nástřikových parametrech, které by způsobily například přehřátí nanášeného povlaku a povlakovaného dílu, by mohlo dojít ke vzniku tahových napětí v povlaku a snížení životnosti některých nanášených materiálů. Při nástřiku nových materiálů je proto vhodné vždy zjistit, v jaké napjatosti se povlaky po nástřiku vyskytují. K tomu lze s výhodou využít jednoduché metody Almen Strip Test, jejíž podstata spočívá v určení napjatosti povlaku pomocí průhybu tenkého plíšku, na který je povlak nanášen. Plíšek musí být před nástřikem vyžehán na odstranění vnitřního pnutí a poté bez přípravy povrchu před nástřikem (tryskání) povlakován. Tato metoda slouží k určení charakteru napětí pro relativní porovnání mezi hodnocenými povlaky, tedy výsledkem není absolutní hodnota vyjádřená v daných jednotkách. Nicméně pro účel optimalizace je tato metoda maximálně dostačující.

Výsledky měření jsou uvedeny v Tab.3.3 a grafická závislost vnitřní napjatosti povlaků na nástřikových parametrech je uvedena v Obr.3.2. Veškeré povlaky se vyskytují v tlakovém pnutí, které je vyjádřeno zápornou hodnotou v tabulce. Jednotlivé povlaky jsou kromě povlaku stříkaného parametry č.2, u kterého je zaznamenáno vyššího tlakového napětí, ve stejné napjatosti. U povlaku č.2 má na vysoké tlakové napětí pozitivní vliv vyšší tlak ve spalovací komoře, tedy vysoká rychlost částic a dopadová kinetická energie.

Tab.3.3 Výsledky měření zbytkových napětí, Almen Strip Test

Parametry	Tloušťka před nástřikem [mm]	Tloušťka povlaku [mm]	Průhyb po nástřiku [mm]	Průhyb před nástřikem [mm]	Pnutí v povlaku	Pnutí vztažené na jednotku tloušťky
Par.č.1	1,02	0,56	5,36	1,10	-3,70	-6,61
Par.č.2	1,02	0,40	5,58	1,10	-4,08	-10,20
Par.č.3	1,02	0,39	4,20	1,10	-2,71	-6,95
Par.č.4	1,02	0,42	4,07	1,10	-2,55	-6,07
Par.č.5	1,02	0,42	4,58	1,10	-3,06	-7,29
Par.č.6	1,02	0,41	4,13	1,10	-2,62	-6,39



Obr.3.2 Zbytková napětí v povlaku v závislosti na nástřikových parametrech

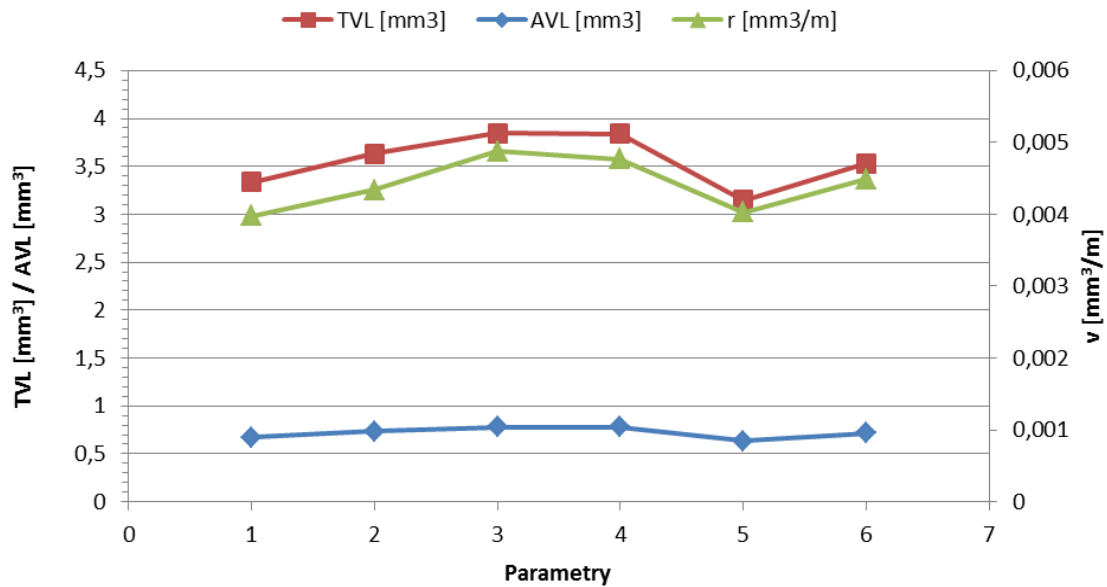
3.1.3 Odolnost proti abrazivnímu opotřebení

Hodnocení odolnosti proti opotřebení je dalším významným parametrem v procesu optimalizace. A to především z důvodu odhalení pevnosti vazby mezi jednotlivými „splaty“ a celkové soudržnosti povlaku. K hodnocení byla zvolena metoda tří-tělesového abrazivního opotřebení dle doporučení uvedeného v normě ASTM G-65, viz kapitola č.2.5.2.1. Pro měření byly nastaveny následující parametry: zatížení 22N, délka abrazivní dráhy 718m, protikus pryž, abrazivní médium Al_2O_3 o zrnitosti 200-300 μ m. K měření bylo použito abrazivní zařízení navržené a zkonstruované ve VZÚ Plzeň.

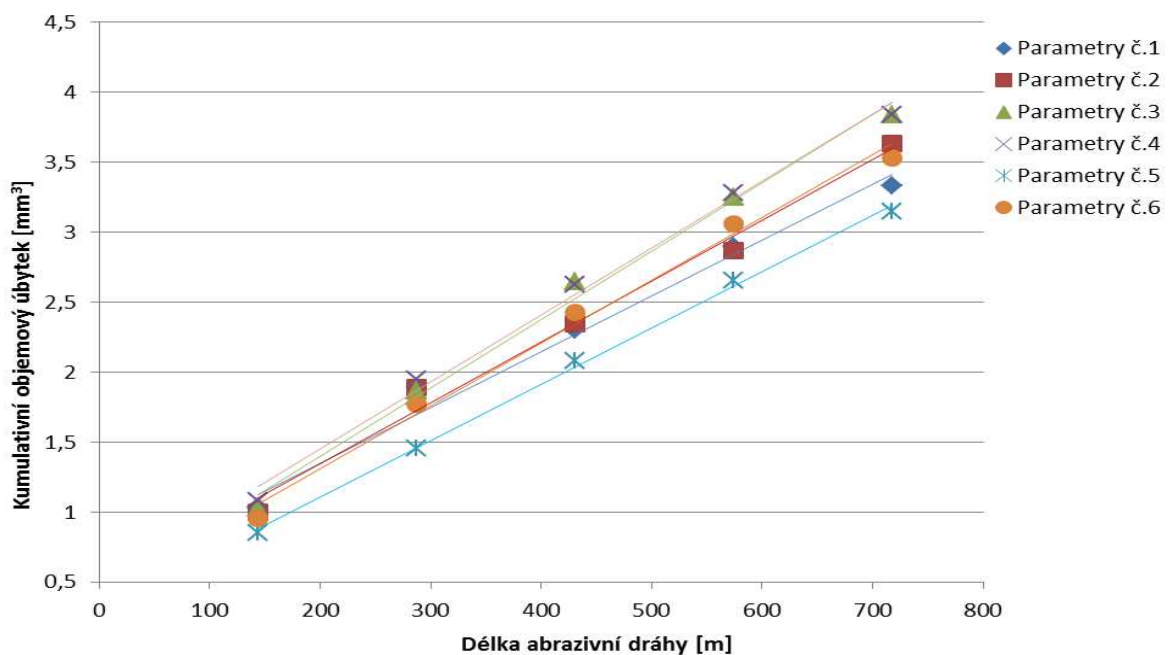
Výsledky měření jsou uvedeny v Tab.3.4 a v grafických závislostech na Obr.3.3 a 3.4. Z naměřených hodnot můžeme zaznamenat relativně slabý vliv nástřikových parametrů na odolnost proti opotřebení. Nicméně pro zajištění dlouhodobé životnosti povlaku může hrát v tomto směru výběr nástřikových parametrů nezanedbatelnou roli. Např. při podrobnějším zhodnocení povlaků stříkaných parametry č.5 nebo č.1 (nejnižší rychlost opotřebení) a č.3 (nevyšší rychlost opotřebení) je rozdíl v rychlosti opotřebení mezi těmito povlaky významných 20%.

Tab.3.4 Výsledky abrazivních zkoušek dle ASTM-G65

Parametry	TVL [mm ³]	AVL [mm ³]	r [mm ³ /m]
1	3,33	0,67	0,0040
2	3,63	0,73	0,0043
3	3,84	0,78	0,0049
4	3,84	0,78	0,0048
5	3,15	0,64	0,0040
6	3,53	0,71	0,0045



Obr.3.3 Závislost rychlosti opotřebení na nástřikových parametrech, AVL-průměrný objemový úbytek materiálu na jeden cyklus, TVL-absolutní/celkový objemový úbytek materiálu, v-rychlost opotřebení



Obr.3.4 Kumulativní objemové opotřebení povlaků v závislosti na nástřikových parametrech

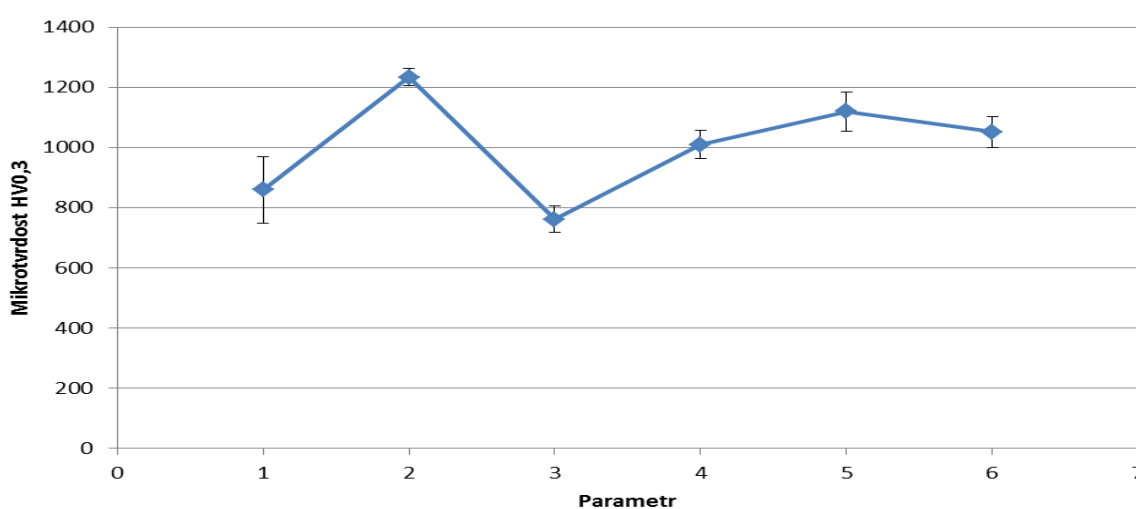
3.1.4 Mikrotvrдость HV_{0,3}

Mikrotvrдость HV_{0,3} na příčném řezu povlaky byla měřena ve VZÚ Plzeň pomocí tvrdoměru LECO DM-400A. Výsledky měření jsou uvedeny v Tab.3.5 a graficky znázorněny v Obr.3.5. Výsledek je průměrem celkem deseti dílčích měření u každého povlaku. Z naměřených hodnot lze lehce usoudit, že mikrotvrдость povlaku je silně závislá na nástřikových parametrech a potvrzuje se, že vyšší rychlost částic při nástřiku zvyšuje tvrdost finálního

povlaku, viz vzorky č.2 a č.5. Nejnižší tvrdost byla naměřena u povlaku č.3, u kterého je dosahováno nejen nízké rychlosti částic, ale také nejnižší teploty plamene.

Tab.3.5 Výsledky měření tvrdosti HV_{0,3}

Parametry	HV _{0,3}	Sm.odch.
1	859	110,5
2	1233	28,6
3	761	44,9
4	1009	47,9
5	1119	65,2
6	1051	50,8



Obr.3.5 Tvrdost povlaku v závislosti na nástřikových parametrech

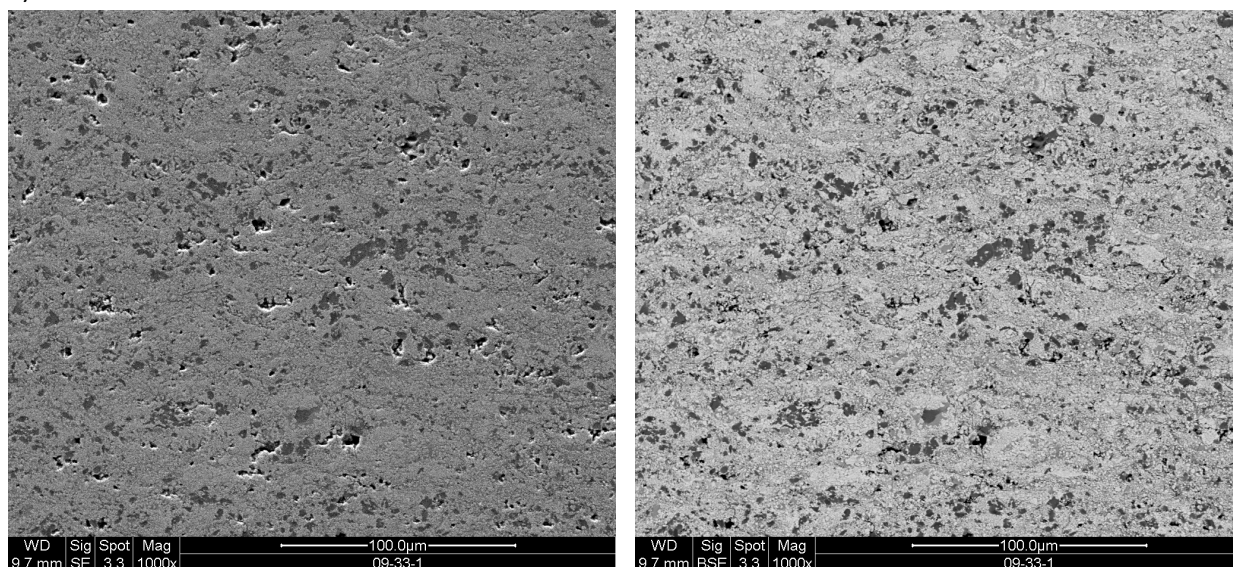
3.1.5 Mikrostruktura

Mikrostruktura povlaků byla zdokumentována ve VZÚ Plzeň pomocí elektronového mikroskopu. Metalografický výbrus byl proveden ve VZU Plzeň na základě odladěného postupu pro (polo)automatickou přípravu kovokeramických HVOF povlaků, který byl sestaven, jak na základě doporučení uvedených v kapitole 2.5.6, tak vzhledem ke zkušenostem s prováděním výbrusů těchto unikátních materiálů. Hlavní zásadou při metalografické přípravě těchto materiálů je co nejvíce zamezit „pull-out“ efektu.

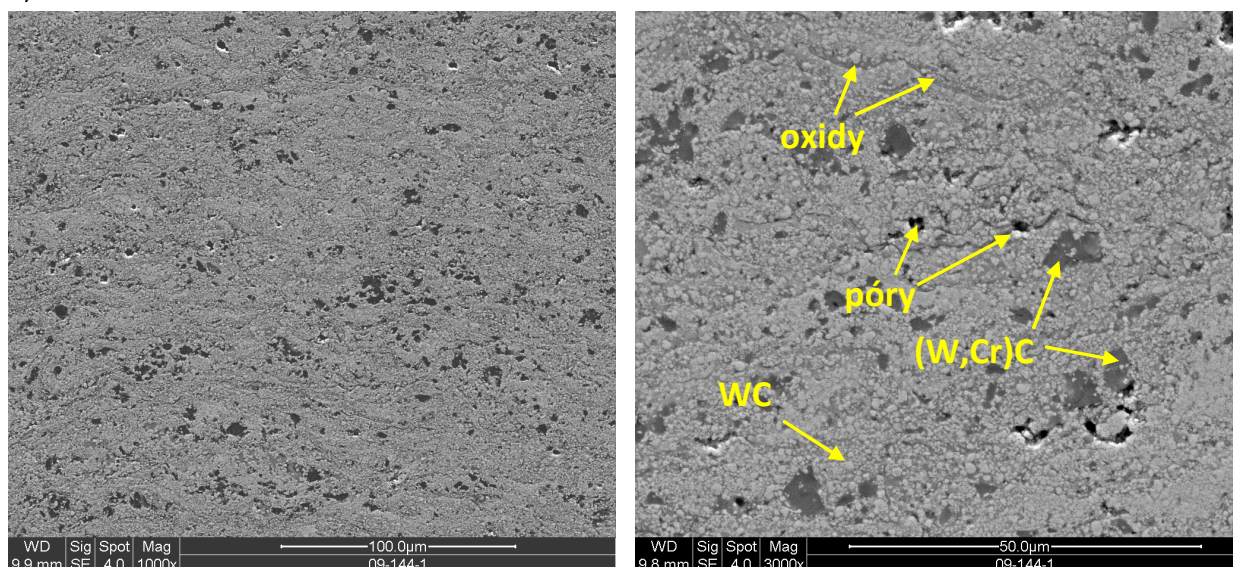
Fotodokumentace mikrostruktury je uvedena na obr.3.6a-f. Z mikroskopického pozorování povlaků nebyly zjištěny žádné nečistosti, trhliny, nespojitosti se základním materiálem a jiné nepřijatelné defekty. Souhrnem lze říci, že veškeré hodnocené povlaky jsou celistvé, kompaktní s dobrou přilnavostí k substrátu. Rozdílnost mezi jednotlivými povlaky je pozorována především v základních strukturních prvcích, jako je množství pórů, tvar a množství oxidických obálek a

rozložení karbidických zrn v matrici. V mikrostruktuře se vyskytují karbidické fáze WC (bílé oblasti) a karbidy na bázi CrC (tmavě šedé oblasti), které jsou rozložené v niklové matrici (světlé odstíny šedi), póry (černé oblasti) a oxidy (tenké podlouhlé obálky po obvodu splatek, oblasti v odstínech šedi). Základní strukturální prvky povlaků jsou popsány v Obr.3.6b. Nejvyšší obsah pórů v mikrostruktuře je zaznamenána u povlaku č.1 a 3. V povlaku č.3 se navíc vedle vysoké pórovitosti objevují v lokálních oblastech nenatavené částice snižující kohezní pevnost povlaku. Nejnižší pórovitost lze naopak vidět u povlaku č.2 a 5. Povlak č.6 vykazuje oproti ostatním povlakům vyšší množství oxidů, které se soustředí na rozhraní jednotlivých splatek.

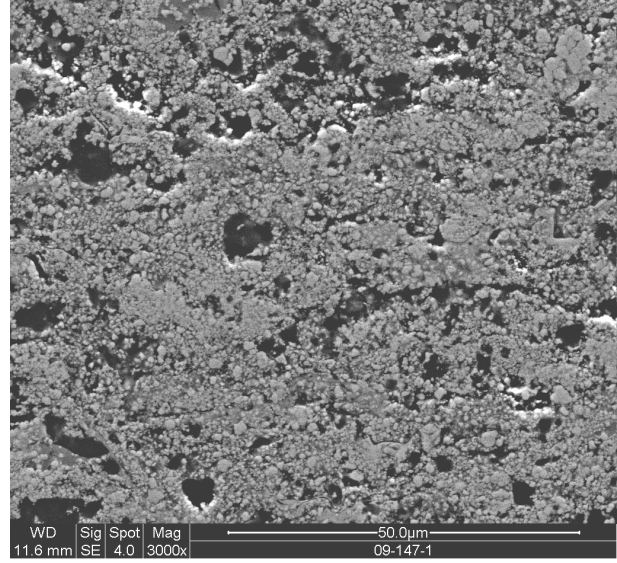
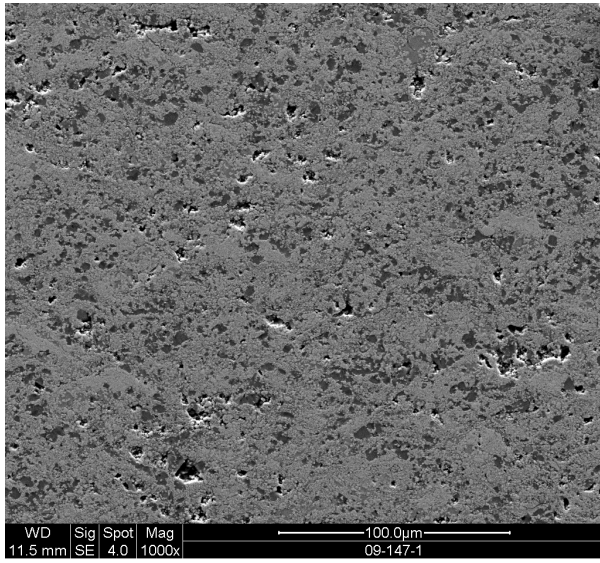
a)



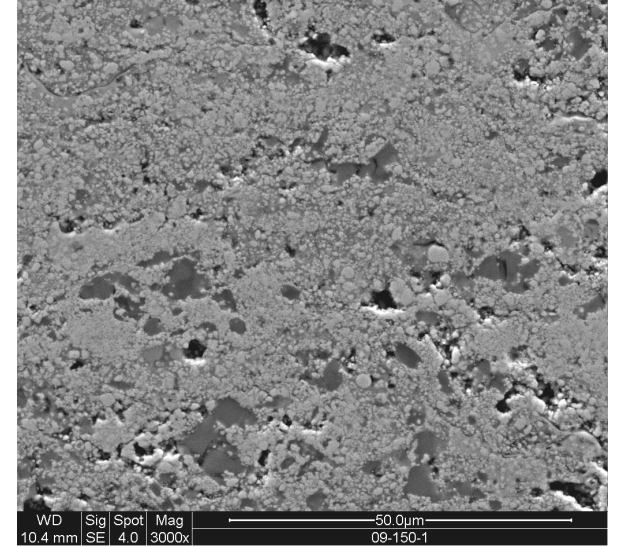
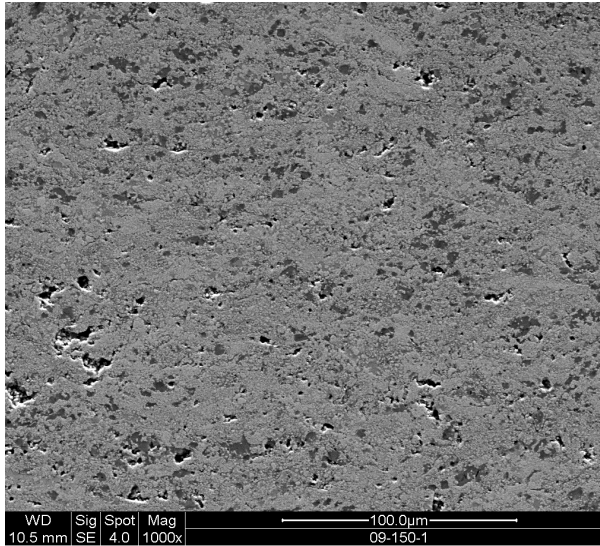
b)



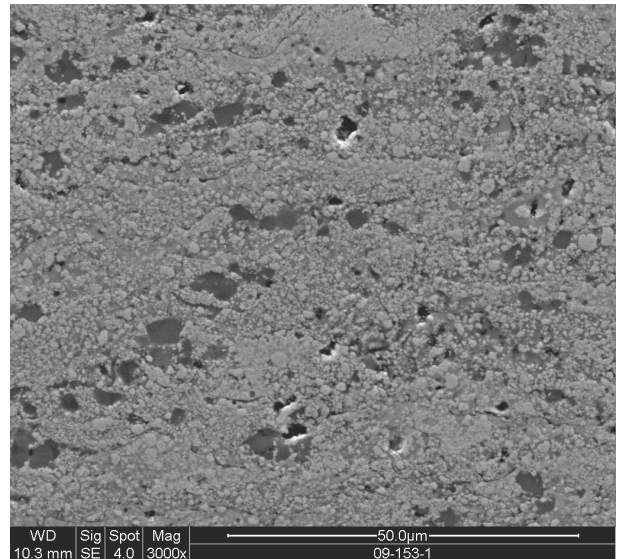
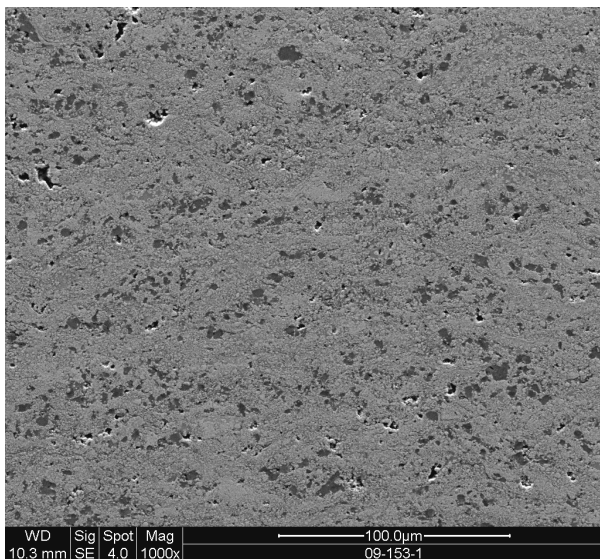
c)



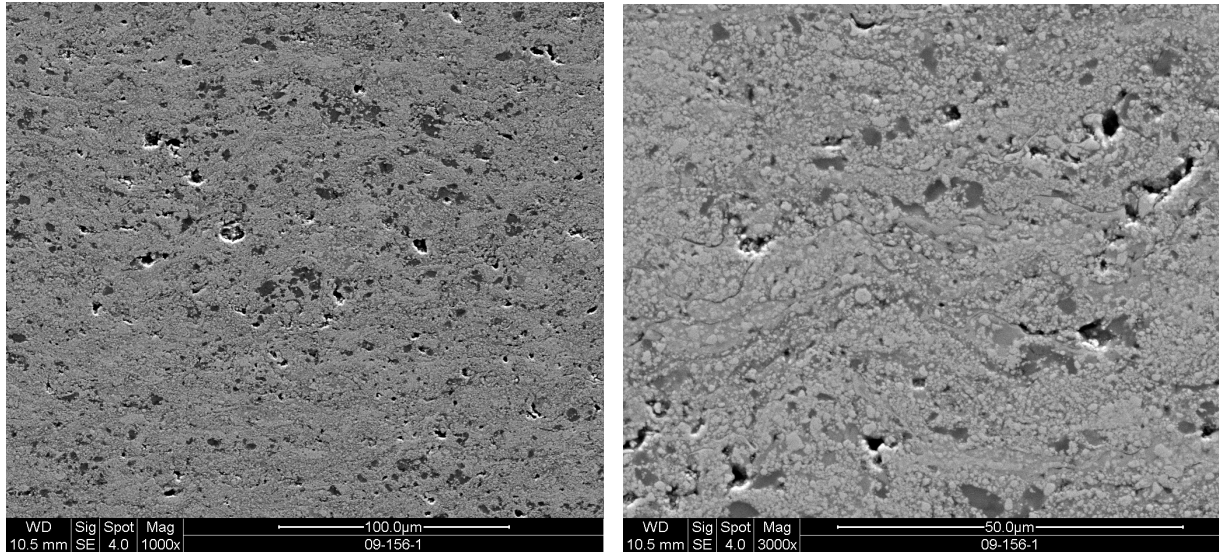
d)



e)



f)



Obr.3.6. Mikrostruktura povlaků v závislosti na nástřikových parametrech: a)par.č.1, b)par.č.2, c)par.č.3, d)par.č.4, e) par.č5, f)par.č.6; snímky pořízené v NTC ZČU Plzeň

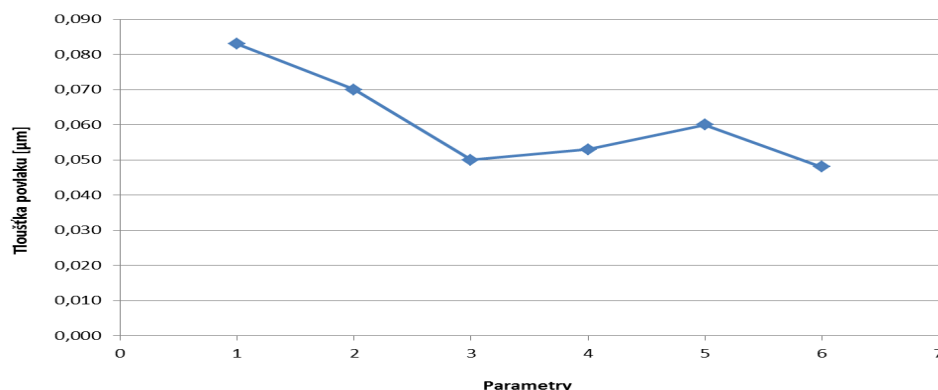
3.1.6 Depoziční účinnost – tloušťka povlaku

K jednotlivým nástřikovým parametrům byla při nástřiku vzorků sledována i depoziční účinnost, tak aby bylo možno získané výsledky související s kvalitativním hodnocením povlaků, porovnat s předpokládaným náklady na vstupní materiál (prášek, plyny) a provozní hodiny zařízení.

Hodnocení depoziční účinnosti bylo prováděno stanovením tloušťky povlaku na jeden přejezd hořáku po celé ploše vzorku (1 vrstva povlaku). U tohoto způsobu hodnocení se nejedná o stanovení absolutní hodnoty depoziční účinnosti v procentech, ale je pouze srovnávací metodou. (Pozn.: Absolutní depoziční účinnost HVOF procesu se obecně pohybuje kolem 30%-40% v závislosti na depozičních parametrech a typu nanášeného materiálu.) Výsledky měření tloušťky povlaku jsou uvedeny v Tab.3.6 a v Obr.3.7. Posuv hořáku byl pro všechny stříkané vzorky (nástřikové parametry) shodný, nastaveno bylo 250mm/s s offsetem 6mm, podávání prášku 130g/min, průtok nosného plynu 6l/min. Z výsledků vyplývá, že nejnižší účinnosti je dosahováno při nastavení parametrů č.6, a naopak, nejvyšší účinnost je docílena s nastavením parametrů č.1. Dále pak v sestupném sledu od par.č.2, 5, 4, 3. Logicky můžeme odvodit, že vyšší protavení vstupního prášku, jako je tomu u nástřikových parametrů č.6, při dopadu způsobí dokonalejší rozprostření protavené částice na základním materiálu (substrátu) například oproti částečně natavené nebo nenatavené částici. Dobré rozprostření částic na substrátu však způsobuje pozvolný nárůstu tloušťky povlaku.

Tab.3.6 Výsledky měření relativní depoziční účinnosti

Parametry	1	2	3	4	5	6
Tloušťka povlaku na 1 přejezd [μm]	0,083	0,07	0,05	0,053	0,06	0,048



Obr.3.7 Závislost depoziční účinnosti na nástřikových parametrech

3.1.7 Zhodnocení významnosti optimalizace nástřikových parametrů povlaku WC-Cr₃C₂-Ni a výběr parametrů

Z výsledků prezentovaných v kapitole č.3 je zřejmé, že významnost optimalizace nástřikových parametrů povlaku WC-Cr₃C₂-Ni je značná. Pomocí optimalizace je možné bezpečně nalézt nástřikové parametry daného materiálu se zajištěním určité kvality povlaku a navíc lze cíleně řídit vztah mezi vlastnostmi a nákladovostí celého procesu.

Shrnutím výsledků je možno pro nástřik WC-Cr₃C₂-Ni povlaků definovat následující závěry:

- Nízká teplota a rychlost částic, vyjádřená ekvivalentním poměrem 0,75 a tlakem ve spalovací komoře 77psi u parametrů č.3, má za následek vysokou povrchovou drsnost povlaku (nedochází k požadovanému rozprostření splatů), nízkou depoziční účinnost (odraz částic od základního materiálu), vysokou porezitu a nehomogenitu povlaku s dosahovanou nízkou tvrdostí a nejslabší odolnost proti opotřebení – **parametry č.3 jsou nevhodné**
- Vyšším protavením částic následkem použitím 8“ barelu způsobí přítomnost zvýšeného množství oxidů v mikrostruktuře povlaku, což může vést k lokální křehkosti a následné delaminaci povlaku při zatížení povlaku v provozních podmínkách. Tyto parametry navíc prodražují celý proces nástřiku vzhledem k nízké depoziční účinnosti (50%ti procentní pokles depoziční účinnosti např. oproti parametrům č.1) – **parametry č.6 jsou nevhodné**
- Pro parametry č.1 byla v porovnání s ostatními povlaky zjištěna výborná odolnost proti opotřebení a vynikající depoziční účinnost (z testovaných povlaků nejvyšší).

Nicméně tvrdost povlaku je relativně nízká, povrchová drsnost vysoká (více než 6,5Ra) a v mikrostruktuře se vyskytuje vyšší obsah pórů – **parametry č.1 nelze doporučit**

- Parametry č.4 jsou téměř totožné s parametry č.1 lišící se pouze depoziční vzdáleností. Vliv zvýšení depoziční vzdálenosti u parametrů č.4 se projevil zvýšením tvrdosti povlaku a snížením pórovitosti, nicméně se snížila odolnost proti opotřebení a výrazně klesla depoziční účinnost (o cca 40%). – **parametry č.4 nelze doporučit**

Objektivním posouzením základních vlastností povlaků ve vztahu k nástřikovým parametrům a s přihlédnutím k depoziční účinnosti procesu vyplývá, že vhodnými parametry pro nástřik WC-Cr₃C₂-Ni povlaků jsou parametry č.2 a č.5. Tyto parametry mohou být doporučeny pro nástřik daného povlaku tak, aby bylo dosaženo: dobré abrazivní odolnosti, vysoké tvrdosti, nízké povrchové drsnosti (4,1-4,3Ra) a homogenní mikrostruktury povlaku s nízkou pórovitostí. Tyto parametry navíc zaručují relativně vysokou depoziční účinnost.

3.2 Materiál WC-Cr₃C₂-Ni

Dalším z klíčových cílů disertační práce je zhodnocení vlivu vstupního materiálu prášku WC-Cr₃C₂-Ni na mechanické vlastnosti finálního povlaku. Celkem bylo zvoleno 5 typů tohoto materiálu lišící se ve způsobu výroby prášku, případně výrobcem/distributorem. V následujících kapitolách jsou představeny prášky určené k nástřiku experimentálních vzorků a hodnocení vlastností nástřikovaných povlaků těmito vybranými materiály. Vzorky byly připraveny pomocí parametrů č.2 objektivně zvolených na základě procesu optimalizace nástřikových parametrů pro tento typ materiálů. Parametry č.2 byly oproti parametrům č.5 zvoleny především z důvodu kratší depoziční vzdálenosti, aby byla co nejvíce potlačena případná oxidace částic unášených proudem spalin (co nejkratší čas setrvání částic ve volné atmosféře).

3.2.1 Prášky WC-Cr₃C₂-NiCr

Přehled vybraných prášků, jejich chemické složení, způsob výroby a základní a granulometrické vlastnosti jsou uvedeny v Tab.3.7 – Tab.3.9. Veškeré tyto informace jsou součástí atestu prášku dodávaného výrobcem. Vybrány byly tyto materiály prášků: agl.&sint. WOKA3702 od firmy Sulzer Metco, agl.&sint.Amperit 551.074 od firmy H.C.Starck, aglomerovaný&plasmaticky zhuštěný SX199 od firmy Osram Sylvania, sintr.&drcený WC-496 od firmy Praxair a agl.&sint.WC-733/1356VM od firmy Praxair. Všechny testované prášky jsou

stejně podstaty (jedná se o materiál WC-20-22%Cr₃C₂-6-7%Ni) o zrnitosti 15-45 μm. Nicméně, vzhledem ke způsobu výroby a k případným diferencím ve výrobních postupech u různých výrobců prášků, se prášky mezi sebou nepatrně liší v chemickém složení, hustotě a tekutosti, viz Tab.3.7-3.9. Kromě prášku SX199 se v mikrostruktuře všech ostatních prášků vyskytují některé z „nečistot“, jako je Co, Mn, Fe a další. Jedná se však jen o malé stopové množství těchto prvků. Výsledky sypné hustoty ukazují vzájemnou shodu ve velikosti této veličiny u prášků, které jsou aglomerované&sinetrované. Oproti nim vyšší hustotu má aglomerovaný&plasmaticky zhuštěný prášek. Nízká sypná hustota je zřejmá pro prášek sinetrovaný&drcený, který se od ostatních liší ostrohranným a nerovnoměrným tvarem. U tohoto prášku je zaznamenána i nižší tekutost. Znalost uvedených veličin, především tekutosti prášků, je důležitá pro určení podávací schopnosti daného materiálu a možnost nastavení plynulého průchodu částic barelem, kde dochází k jejich tavení. Při nástřiku se musí dbát na to, aby množství prášku, které je dodávané do plamene, bylo pro všechny hodnocené materiály konstantní. Regulovat množství prášku lze pomocí otáček podávacího disku podavače a průtokem nosného plynu (dusík).

Tab.3.7: Přehled vybraných prášků WC-Cr₃C₂-Ni pro žárový nástřik

Prášek – komerční označení	Výrobce	Velikost zrn	Výroba	Prášek - složení
WOKA 3702	Sulzer Metco	15-45 μm	agglomerated&sintered	WC-20%CrC-7%Ni
Amperit 551.074	H.C. Starck	15-45 μm	agglomerated&sintered	WC-20%CrC-7%Ni
SX 199	Osram Sylvania	16-45 μm	agl&plasma-densified	WC/Cr ₃ C ₂ /7%Ni/Cr
WC-496	Praxair	15-45 μm	sintered&crushed	WC-22%CrC-6%Ni
WC-733/1356VM	Praxair	16-45 μm	agglomerated&sintered	WC-20%CrC-6%Ni

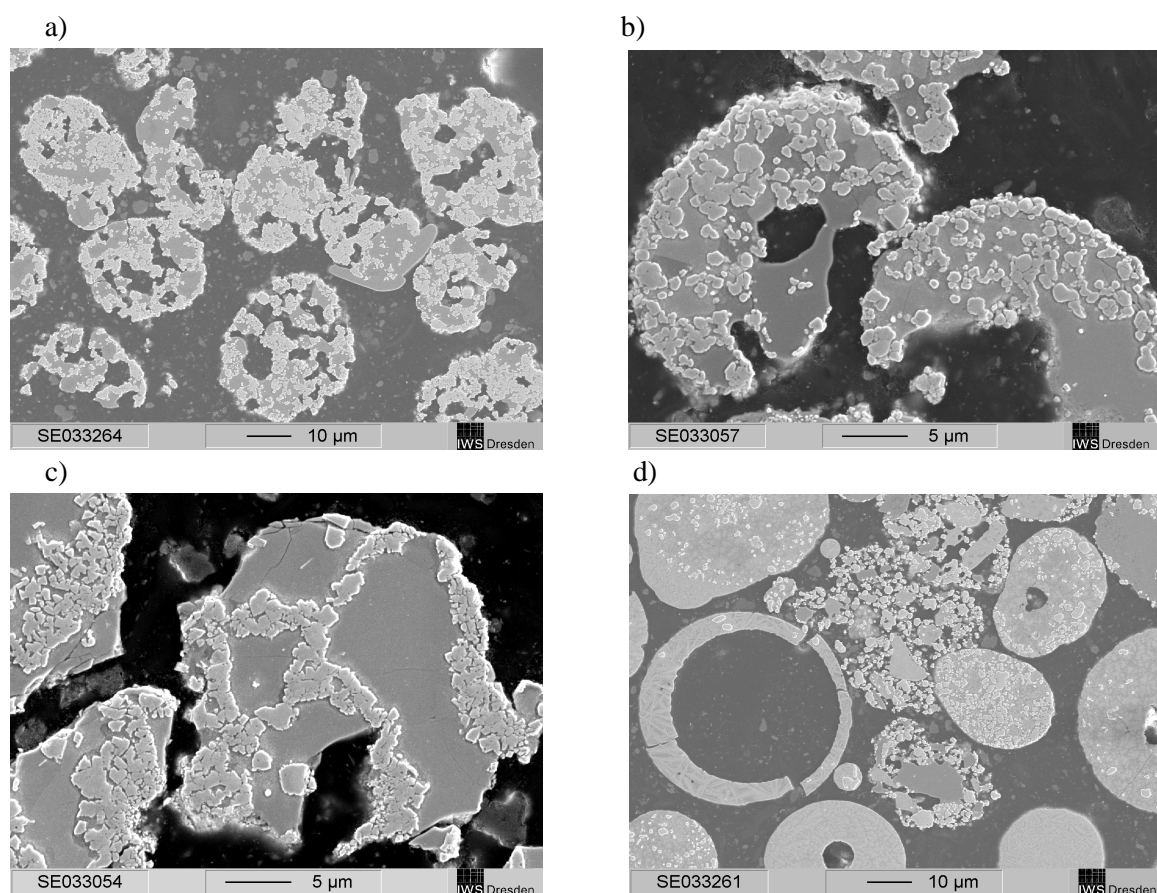
Tab.3.8: Chemické složení prášků WC- Cr₃C₂-Ni

Prášek	Cr %	C%	Ni %	W %	Co %	Mn %	Fe %	ostatní %
WOKA 3702	20,99	6,17	6,46	Zbytek	-	-	0,11	<0,24
Amperit 551.074	18,8	6,7	7,04	Zbytek	-	-	-	0,04
SX 199	22	6	7,2	Zbytek	-	-	-	-
WC-496	18,9	5,8	5,9	Zbytek	0,02	0,003	0,1	-
1356VM/WC-733	18	6,1	6,8	Zbytek	0,1	-	0,1	< 0,0001

Tab.3.9: Fyzikální vlastnosti prášků WC- Cr₃C₂-Ni

Prášek	Hustota [g/cm ³]	tekutost [s/50g]
WOKA 3702	4,13	15,23
Amperit 551.074	3,7 - 4,4	15
SX 199	4,9	15
WC-496	3,2	21
WC-733/1356VM	4,4	20

Fotodokumentace mikrostruktury na příčném řezu prášky je uvedena v Obr.3.9. Fotodokumentace byla pořízena pomocí elektronového mikroskopu ve Fraunhofer Institutu Materiálu a Laserové Technologie v Drážďanech, kde byla provedena i XRD difrakční analýza prášků pro zjištění fázového složení. Fotodokumentace mikrostruktury aglomerovaných a sintrovaných prášků je uvedena na Obr.3.9a,b (Amperit 551.074 a WC-733/1356VM). Tvar těchto prášků je oválný s vysokou přítomností pórů. Rozložením WC karbidů je rovnoměrné pouze v některých oblastech a v některých oblastech se WC zrna v mikrostruktuře téměř nevyskytují. Sintrovaný a drcený prášek WC-496, viz Obr.3.9c, je oproti aglomerovaným a sintrovaným práškům hustý, nicméně nepravidelného, až ostrohranného tvaru. Karbidické částice na bázi WC (světlé oblasti) jsou zhutněle naakumulovány na rozhraní ostatních strukturních fází. Poněkud odlišný a nehomogenní je prášek aglomerovaný a plazmaticky zhuštěný SX 199, viz Obr.3.9d. Jednotlivé částice prášku jsou tvarově rozdílné, některé jsou kulovité a husté bez zjevné pórovitosti, některé jsou oválné a husté nebo naopak velmi porézní a některé duté tvořící spíše obálky, bez přítomnosti WC karbidů. Porovnáním obsahu WC karbidů a rovnoměrnosti rozložením v mikrostruktuře v porovnání všech hodnocených prášků vypovídají nejlépe aglomerované&sintrované prášky.

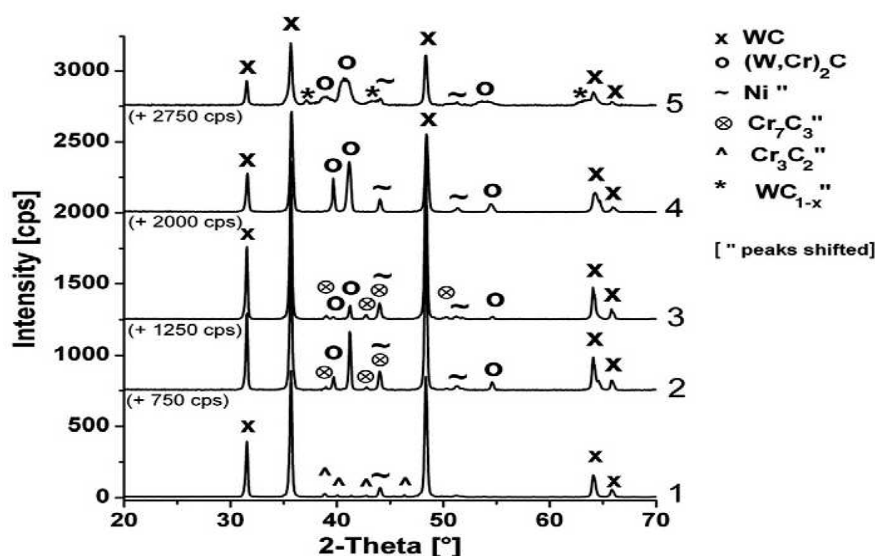


Obr.3.9: SEM dokumentace mikrostruktury prášků WC-Cr₃C₂-Ni, a) Amperit551.074, b) WC-733/1356VM, c) WC-496, d) SX199

Výsledky fázového složení prášků jsou uvedeny v Tab.3.10 a v Obr.3.10. Prášky WC-Cr₃C₂-Ni jednoznačně nereprezentují klasické složení charakteristické pro cermetické materiály, jako např. platí pro WC-Co a Cr₃C₂-NiCr, kde jeden typ tvrdého karbidu je uložen v houževnaté kovové matici. Jako hlavní fáze byla u všech prášků detekována fáze WC a dále metalická fáze Ni (velmi nízká intenzita). S výjimkou prášku a&s Amperit 551.074 byla u všech ostatních prášků detekována fáze (W,Cr)₂C bez přítomnosti Cr₃C₂. U a&s prášku WC733 a WOKA3702 byla navíc zjištěna tvrdá fáze Cr₇C₃. Bereme-li v úvahu, že vstupním materiálem pro výrobu prášků je pro všechny metody WC, Cr₃C₂ a Ni, je vznik fáze (W,Cr)₂C a Cr₇C₃ způsoben teplotními reakcemi během výroby prášků. K rozpadu fáze Cr₃C₂ a utváření fáze (W,Cr)₂C pravděpodobně dochází při procesu sinterace a plazmatického zhušťování následkem několika metalurgických reakcí. Výskyt a množství těchto dvou fází (Cr₃C₂ a (W,Cr)₂C) ve výsledném prášku tedy závisí na metalurgických reakcích během zhušťovacích procesů. Při plazmatickém zhušťování, jak potvrzuje rozbor prášku SX199, navíc došlo k tvorbě oxidu NiO, který vzniká spalováním niklu za přítomnosti kyslíku. Přítomnost tohoto oxidu pravděpodobně ovlivňují parametry plazmového procesu, jejichž optimalizací by mohl být výskyt oxidu eliminován.

Tab.3.10: XRD rozbor prášků WC-Cr₃C₂-Ni

Pozice	Prášek	Složení prášku	Fáze
1	Amperit 551.074	WC-20%CrC-7%Ni	WC, Cr ₃ C ₂ , Ni
2	WC 733/1356VM	WC-20%CrC-7%Ni	WC, Cr ₇ C ₃ , Ni, (W,Cr) ₂ C
3	WOKA3702	WC-20%CrC-7%Ni	WC, Cr ₇ C ₃ , Ni, (W,Cr) ₂ C
4	WC 496	WC-22%CrC-6%Ni	WC, Ni, (W,Cr) ₂ C
5	SX199	WC/Cr ₃ C ₂ /Ni/Cr	WC, Ni, (W,Cr) ₂ C, NiO



Obr.3.10: XRD diagram prášků WC- Cr₃C₂-Ni, přiřazení prášků k číselnému označení dle tabulky, převzato z [74]

3.2.2 Mechanicko-fyzikální vlastnosti WC-Cr₃C₂-Ni povlaků

V následujících podkapitolách jsou shrnuty výsledky měření mechanicko-fyzikálních vlastností a mikrostruktury povlaku WC-Cr₃C₂-Ni. Z hlediska vlastností byly hodnoceny tvrdosti povlaků, povrchová drsnost, odolnost proti abrazivnímu opotřebení, odolnost povlaků proti oxidaci za zvýšených teplot a depoziční účinnost. Výsledky přílnavosti povlaků v tahu neukázaly žádný výstup (k porušení došlo ve všech případech v lepeném spoji při cca 70MPa), a proto zde nejsou uvedeny.

3.2.2.1 Mikrostruktura povlaku WC-Cr₃C₂-Ni

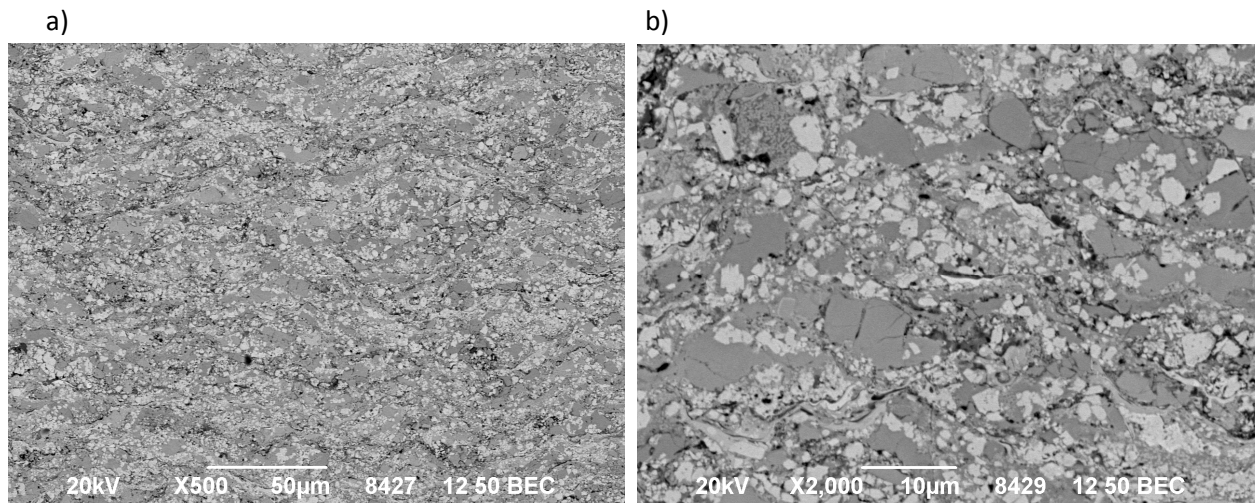
Mikrostruktura povlaků byla zdokumentována pomocí elektronového mikroskopu ve VZU Plzeň. Metalografický výbrus povlaků byl proveden na poloautomatické metalografické leštičce LECO pomocí postupu odladěného pro kovokeramické povlaky tak, aby byl co nejvíce potlačen nežádoucí „pull-out“, případně „smearing“ efekt, viz kapitola 2.5.6. Fotodokumentace mikrostruktury na příčném řezu povlakem je zobrazena v Obr.3.11 – Obr.3.15. Porovnáním mikrostruktur povlaků a prášků lze zaznamenat, že charakter mikrostruktury povlaků se podobá mikrostruktuře vstupních prášků dle způsobu jejich výroby, především z pohledu rozložení majoritní karbidické fáze WC.

Veškeré hodnocené povlaky jsou husté s nízkou pórovitostí. Mikrostruktura povlaků se liší především v nehomogenitě rozložení jednotlivých fází a v množství oxidů. Povlaky vytvořené nástřikem aglomerovaných a sintrovaných prášků (WOKA3702, Amperit551.074 a WC-733/1356VM) jsou navzájem srovnatelné. Vykazují nehomogenní rozložení fází WC karbidů o rozmanité velikosti v rozsahu od 1-5 μ m. Odlišnou mikrostrukturu lze pozorovat u povlaku WC496 (sintrovaný&drcený vstupní prášek), kde jsou WC karbidy nejen nehomogenně rozptýleny, ale jejich množství v povlaku je o poznání nižší. U SX199 (aglomerovaný&plazmaticky zhuštěný vstupní prášek). V povlaku je množství zastoupení WC fáze nejmenší a je patrné velké množství oxidů rozložených na rozhraní jednotlivých splatů, v jejichž okolí se navíc objevují jemné trhliny.

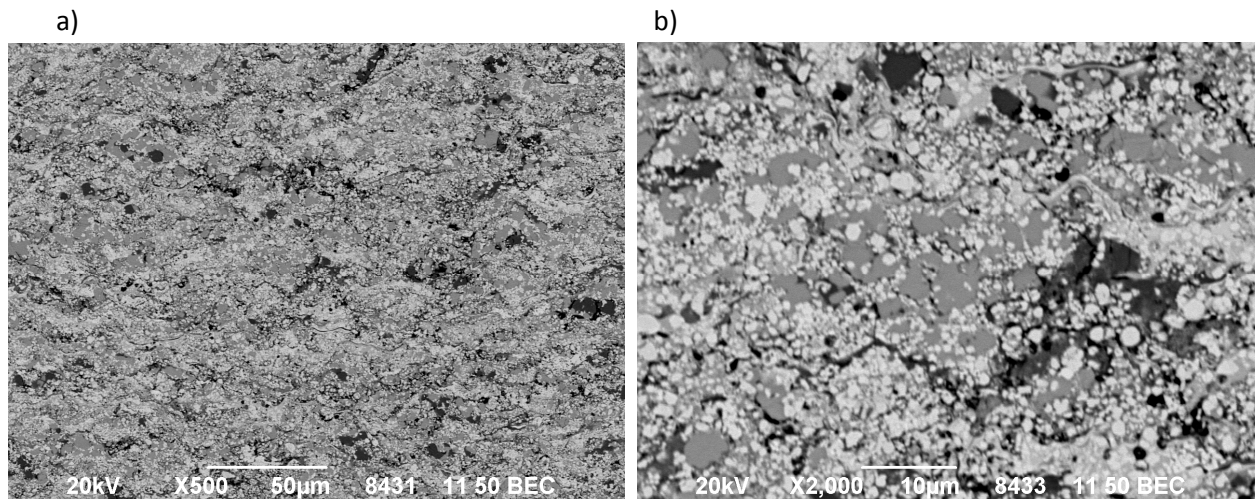
Analýza fázového složení povlaků byla provedena na ČVUT v Praze v laboratoři strukturní rentgenografie Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské. Detekovány byly fáze uvedené v Tab.3.11. Z výsledků uvedených v tabulce je evidentní, že se výrazně liší od výsledků rtg analýzy na vstupních prášcích provedené ve Fraunhofer Institutu v Drážďanech. Především je zarážející v povlacích přítomnost Cr₃C₂ fáze, neboť ve vstupním prášku nebyla, kromě Amperitu 551.074, zjištěna. Rtg analýza povlaků na ČVUT Praha určuje přítomnost Cr₃C₂ fáze u každého hodnoceného povlaku (cca v podobném hm.% pro každý z povlaků) a relativně vysoké množství

oxidické fáze Cr_2O_3 . Podobných výsledků dosáhl i Ishikawa a kol. [114], který v HVOF stříkaných povlacích WC- Cr_3C_2 -Ni detekoval fáze WC, Cr_3C_2 , Ni, W_2C a oxidy Cr_2O_3 . Hmotnostní zastoupení fází již bohužel neuvádí. K přeměně Cr_3C_2 na Cr_2O_3 dochází během procesu žárového nástřiku postupným rozpadem výchozího karbidu vlivem teploty a přítomnosti kyslíku v atmosféře. Vysoká přítomnost Cr_2O_3 je velmi překvapivá, neboť právě výhodou vysokorychlostního nástřiku je eliminace tvorby nižších karbidů a oxidů. Výsledky rtg analýzy provedené v Praze jsou tedy v rozporu s výsledky pro vstupní prášky, kde fáze Cr_3C_2 byla detekována pouze u jednoho z povlaků (Amperit551.074). Fázovou analýzu těchto povlaků prováděl také Berger [74], výsledky analýzy jsou uvedeny v Obr.3.16. Jako hlavní fáze, které se v povlacích vyskytují, uvádí WC, $(\text{W,Cr})_2\text{C}$ a WC_{1-x} a u některých povlaků malé množství kovového Ni, což plně koresponduje s přítomností fází ve vstupním prášku. Přítomnost oxidické fáze Cr_2O_3 Berger nezaznamenal u žádného z hodnocených povlaků. Nicméně, výsledky rtg analýzy uvedené v Tab.3.11 ukazují, že u všech povlaků se vyskytuje vysoké množství fáze W_2C a jen u povlaků WOKA, WC496 a WC733 se navíc objevuje přítomnost fáze Cr_{23}C_6 . Tato fáze pravděpodobně vznikla přeměnou fáze Cr_7C_3 , která již byla detekována ve vstupním prášku (dle rtg analýzy prášků provedené v Drážďanech), během procesu žárového nástřiku nebo precipitací uhlíku během tuhnutí částice. Další z oxidů, který se ve vyšším množství vyskytuje v povlacích je NiO. Ten byl detekován u povlaku SX199 a WC496. Oxid NiO se již vyskytoval ve vstupním prášku SX199. U prášku WC496 vznikl až při procesu nástřiku, spalováním. Hmotnostní zastoupení fází WC, W_2C , Cr_3C_2 , Cr_2O_3 a NiO je uvedeno v Tab.3.12. [123]. Nejvyšší množství WC karbidů bylo analyzováno v povlaku Amperit551.074 a WOKA, jak lze pozorovat i na SEM mikrosnímčích. Nejméně této fáze je detekováno u povlaku SX199, u kterého byla nízká přítomnost WC karbidů analyzována již ve vstupním prášku (ze SEM snímků). Přítomnost WC karbidů v povlaku ovlivňuje stupeň dekarburizace při nástřiku (vyhořívání uhlíku oxidací přítomností zbytků kyslíku v plameni a nasátého kyslíku z okolní atmosféry), kdy WC se rozkládá na W_2C a W. U povlaků WC733 a Amperit551.074 byla dále detekována křehká fáze $\text{Ni}_2\text{W}_4\text{C}$ a v povlaku Amperit551.074 jsou ještě navíc obsaženy další oxidy NiCr_2O_4 a NiCr_2O_4 . Nepříznivé je, že u žádného z povlaku není zaznamenána přítomnost Ni (dle atestů pro vstupní prášky je Ni v zastoupení cca 6%-7%). Z rtg analýzy plyne, že v povlacích se vyskytují především tvrdé, křehké fáze a oxidy, které neobklopuje téměř žádné, případně velmi malé množství, houževnaté kovové matrice k zajištění specifické vlastnosti vyzdvihující hlavní přednost všech kovokeramických povlaků. Ishikawa [114] uvádí, že ke zlepšení vlastností povlaku lze dosáhnout tepelným zpracováním povlaků při 773 K. Pravděpodobně následkem

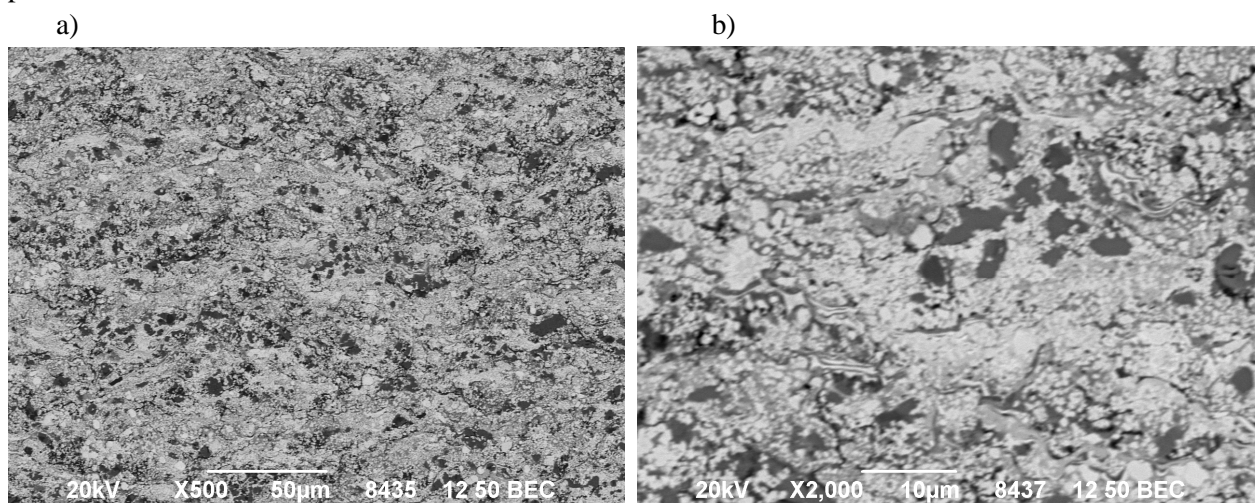
zlepšení kohezní vazby mezi splatey a fázemi. Tepelně ovlivněné povlaky pak obsahují další fáze WO_3 a $NiWO_4$, které se vyskytují především na povrchu povlaku [114].



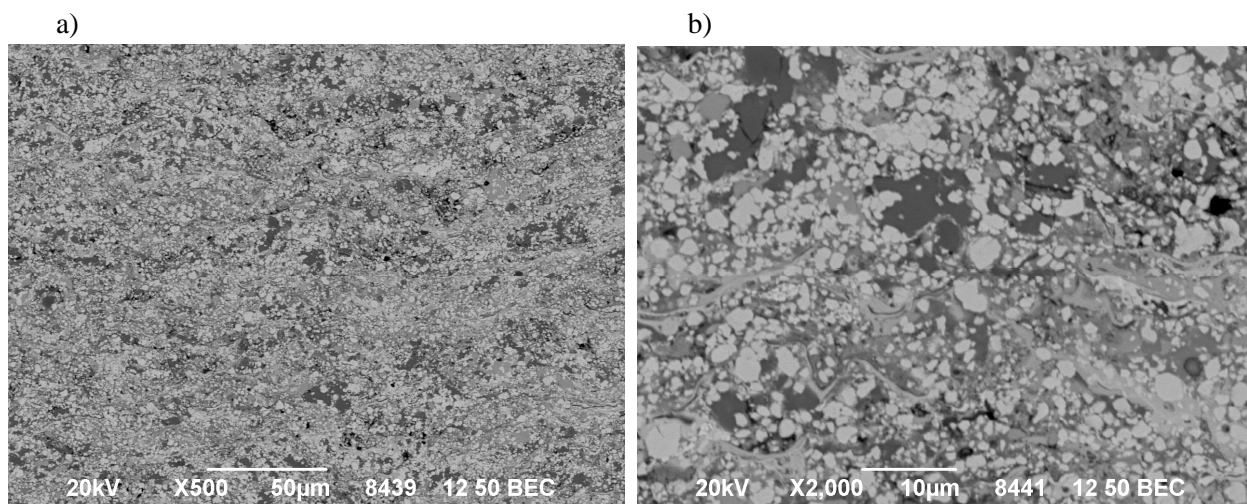
Obr.3.11 SEM fotodokumentace mikrostruktury povlaku WC496, a) 500x zvětšeno, b) 2000x zvětšeno; provedeno ve VZU Plzeň



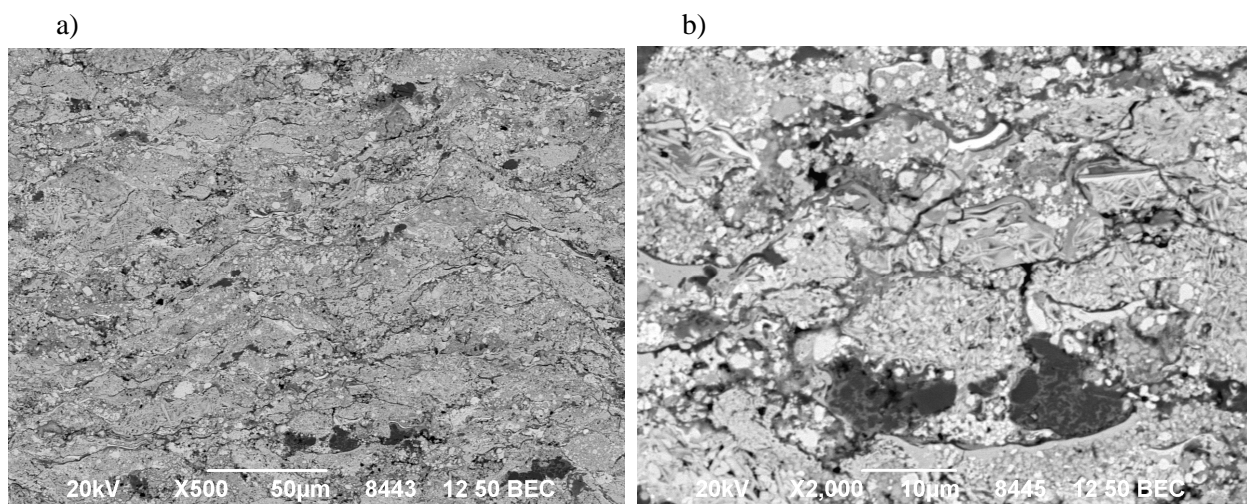
Obr.3.12 SEM fotodokumentace mikrostruktury povlaku WC733 , a) 500x zvětšeno, b) 2000x zvětšeno; provedeno ve VZU Plzeň



Obr.3.13 SEM fotodokumentace mikrostruktury povlaku Amperit 551, a) 500x zvětšeno, b) 2000x zvětšeno; provedeno ve VZU Plzeň



Obr.3.14 SEM fotodokumentace mikrostruktury povlaku WOKA, a) 500x zvětšeno, b) 2000x zvětšeno; provedeno ve VZU Plzeň



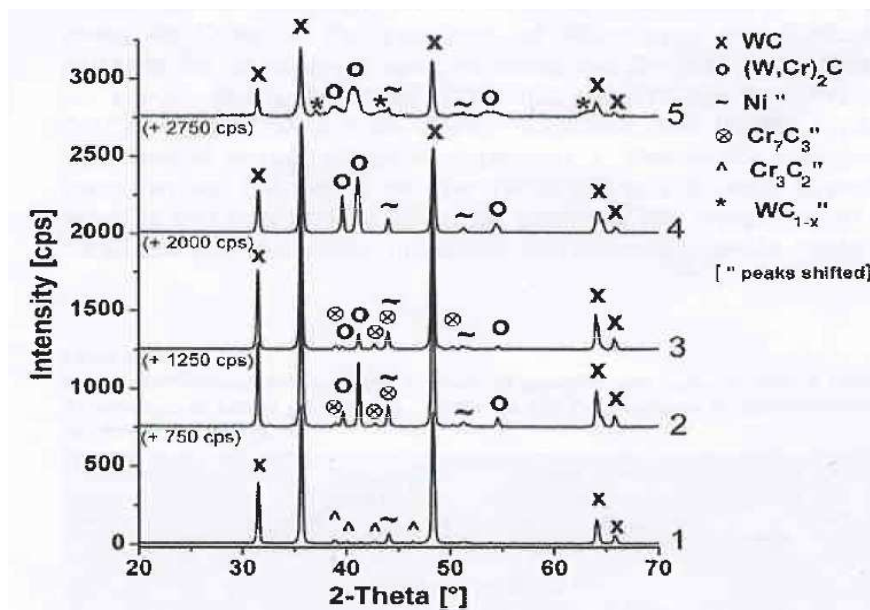
Obr.3.15 SEM fotodokumentace mikrostruktury povlaku SX199, a) 500x zvětšeno, b) 2000x zvětšeno; provedeno ve VZU Plzeň

Tab.3.11 Přehled zjištěných krystalických fází u WC-Cr₃C₂-Ni povlaků [122]

Povlak	Zjištěné fáze
WOKA	WC, W ₂ C, Cr ₃ C ₂ , Cr ₂₃ C ₆ , Cr ₂ O ₃
SX199	WC, W ₂ C, Cr ₃ C ₂ , Cr ₂ O ₃ , NiO
Amp551	WC, W ₂ C, Cr ₃ C ₂ , NiCr ₂ O ₄ , Ni ₂ W ₄ C, NiCrO ₄
WC-733	WC, W ₂ C, Cr ₃ C ₂ , Cr ₂₃ C ₆ , Cr ₂ O ₃ , Ni ₂ W ₄ C
WC-496	WC, W ₂ C, Cr ₃ C ₂ , Cr ₂₃ C ₆ , Cr ₂ O ₃ , NiO

Tab.3.12 Hmotnostní zastoupení vybraných fází dle kvantitativní Rietveldovy analýzy [122]

Povlak	WC hm. %	W ₂ C hm. %	Cr ₃ C ₂ hm. %	Cr ₂ O ₃ hm. %	NiO hm. %
WOKA	53,2	2,5	15,6	20,3	-
SX199	13,1	45,7	10,5	8,2	15,5
Amp551	57,8	9,7	10,2	-	-
WC-733	38,6	8,9	16,5	29,6	-
WC-496	26,5	34	7,6	19,7	10,2



Obr.3.16 Výsledky fázové analýzy povlaků WC-Cr₃C₂-Ni stříkaných ve VZÚ Plzeň (HVOF, JP-5000) [74], přiřazení povlaků k číselnému označení dle tabulky Tab.3.10

Porovnání jednotlivých typů prášků ve vztahu k mikrostruktuře provedl také Berger a kol. [5] u materiálu WC-Co-4%Cr. Hodnotil celkem 5 typů prášků: sintrovaný a drcený (1), sintrovaný a drcený o jemné a hrubé zrnitosti (2 a 3), aglomerovaný a plasma densified (4) a poslední aglomerovaný a sintrovaný (5). X-ray difrakcí bylo zjištěno, že karbidy WC byly hlavní fází u všech testovaných prášků. V prášku (1) byla kromě WC a Co detekována také η -fáze Co₃W₃C. V prášku 2 a 3 byla navíc detekována fáze Co₃W₉C a nebyla zjištěna žádná přítomnost kobaltu. Prášek (4) a (5) vykazoval vedle majoritní WC fáze také fázi W₂C a čistý Co. U prášku (4) byla přítomnost W₂C připisována teplotnímu rozkladu WC během plasmatického procesu zhušťování prášku při jeho výrobě. HVOF stříkané povlaky pak obsahovaly ve všech případech fáze WC, W₂C a amorfní fázi. V povlaku stříkaného práškem (3) byla navíc zjištěna přítomnost Co₃W₃C a Co₃W₉C₄ a v povlaku stříkaného práškem (5) čistý W. Vztahem mezi výrobou prášků a mikrostrukturou povlaků se také zabýval Wirojanupatum [119], který analyzoval rozdíly ve fázovém složení povlaků Cr₃C₂-NiCr. U povlaku stříkaného míšeným práškem (plynem atomizovaný NiCr a Cr₃C₂) detekoval fáze Cr₃C₂, Ni(Cr), Cr₂O₃; u povlaku stříkaného sintrovaným a drceným práškem navíc fáze Cr₇C₃ a CrO a u kompozitního (speciální technologie výroby prášku dle Praxair) fáze Cr₂₃C₆, Cr(Ni), CrO, Cr₂O₃, Cr₃O₄. Je zřejmé, že rozdíly v mikrostrukturním zastoupení fází jsou značné.

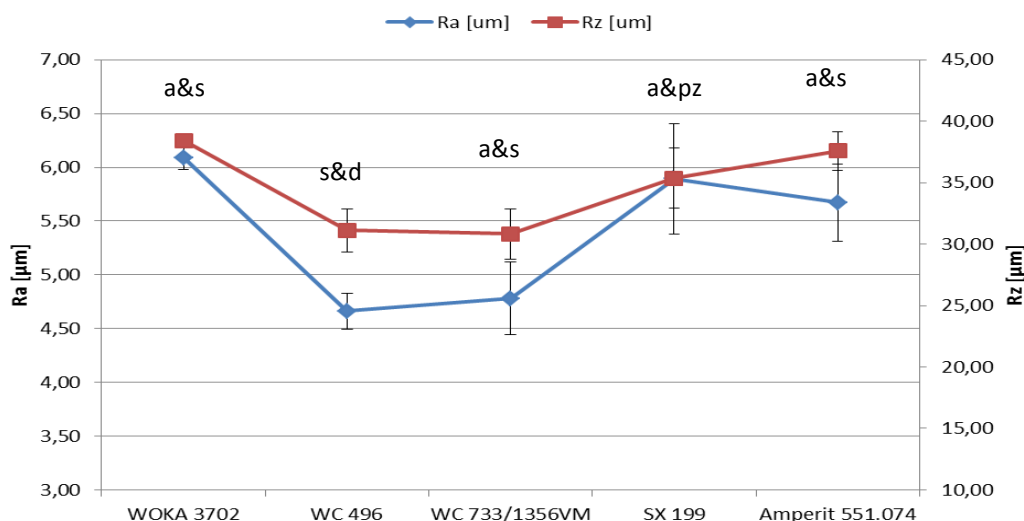
3.2.2.2 Drsnost povrchu

Povrchová drsnost byla měřena ve VZÚ Plzeň pomocí drsnoměru Mitutoyo SJ201P. Výsledky jsou průměrnou hodnotou celkem pěti měření v nezávislých směrech, výsledné

hodnoty jsou uvedeny v Tab.13 a na Obr.3.17. Nejvyšší povrchová drsnost byla naměřena u povlaku WOKA3702, SX199 a Amperit551.074. Přestože rozdíly v povrchové drsnosti povlaků nejsou zanedbatelné, nelze stanovit žádná závislost mezi typem vstupního prášku a povrchovou drsností povlaku po nástřiku.

Tab.3.13 Výsledky měření drsnosti povrchu

Povlak	Ra [μm]		Rz [μm]	
WOKA 3702	6,09	0,11	38,43	0,46
WC 496	4,66	0,17	31,13	1,76
WC 733/1356VM	4,78	0,33	30,83	2,03
SX 199	5,89	0,35	35,38	2,42
Amperit 551.074	5,67	0,36	37,58	1,60



Obr.3.17 Povrchová drsnost v závislosti na vstupním prášku

3.2.2.3 Depoziční účinnost

Výsledky měření depoziční účinnosti jsou uvedeny v Tab.3.14. Depoziční účinnost byla stanovena totožným způsobem, jak je uvedeno v kapitole 3.1.1. Výsledky měření neukazují významnější rozdíly v depoziční účinnosti mezi jednotlivými povlaky.

Tab.3.14 Relativní depoziční účinnost, tloušťka povlaku na 1 přejezd (rychlost posuvu 250mm/s, rychlost podávání prášku 130g/min)

Povlak	WOKA	SX199	Amperit 551	WC733	WC496
Tloušťka povlaku na 1 přejezd [μm]	0,061	0,055	0,057	0,059	0,060

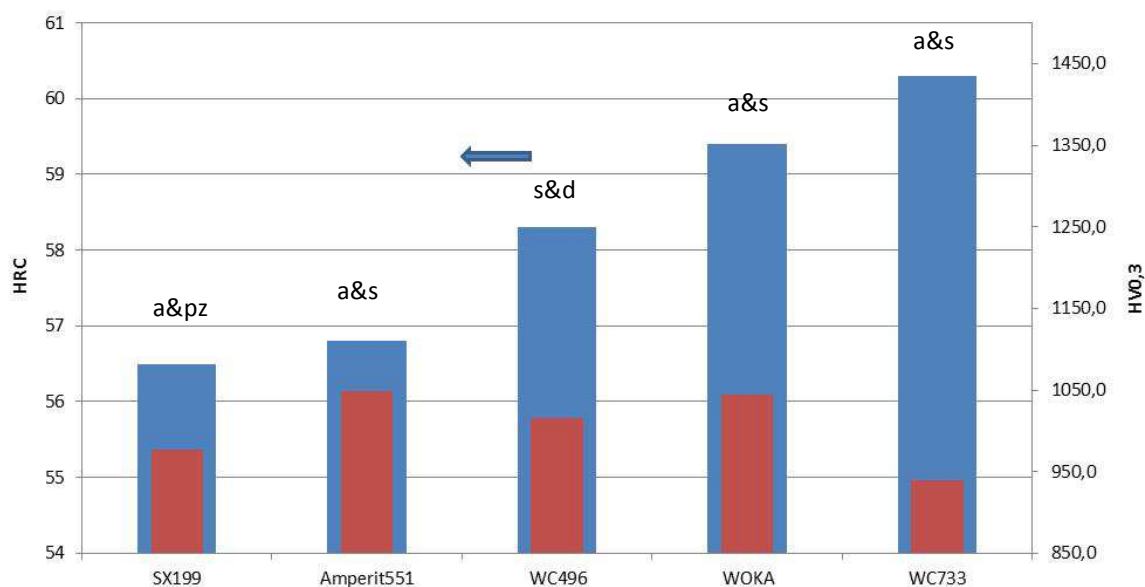
3.2.2.4 Tvrdost HR15N a mikrotvrdost HV_{0,3}

Tvrdost povlaků byla měřena ve VZÚ Plzeň pomocí tvrdoměrů Hommel Tester (HR15N) a LECO DM400A (HV_{0,3}), výsledné hodnoty uvedené v Tab.3.15 jsou průměrné hodnoty celkem

5ti (HR15N) a 10ti ($HV_{0,3}$) měření. Mikrotvrdość povlaků je pro všechny typy téměř stejná, nejsou zaznamenány významnější rozdíly v naměřených hodnotách. Nepatrně vyšší mikrotvrdość je zřejmá u povlaku Amperit551.074 a WOKA. Nicméně vzhledem k vysoké odchylce měření, která je u žárově stříkaných povlaků běžná, je nelze objektivně hodnotit jako povlaky s nejvyšší mikrotvrdością. V případě těchto povlaků lze zvýšenou odchylku měření přičítat především k nehomogenitě rozložení fází a různorodé velikost WC fáze v povlaku. Významnější rozdíly lze zaznamenat u hodnot makrotvrdości HR15N případně HRC (převedeno pomocí převodních tabulek). U povlaku WC733 bylo naměřeno přes 60HRC, což odpovídá tvrdosti příbuzného kovokeramického povlaku WC-10%Co4%Cr, kde zastoupení WC fáze ve vstupním prášku je 86%, kdežto u materiálů WC-Cr₃C₂-Ni je to pouze 68%. Tvrdość povlaků je však závislá i na nástřikových parametrech ovlivňující mikrostrukturu povlaku, rozklad WC fáze, vnik tvrdých a křehkých fází, apod., jak je uvedeno v kapitole 2.5.5. Nejnížší makro i mikrotvrdość byla naměřena u povlaku SX199. Přítomnost trhlin v povlaku spolu s nízkým zastoupením WC fáze a vyšší přítomnost oxidů a pórů, zhoršuje pevnostní charakteristiky tohoto povlaku.

Tab.3.15 Povrchová tvrdost povlaků WC-Cr₃C₂-Ni

Označení	HR15N	HRC	HV _{0,3}	Sm.odch HV _{0,3}
SX199	88,6	56,5	976,3	75,6
Amperit551	88,8	56,8	1048,2	117,7
WC496	89,5	58,3	1016,0	62,7
WOKA	89,9	59,4	1043,8	108,9
WC733	90,4	60,3	939,3	78,5



Obr.3.18 Grafické porovnání makrotvrdości HRC a mikrotvrdości $HV_{0,3}$ v závislosti na vstupním prášku

3.2.2.5 Abrazivní opotřebení

K hodnocení odolnosti proti opotřebení byla zvolena zkouška abrazivním opotřebením dle normy ASTM G-65. Měření bylo provedeno ve VZÚ Plzeň v Laboratoři tribologie. Parametry měření jsou následující: zatížení 22N, abrazivní médium Al_2O_3 o zrnitosti 200-300 μ m, protikus pryž (označení DSRW) a při druhém testu ocel (označení DSSW). Princip metody je popsán v kapitole 2.5.2.1, Obr.2.22. Výsledky měření jsou uvedeny v Tab.3.16 a v grafech na Obr.3.19-3.20. Rozdíl mezi oběma metodami zkoušek spočívá pouze v protikuse, pomocí kterého je abrazivo vnášeno mezi kontaktní dvojici (povlak/protikus pryžové nebo ocelové kolo).

Trend opotřebení se mezi jednotlivými povlaky nemění. K nejvyššímu opotřebením dochází u povlaku SX199 (plasmaticky zhuštěný) a poté sestupně od WC496 (sint.&drcený), WC733 (agl.&sint), Amperit551.074 (agl.&sint). Nejméně byl opotřebován povlak WOKA (agl.&sint). Nejnižší úbytky materiálu byly tedy naměřeny u povlaků, jejichž vstupní prášek byl aglomerovaný&sintovaný. Nízká abrazivní odolnost povlaku SX199 je podpořena jeho nežádoucím mikrostrukturním složením. V povlaku se vyskytuje vysoké množství oxidu NiO a nejvyšší výskyt základní fáze WC, u které dochází při nástřiku k rozpadu na křehkou fázi W_2C . Vysoký podíl křehké fáze W_2C , který byl v povlaku pomocí Rietveldovy analýzy detekován v hm.% 45%, podporuje při zatížení povlaku tvorbu trhlin po obvodu karbidů, což napomáhá jejich uvolnění. Tato fáze se vyskytuje v okolí WC karbidických zrn a její případné praskání při zatížení vede ke snadnějšímu uvolňování a vydírání karbidů z povlaku. Porovnáním výsledků Rietveldovy analýzy je vidět exponenciální závislost mezi rychlostí opotřebení a množstvím fáze W_2C v povlaku. Čím vyšší je její zastoupení, tím rychleji dochází k opotřebením, viz Obr.21a,b. Podobnou shodu a stejnou závislost lze vyjádřit i pro fázi WC (čím vyšší podíl WC, tím lepší abrazivní schopnosti), viz Obr.21.c,d. Dalším negativním vlivem na odolnost proti abrazivnímu opotřebením je přítomnost oxidů, které se soustředí především na hranice jednotlivých splatek. Oxidy snižují kohezní pevnost mezi jednotlivými splatek, čímž dochází ke snížení soudržnosti a pevnosti povlaku. Vysoký podíl oxidických fází byl vedle povlaku SX199, zaznamenán také v povlaku WC-496 a WC-733, u kterých také byla v porovnání s ostatními agl.&sint. materiály (Amperit551 a WOKA) naměřena nižší odolnost proti opotřebením. Povlaky Amperit551 a WOKA obsahují vysoký podíl WC fáze, což podporuje otěruvzdornost povlaku.

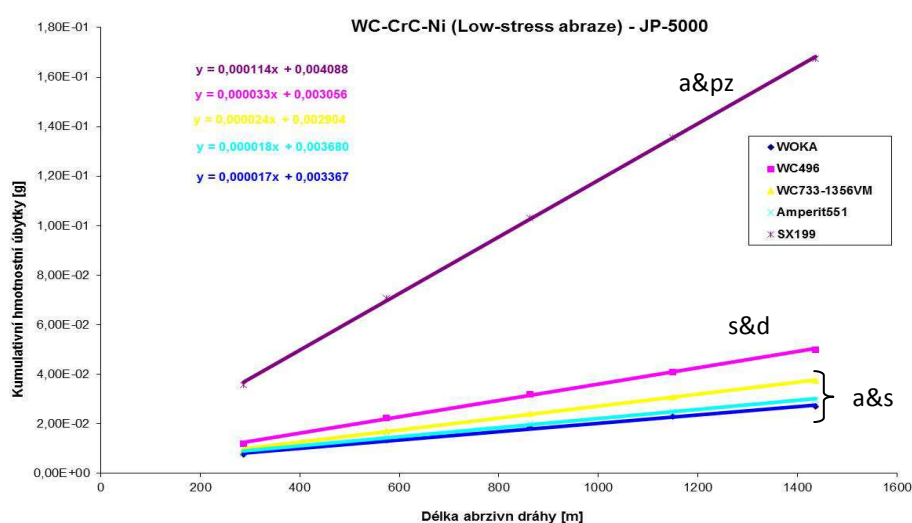
Při DSSW zkouškách došlo ke zvýšení opotřebením u všech povlaků více než o řád. Tento drastický nárůst opotřebením způsobuje především vtlačování abrazivních částic do povrchu povlaku a silné rýhování ve směru abraze ocelovým protikusem. U DSRW zkoušek je tlakové napětí vynaložené abrazivními částicemi absorbováno pryžovým protikusem, což zmírňuje napětí mezi obrušovanými protikusy. Prudký nárůst opotřebením při DSSW zkoušek není příliš

příznivý a z kvalitativního hlediska svědčí o slabé vazbě mezi jednotlivými strukturními prvky povlaku. V kritických oblastech na rozhraní splatů, kde se vyskytují především oxidické fáze a póry, se soustřeďuje vysoká koncentrace napětí, která převyšuje kohezní pevnost povlaku.

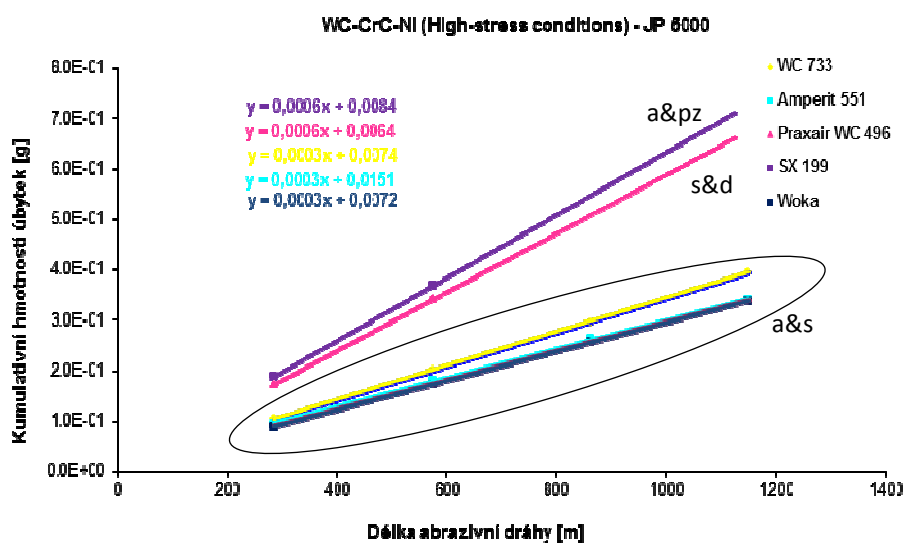
Tab.3.16 Výsledky zkoušek abrazivního opotřebení

Povlak	Rychlost opotřebení DSRW [g/min]	Koeficient opotřebení DSRW [g/Nm]	Rychlost opotřebení DSSW [g/min]	Koeficient opotřebení DSSW [g/Nm]
WOKA	1,70E-05	7,73E-07	3,00E-04	1,36E-05
WC496	3,30E-05	1,50E-06	6,00E-04	2,72E-05
WC733	2,40E-05	1,09E-06	3,00E-04	1,36E-05
AMP551	1,80E-05	8,18E-07	3,00E-04	1,36E-05
SX199	1,14E-04	5,18E-06	6,00E-04	2,72E-05

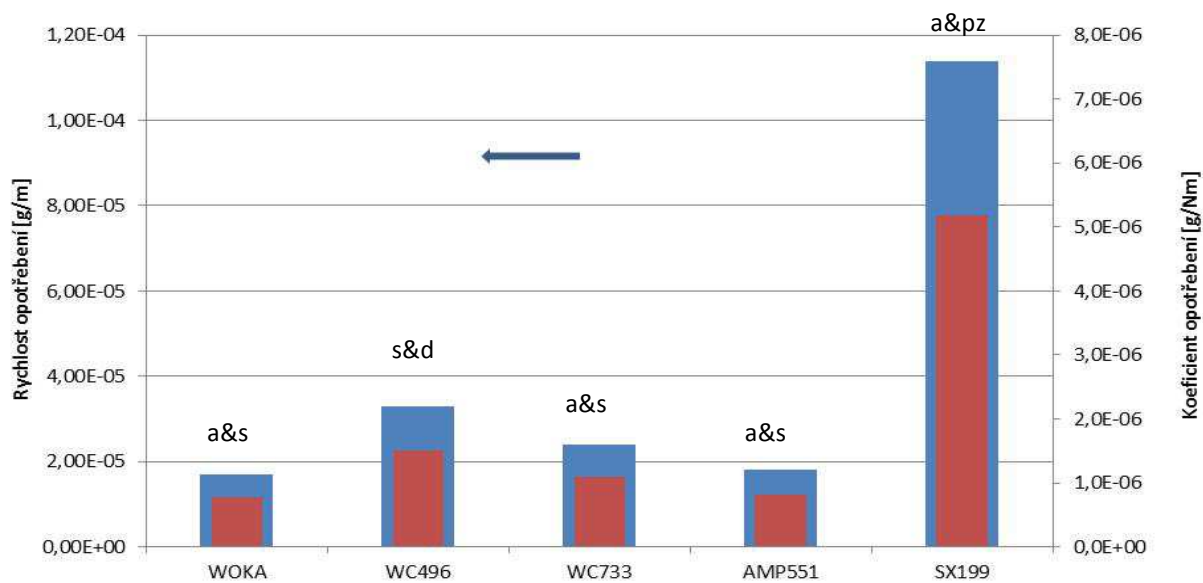
a)



b)

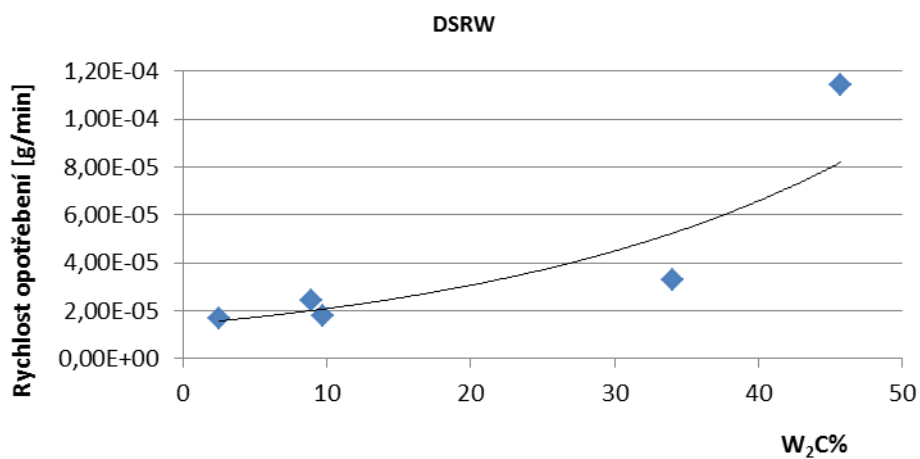


Obr.3.19 a) Abrazivní opotřebení povlaků dle ASTM-G65, DSRW: zatížení 22N, protikus pryž, abrazivo Al_2O_3 o zrnitosti 200-300 μm , b) DSSW: zatížení 22N, protikus ocel, abrazivo Al_2O_3 o zrnitosti 200-300 μm

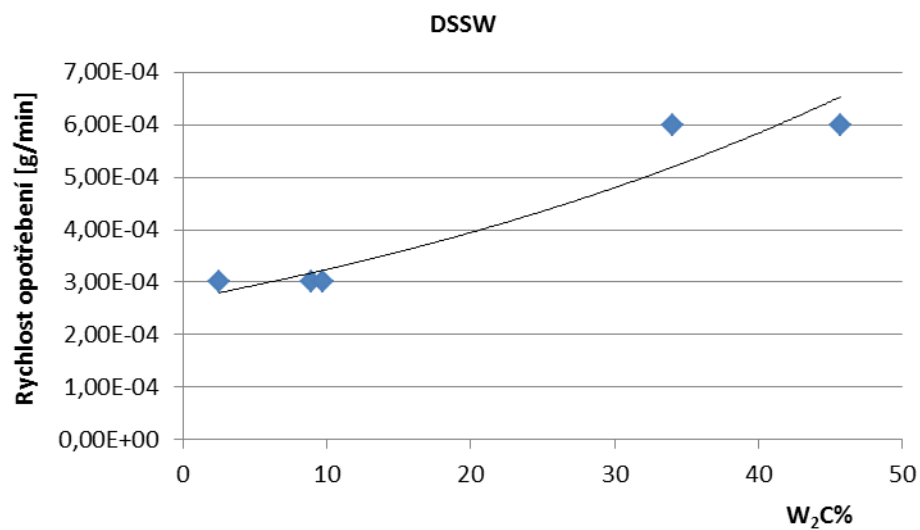


Obr.3.20 Grafické srovnání úbytků materiálu

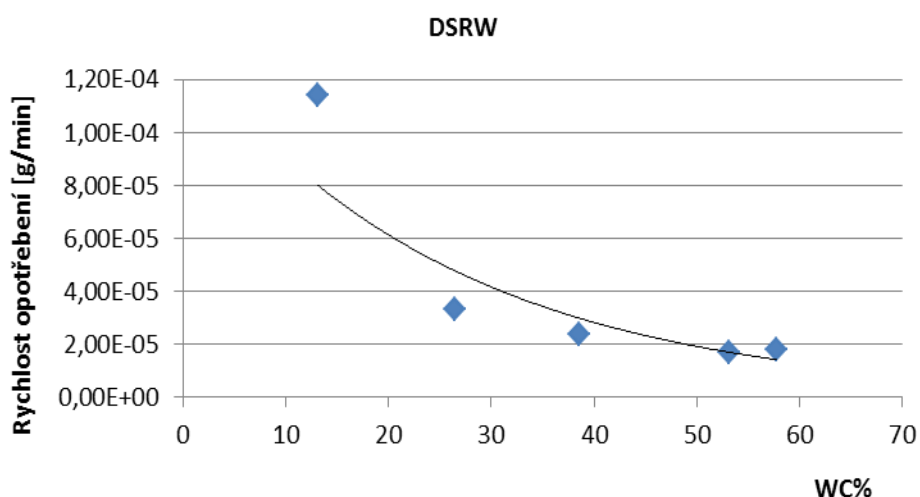
a)



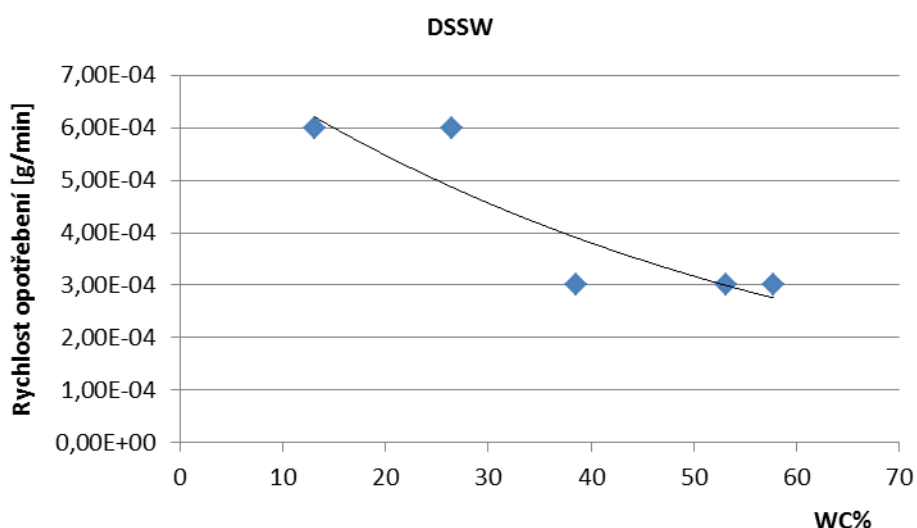
b)



c)



b)



Obr.3.21: Závislost rychlosti opotřebení při DSRW a DSSW zkouškách na: a,b) množství W_2C fáze v povlaku, c,d) WC fáze v povlaku

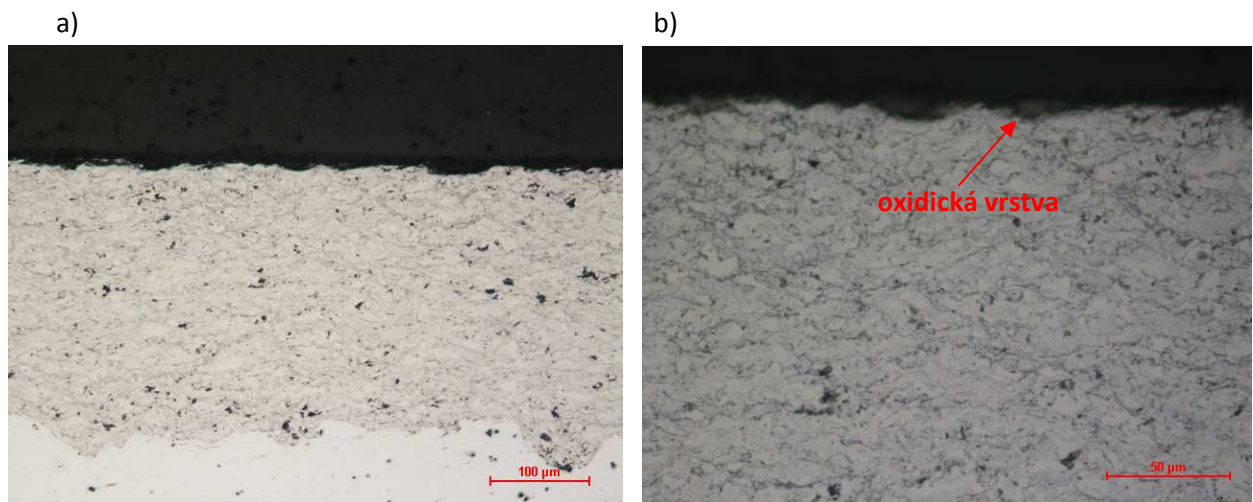
Berger a kol. [5] se zabýval hodnocením odolnosti proti opotřebení povlaků WC-CoCr v závislosti na vstupním prášku. Nejvyšší odolnost proti opotřebení zjistil u povlak prášku (sintr.&drcený 2-30 μm (1)), dále pak prášek (sintr.&drcený) o jemné zrnitosti (10-17 μm). Ve středu hodnot a stejných výsledků dosáhly povlaky prášku (agl.& sint. 3-43 μm a agl.&plasmaticky zhuštěný 12-26 μm). Nejnížší abrazivní odolnost pak byla přiřazena k povlaku prášku (sintr.&drcený) o hrubé zrnitosti (3-43 μm), jejíž hodnota byla dvakrát vyšší než v případě prášku (1). Rozdíly v odolnosti proti opotřebení připisuje především rozdílům v zrnitosti prášku, zaměřením se na vztah mezi vlastnostmi vstupních prášků a opotřebením doporučuje pro další výzkum. Matthauss a kol. [120] hodnotil mechanické vlastnosti povlaku v

závislosti na velikosti částic prášku a na velikosti karbidických částic povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$. Zjistil významnou dekarburizaci a rozklad karbidů během nástřiku u nano-prášků (velikost 5-10 μm , aglomerovaný&situovaný, zhuštěný plasmou a drcený), což způsobilo snížení tvrdosti povlaku, avšak odolnost proti kluznému opotřebení byla vyšší přibližně o 50% v porovnání se standardním povlakem stříkaným aglomerovaným práškem. Wirojanupatum [119] při hodnocení vztahu výroby prášku na abrazivní odolnost povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ zaznamenal u povlaku stříkaného míšeným práškem, kde jsou karbidy a kovové fáze během nástřiku odděleny, nižší abrazivní schopnosti. Tento typ prášku vykazoval nízkou depoziční účinnost a v mikrostruktuře povlaku se vyskytovalo značné množství trhlin mezi jednotlivými fázemi a uvnitř karbidických částic. Překvapivě vysoká tvrdost a odolnost proti abrazi se projevila u povlaku stříkaného sintrovaným a drceným práškem, který vykazoval značnou reakci během nástřiku následkem oxidace a rozkladu karbidů.

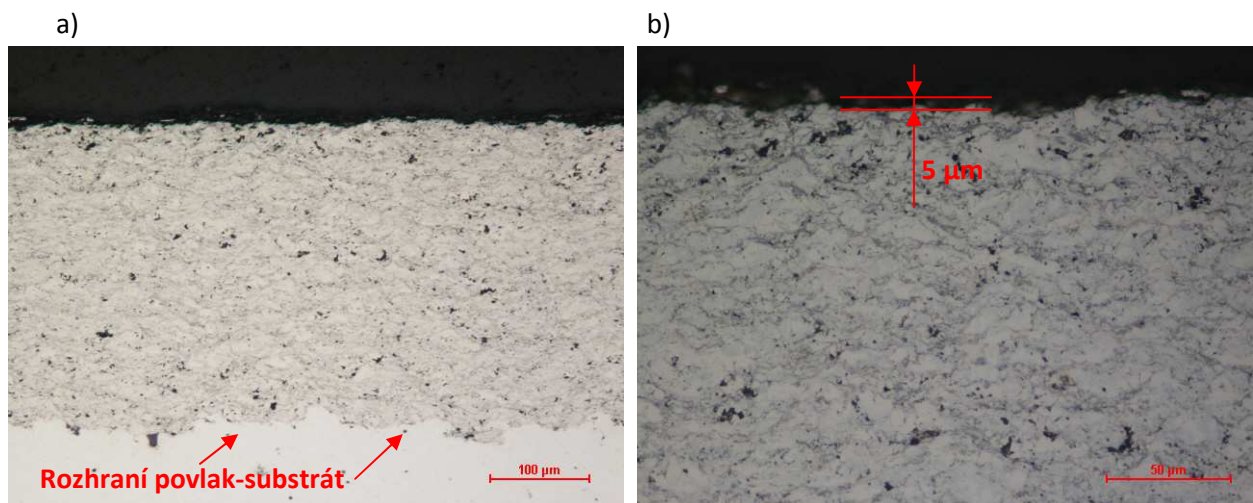
3.2.2.6 Oxidace

Výrobci prášků v atestech (certifikáty prášků) uvádějí použitelnost HVOF stříkaného povlaku $\text{WC-Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ do teplot 700°-750°C (dle výrobce). Na základě této vstupní informace byly hodnocené povlaky podrobeny teplotním zkouškám v oxidické atmosféře při tepelném zatížení 600°C, 700°C a 800°C po dobu 24 a 116 hodin. Oxidační zkoušky byly provedeny ve VZÚ Plzeň v oddělení Tepelného zpracování, v el. peci za přístupu vzduchu. Po tepelném ovlivnění byl proveden metalografický výbrus dle postupu pro metalografickou přípravu kovokeramických materiálů na příčném řezu povlaky. Fotodokumentace optického mikroskopu je uvedena na následujících snímcích v Obr.3.22-Obr.3.36. V kapitole 3.2.2.6.1 je zhodnocena změna makrotvrdosti a mikrotvrdosti vlivem působení teplotního zatížení. Z uvedených mikrostrukturních snímků je zjevná oxidace povrchu povlaků již po expozici při 600°C (116hod). Vzniklá oxidická vrstva je u všech povlaků velmi tenká, o tloušťce 5 μm . Stejná vrstva o této tloušťce se vyskytuje i po expozici při 700°C (116hod.). U žádného z povlaků nedošlo k průchodu kyslíku povlakem, který by měl za následek napadení substrátu (základního materiálu oceli ČSN11373) a porušení rozhraní mezi povlakem a substrátem. Všechny testované povlaky se na základě mikrostruktury jeví odolné do 700°C a ani po expozici při 116 hodinách nejsou ani na povrchu povlaků, případně uvnitř povlaku, sledovány výraznější změny. Při expozici 800°C však dochází k degradaci povrchu všech povlaků již po 24hodinách, které po 116hodinách vrcholí totálním spálením povlaku, u povlaku Amperit 551 a WC733 dokonce k jeho samovolnému oddělení od základního materiálu, viz Obr.3.37, kdy u povlaků dochází k rychlé oxidaci a oduhličení povrchu. Oxidace postupuje ve směru od povrchu k rozhraní povlak-

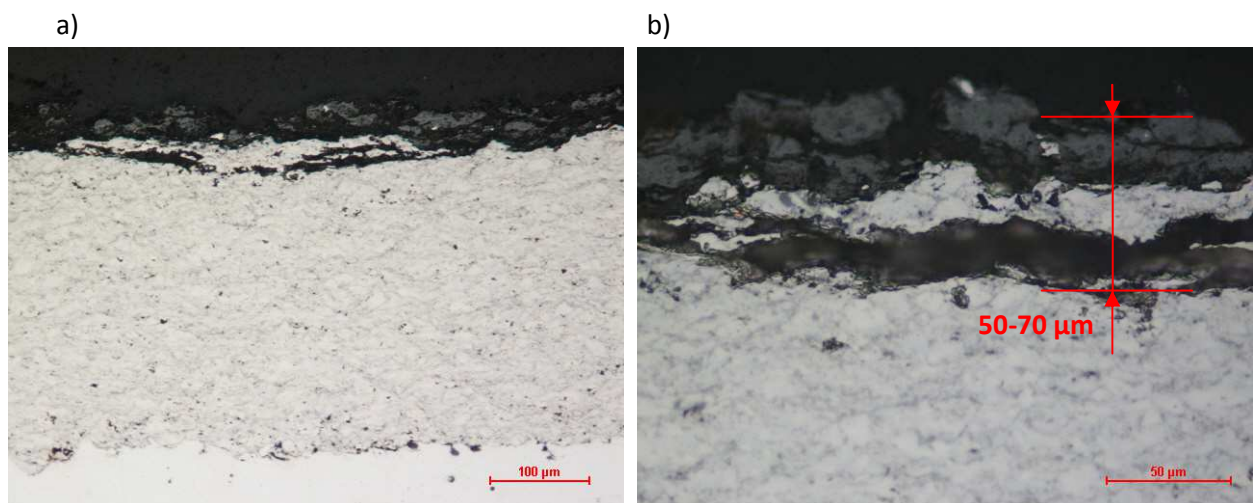
substrát postupným rozpadem strukturních fází. Tento degradační mechanismus je pozorován u všech povlaků kromě povlaku SX199, který i při teplotě 800°C zůstal po 24hodinách neporušen, viz Obr.3.36 a povrch byl pokryt tenkou oxidickou vrstvou (o tloušťce 15 μ m). K rozsáhlejší oxidaci u tohoto povlaku došlo až po delší tepelné expozici (116hodin). Povrch povlaků po expozici při 800°C je zdokumentován na fotografii v Obr.3.37. Na povrchu povlaků se objevuje jemný prášek, který patrně souvisí s procesem oduhličování a s pravděpodobným vznikem oxidické fáze Cr₂O₃, NiO, případně NiWO₄, WO₃. V povlacích je obsažena i fáze Cr₃C₂, dle rtg analýzy tepelně neovlivněných povlaků provedené na ČVUT v Praze, viz kapitola 3.2.2.1. K dekarburizaci této fáze však dochází až při dosažení vyšších teplot, cca kolem 950°C. U povlaku SX199, u kterého nebyly ve struktuře detekovány nižší karbidy na bázi CrC, dochází přednostně k rozpadu fází WC a W₂C, které jsou v povlaku zastoupeny jako majoritní. Pro zjištění strukturních změn, ke kterým na povrchu povlaků při jejich tepelném zatížení dochází, je vhodné provést dlouhodobější oxidační zkoušky a zařadit rtg analýzu povrchu a mikrostruktury v řezu povlaky.



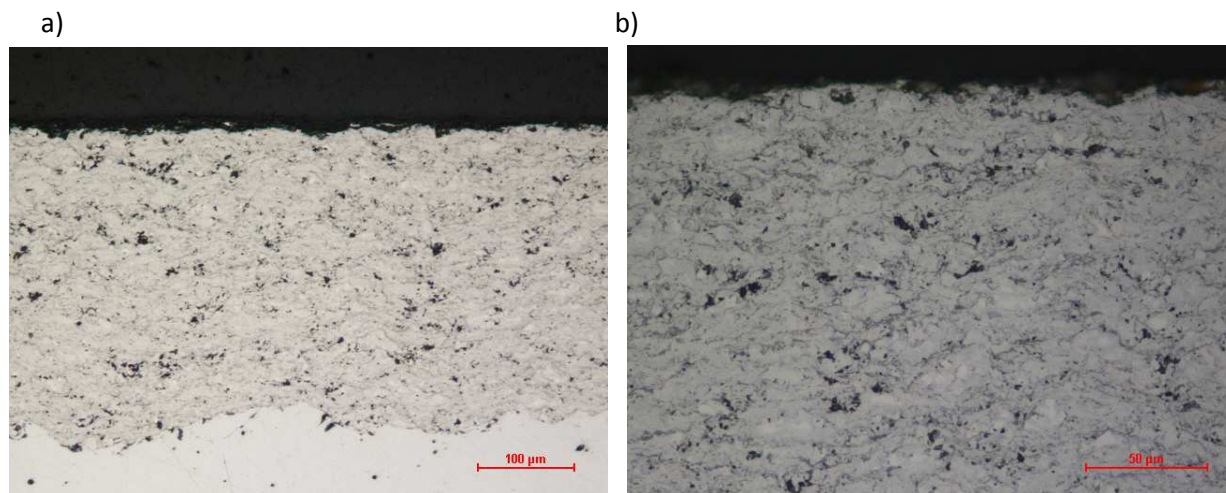
Obr.3.22 OM fotodokumentace mikrostruktury povlaku WC496 po expozici 116hod při teplotě 600°C, a) 200x zvětšeno, b) 500x zvětšeno



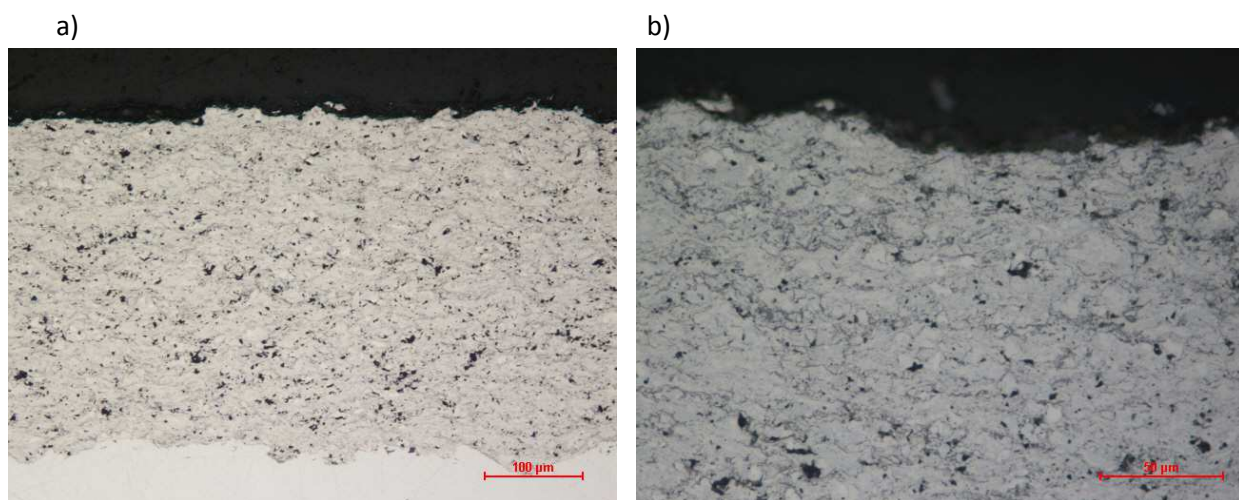
Obr.3.23 OM fotodokumentace mikrostruktury povlaku WC496 po expozici 116hod při teplotě 700°C, a) 200x zvětšeno, b) 500x zvětšeno



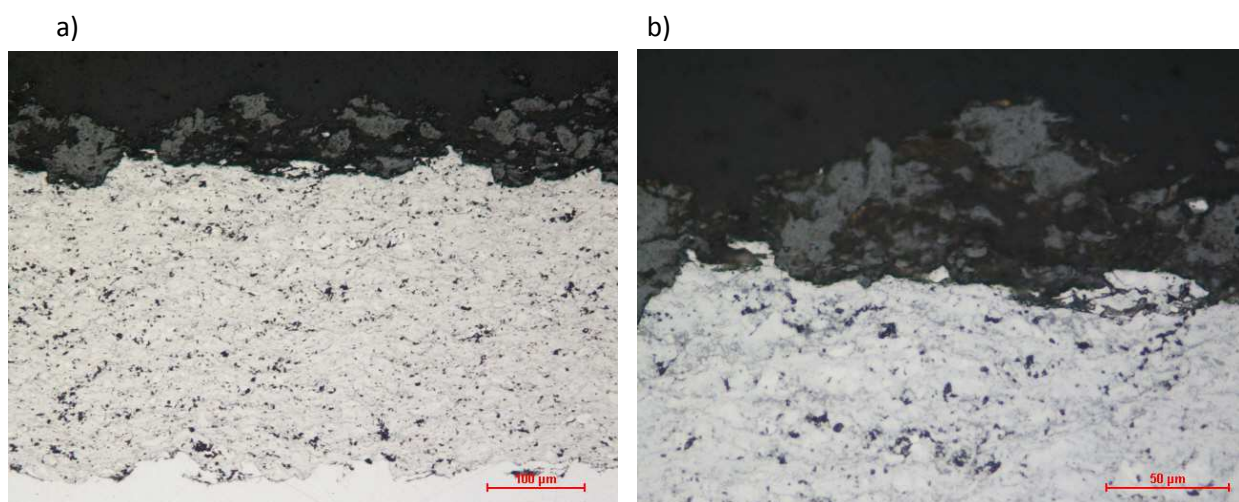
Obr.3.24 OM fotodokumentace mikrostruktury povlaku WC496 po expozici 24hod při teplotě 800°C, a) 200x zvětšeno, b) 500x zvětšeno



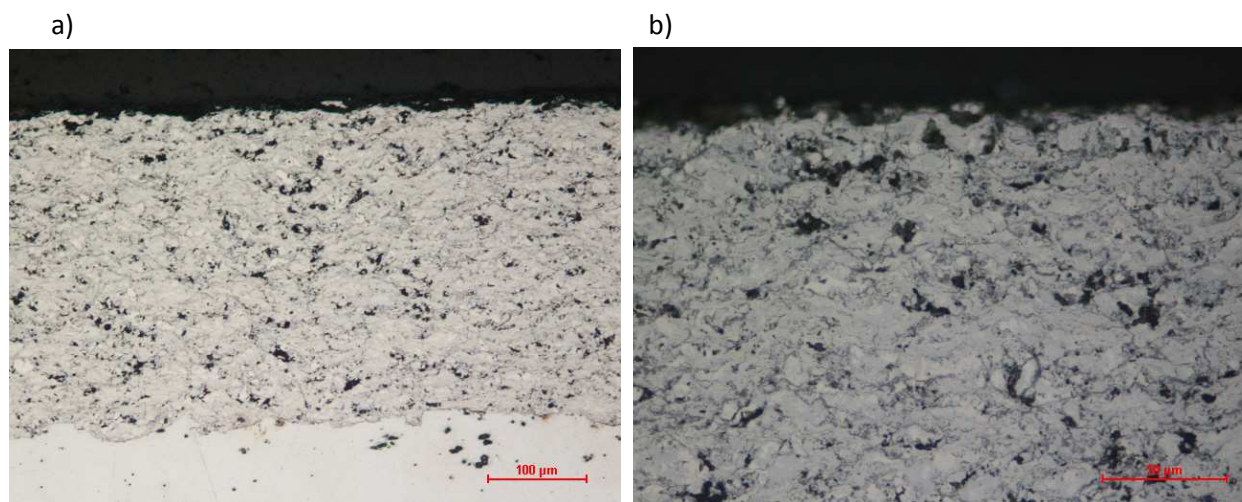
Obr.3.25 OM fotodokumentace mikrostruktury povlaku WC733 po expozici 116hod při teplotě 600°C, a) 200x zvětšeno, b) 500x zvětšeno



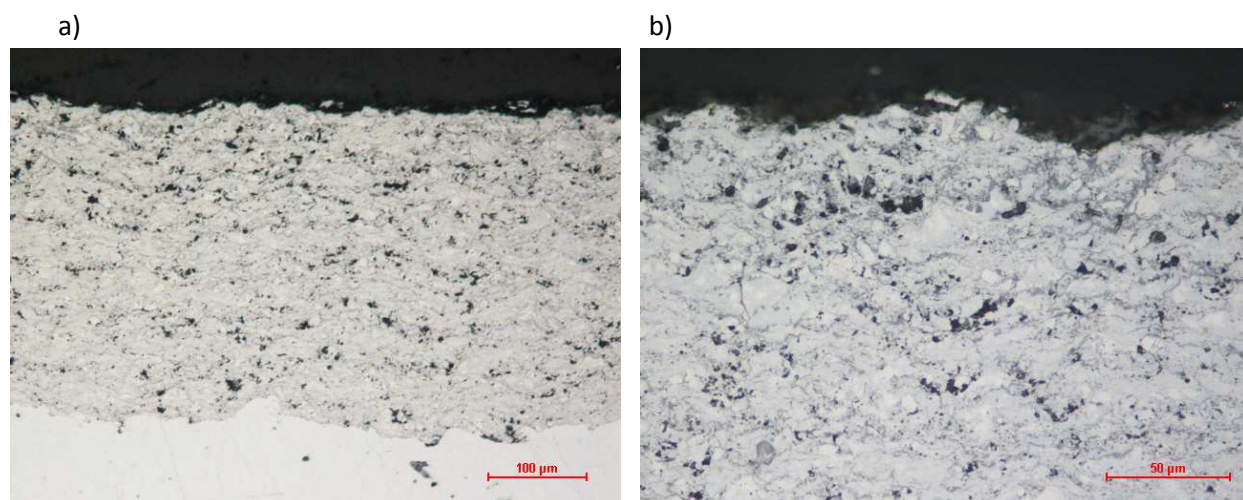
Obr.3.26 OM fotodokumentace mikrostruktury povlaku WC733 po expozici 116hod při teplotě 700°C, a) 200x zvětšeno, b) 500x zvětšeno



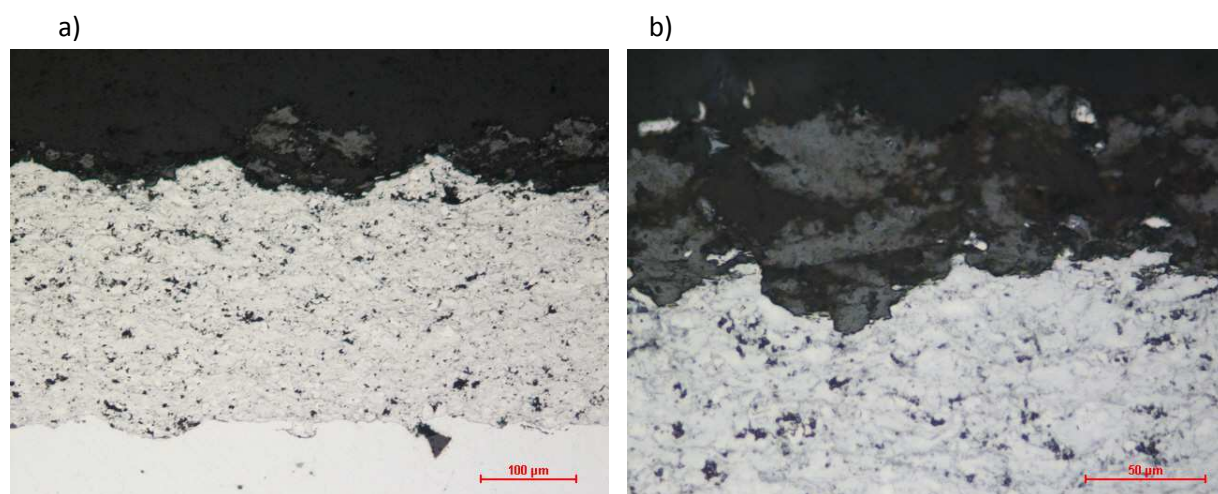
Obr.3.27 OM fotodokumentace mikrostruktury povlaku WC733 po expozici 24hod při teplotě 800°C, a) 200x zvětšeno, b) 500x zvětšeno



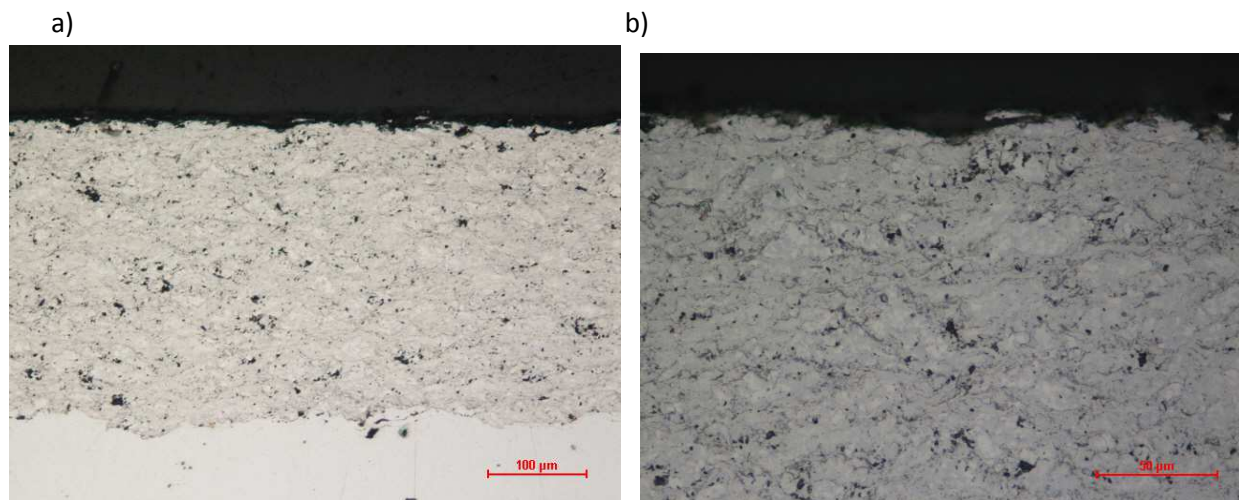
Obr.3.28 OM fotodokumentace mikrostruktury povlaku Amperit 551 po expozici 116hod při teplotě 600°C, a) 200x zvětšeno, b) 500x zvětšeno



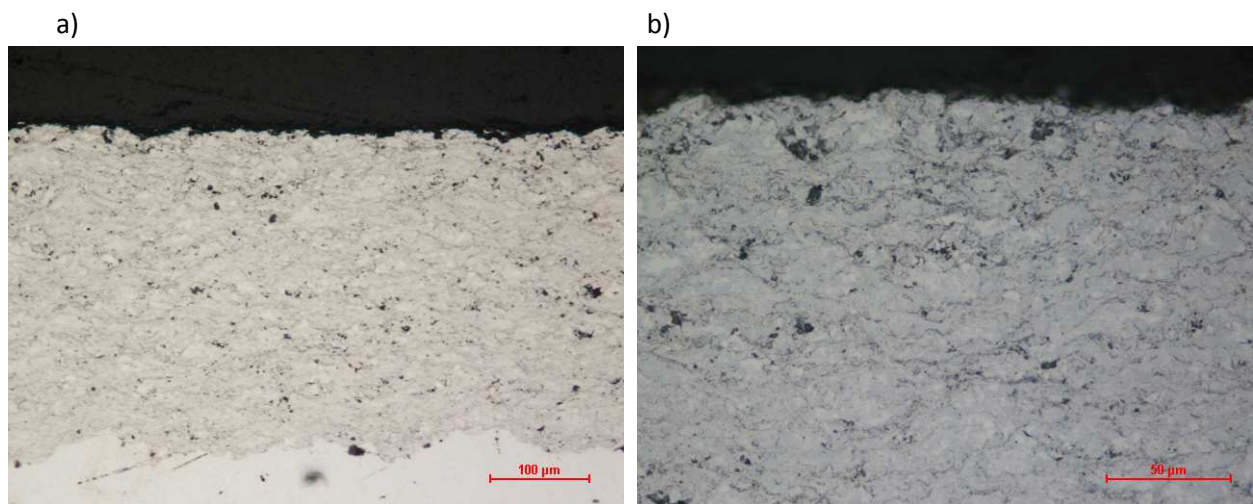
Obr.3.29 OM fotodokumentace mikrostruktury povlaku Amperit 551 po expozici 116hod při teplotě 700°C, a) 200x zvětšeno, b) 500x zvětšeno



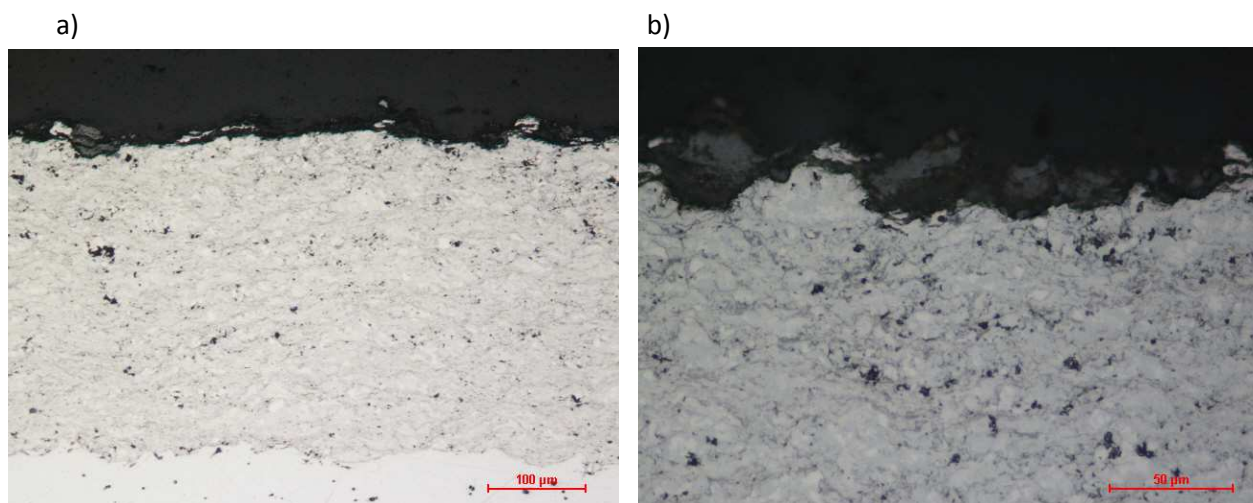
Obr.3.30 OM fotodokumentace mikrostruktury povlaku Amperit 551 po expozici 24hod při teplotě 800°C, a) 200x zvětšeno, b) 500x zvětšeno



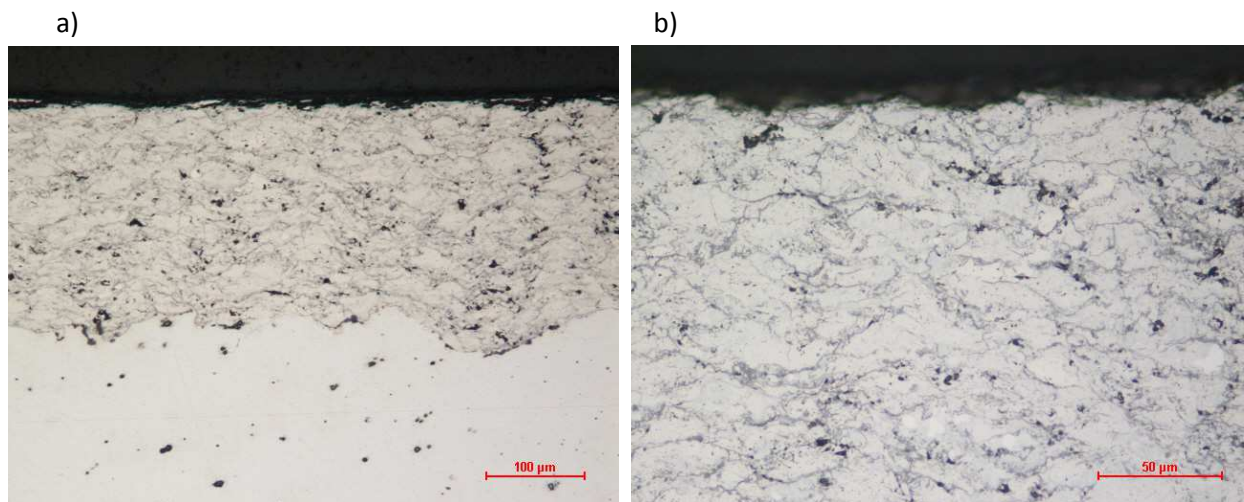
Obr.3.31 OM fotodokumentace mikrostruktury povlaku WOKA po expozici 116hod při teplotě 600°C, a) 200x zvětšeno, b) 500x zvětšeno



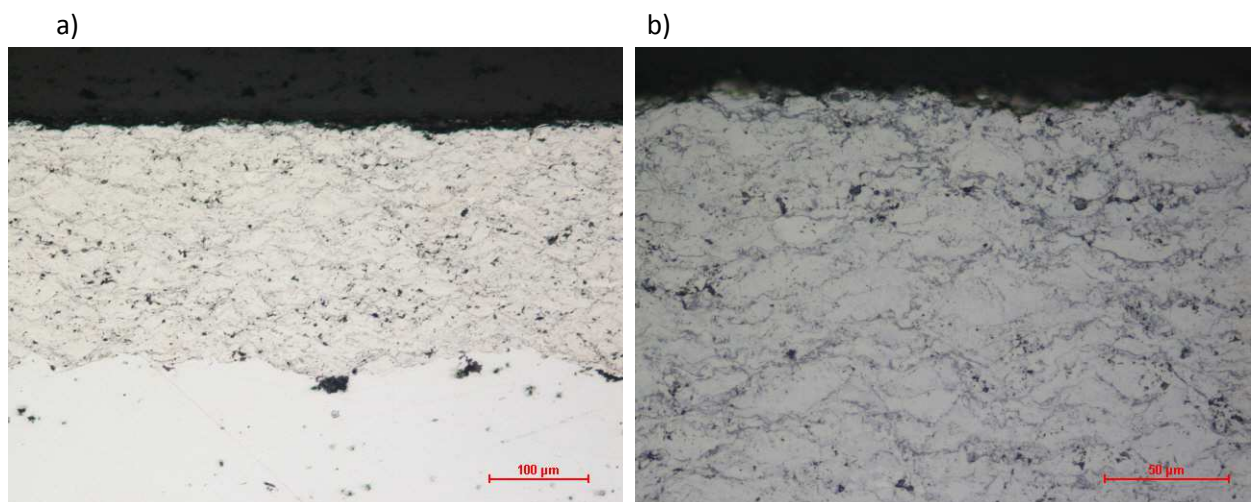
Obr.3.32 OM fotodokumentace mikrostruktury povlaku WOKA po expozici 116hod při teplotě 700°C, a) 200x zvětšeno, b) 500x zvětšeno



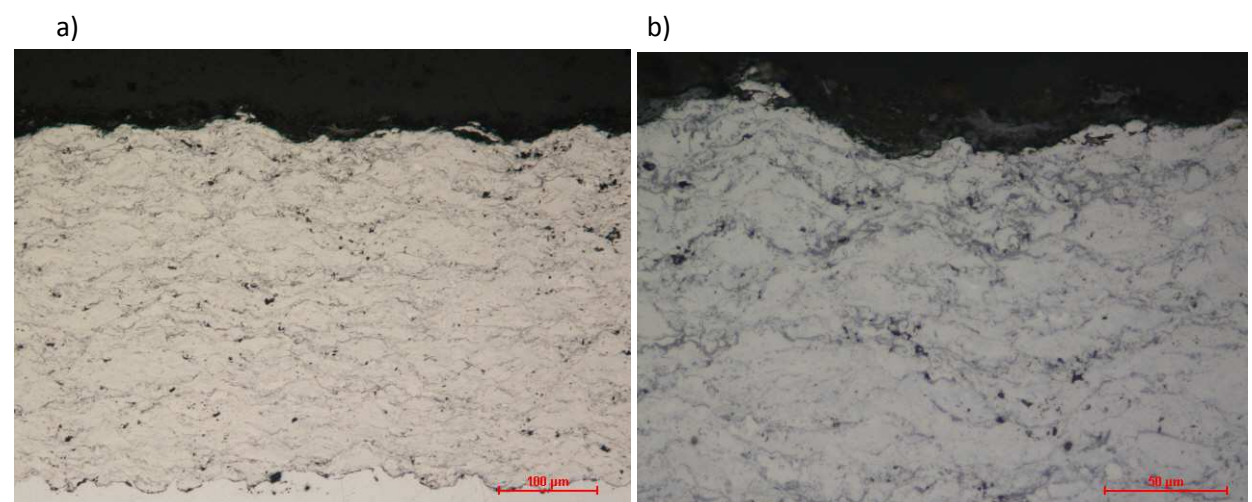
Obr.3.33 OM fotodokumentace mikrostruktury povlaku WOKA po expozici 24hod při teplotě 800°C, a) 200x zvětšeno, b) 500x zvětšeno



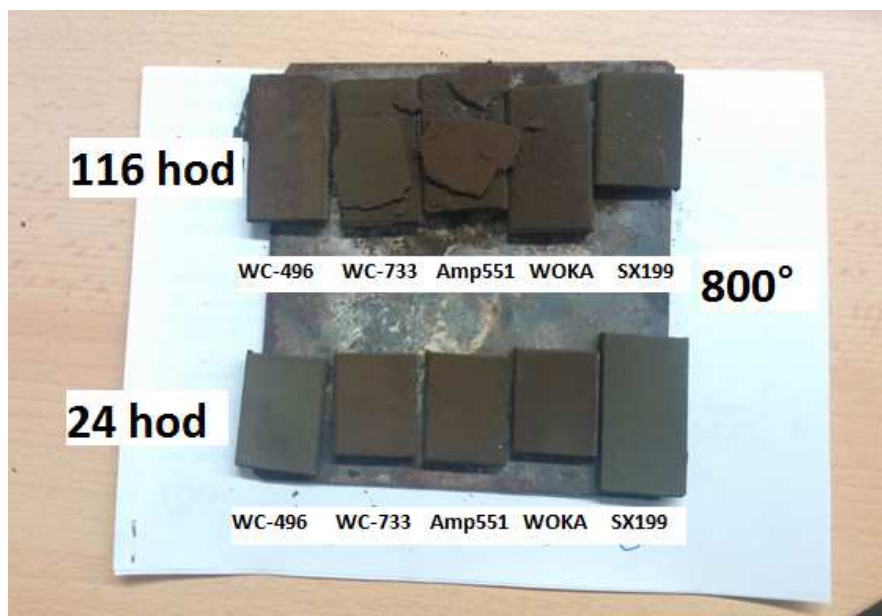
Obr.3.34 OM fotodokumentace mikrostruktury povlaku SX199 po expozici 116hod při teplotě 600°C, a) 200x zvětšeno, b) 500x zvětšeno



Obr.3.35 OM fotodokumentace mikrostruktury povlaku SX199 po expozici 116hod při teplotě 700°C, a) 200x zvětšeno, b) 500x zvětšeno



Obr.3.36 OM fotodokumentace mikrostruktury povlaku SX199 po expozici 24hod při teplotě 800°C, a) 200x zvětšeno, b) 500x zvětšeno



Obr.3.37 Povrch povlaků po expozici při 800°

3.2.2.6.1 Tvrdost povlaku v závislosti na tepelném ovlivnění

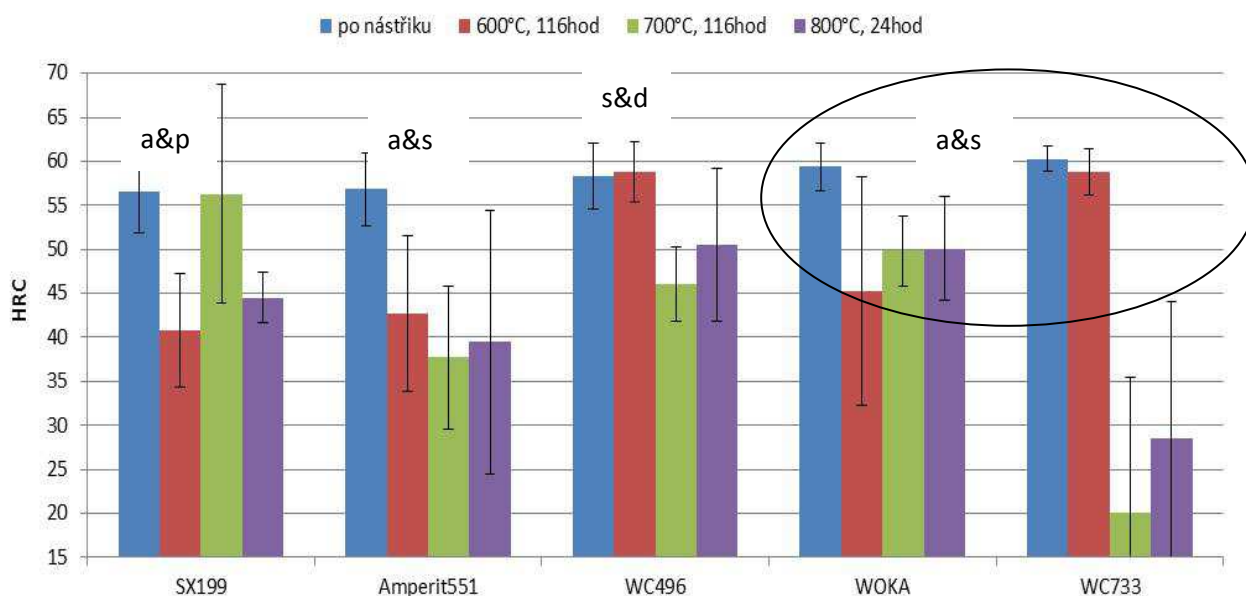
Po tepelné expozici byla na vzorcích měřena makrotvrdość HR15N na povrchu a mikrotvrdość HV_{0,3} na říčném řezu povlakem. Tvrdosti byly měřeny ve VZU Plzeň pomocí tvrdoměru Hommel Tester a LECO DM-400A. Výsledky měření jsou uvedeny v Tab.3.17 a 3.18 a zobrazeny v grafech na Obr.3.38-3.41. Tvrdosti byly měřeny na vzorcích, které byly exponovány po dobu 116hod, pouze pro teplotu 800°C byly k měření tvrdosti použity vzorky exponované 24hodin, a to vzhledem k totální degradaci povlaků, ke které po delší době expozice došlo.

Porovnáním makro a mikrotvrdości povlaků lze pozorovat zcela protichůdný trend v závislosti na teplotě. Povrchová tvrdost povlaků s teplotou klesla, kdežto mikrotvrdość povlaků se ve všech případech zvýšila. Snížení makrotvrdości vlivem působení teploty v oxidické atmosféře signalizuje, že dochází k degradaci povrchu dekarburizací a tvorbu křehkých oxidických fází, které mají horší mechanické vlastnosti. Vysoká odchylka měření potvrzuje velmi nestabilní a nehomogenní povrch. Pouze povlaky WC496 a WC733 udržují povrchovou tvrdost po expozici při 600°C, jinak se u všech testovaných povlaků makrotvrdość snížila (u WOKA z 59HRC klesá na 45HRC, u SX199 z 56HRC na 40HRC a u Amperit551.074 z 56HRC na 42HRC). U povlaku WC733 při expozici 700°C a 800°C rapidně klesla povrchová tvrdost až na hodnotu kolem 25HRC. Tento nepříznivý vliv tepoty se u jiného z hodnocených povlaků neprojevil. Výsledky měření mikrotvrdości na příčném řezu povlakem, ve střední oblasti uvnitř povlaku, ukazují na fázové změny struktury. Vzhledem k tomu, že mikrotvrdość je po tepelné expozici vždy vyšší, v mikrostruktuře povlaku pravděpodobně dochází k fázovým přeměnám,

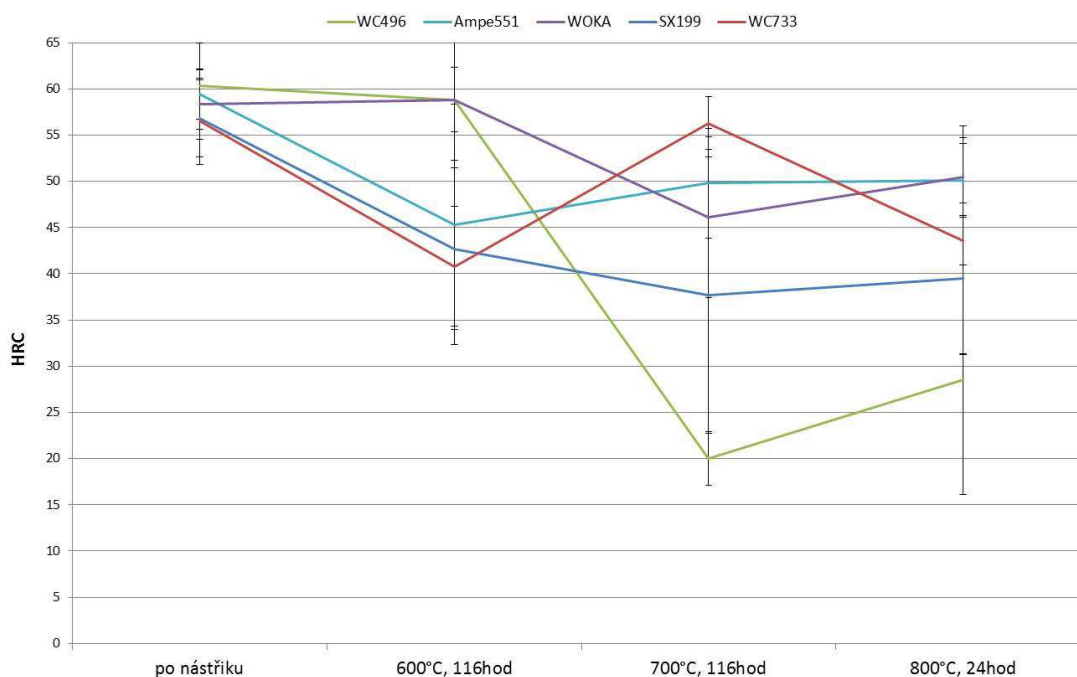
případně k precipitaci jemných karbidů. Výsledkem tepelného ovlivnění je, že mikrostruktura povlaku se bez přístupu vzduchu zpevňuje a povrch povlaku degraduje následkem oxidace.

Tab.3.17 Výsledky měření povrchové tvrdosti povlaků v závislosti na tepelném ovlivnění

Označení	HR15N – po nástřiku			
	Průměr	Sm.odch.	HRC	Sm.odch.
SX199	88,6	2,22	56,5	4,68
Amperit551	88,8	1,83	56,8	4,13
WC496	89,5	1,66	58,3	3,78
WOKA	89,9	1,19	59,4	2,73
WC733	90,4	0,59	60,3	1,38
Označení	HR15N – po 600°C, 116hod			
	Průměr	Sm.odch.	HRC	Sm.odch.
SX199	80,9	3,41	40,8	6,51
Amperit551	81,9	4,53	42,7	8,76
WC496	89,7	1,44	58,8	3,49
WOKA	83,3	6,92	45,3	13,01
WC733	89,7	1,20	58,8	2,65
Označení	HR15N – po 700°C, 116hod			
	Průměr	Sm.odch.	HRC	Sm.odch.
SX199	88,5	1,30	56,3	2,89
Amperit551	79,3	7,77	37,7	14,97
WC496	83,7	4,34	46,1	8,69
WOKA	85,4	2,96	49,8	5,92
WC733	66,6	12,76	20	15,55
Označení	HR15N – po 800°C, 24hod			
	Průměr	Sm.odch.	HRC	Sm.odch.
SX199	82,8	6,38	44,5	12,40
Amperit551	80,0	4,40	39,5	8,18
WC496	85,8	2,01	50,5	4,23
WOKA	85,5	2,11	50,1	3,99
WC733	74,2	8,15	28,5	15,47



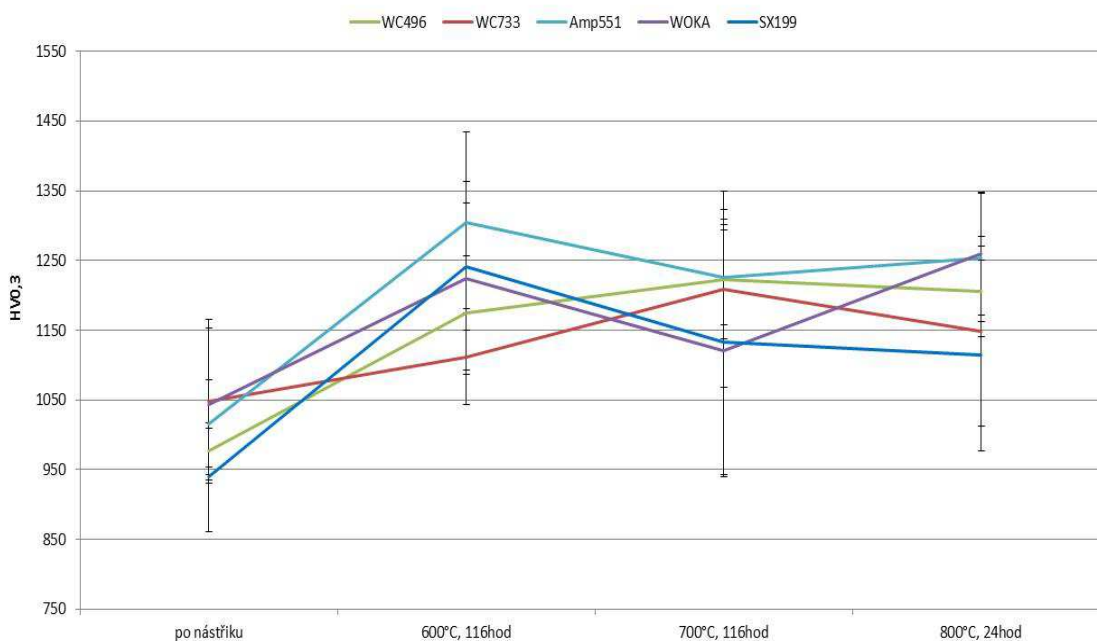
Obr.3.38 Závislosti povrchové tvrdosti povlaků na vstupním prášku a na teplotě



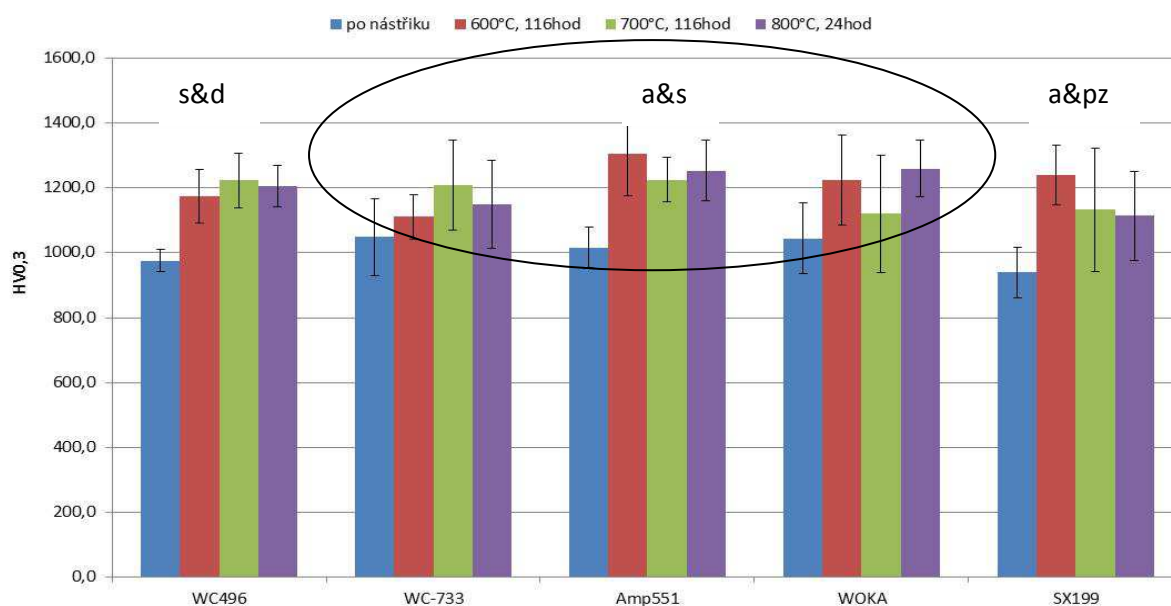
Obr.3.39 Povrchová tvrdost povlaků v závislosti na teplotě

Tab.3.18 Výsledky měření mikrotvrdosti HV_{0,3} na příčném řezu povlaky v závislosti na tepelném ovlivnění

HV _{0,3}	po nástřiku		600°C, 116hod		700°C, 116hod		800°C, 24hod	
	Sm.odch.	Sm.odch.	Sm.odch.	Sm.odch.	Sm.odch.	Sm.odch.	Sm.odch.	Sm.odch.
WC496	976,3	33,8	1174,4	81,6	1223,0	85,5	1206,0	64,7
WC-733	1048,2	117,7	1111,6	68,8	1208,8	140,1	1149,0	136,1
Amp551	1016,0	62,7	1304,2	129,6	1225,8	68,2	1254,0	92,1
WOKA	1043,8	109,0	1224,8	137,8	1120,4	180,3	1259,8	87,5
SX199	939,3	78,5	1241,0	91,7	1133,0	190,7	1113,8	136,9



Obr.3.40 Závislost mikrotvrdosti povlaků po tepelném ovlivnění



Obr.3.41 Závislosti mikrotvrlosti povlaků na vstupním prášku a na teplotě

3.3 Porovnání vlastností kovokeramických povlaků WC-Cr₃C₂-Ni, WC-CoCr a Cr₃C₂-NiCr

V následujících kapitolách jsou zjištěné vlastnosti WC-Cr₃C₂-Ni povlaku vzájemně porovnány s běžnými kovokeramickými materiály WC-CoCr a Cr₃C₂-NiCr. Hodnoceny byly dosažené makro a mikro tvrdosti, hustota povlaků, zbytková napětí, přilnavost v tahu, odolnost proti abrazivnímu opotřebením, třecí vlastnosti a odolnost proti oxidaci do teplot 800°C. U kapitol 3.3.2 – 3.3.5 jsou uváděny výsledky měření povlaku WC-Cr₃C₂-Ni Amperit 551.074.

Vzorky byly stříkány ve VZU Plzeň v oddělení žárových nástřiků metodou HVOF, systém JP-5000. K nástřiku byly použity optimalizované parametry pro každý z hodnocených materiálů. Optimalizace nástřikových parametrů materiálů (prášků) WC-CoCr a Cr₃C₂-NiCr provedl Enžl a Fiala [1,123]. Vybrány byly aglomerované&intované prášky o zrnitosti 15-45μm. K měření mechanicko-fyzikálních vlastností byly použity tytéž experimentální metody a použity tytéž laboratorní přístroje, které jsou již zmiňovány v této disertační práci, viz kapitola 3.1 a 3.2. Měření hustoty bylo provedeno gravimetrickou metodou ve VZÚ Plzeň v oddělení Chemie.

3.3.1 Základní mechanické vlastnosti kovokeramických povlaků

V Tab.3.19 jsou shrnuty výsledky měření makro a mikro tvrdosti, hustoty a vnitřního napětí HVOF stříkaných povlaků. Uvedené výsledky byly postupně získávány při měření hodnocených povlaků v období 2006-2013, proto je zde zaznamenán rozsah naměřených hodnot od minimální až po maximální naměřené hodnoty. Pro povlaky WC-Cr₃C₂-Ni jsou uvedeny výsledky dle

kapitoly 3.1 a 3.2. Povlak WC-CoCr má z hodnocených materiálů nejvyšší měrnou hmotnost, tvrdost a dosahuje nejlepších povrchových vlastností (po nástřiku nejnižší povrchová drsnost). Tento povlak se vyskytuje i v nejvyšším tlakovém napětí. Podobný charakter vnitřního napětí je patrný i u povlaku WC-Cr₃C₂-NiCr. Naopak nejnižší tvrdost, hustota a vnitřní napětí byla zjištěna u povlaku Cr₃C₂-NiCr. V porovnání s WC-CoCr a Cr₃C₂-NiCr jsou výsledky měření u povlaku WC-Cr₃C₂-Ni téměř střední hodnotou všech těchto základních hodnotících kritérií. Vysoká měrná hmotnost a tvrdost povlaku WC-CoCr souvisí s vysokým obsahem WC karbidických částic a nízkým podílem matrice (14%). Naopak u materiálu Cr₃C₂-25%NiCr je podíl kovové fáze nejvyšší, což se odráží v mikro a makro tvrdosti povlaku. Vyšší povrchová drsnost povlaku Cr₃C₂-25%NiCr souvisí s procesními podmínkami nástřiku tohoto materiálu. Tento materiál, na základě poznatků vycházejících z optimalizace nástřikových parametrů, je stříkán spíše „studenými“ parametry spolu s nižším průtokem kyslíku, aby bylo zamezeno vzniku nežádoucích tahových napětí a vyhořívání uhlíku během nástřikového procesu, a tím omezení vzniku Cr₂O₃ ve struktuře povlaku. Následkem „studených“ parametrů dochází k nižšímu stupni protavení částice a rozprostření při dopadu, což způsobuje hrubší strukturu povrchu.

Tab.3.19: Průměrné hodnoty tvrdosti, hustoty a drsnosti povrchu karbidických povlaků (HVOF, JP-5000), naměřené ve sledovaném období 2006-2013 ve VZÚ Plzeň

Povlak	Povrchová tvrdost HRC	Mikrotvrdost HV _{0,3}	Hustota [g/cm ³]	Vnitřní napětí tlakové [-]	Povrchová drsnost Ra[μm]
Cr ₃ C ₂ -25%NiCr (agl&sint)	52-58	750-850	6,5-6,9	-3,7	5-6,5
WC-10%Co4%Cr (agl&sint)	57-62	1050-1150	13,0-13,3	-6,5	3,5-4,5
WC-Cr ₃ C ₂ -7%Ni	55-60	950-1050	8,0-8,4	-6,1	4,5-6

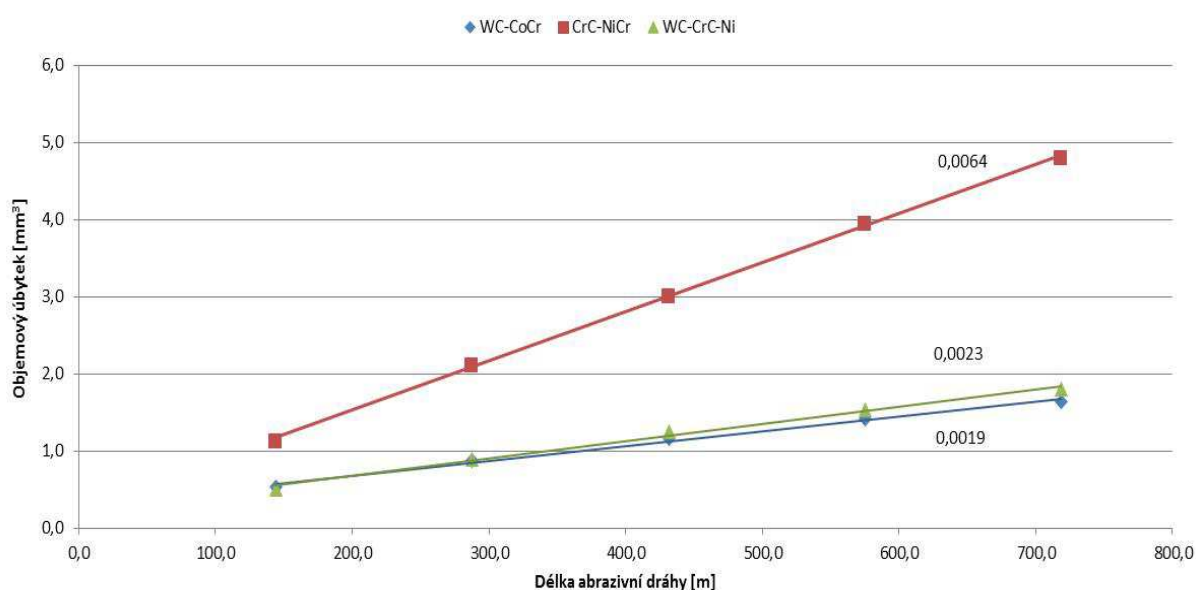
3.3.2 Abrazivní opotřebení kovokeramických povlaků

Následující výsledky shrnují abrazivní odolnost jednotlivých hodnocených povlaků. V Tab.3.20 a na Obr.3.42 a 3.43 je zaznamenána rychlost opotřebení při „low-stress“ (DSRW) a „high-stress“ (DSSW) abrazivních podmínkách. V tomto případě byly hodnoceny objemové úbytky materiálů vzhledem k porovnávání odlišných typů povlaků o různém chemickém složení. Výsledky odpovídají podmínkám měření: Al₂O₃ písek o zrnitosti 200-300 μm, zatížení 22N, délka abrazivní dráhy 718 m. Z výsledků je zřejmé, že nejnižší odolnost proti opotřebení z hodnocených povlaků má materiál Cr₃C₂-NiCr. Při „low-stress“ abrazivních podmínkách jsou úbytky materiálu povlaku oproti WC povlakům až 3x vyšší a při „high-stress“ abrazivních podmínkách se zvýšily přibližně 2x.

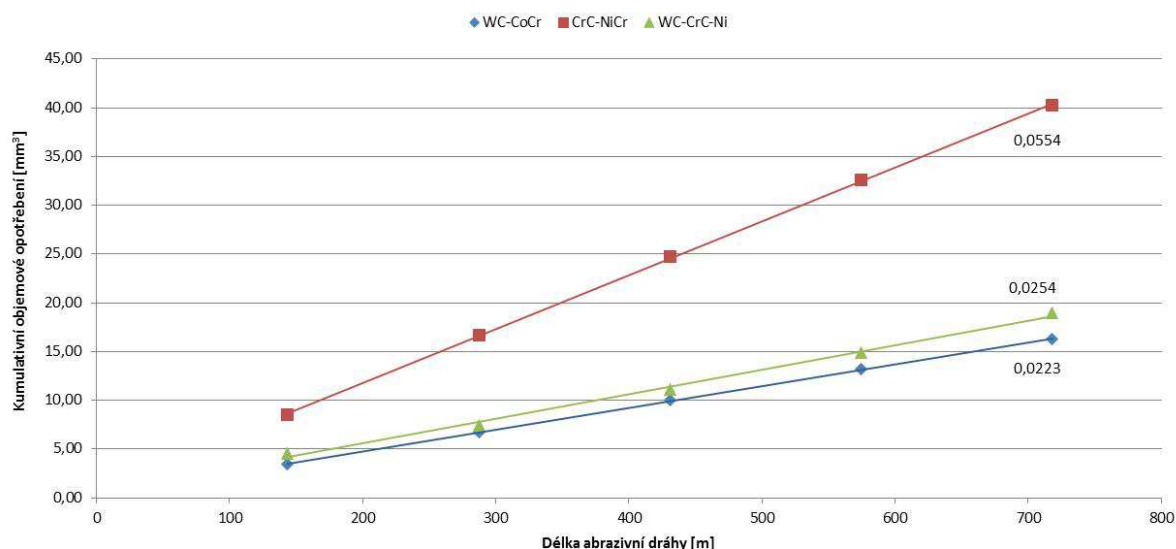
Tab.3.20: Výsledky měření abrazivní odolnosti kovokeramických povlaků

Dráha	Kumulativní objemový úbytek [mm ³] – low-stress abraze					Rychlost opotřebení [mm ³ /m]
	143,6	287,2	430,8	574,4	718,0	
WC-CoCr	0,53	0,87	1,15	1,41	1,64	0,0019
Cr ₃ C ₂ -NiCr	1,14	2,12	3,01	3,95	4,80	0,0064
WC-Cr ₃ C ₂ -Ni	0,51	0,89	1,24	1,53	1,81	0,0023
Dráha	Kumulativní objemový úbytek [mm ³] – high stress abraze					Rychlost opotřebení [mm ³ /m]
	143,6	287,2	430,8	574,4	718	
WC-CoCr	3,47	6,77	10,01	13,20	16,26	0,02228
Cr ₃ C ₂ -NiCr	8,48	16,66	24,74	32,55	40,28	0,05535
WC-Cr ₃ C ₂ -Ni	4,56	7,46	11,13	14,90	18,97	0,02549

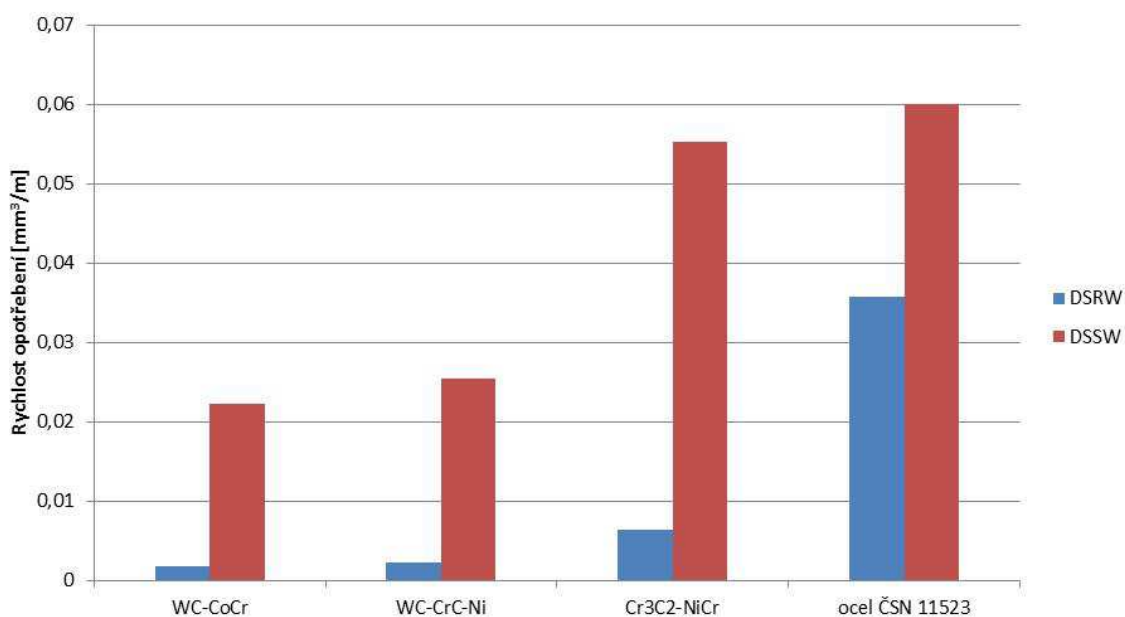
V Obr.3.44 jsou přehledně shrnuty objemové úbytky hodnocených materiálů povlaků včetně ocelového materiálu ČSN 11523 pro lepší představu míry opotřebení kovokeramických povlaků v porovnání s běžnou uhlíkovou ocelí. Z uvedených výsledků je patrné, že použití ocelového kola způsobuje mnohonásobné opotřebení všech hodnocených kovokeramických povlaků. Drtivý dopad má ocelové kolo především na povlak Cr₃C₂-NiCr, kde se rychlost opotřebení téměř shoduje s opotřebením ocelového materiálu ČSN 11 523. Rychlost opotřebení povlaků na bázi WC se zvýšila 11x a povlaku Cr₃C₂-NiCr 9x. U ocelového materiálu došlo k navýšení rychlosti opotřebení pouze o 70%. Vysvětlení pro vyšší nárůst opotřebení u cermetů než u ocelového materiálu spočívá ve specifické struktuře žárově stříkaných povlaků spolu s tlakovými poměry mezi protikusy, jak bylo již diskutováno v kapitole 3.2.2.5.



Obr.3.42: Porovnání odolnosti proti opotřebení materiálů WC-CoCr, Cr₃C₂-NiCr, WC-Cr₃C₂-Ni při „low-stress“ abrazivních podmínkách



Obr.3.43: Porovnání odolnosti proti opotřebení materiálů WC-CoCr, Cr₃C₂-NiCr, WC-Cr₃C₂-Ni při „high-stress“ abrazivních podmínkách

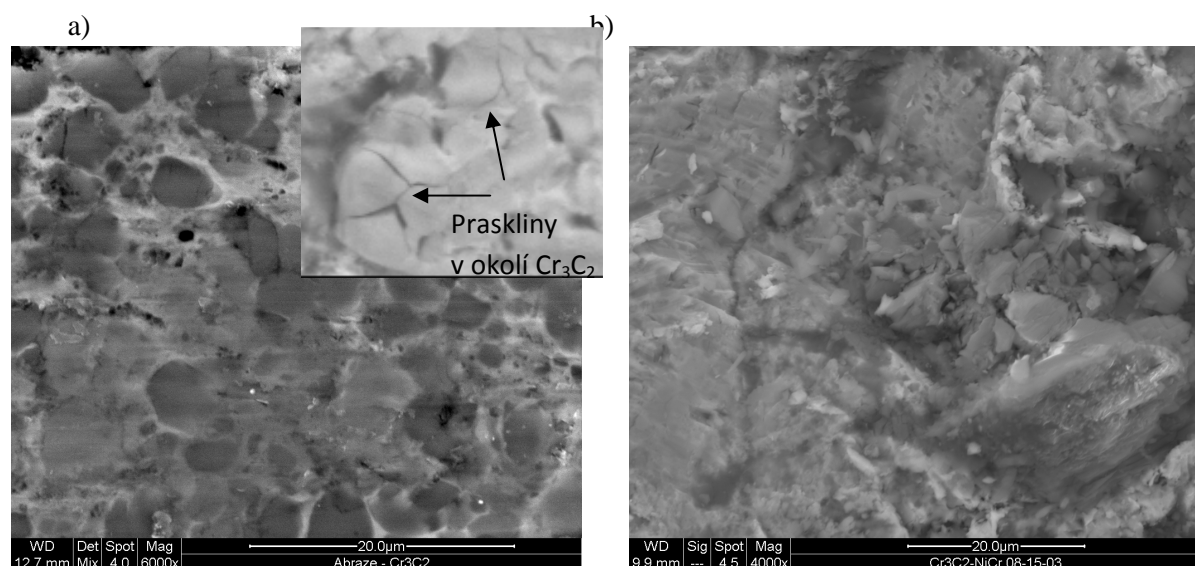


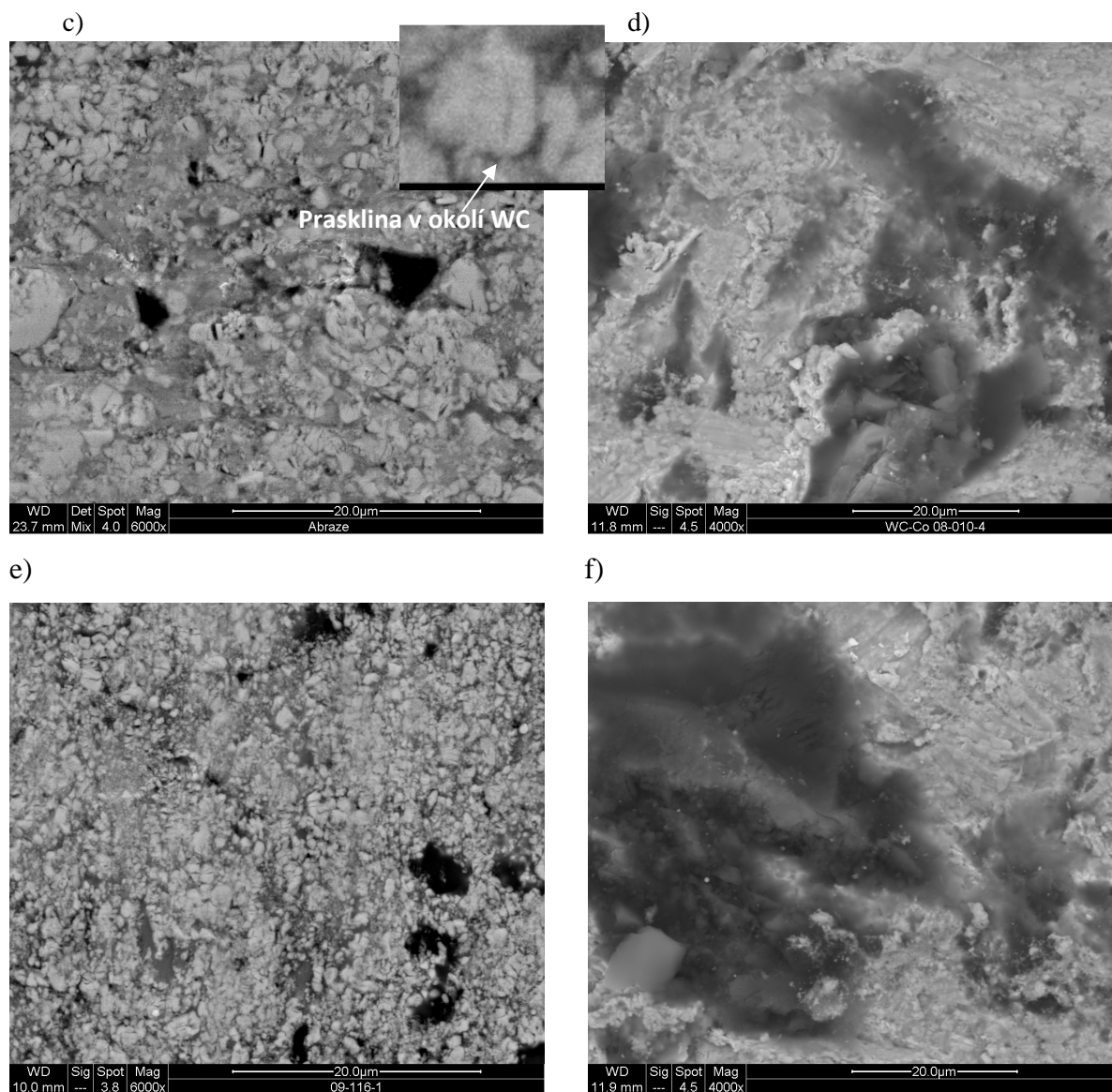
Obr.3.44: Porovnání rychlosti opotřebení materiálů WC-CoCr, Cr₃C₂-NiCr, WC-Cr₃C₂-Ni, oceli ČSN 11523 při „low-stress“ a „high-stress“ abrazivních podmínkách (Al₂O₃, 22N, celková dráha 718m), oceli ČSN 11523

Abrazivní opotřebení lze charakterizovat několika základními mechanismy porušení povrchu, které se u všech třech hodnocených povlaků shodují. Abrazivní chování kovokeramických povlaků je porovnatelné s procesem broušení. Povlaky jsou rýhovány ve směru abraze a hlavními mechanismy opotřebení jsou: vytlačování a následné odstraňování měkké matrice abrazivními částicemi z mezikarbidických prostor, plastická deformace měkké fáze a akumulace napětí v karbidických zrnech, praskání nebo drcení jednotlivých karbidických

zrn a následné vytrhávání vyčnívajících karbidů. Tyto zmíněné mechanismy opotřebení kovokeramických povlaků jsou typické pro tzv. „low-stress“ abrazivní podmínky. V případě „high-stress“ abrazivních podmínek dochází k dramatickému opotřebení povlaků, které se projevuje vysokou plastickou deformací, vytrháváním jednotlivých splatek nebo celých bloků splatek, což je zapříčiněno kohezní únavou následkem dynamického namáhání povlaku a koncentrací napětí na rozhraní jednotlivých splatek nebo fází. Mechanismus abrazivního opotřebení kovokeramických povlaků je patrný z fotodokumentace na Obr.3.45. Snímky z elektronového mikroskopu byly pořízeny v NTC ZČU Plzeň.

Gee a Ji [92, 93] uvedli, že míru opotřebení významně ovlivňuje velikost karbidických částic, jejich rozložení a rozptyl velikostí v povlaku. Dále uvádějí, že povlaky obsahující vyšší obsah karbidů o malé velikosti mají vyšší abrazivní odolnost. Spolu pak s nízkou pórovitostí v povlaku a homogenním rozmístěním karbidických částic se zvyšuje pevnost vazby jednotlivých karbidických částic a matrice, což zvyšuje odolnost karbidů proti jejich vytržení. Homogenita rozložení karbidů a jejich velikost však není jedinou podmínkou pro dosažení dobré abrazivní odolnosti kovokeramických povlaků. Další hypotézou k hodnocení vlivu mikrostruktury na opotřebení může být vliv nižších karbidů nebo oxidů ve struktuře povlaku. Fázovou analýzou povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, která byla provedena v Laboratoři strukturní fázové rentgenografie na FJFI ČVUT v Praze [128], byly v povlaku zjištěny fáze Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , NiCr a C. V povlaku WC- $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$ bylo zjištěno vyšší množství fáze W_2C (viz kapitola 3.2.2.1), která se vyskytuje i v WC-CoCr povlacích. Fáze Cr_7C_3 a W_2C většinou obklopují karbidické částice Cr_3C_2 a WC. Zatěžováním povrchu může docházet k praskání těchto křehkých fází a v okolí karbidických zrn se pak objevují jemné trhliny, viz Obr.3.45. Porušení vazby v okolí Cr_3C_2 a WC karbidů pak napomáhá mechanismu vytrhávání karbidů z matrice.

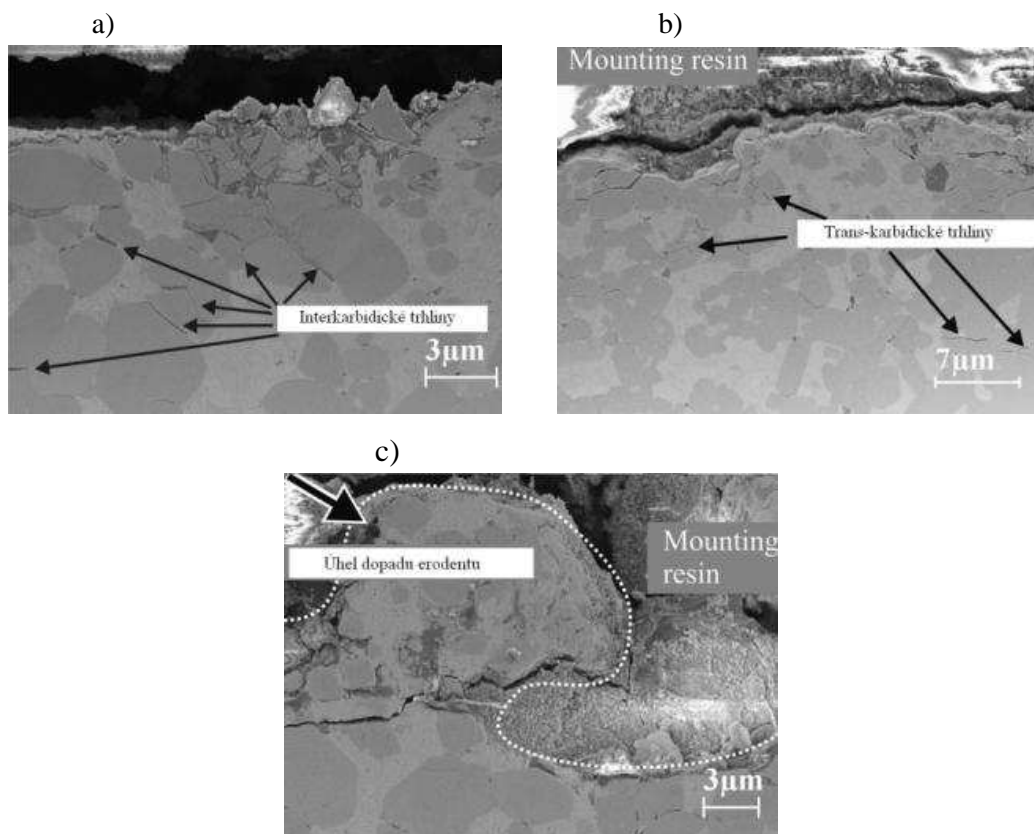




Obr.3.45. Morfologie povrchu stopy po abrazivním opotřebení, zkoušky dle Dry Sand/Rubber Wheel a Dry Sand/Steel Wheel testu, abrazivo Al_2O_3 (200-300 m), zatížení 22N: a) $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, DSRW test, b) $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, DSSW test, c) WC-CoCr, DSRW test, d) WC-CoCr, DSSW test, e, f) WC-CrC-Ni, DSRW test; snímky pořízené v NTC ZČU Plzeň

Podobný mechanismus opotřebení se vyskytuje i u erozivního napadení povrchů při nižších úhlech dopadu erodentu. Mechanismus erozivního opotřebení zároveň stříkaných cermetových povlaků analyzovali autoři v [95] a došli k následujícím závěrům: Po kolmém dopadu erodentu nebyly zřetelné žádné praskliny v substrátu či karbidech. Povrch povlaku po dopadu erodentu pod úhlem 45° kromě stop po ostrohranném písku vykazoval oblasti tvořené smykovými plochami, které vznikly tzv. rýhováním povrchu povlaku při šikmém dopadu částic, a u několika karbidů došlo k jejich prasknutí. Ve stopě po opotřebení po dopadu erodentu pod nízkým úhlem 15° bylo patrné velké množství smykových ploch, které v některých případech obsahovaly ulpělé částice erodentu. Antonov a kol. [96] hodnotili povrch cermetových materiálů na bázi WC a

Cr_3C_2 po erozi pod úhly 30° a 90° a při dvou různých dopadových rychlostech erodentu $30 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ a $80 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Uvedli, že jemné a ostrohranné abrazivní úlomky a odštěpky karbidických zrn vznikající při erozi jsou nehomogenně rozmístěny na povrchu materiálu a při kontaktu s dopadajícími abrazivními částicemi a povrchem materiálu nadměrně zvyšují koncentraci napětí. Takovéto chování bylo zaznamenáno především pro vysokou dopadovou rychlost. Zjistili, že tvrdé jádro kovokeramických materiálů je příliš křehké na to, aby udrželo vysoké lokální napětí, což má za následek vznik inter-karbidických nebo trans-karbidických trhlin objevujících se v těsné blízkosti pod povrchem, cca v desítkách μm , viz Obr.3.46a,b. Při úhlu dopadu 30° se pak povrch navíc deformoval do tvaru tzv. vloček, viz Obr.3.46c. Dále bylo uvedeno, že k většímu erozivnímu opotřebení dochází u materiálů obsahující menší podíl houževnaté matrice. Vicenzi a kol. [97] zmínili význam typických defektů v žárově stříkaném povlaku, jako jsou póry a trhliny, na erozivní odolnost WC-Co, Cr_3C_2 -NiCr a WC- Cr_3C_2 -Ni povlaků při dopadu částic pod úhlem 90° . Tyto strukturální defekty významně ovlivňují mechanickou pevnost, elastické a plastické chování povlaků.



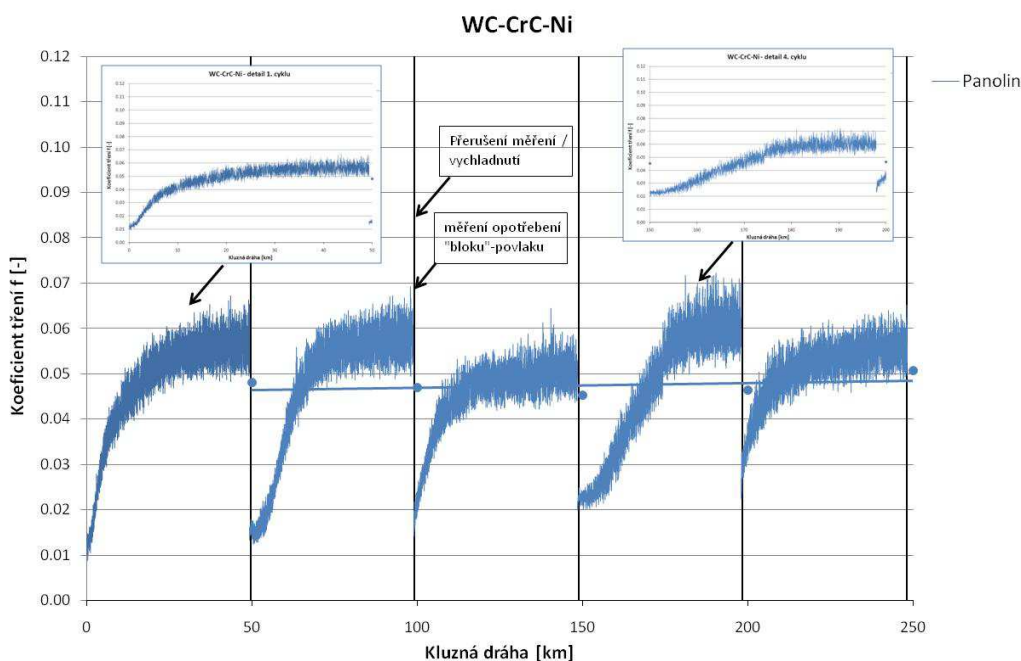
Obr.3.46. SEM mikrosnímek povrchu Cr_3C_2 -12%Ni cermetu po erozivních zkouškách, úhel dopadu 90° [96]: a) dopadová rychlost $20 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, b) dopadová rychlost $80 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, c) úhel dopadu 30° , dopadová rychlost $80 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

3.3.3 Třecí vlastnosti karbidických povlaků

Kluzné vlastnosti byly testovány pomocí metody Block-on-Ring ve VZÚ Plzeň v Laboratoři tribologie dle doporučení uvedené v normě ASTM-G77 [124]. Princip metody je popsán v kapitole 2.5.3. Měření probíhalo při pokojové teplotě celkem v 5ti etapách. Celková kluzná dráha byla 250 km se záběhem 1 km. Po každých 50ti km byl test přerušen a byla proměřena stopa po opotřebení v povlaku (šířka stopy). Dodávka maziva byla udržována konstantní. Mazivo Panolin BioRace 10w/50 (bio-olej). Dodávané množství maziva bylo $0.01776 \text{ dm}^3/\text{hod}$. Jmenovité zatížení kluzných dvojic bylo také konstantní 2.5 MPa. Během zkoušek byla pomocí tenzometru zaznamenávána třecí síla a termočlánkem umístěným v otvoru hranolku byla kontrolována teplota ve styku kluzné dvojice.

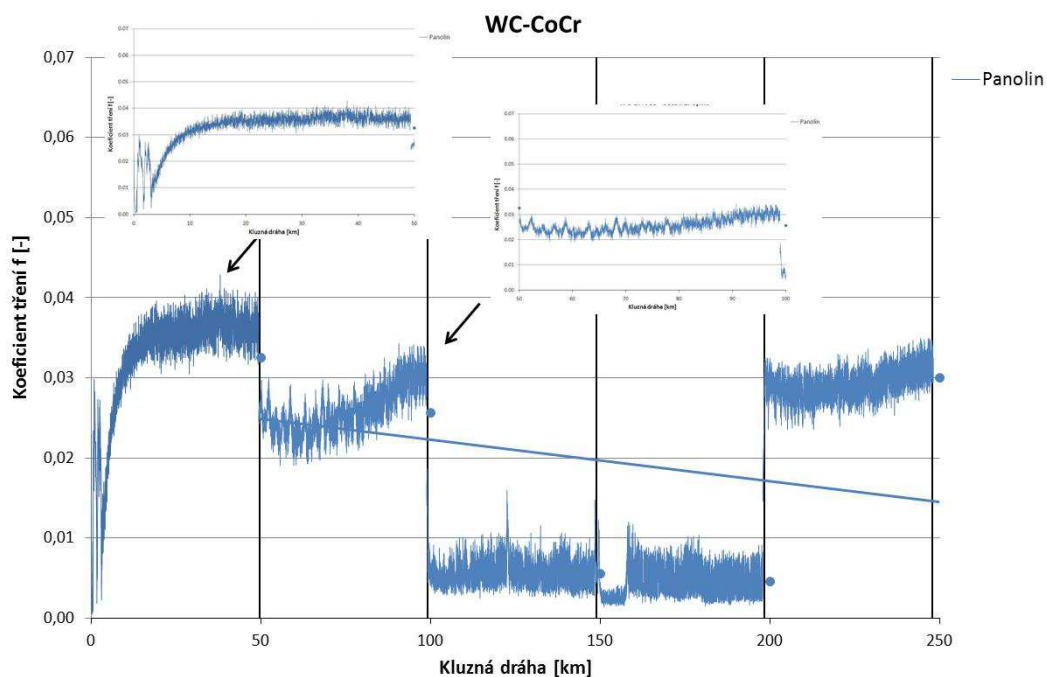
Průběh koeficientu tření v závislosti na délce kluzné dráhy pro jednotlivé testované materiály je graficky zaznamenán v následujících grafických závislostech na Obr.3.47-3.49. Mřížka v y-novém směru v grafickém zobrazení vymezuje jednotlivé etapy měření, tedy kluznou dráhu o délce 50 km, po jejímž dosažení bylo měření přerušeno, a byla proměřena šířka drážky pro záznam narůstajícího opotřebení materiálu povlaků. V grafických závislostech jsou zobrazeny detaily některých z cyklů pro lepší zviditelnění průběhu v závislosti na délce dráhy.

Koeficient tření pro kluznou dvojici WC-Cr₃C₂-Ni / ocel 15320 je v každém z cyklů totožný. V začátku každého cyklu koeficient tření narůstá a po překročení určité délky dráhy, již nedohází k dalšímu nárůstu, ale koeficient tření kolísá, jak je vidět v grafu na Obr.3.46 dochází k vysokým výkyvům (hrubý průběh) hodnot, v rozmezí $\pm 0.01-0.02$.

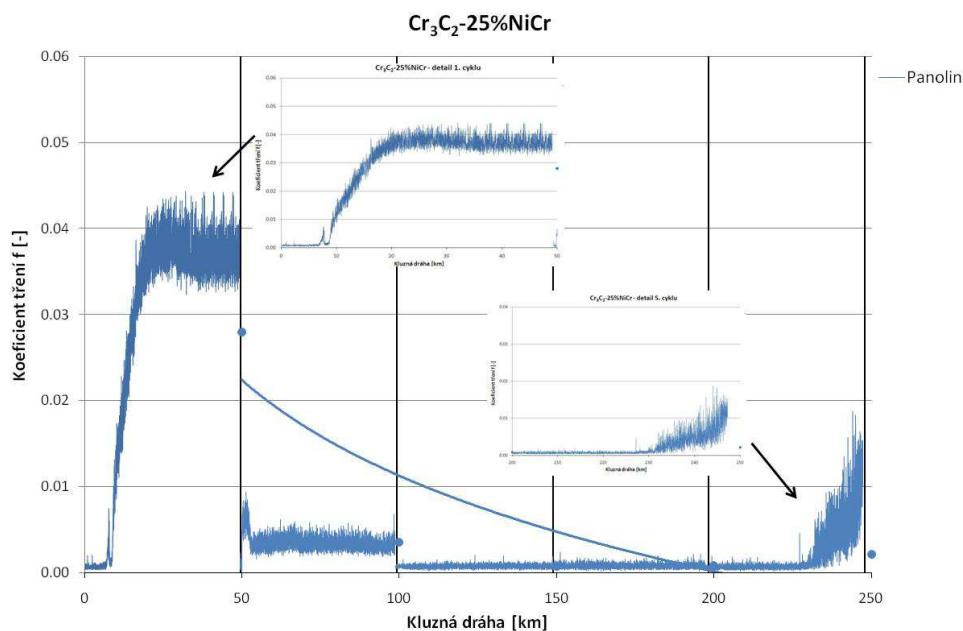


Obr.3.47. Průběh koeficientu tření, kluzná dvojice WC-Cr₃C₂-Ni – ocel ČSN 15320

Průběh koeficientu tření u kluzné dvojice WC-CoCr / ocel 15320 je mezi jednotlivými cykly velmi nestabilní. Ve 3. a 4. cyklu došlo k výraznému poklesu hodnot a v pátém cyklu se objevuje opět nárůst a koeficient tření dosahuje shodných hodnot jako v cyklu č.1 a č.2. Podobný trend byl zaznamenán i u průběhu koeficientu tření kluzné dvojice Cr_3C_2 -25%NiCr / ocel 1532, viz Obr. 3.49.



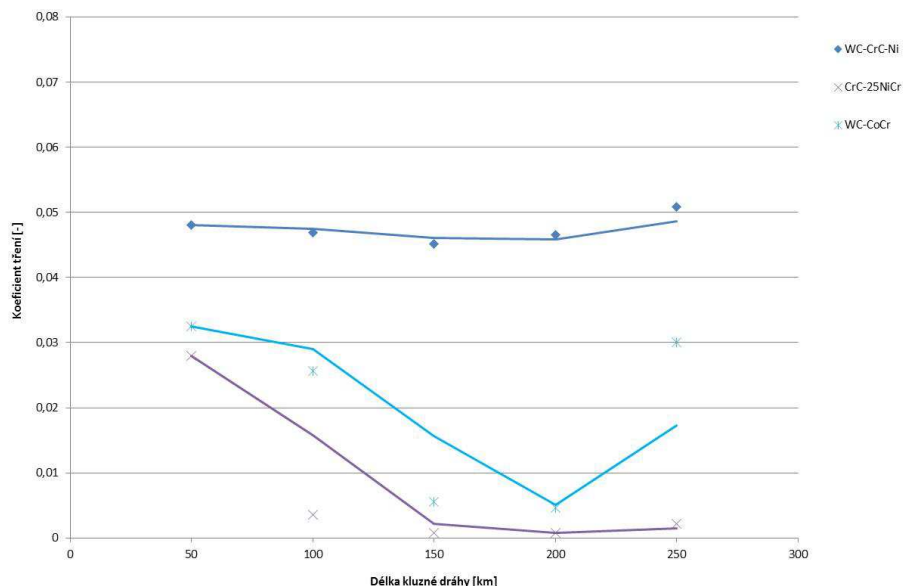
Obr.3.48. Průběh koeficientu tření, kluzná dvojice WC-CoCr – ocel ČSN 15320



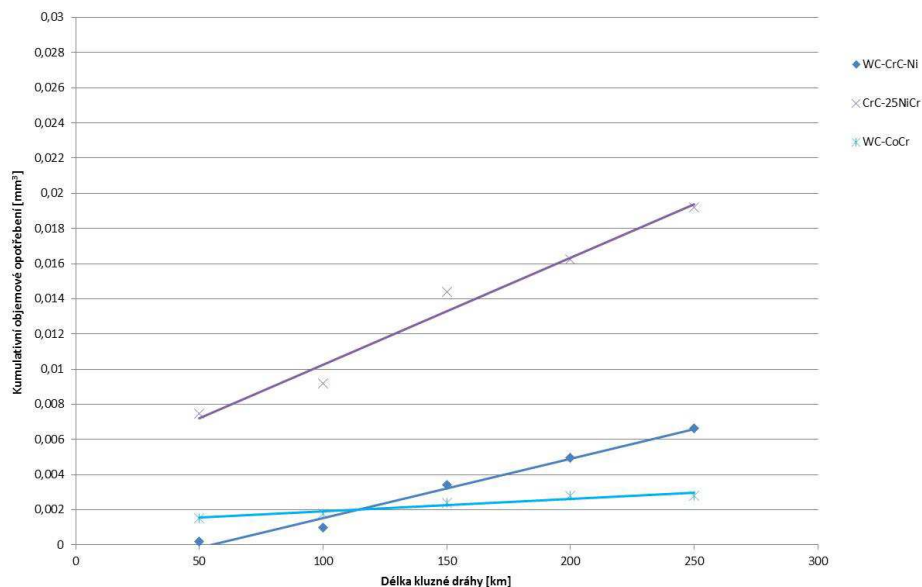
Obr.3.49. Průběh koeficientu tření, kluzná dvojice Cr_3C_2 -25%NiCr – ocel ČSN 15320

Srovnání průměrných hodnot koeficientů tření hodnocených materiálů je graficky znázorněno v Obr.3.50. Z výsledků je zřejmé, že nejvyšší koeficient tření s protikusem oceli

ČSN 15320 má povlak WC-Cr₃C₂-Ni. Průběh koeficientu je stabilní pro každý z cyklů a udržuje se po přerušení a opětném náběhu stále na stejné hodnotě (0,05). Křivky u ostatních povlaků však mají odlišný trend a spíše sestupný charakter, kde se projevuje závislost: se zvyšující se kluznou vzdáleností koeficient tření klesá.



Obr.3.50. Průměrný koeficient tření v závislosti na délce kluzné dráhy



Obr.3.51. Kumulativní opotřebení hodnocených povlaků

Opotřebení povlaků během zkoušek je uvedeno v Obr.3.51. Jedná se o kumulativní opotřebení naměřené po každé z pěti etap zkoušky. Nejvyšší opotřebení bylo zaznamenáno pro povlak Cr₃C₂-25%NiCr, pak WC-Cr₃C₂-Ni a k nejmenšímu opotřebení došlo u povlaku WC-CoCr. Souhrnné výsledky měření jsou uvedeny v Tab.3.21.

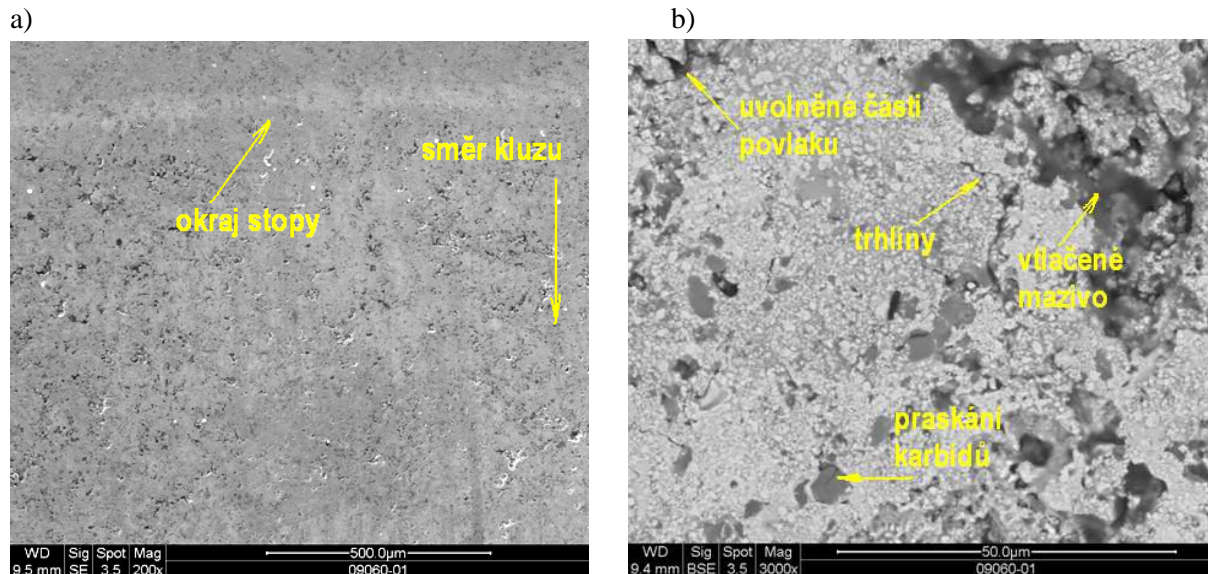
Mechanismy opotřebení povlaků byly hodnoceny pomocí elektronového mikroskopu v NTC ZČU Plzeň. Byla provedena fotodokumentace stop po opotřebení v několika zvětšeních, viz Obr.3.52-3.54. Mechanismus opotřebení se u všech třech testovaných povlaků podobá procesu jemného broušení/leštění, které se projevuje slabým rýhováním ve směru kluzného pohybu a je velmi podobný mechanismu abrazivního opotřebení. Následkem tlakového namáhání je houževnatá matrice vytěšňována nerovnostmi protikusů z mezi-karbidických prostor, a dochází k vytrhávání vyčnívajících karbidů z povrchu. Některé opotřebené úlomky opustí prostor mezi povrchy, ale některé jsou mezi kontaktními povrchy zachyceny. Tyto částice způsobují další poškození obou povrchů a dochází tak k tří-tělesové abrazi. Nicméně, samotné částice také podléhají namáhání a dochází k jejich fragmentaci vedoucí k tvorbě velmi jemných abrazivních částic, způsobující další, ale již nižší, opotřebení kluzných povrchů. SEM snímky stopy po opotřebení ukazují, že uvnitř stopy se vyskytují defekty, jako jsou mezikarbidické i transkarbidické trhliny, jejichž následkem dochází ke zmiňovanému oddělování mikro-částí povlaku od povrchu a k jejich přenosu během pohybu protikusů. Do vznikajících vakantních oblastí je pak vtačováno mazivo. Vzhled stopy po opotřebení se u povlaků na bázi ‘WC’ mírně liší od ‘CrC’ povlaků, u kterých dochází k výraznějšímu rýhování a to jak okolní matrice, tak i karbidických fází. Stopa po opotřebení povlaku WC-Cr₃C₂-Ni vykazuje výrazněji poškozený povrch proti ostatním dvěma materiálům. Ve stopě se vyskytuje výrazné množství pórů, následkem vytržení karbidických fází a splatů při kluzném pohybu. Vakantní místa po vytržení strukturních částí povlaku dosahují velikosti více než 50μm, což přibližně odpovídá velikosti splatu. Takto rozsáhlé poškození se u příbuzných dvou povlaků nevyskytuje. Pevnost vazby WC-Cr₃C₂-Ni povlaků při kluzném pohybu se zdá být oproti WC-CoCr povlaku mnohem slabší. Příčina bude pravděpodobně souviset s přítomností oxidů, které byly v těchto povlacích detekovány.

Tab.3.21. Souhrn výsledků koeficientů tření a velikosti opotřebení

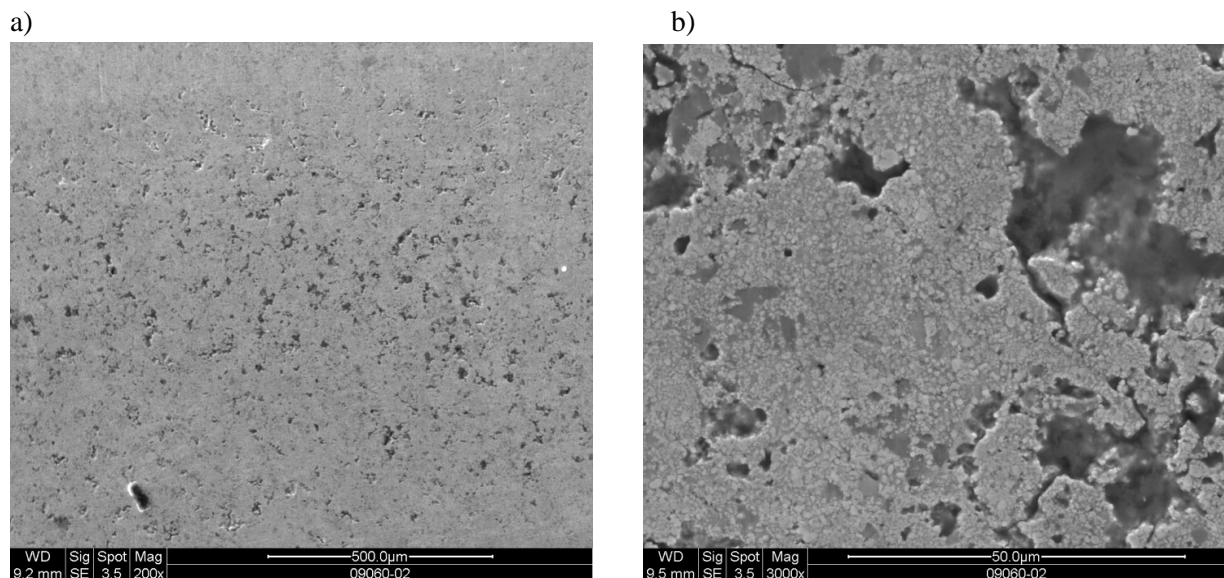
Materiál	Součinitel tření [-]	Opotřebení [mm ³]
Cr ₃ C ₂ - 25%NiCr	6.67E-03 ±1.10E-02	2.11E-01 ±9.78E-05
WC-25%CrC-7%Ni	4.75E-02 ±2.14E-03	1.31E-01 ±9.83E-05
WC- CoCr	1.95E-02 ±1.34E-02	1.85E-02 ±9.78E-05

Tab.3.22 Povrchová drsnost R_a

Povlak	WC-CrC-Ni	WC-CoCr	Cr ₃ C ₂ -25%NiCr
Povrch kotouče (protikus)	0.48 ±0.07		
Povrch bloku (povlak)	0.02 ±0.0005	0.04 ±0.002	0.12 ±0.005
Stopa po opotřebení - povlak	0,23 ±0,02	0.11 ±0.03	0.17 ±0.02

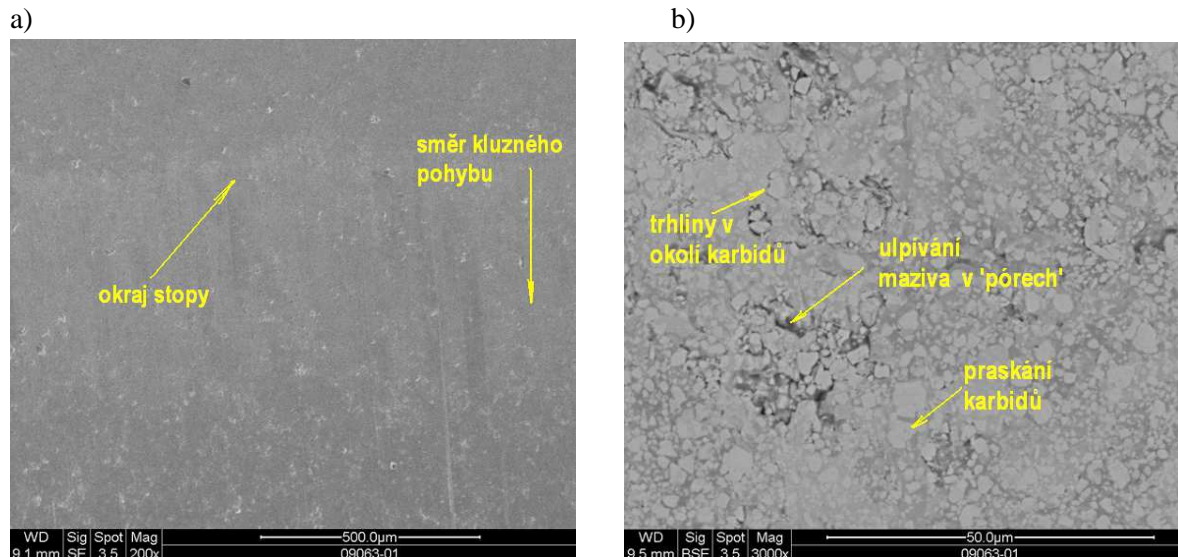


Obr.3.52a. Stopa po opotřebení v povlaku WC-Cr₃C₂-Ni: a) mód sekundárních elektronů (vzhled povrchu) ve zvětšení 200x, b) mód zpětně odražených elektronů (zviditelnění fází) ve zvětšení 3000x; snímky pořízené v NTC ZČU Plzeň

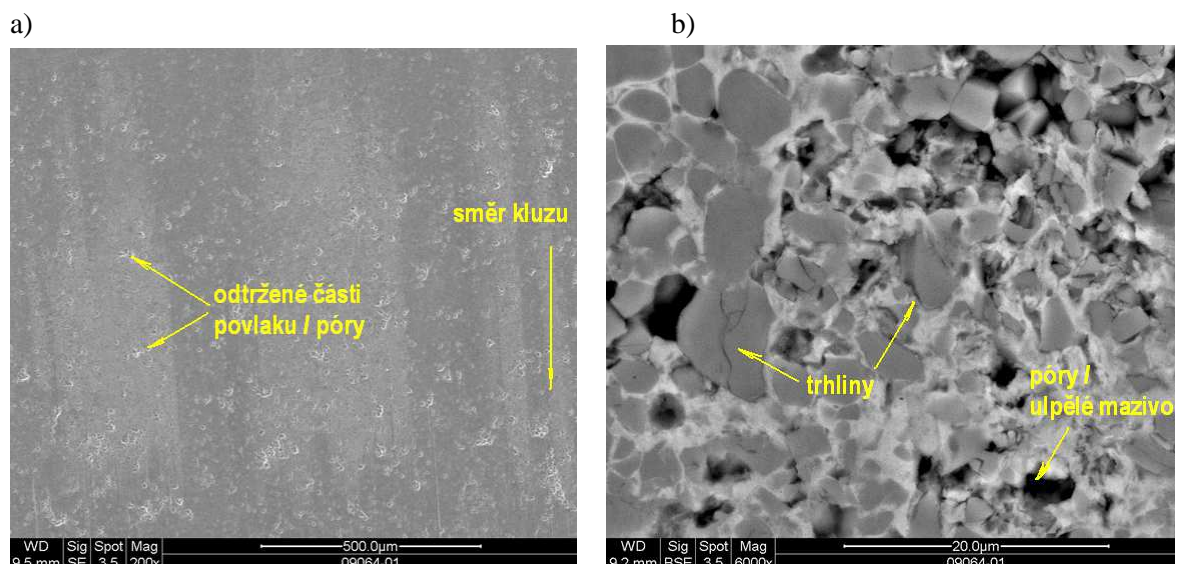


Obr.3.52b. Stopa po opotřebení v povlaku WC-Cr₃C₂-Ni: a) mód sekundárních elektronů (vzhled povrchu) ve zvětšení 200x, b) mód sekundárních elektronů ve zvětšení 3000x ; snímky pořízené v NTC ZČU Plzeň

Stopa po opotřebení byla proměřena drsnoměrem SJ-201P. V Tab.3.22 jsou uvedeny průměrné hodnoty naměřených hodnot povrchové drsnosti kotoučů - protikusů, bloků (opatřené povlakem) a ve stopách po opotřebení (v povlaku – blok). Z výsledků vyplývá, že drsnost ve stopě po opotřebení je vyšší oproti drsnosti povrchu zaznamenané před zkouškami kluzného tření. To potvrzuje rýhování povrchu, viditelný na SEM mikrosnímčích, vlivem abrazivních produktů vznikajících při vzájemném pohybu. Nejvyšší drsnost povrchu byla naměřena ve stopě povlaku WC-Cr₃C₂-Ni. Zjevná je i vyšší poretita povlaku následkem uvolňování karbidů a celých splatů z obrušovaného povrchu, viz Obr.3.52a.



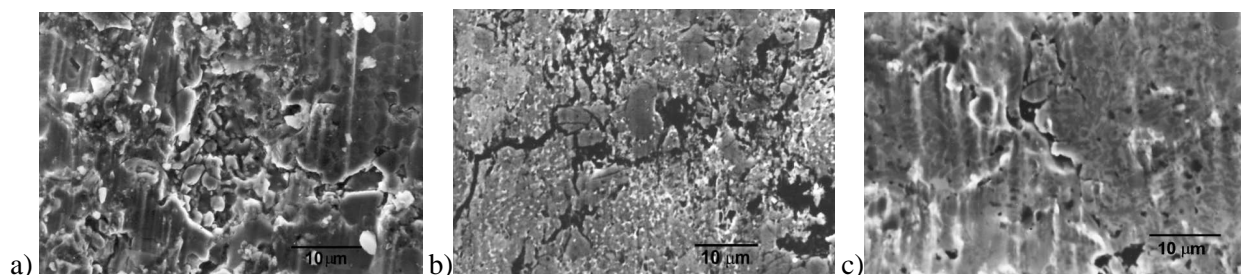
Obr.3.53. Stopa po opotřebení v povlaku WC-CoCr: a) mód sekundárních elektronů (vzhled povrchu) ve zvětšení 200x, b) mód zpětně odražených elektronů (zviditelnění fází) ve zvětšení 3000x; snímky pořízené v NTC ZČU Plzeň



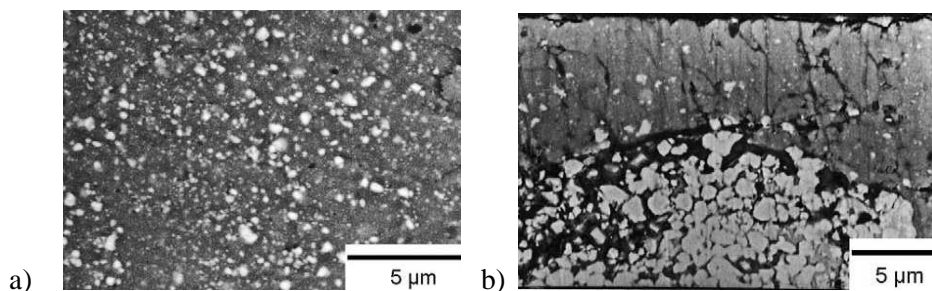
Obr.3.54. Stopa po opotřebení v povlaku Cr₃C₂-25%NiCr, mazivo Panolin: a) mód sekundárních elektronů (vzhled povrchu) ve zvětšení 200x, b) mód zpětně odražených elektronů ve zvětšení 6000x; snímky pořízené v NTC ZČU Plzeň

Guilemany a kol [109] publikovali vliv tepelného zpracování (v oxidační a inertní atmosféře) žárově stříkaného Cr₃C₂-NiCr povlaku na kluzné vlastnosti (Ball-on-Disk metoda, protikus tvrdá kovová kulička). Základním mechanismem opotřebení žárově stříkaného povlaku bez tepelného ovlivnění uvedli rýhování povrchu, praskání povlaku a tvorbu kavit náhodně rozmístěných ve stopě po opotřebení, viz Obr.3.55a. Ovlivnění povlaku v oxidické atmosféře však způsobilo snížení kohezních sil než vystavení povlaku inertní atmosféře, viz Obr.2.55b,c, což bylo způsobeno tvorbou oxidů Cr₂O₃ v povlaku během tepelného působení, a tím zvýšení křehkosti povlaku. Čím delší doba expozice v oxidické atmosféře, tím bylo pozorováno vyšší

poškození povlaku. Naopak povlaky tepelně ovlivněné v inertní atmosféře vykazovaly až 3x nižší opotřebení oproti neovlivněným povlakům vzhledem ke zvýšené houževnatosti povlaku, precipitaci malých karbidických fází a eliminaci trhlin v povlaku. Na třecí, stejně jako abrazivní, vlastnosti cermetových povlaků má také významný vliv velikost karbidů, jak uvádí Yang a kol. [110]. Autoři hodnotili třecí charakteristiky povlaku WC-Co a korundu jako protikusu pomocí „plate-on-plate“ tribologické zkoušky. Uvádějí, že povlaky obsahující jemnější karbidy vykazují menší opotřebení při kluzném pohybu a naopak. Během kluzného tření vznikl na povrchu povlaku „tribo-film“ o tloušťce kolem několika mikrometrů, viz Obr.3.56, který obsahuje WC, Co a Al_2O_3 fáze. Toto složení bylo detekováno i v uvolněných, opotřebovaných částicích pokrývající stopu po opotřebení. Yang [110] dále sledoval, že vznikající jemné abrazivní částice a uvolněná kobaltová matrice mají tendenci se spojovat a utvářet hustý tribofilm dobře adherentní k povrchu povlaku. V případě, že by se v mezi prostoru kluzných povrchů vyskytovalo malé množství měkké matrice, vznikající film by byl velmi porézní a špatně přilnavý k povrchu obrušovaného materiálu. Vznikající tribo-film má důležitou roli, chrání povrch od jeho dalšího poškození. Kluzné vlastnosti povlaku WC-Cr₃C₂-Ni za normálních a zvýšených teplot (ocelová kulička jako protikus, ball-on-disk měření) hodnotili Fang a kol. [111]. Se zvýšenou teplotou (450°C) došlo ve stopě po opotřebení pouze k minimálnímu nárůstu oxidů, cca 2% a ke snížení koeficientu tření. Autoři uvádějí, že během kluzného pohybu dochází k lubrikaci povrchu volným uhlíkem, který je v povlaku obsažen výsledkem dekarburizace WC fáze během nástřiku.



Obr.3.55. Stopa po opotřebení Cr₃C₂-NiCr povlaku [109]: a) tepelně neovlivněný, b) tepelně zpracovaný v oxidické atmosféře, c) tepelně ovlivněný v inertní atmosféře



Obr.3.56. [110]: a) povrch stopy ve WC-Co povlaku po kluzných zkouškách, b) řez stopou po opotřebení – tribo-film

3.3.4 Přilnavost kovokeramických povlaků

Hodnocené povlaky byly podrobeny zkouškám přilnavosti v tahu, v souladu s normou EN582. Princip metody je uveden v kapitole 3.5.1.1. Po trhacích zkouškách se hodnotí síla, při které dojde k přetržení a lomová plocha, zda došlo k adhezivnímu, koheznímu, případně adhezivně-koheznímu porušení povlaku nebo k porušení lepeného spoje. Parametry zkoušky jsou uvedeny v Tab.2.23 a výsledky zkoušek jsou zaznamenány v Tab.3.24.

K porušení povlaku došlo pouze u materiálu $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, u ostatních povlaků došlo k přetržení v lepeném spoji. V tomto případě lze pouze konstatovat, že povlaky mají vyšší přilnavost v tahu než je naměřená pevnost lepeného spoje (u povlaku WC- $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$ 70,2MPa a u povlaku WC-CoCr 79,9MPa). Povlak $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ došlo k porušení při 65,2MPa (průměrná hodnota celkem 5ti měření). Vzhledem k tomu, že porušení povlaku bylo adhezivně-kohezivní, je zjevné, že pevnost povlaku mezi jednotlivými splaty a pevnost k základnímu materiálu je totožná. Vzhledem k nežádoucí mikrostruktuře povlaku WC- $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$ (vyšší míra oxidických fází na rozhraní splatek, nízký obsah kovové fáze – matrice) je překvapivé, že přilnavost povlaku je vyšší než u materiálu $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$. Nicméně, dobrá kohezně-adhezivní pevnost se dá předpokládat u všech HVOF stříkaných materiálů vzhledem k jedinečnosti této vysokorychlostní technologie v porovnání s ostatními běžně používanými technologiemi žárového nástřiku (arc, technologie nástřiku plamenem, plazmatický nástřik). HVOF povlaky, které jsou husté s minimální pórovitostí, minimální množství oxidů v mikrostruktuře a v tlakovém napětí, podporují vysokou přilnavost k základnímu materiálu a dobrou kohezní pevnost povlaku.

Tab.3.23 Parametry zkoušek přilnavosti

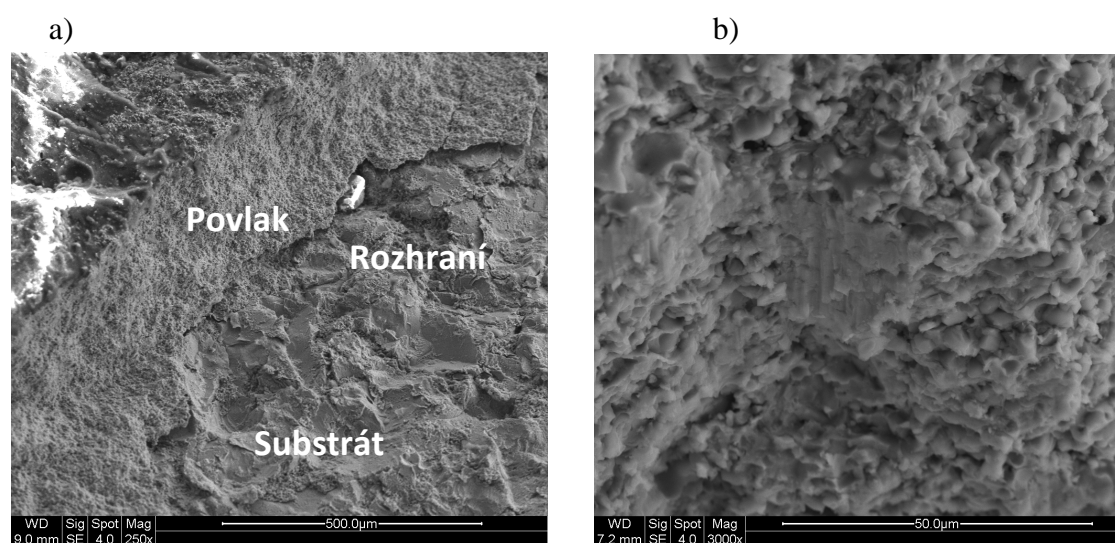
Adhezivo	Typ adheziva	Utahovací moment [Nm]	Teplota vytvrzení spoje [°C]	Doba expozice [min]
HTK Ultra Bond	Epoxidová pryskyřice	1	190	35

Tab.3.24 Výsledky měření přilnavosti v tahu

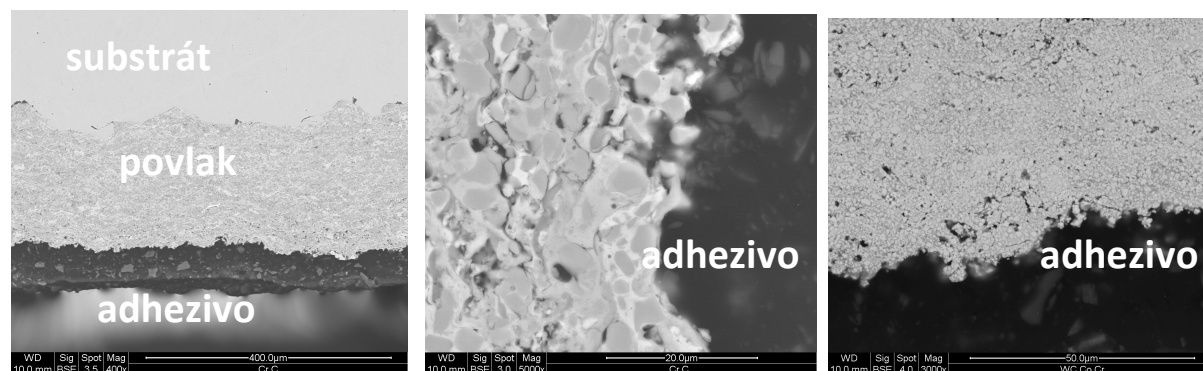
Povlak	$R_{m_{max}}$ [MPa]	Poznámka
$\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$	64,2	Adhezivně-kohezivní porušení
WC-CrC-Ni	70,2	Porušení v lepeném spoji
WC-CoCr	79,9	Porušení v lepeném spoji

Charakter porušení povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ je zdokumentován pomocí elektronové mikroskopie, snímky byly pořízeny v NTC ZČU Plzeň. SEM fotodokumentace lomové plochy je uvedena v Obr.3.57. V lomové ploše povlaku lze pozorovat plastickou deformaci houževnaté matrice (NiCr) a vznik dutin po vytření karbidických částic z matrice. Typické je i rýhování ve směru odtržení povlaku následkem abraze tvrdými částicemi - karbidy.

Praxe hodnocení žárových nástřiků vede k závěrům, že vlivem penetrace adheziva do struktury povlaku při těchto zkouškách může docházet ke zvyšování pevnosti vazby, a tím k dosažení chybných výsledků a nesprávného hodnocení přilnavosti povlaků. Z tohoto důvodu byl povlak $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ a WC-CoCr analyzován po trhacích zkouškách, aby bylo možné toto tvrzení potvrdit nebo vyvrátit a tak ověřit správnost výsledků zkoušek. Pro určení, zda se v povlaku vyskytují složky adheziva, byl po trhacích zkouškách proveden metalografický výbrus a mikrostruktura v řezu povlakem byla zdokumentována pomocí SEM. Dále byly vzorky podrobeny EDAX analýze, pro zjištění chemického složení v pórech povlaku. Pro ověření zda se v pórech vyskytuje penetrující adhezivo bylo nutné provést chemickou analýzu adheziva, také pomocí EDAX analýzy. Výsledky chemického složení adheziva HTK Ultra Bond 100 jsou zaznamenány v Tab.3.25. Mikrosnímky řezu povlaky WC-Co-Cr a $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ jsou uvedeny v Obr.3.58. Z provedených analýz bylo zjištěno, že k penetraci lepidla v těchto případech nedochází. Důvodem je hustá mikrostruktura povlaku, nespojitost mezi póry, nepřítomnost trhlin, což zabraňuje pronikání adhezivního média povlakem. Přítomnost složek adheziva byla prokázána pouze v pórech a v nerovnostech na povrchu povlaku, viz Tab.3.26.



Obr.3.57 a) Vzhled lom povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, b) Mechanismus porušení povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$



Obr.3.58 Mikrostruktura povlaků (vzorek po trhacích zkouškách) – hodnocení penetrace adheziva; a,b) $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, c) WC-CoCr

Tab.3.25 Chemické složení adheziva HTK Ultra Bond 100

Prvek	C	O	Al	Si	Cl	Cr	Fe	Ni	Ostatní
wt. %	77,15	10,47	0,13	3,71	1,98	4,57	0,11	1,34	0,54

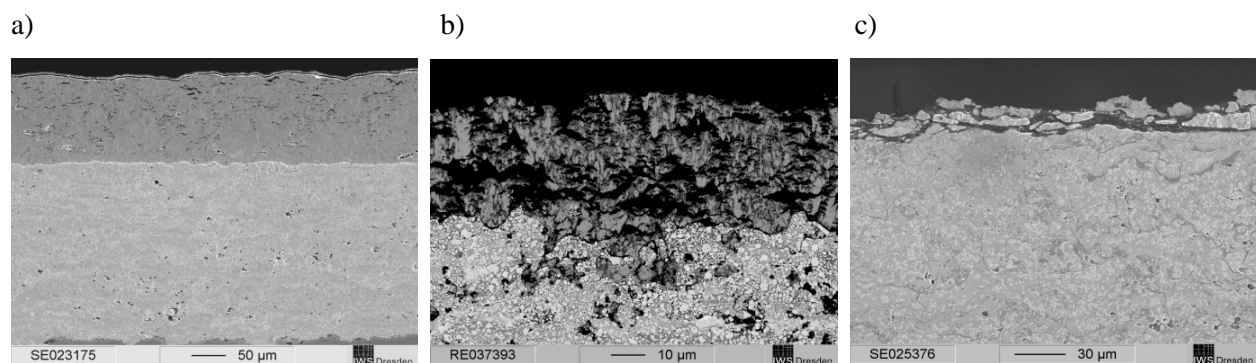
Tab.3.26 Chemické složení v otevřených (povrchových) pórech povlaku Cr₃C₂-NiCr

Prvek	C	O	Si	S	Cl	Cr	Ni	Cu
wt. %	31,36	1,95	0,71	0,14	0,22	40,64	16,88	8,1

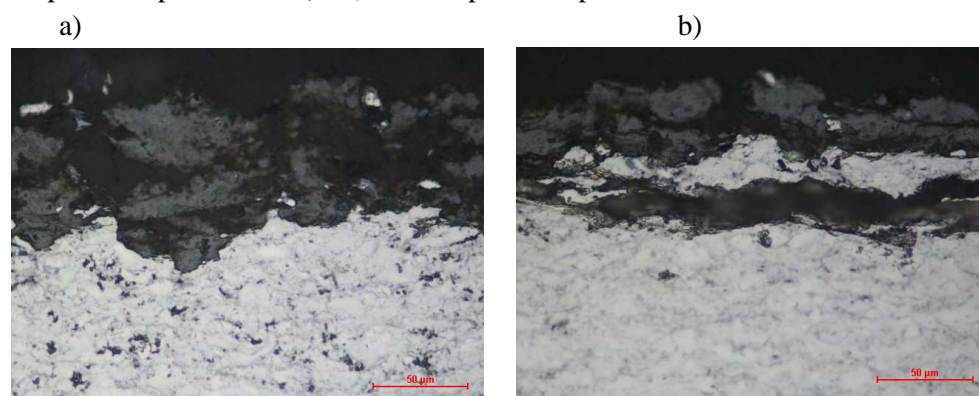
3.3.5 Teplotní odolnost kovokeramických povlaků

Teplotní odolnost kovokeramických žárově stříkaných povlaků a systému povlak/základní materiál je ovlivněna dvěma základními parametry. V první řadě se jedná o dané chemické složení materiálu a ve druhé řadě o volbu nástřikových parametrů, od níž se odvíjí finální strukturní složení povlaků (fáze, oxidy, póry, apod.). Limitní teplota (uvádí distributorské firmy v materiálových listech prášků pro nástřik) u povlaku WC-CoCr stříkaného HVOF technologií je až do teploty 500°C, u povlaku Cr₃C₂-25%NiCr do teploty 870°C a u povlaku WC-Cr₃C₂-Ni až do teplot 750°C. Uvedené hodnoty se mohou dle distributora prášku (nebo výrobce) lišit o cca +/-50°C. Limitní hranice použití daného materiálu, kterou výrobci uvádí, však nelze považovat za striktní. Závisí také na způsobu zatížení povlaku v daných provozních podmínkách. Důležitá je stabilita „pasivační vrstvy“ na povrchu povlaku (oxidické fáze případně i vznikající korozní produkty), zda je schopná přenášet daný typ zatížení bez nežádoucí delaminace povlaku. Berger a kol. [116] sledovali oxidaci kovokeramických HVOF stříkaných povlaků při teplotách v rozmezí 350-900°C a zaznamenávali tvorbu oxidických fází na povrchu povlaku v závislosti na teplotě a době expozice. Hodnoceny byly povlaky WC-CoCr, Cr₃C₂-NiCr a WC-Cr₃C₂-Ni. V povrchu povlaku WC-CoCr byla po oxidačních zkouškách detekována fáze WO₃ (pro teplotu 350 °C po 128 hodinách, pro 400 °C po 8 hod a pro 500 °C po 2 hod). Po překročení teploty 500 °C byla navíc detekována i fáze CoWO₄. Oxidická vrstva u tohoto povlaku byla porézní, ale vykazovala dobrou adhezivitu k povlaku, viz Obr.3.59a. Na povrchu povlaku WC-Cr₃C₂-Ni byly také detekovány obě oxidické fáze ve stejných intervalech jako u WC-CoCr povlaku. Nicméně nárůst oxidické vrstvy byl v porovnání s ostatními povlaky pozvolnější. Po překročení teploty 600 °C v povrchu vznikla NiWO₄ a po oxidaci při 800 °C a 900 °C oxidy Cr₂O₃ a CrWO₆. V Obr.3.59b je zdokumentována oxidická vrstva po zkouškách při 900 °C po dobu 2 hodin. Vzniklá vrstva je velmi porézní a neadherentní k povlaku. Naopak, na povrchu povlaku Cr₃C₂-NiCr Berger [116] detekoval pouze oxid Cr₂O₃. Tloušťka této oxidické vrstvy je velmi malá cca 5µm, viz Obr.3.59c, je však nestabilní a křehká, na rozhraní mezi oxidickou vrstvou se vyskytují rozsáhlé trhliny způsobené praskáním vrstvy (pravděpodobně při metalografickém výbrusu,

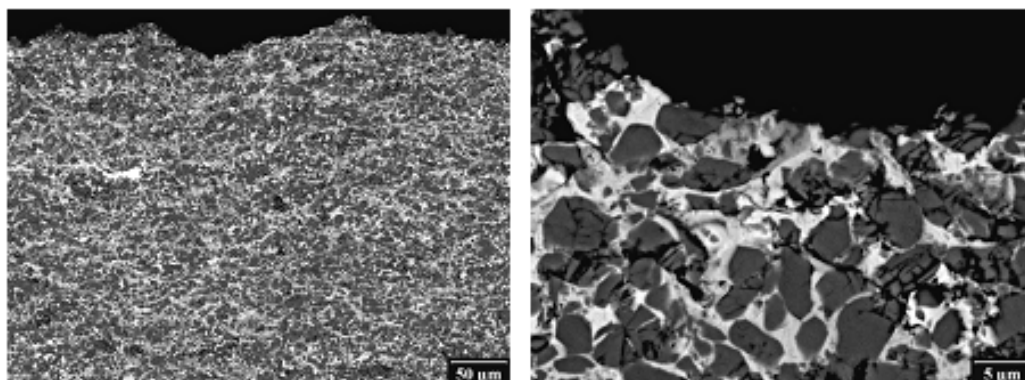
zalévání apod.). Výskyt oxidické vrstvy po expozici při 800°C ještě nebyl zaznamenán [127], viz Obr.3.61. Výsledky u povlaku WC-Cr₃C₂-Ni, ke kterým dospěl Berger, lze porovnat s výsledky zkoušek uvedených v kapitole 3.2.2.6, kde byla neadherentní oxidická vrstva zjištěna po expozici v oxidické atmosféře již po 24 hodinách při 800°C, viz Obr.3.60. Po teplotním ovlivnění 700°C po dobu 116hodin tato oxidická vrstva dosahovala maximální tloušťky 10μm. Nicméně tvrdost povrchu rapidně klesla. Při zatížení povrchu, například abrazivními částicemi nebo působením protikusu na povrch povlaku, exponovaného při teplotě 700°C, by pravděpodobně došlo k rychlému úbytku materiálu povlaku a totálnímu opotřeбенí.



Obr.3.59 SEM mikrosnímek povlaků po oxidaci [116]: a) WC-CoCr po 2 hod při 700 °C, b) WC-Cr₃C₂-Ni po 2 hod při 900 °C, c) Cr₃C₂-NiCr po 2 hod při 900 °C



Obr.3.60 SEM mikrosnímek povlaků po expozici při 800°C; povlak WC-Cr₃C₂-Ni (Amperit551), povlak WC-Cr₃C₂-Ni (WC496)



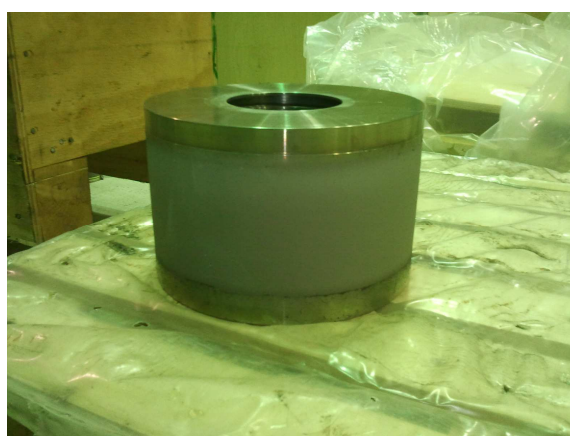
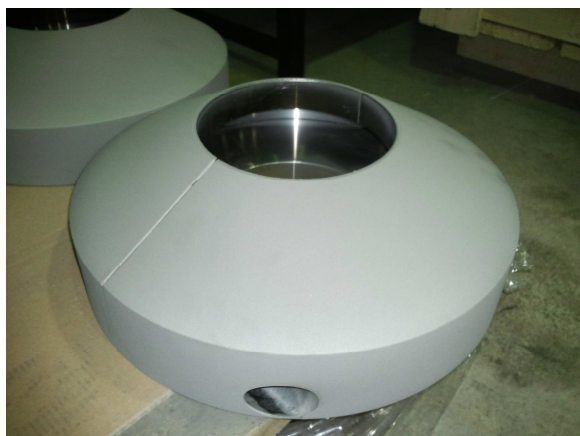
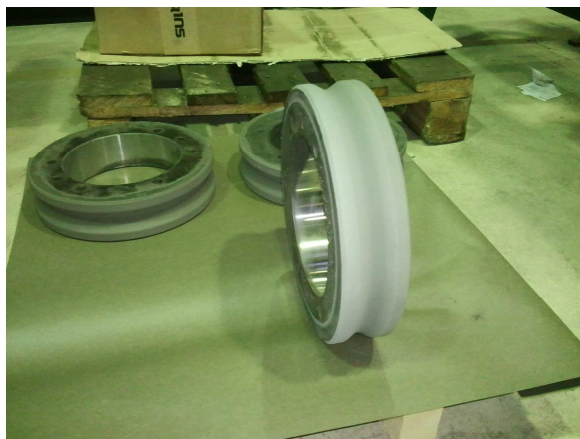
Obr.3.61. SEM mikrosnímek povlaků Cr₃C₂-NiCr po expozici 800°C, 116hod [127]

4. Praktické a komerční využití WC-Cr₃C₂-Ni

HVOF stříkané kovokeramické povlaky jsou, vzhledem jejich k unikátním vlastnostem (tvrdá fáze v houževnaté kovové matici) využívány především v aplikacích, kde jsou kladeny vysoké požadavky na odolnost povrchů proti různým druhům opotřebení (abraze, eroze, kavitace), částečně i v kombinaci s korozi, jako ochrana funkčních povrchů (ochrana proti opotřebení, korozi a oxidaci) nebo ke zvýšení funkčních vlastností povlakovaných povrchů (zhotovení kluzných a adhezních vrstev). V závislosti na chemickém složení (typu materiálu) lze pak tyto povlaky použít od nízkých až do vysokých teplot v různých korozních prostředích. Nejvíce tepelně odolný kovokeramický HVOF povlak je materiál Cr₃C₂-(10%-35%)NiCr, jehož použitelnost se pohybuje až do teplot 870°C. Dalším vysokoteplotním materiálem z řady CrC povlaků je např. materiál Cr₃C₂-25%CoNiCrAlY. Použitelnost do max.500°C zajišťují WC-base povlaky, jako jsou všeobecně známé materiály WC-(7%-25%)Co a WC-CoCr. V praxi žárových nástřiků je známo, a bylo v posledních desetiletí mnoha studii prokázáno, že povlaky na bázi WC mají vyšší odolnost proti opotřebení oproti povlakům na bázi CrC, nicméně jsou limitovány vyšší provozní teploty. Kovokeramickému materiálu WC-Cr₃C₂-Ni, který by teoreticky mohl využívat vlastností obou karbidických fází, se mohou otevřít širší oblasti použitelnosti, především tam, kde odolnost proti opotřebení Cr₃C₂-NiCr povlaků nestačí a je žádoucí zvýšení odolnosti povrchů tam, kde by WC-base povlaky prošly rychlou degradací vlivem působení zvýšené teploty (500°C a dále nad touto teplotou). Na základě experimentálních měření v rámci této práce bylo zjištěno, že odolnost proti opotřebení povlaku WC-Cr₃C₂-Ni je velmi blízká povlaku WC-CoCr (důležitou roli však v tomto případě hraje výběr materiálu vstupního prášku). K dosažení výborných kluzných vlastností a pro zajištění požadavku nízkého koeficientu tření dané kluzné dvojice však nelze tento povlak doporučit. Vzhledem ke zvýšenému porušování soudržnosti povrchu následkem vytrhávání částic „splatů“ při zkouškách tření by při nízké dodávce maziva nebo v případě nelubrikovaného kontaktu mohlo docházet k nežádoucímu zadírání. Experimentální měření ukázalo, že i přes zjevnou tepelnou odolnost povlaku (z mikrosnímků SEM dokumentace po oxidačních zkouškách) do 700°C, povrchová tvrdost povlaku po tepelné expozici značně klesá. Na základě těchto parciálních výsledků, nelze doporučit použití povlaku v abrazivních, erozivních a kluzných podmínkách nad limitní teplotu 600°C. Bylo zjištěno, že jen u některých povlaků WC-Cr₃C₂-Ni se povrchová tvrdost působením teploty 600°C nemění.

Povlak WC-Cr₃C₂-Ni byl nanesen na povrch několika strojních dílů, viz Obr.4.1. Jedná se o součásti, u nichž je požadována dobrá odolnost proti opotřebení a teplotní odolnost do cca

600°C. Během a po ukončení provozu je pak možné sledovat změny stavu povrchu a hodnotit míru opotřebení povlaku. Měřením geometrické (rozměrové) stálosti je možné zjistit případný úbytek materiálu následkem opotřebení nebo přírůstku (úbytku) materiálu následkem oxidace (měření na nefunkčních plochách dílů) a výsledky vzájemně korelovat.



Obr. Kladky a segmenty zařízení - dopravníku k unášení žhavého drátu, provozní teplota cca 600°C, zhotoveno ve VZÚ Plzeň 2013

5. Diskuse

HVOF žárově stříkané povlaky z řad kovokeramik, v terminologii žárových nástřiků zvané také jako „hardmetals“, tvrdokovy nebo cermety, hrají nezastupitelnou roli v různých oblastech průmyslu, například v těžkém a těžebním strojírenství, hutnictví, energetice, zemědělském nebo papírenském průmyslu aj. Každý z vybraných povlaků disponuje unikátními a jedinečnými vlastnostmi odvíjejícími se z jejich mikrostruktury. Ta je ovlivněna nejen použitými nástřikovými parametry (depoziční vzdálenost, průtoky plynů, atd.), ale i stavem výchozího materiálu prášku, jehož vlastnosti jsou dány způsobem výroby (metody práškové metalurgie). Nalezení nejoptimálnějších vstupních parametrů je důležitým faktorem k zajištění výroby kvalitních povlaků.

Cíle práce byly soustředěny do třech základních okruhů. V první části bylo důležité splnit základní kritérium: nalezení optimálních nástřikových parametrů materiálu WC-20%Cr₃C₂-7%Ni pro nástřik vysokorychlostní technologií (HVOF). Na základě sestavení optimalizační matice nástřikových parametrů byly nastříkány sady vzorků určené k hodnocení mechanicko-fyzikálních vlastností povlaků. Základními kritérii bylo vybrat takové parametry, jimiž budou nastříkány kvalitní povlaky se zaručením ekonomičnosti celého procesu (co nejnižší výrobní náklady na spotřebu vstupních prášků a plynů). V průběhu optimalizace nástřikových parametrů tohoto materiálu bylo zjištěno, že nízká teplota plamene vyjádřená ekvivalentním poměrem 0,75 (natavení prášku neseného v proudu spalin) a nízký tlak ve spalovací komoře (rychlost prášku) má za následek vysokou povrchovou drsnost povlaku, nežádoucí mikrostrukturu (nehomogenní s vysokým obsahem pórů), nízkou tvrdost a abrazivní odolnost a nízkou depoziční účinnost. Použitím prodlouženého barelu (8“) nebo navýšením depoziční vzdálenosti se zlepšují zmíněné vlastnosti povlaku, nicméně to má negativní dopad na depoziční účinnost procesu, která výrazně klesá (až o 50%). Hodnocením a následným objektivním porovnáním naměřených mechanicko-fyzikálních vlastností povlaků byly zvoleny nástřikové parametry, které splňují požadovaná kritéria: dobrá abrazivní odolnost, vysoká tvrdost, nízká povrchová drsnost po nástřiku (4,1-4,3Ra), charakter tlakového napětí v povlaku, homogenní mikrostruktura s nízkým obsahem pórů a vysoká depoziční účinnost.

Navazujícím a stěžejním cílem práce bylo zhodnocení vlivu způsobu výroby prášků na vlastnosti kovokeramického povlaku WC-20-22%Cr₃C₂-6-7%Ni. Hodnoceny byly vstupní prášky o stejném chemickém složení a zrnitosti, lišící se způsobem jejich výroby (metodou práškové metalurgie): 3 typy aglomerovaného&introvaného prášku (a&s) dodaného od různých

výrobců, sintrovaný&drcený (s&d) a aglomerovaný&plasmaticky zhuštěný (a&pz) prášek. Na základě experimentálních měření a analýz jsou shrnuty následující závěry:

- Sypná hustota a tekutost prášků, které ovlivňují množství dodávaného prášku do plamene, se ve vztahu ke způsobu jejich výroby liší. Nicméně konstantního podávání lze dosáhnout regulací otáček podávacího disku podavače a průtoku nosného plynu prášku.
- A&s prášky jsou oválného tvaru s velmi porézní mikrostrukturou. V porovnání s ostatními prášky disponují nejhomogennějším rozložením WC karbidů. S&d prášek je nerovnoměrného a ostrohranného tvaru, hustý (bez přítomnosti pórů) s nehomogenním rozložením WC karbidů, které jsou soustředěné po hranicích ostatních strukturních fází. A&pz prášek obsahuje rozdílné typy částic (plné a duté bez přítomnosti nebo s nízkým obsahem WC karbidů, nebo porézní s nehomogenním rozložením WC).
- Fázové složení prášků se vzhledem ke způsobu výroby liší. Zajímavé je zjištění, že fázové složení a&s prášků je v závislosti na výrobci odlišné, přestože se jedná o totožný způsob výroby. Následkem zhušťovacích procesů, sintrování nebo pomocí plasmatu, vznikají v některých případech nižší karbidy a při plasmatickém zhušťování se navíc objevuje i nežádoucí oxidace (NiO). Množství fázových přeměn závisí na parametrech zhušťovacího procesu, jejichž nastavení určuje každý výrobce dle vlastního „know-how“. Pouze u jednoho prášku, který byl a&s, nedošlo při zhušťovacím procesu k rozpadu základních fází WC, Cr₃C₂ a Ni. Jedná se o prášek dodaný firmou Flame Spray Technologies BV – Amperit 551.074.
- Mikrostruktura vstupních prášků se odráží v mikrostruktuře finálních povlaků, a to především v homogenitě rozložení WC karbidů. SEM mikrostrukturním rozborem bylo zjištěno, že všechny hodnocené povlaky jsou husté s nízkým obsahem pórů a dobrou adhezí k základnímu materiálu (bez výskytu defektů na rozhraní povlak-základní materiál). Rozdílná mikrostruktura byla zjištěna u povlaku stříkaného a&pz práškem, ve kterém je vysoká přítomnost jemných trhlin na rozhraní jednotlivých splatek a nízká přítomnost WC karbidů. Majoritní fází u všech povlaků stříkaných a&s a s&d práškem je WC karbid, pouze u a&pz povlaku je majoritní křehká W₂C fáze. V povlacích byly kromě těchto dvou fází detekovány ještě fáze Cr₃C₂, Cr₂O₃ (kromě 1 a&s povlaku), NiO (u povlaku s&d a a&pz), Cr₂₃C₆ (kromě 1 a&s a a&pz povlaku), NiCr₂O₄ a NiCrO₄ (u 1 a&s povlaku) a Ni₂W₄C (u 2 a&s povlaku).
- Nebyl zjištěn vliv způsobu výroby prášku na depoziční účinnost, nebo-li nákladovost procesu (hodnoceno na základě měření tloušťky povlaku). Depoziční účinnost byla u všech prášků totožná. Nicméně, pro potvrzení tohoto zjištění je vhodné zařadit měření absolutní depoziční účinnosti dle metody uvedené v normě EN ISO 17836 (depoziční účinnost vyjádřená v %).

- Byla zjištěna exponenciální závislost mezi hm.% množstvím WC a W_2C fází v povlacích a odolností proti abrazivnímu opotřebením. Čím vyšší hm.% W_2C fáze v povlaku, tím vyšší je rychlost opotřebením a naopak, čím vyšší je hm.% WC fáze v povlaku, tím je rychlost opotřebením nižší. Nejlepší abrazivní odolnost byla zjištěna u povlaků stříkaných a&s práškem, které obsahovaly malé množství W_2C fáze (do 10 hm.%). Naopak nejhorší abrazivní odolnost se projevila u povlaku stříkaného a&pz práškem, kde rychlost opotřebením byla o až řád vyšší v porovnání s ostatními povlaky. U tohoto povlaku bylo analyzováno 50 hm.% W_2C fáze. Přítomnost křehkých fází a defektů, jako jsou póry, oxidy a trhliny, snižují pevnostní charakteristiky povlaku, jak v abrazivních tak i v kluzných podmínkách.
- Ostatní hodnocené vlastnosti, jako je drsnost povrchu, makro- a mikro-tvrдость povlaku, se pro jednotlivé povlaky mírně liší. Rozdíly v hodnotách povrchové drsnosti jsou spíše nahodilé a nelze stanovit přímá závislost této veličiny na způsobu výroby vstupního prášku nebo na mikrostruktuře povlaku. Tvrдость povlaků se pohybuje mezi 56,5-60,3HRC a 940-1048HV_{0,3}. Vyšší rozptyl hodnot tvrdosti je pro zároveň stříkané povlaky charakteristický a u kovokeramických povlaků standardní (potvrzeno ve sledovaném období 2006-2013 u povlaků Cr_3C_2 -NiCr/a&s a WC-CoCr/a&s). Vzhledem k tomu, zjištěné rozdíly v hodnotách tvrdosti u WC- Cr_3C_2 -Ni povlaků, nejsou příliš významné.
- Odolnost povlaků proti oxidaci je u všech hodnocených WC- Cr_3C_2 -Ni povlaků srovnatelná. Po expozici při 600°C se na povrchu vytvořila tenká oxidická vrstva o tloušťce 5μm. Stejná vrstva o této tloušťce byla detekována i při 700°C. Při teplotě 800°C oxidace rychle narůstá směrem k rozhraní povlak/substrát, kdy po 116hodinách způsobuje totální degradaci povlaku. U dvou povlaků dokonce došlo k samovolnému oddělení zoxidovaného povlaku od základního materiálu. K detailnějšímu rozboru změn, které na povrchu, ale i uvnitř povlaku vznikají, a k pochopení daného mechanismu oxidace, by bylo vhodné zařadit xrd-analýzu vzniklých oxidických vrstev a na příčném řezu povlakem. U žádného z hodnocených povlaků nedošlo k průchodu kyslíku nezoxidovaným povlakem a k napadení rozhraní, které by zapříčinilo vznik oxidů na povrchu základního materiálu.

Ze zjištěných výsledků vyplývá, že výběr výchozího prášku pro žárový nástřik má významný vliv na finální vlastnosti povlaku. Ten se projevuje především na mikrostruktuře povlaku, jeho fázovém složení a odolnosti proti opotřebením. Objektívním porovnáním zjištěných skutečností a závislostí je možné konstatovat, že nejlepších výsledků dosahují povlaky, na jejichž vstupu byl aglomerovaný&sintrovaný prášek.

Dalším cílem práce bylo zhodnocení aplikačních možností WC- Cr_3C_2 -Ni povlaku vzájemným porovnáním s běžnými, v praxi žárových nástřiků již dobře známými povlaky (WC-

CoCr a $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$). Na základě výsledků zjištěných v předchozím úkolu, byl vybrán nejlepší zástupce tohoto typu povlaku (a&s, Amperit 551.074), u kterého při nástřiku nedošlo k nežádoucí tvorbě oxidů (Cr_2O_3 a NiO) a nižších karbidů (Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3) a vykazoval dobrou odolnost proti opotřebení. Výsledky makro- a mikro-tvrdomosti, hustoty a povrchové drsnosti povlaku WC- $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$, v porovnání s povlaky WC-CoCr a $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, jsou téměř střední hodnotou těchto vybraných hodnotících kritérií. Velikost abrazivního opotřebení se přibližuje hodnotám naměřených u povlaku WC-CoCr, který je z pohledu ořezavzdornosti špičkou mezi kovokeramickými povlaky. Mechanismy opotřebení se téměř shodují s tím rozdílem, že WC- $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$ povlak, vzhledem k nízkému obsahu houževnaté matrice a vyššímu podílu křehkých fází (nižší karbidy, oxidy), inklinuje při zatížení povrchu k odtrhávání celých strukturních částic „splatů“. Tento projev byl zaznamenán u zkoušek kluzného tření a signalizuje na nižší kohezní pevnost povlaku, i přesto že výsledky měření přilnavosti povlaku v tahu toto neprokázaly. Oxidační odolnost povlaku do teplot definovaných výrobcem prášku, $700^\circ\text{-}750^\circ\text{C}$, se při oxidačních zkouškách neprokázala. Povrch povlaku degraduje již při 600°C tvorbou oxidů, které mají horší mechanické vlastnosti a drasticky snižují povrchovou tvrdost povlaku. Pro určení limitní teploty povlaku k danému způsobu namáhání by bylo vhodné soustředit se přímo na konkrétní problematiku, provést dlouhodobější teplotní zkoušky a takto tepelně ovlivněný povrch podrobit danému typu namáhání (případně zařadit xrd-analýzu tepelně ovlivněného povrchu).

6. Závěr

Hlavním cílem disertační práce bylo přispět k rozvoji poznatků v oblasti žárových nástřiků kovokeramických povlaků stříkaných metodou HVOF (High Velocity Oxygen Fuel). Zájem byl soustředěn na specifický povlak WC-Cr₃C₂-Ni, u něhož lze předpokládat využití unikátních vlastností dvou významných a již několik desetiletí aplikačně známých kovokeramických povlaků WC-Co-Cr a Cr₃C₂-NiCr. Stejným cílem bylo hodnocení vztahu mezi vstupními prášky pro nástřik (způsobem výroby) a vlastnostmi povlaku WC-20-22%Cr₃C₂-6-7%Ni. Hlavní výstupy práce lze shrnout do následujících bloků:

- Byla provedena optimalizace nástřikových parametrů za účelem dosažení výroby kvalitního povlaku zároveň se zajištěním ekonomičnosti procesu (co nejnižší náklady na spotřebu vstupních prášků a plynů).
- Byl zjištěn vliv způsobu výroby vstupního prášku na mikrostrukturu a vlastnosti finálního povlaku.
- Byly analyzovány aplikační možnosti povlaku WC-Cr₃C₂-Ni a byla provedena vzájemná korelace vytipovaných vlastností se standardními kovokeramickými povlaky WC-CoCr a Cr₃C₂-NiCr.

Problematika týkající se vztahem mikrostruktury a vlastností žárově stříkaných povlaků je vzhledem k jejímu širokému rozsahu stále v popředí zájmu a je neustále zkoumána. Nové zkušenosti a poznatky získané v rámci této disertační práce bezpochyby rozšíří nejen znalosti k hodnocenému kovokeramickému povlaku WC-Cr₃C₂-Ni, ale také aplikační možnosti odboru Žárových nástřiků ve VZÚ Plzeň.

Literatura

- [1] Enžl, R.: Vysokorychlostní nástřík povlaků na bázi karbidu wolframu, Disertační práce FAV, KFY, 2001
- [2] Pawlovski L.: The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, 1. Ed., John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, England, 2005.
- [3] Handbook of Thermal Spray Technology, Ed.: J.R. Davis, ASM International, 2004.
- [4] Berger, L.M. – Ettmayer, P. – Vuoristo, P. – Mantyla, T. – Kunert, W.: Microstructure and Properties of WC-10%Co-4%Cr Sprayed Powders and Coatings: Part. Powder Characterization, Journal of Thermal Spray Technology, 10(2) (2001) 311-325.
- [5] Berger, L.M. et. al: Microstructure and Properties of WC-Co-Cr Coatings, Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems, C.C. Berndt (Dd.), Published by ASM International, Materials Park, Ohio-USA, 1996.
- [6] Schwetzke, R., Kreye, H.: Microstructure and Properties of Tungsten Carbide Coatings Sprayed with Various High-Velocity Oxygen Fuel Spray Systems, Journal of Thermal Spray Technology, 8(3) (1999) 433-439.
- [7] Perry, J.M. – Neville, A. – Hodgkiess, T.: A Comparison of the Corrosion Behaviour of WC-Co-Cr and WC-Co HVOF Thermally Sprayed Coatings by In Situ Atomic Force Microscopy (AFM), Journal of Thermal Spray Technology, 11(4) (2002) 536-541.
- [8] Itsukaichi et al., Spray powder and method for its production, US Patent, Patent No. US 6,641,917, B2, 2003
- [9] BOLEK, A., KOCHMAN, J. *Části strojů*, 1. volume, 5. printing, Praha: SNTL, 1989, 225 s.
- [10] Fukanuma, H. – Ohno, N.: Influence of Substrate Roughness and Temperature on Adhesive Strength in Thermal Spray Coatings. Proceedings of the International Thermal Spray Conference ITSC 2003, Orlando (Florida, USA), pp.1361-1368, 2003.
- [11] Wang, Z.Z. - Li, C.J. – Ohmori, A.: Influence of substrate roughness on the boxing mechanisms of high velocity oxy-fuel sprayed coatings, Thin Solid Films 458 (2005) 141-147
- [13] Peredes, R.S.C. – Amico, S.C. – d'Oliveira, A.S.C.M.: The effect of roughness and pre-heating of the substrate on the morphology of aluminium coatings deposited by thermal spraying, Surface & Coating Technology 200 (2006) 3049-3055.
- [14] Staia, M.H. - Ramos, E. – Carrasquero, A. – Roman, A. – Lesage, J. – Chicot, D. – Mesmacque, G.: Effect of substrate roughness induced by grit blasting upon adhesion of WC-17%Co thermal sprayed coatings, Thin Solid Films 377-378 (2000) 657-664.

- [15] Harris, A.F. – Beevers, A.: The Effect of Grit-Blasting on Surface Properties for Adhesion, *Int. J. Adhes. Adhes.* 19 (1999) 445-452.
- [16] Amada, S. – Hirose, T.: Influence of Grit Blasting Pre-Treatment on the Adhesion Strength of Plasma Sprayed Coatings: Fractal Analysis of Roughness, *Surface & Coating Technology*, 102 (1998) 132-137.
- [17] Mellali, M. – Grimaud, A. – Leger, A.C. – Fauchais, P. – Lu, J.: Alumina Grit Blasting Parameters for Surface Preparation in the Plasma Spraying Operation, *Journal of Thermal Spray Technology*, 6 (2) (1997) 217-227.
- [18] Amada, S. – Satoh, A.: Fractal Analysis of Surface Roughened by Grit Blasting, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 14 (1) (2000) 27-41.
- [19] Watanabe, M. – Kuroda, S. – Yokoyama, K. – Inoue, T. – Gotoh, Y.: Modified tensile adhesion test for evaluation of interfacial toughness of HVOF sprayed coatings. *Journal of Surface & Coating Technology*, Elsevier, Vol. 202, pp. 1746-1752, 2008.
- [20] Bahbou, F. – Nelén, P.: Relationship between surface topography parameters and adhesion strength for plasma spraying. *Proceedings of International Thermal Spray Conference and Exhibition ITSC 2005*, Basel (Switzerland), DVS-Verlag GmbH, Düsseldorf, pp. 1027-1031, May 2005.
- [21] Godoy, C. – Souza, E.A. – Lima, M.M. – Batista, J.C.A.: Correlation between residual stresses and adhesion of plasma sprayed coatings: effect of a post-annealing treatment, *Thin Solid Films* 420-421 (2002) 438-445.
- [22] Berndt, C.C. – Lin, C.K.: Measurement of adhesion for thermally sprayed materials. *Journal of Adhesion Science and Technology*, Ingenta, Vol. 7, No. 12, pp. 1235-1264, 1993.
- [23] Sauer, John P. – Ruoff, S.: *Epoxyes Used in Tensile Testing: Film vs. Liquid-Why is There a Difference?*. IMR Test Labs publisher, New York, USA, 2007.
- [24] Evans, K. A.: *Tensile bond Strength Variance of Thermally Sprayed Coating with Respect to Adhesive Type. Practical Solution for Engineering Problems*, C.C. Berndt (Ed.), Published by ASM International, Materials Park, Ohio-USA, pp.803-806, 1996.
- [25] ČSN EN 582, *Žárové stříkání – stanovení přilnavosti v tahu*. Český normalizační institut, 1995.
- [26] ASTM C633-01, *Standard Method of Test for Adhesion or Cohesive Strength of Thermal Spray Coatings*. American Society for Testing and Materials, Philadelphia (Pennsylvania, USA), 2001.

- [27] Kharlamov, YuA: Methods of measurement of the adhesion strength of coatings, Industrial laboratory (1987) 453-459.
- [28] Mayuram, M.M. – Krishna Murthy, R.: Evaluation of cohesion strength of sprayed metal surfaces through a simple modification in the shear bond test, Proceeding of 11th International Thermal Spray Conference – Advances in thermal spraying, Montreal, Canada, Welding Institute of Canada (1986) 859-836.
- [29] Callus, P.J. – Berndt, C.C.: A shear test for thermally sprayed coatings, Proceedings of 12th International Thermal Spray Conference, London, UK (1989) 69-76.
- [30] Cruse, T.A. – Bastias, P.C. – Dommarco, R.C.: Shear strength of a thermal barrier coating parallel to the bond coat, Journal of engineering materials and technology – Transactions of the ASME, 120 (1998), 1, 26-32.
- [31] Grutzner, H.: Shear testing of plasma sprayed coatings, 2nd plasma-technik-symposium, Lucerne, CH, Plasma-technik AG, Wohlen, CH 3 (1991), 3, p. 359-365.
- [32] Fukumoto, M. – Murakami, H. – Okane, I. – Harada, H.: Improved ring shear test for the evaluation of adhesion strength of thermal sprayed coating, Journal of the japanese institute of metals, 59 (1995), 1, p. 84-88.
- [33] Era, H. – Otsubo, F. – Uchida, T. – Fukuda, S. – Kishitake, K.: A modified shear test for adhesion evaluation of thermal sprayed coating, Materials science and engineering: A, 251 (1998), p. 166-172.
- [34] Zhu, Y.L. – Ma, S.N. – Xu, B.S.: Finite-element evaluation and improvement of a test procedure for coating shear bond strength determination, Journal of thermal spray technology, 8 (1999), 2, p. 328-332.
- [35] Maheri, M.R. – Adams, D.: Determination of dynamic shear modulus of structural adhesives in thick adherent shear test specimens, International Journal of Adhesion and Adhesives, 22 (2002), 2, p. 119-127.
- [36] Grutzner, H. - Dvorak, M. – Siegmann, S. – Nassentstein, K.: A new shear test for characterization of coating adhesive or cohesive failure, ITSC 2004 Thermal Spray Solutions – Advances in Technology and Applications, Osaka, Japan, DVS, (2004), p. 364-368.
- [37] DIN 50161, Testing of Thermally Sprayed Metallic Coats, Determination of the Adhesive Shear Strength in Shearing Test
- [38] ČSN EN 15340: Žárové stříkání – Stanovení odolnosti žárově stříkaných povlaků proti namáhání sříhem, Český normalizační institut, 2007.

- [39] Lyphout, C., Nylén, P., Wigren, J.: Characterization of Adhesion Strength and residual Stresse of HVOF sprayed Inconel 718 for Aerospace Repair Applications, Proceeding of ITSC 2007, p. 588-593.
- [40] Hartman, S. et al.: Evaluation of shear test results for determinativ of shear load resistence of thermally sprayed coatings, Proceeding of ITSC 2008, p. 682-685.
- [41] Siegmann, St. et al.: Shear testing for characteriazing the adhesive and cohesive coating strength without the need of adhesives, Proceeding of ITSC 2005, p. 823-829.
- [42] Winkler, R. et al.: The shear test for thermally sprayed coatings in Quality management, Proceedings of ITSC 2010, p.264-268.
- [43] Sakata, K. et al.: Effect of diffusion treatment on the interface microstructure between thermally sprayed cobalt-based self-fluxing alloy coating and steel substrate, Proceedings of ITSC 2008, p.696-700.
- [44] Hadad, M. – Marot, G. – Démarécaux, P. – Lesage, J. – Michler, J. – Siegemann, S.: Adhesion test for thermal spray coatings: Application range of tensile, shear and interfacial indentation methods, Proceeding of ITSC 2005, p. 759-763.
- [45] Hadad, M. – Hockauf, M. – Meyer, L.W. – Marot, G. – Lesage, J. – Hitzek, R. – Siegeman, S.: Adhesion evaluation of multilayered based WC-Co-Cr thermally sprayed coatings, Surface and Coatings Technology 202 (2008) 4399-4405.
- [46] Drory, M.D. – Hutchinson, H.W.: Measurement of the adhesion of a brittle film on a ductile substrate by indentation, Proc. R. Soc. London A (1996), pp. 452, 2319.
- [47] Vasinonta, A. – Beuth, J. L.: Measurement of interfacial toughness in thermal barrier coating systems by indentation, Engineering fracture Mechanics, (2001) 68(7), p. 843-860.
- [48] Watanabe, M. – Owada, A. – Kuroda, S. – Gotoh, Y.: Effect of WC size on interface fracture toughness of WC-Co HVOF sprayed coatings, Surface and Coatings Technology 201 (2006) 619-627.
- [49] Owada, A. – Watanabe, M. – Kuroda, S.: Observation of deformation and microstructure at the interface between WC-Co HVOF sprayed coatings and carbon steel substrate, Proceeding of ITSC (2005) p. 1010-1015.
- [50] Steffens, H.D. – Crostak, H.A.: Non-destructive testing of Thermally Sprayed Coatings, Proceedings of ITSC 1996.
- [51] Ducos, M. - Bossuat, Proceedings of B. - Walesyek, H. - Canal, B.: Non-destructive testing ot the coating-substrate interface of thermally-sprayed industrial parts non

- destructive testing of the coating-substrate interface of thermally-sprayed industrial parts, Proceeding of ITSC (2005) p. 1041-1046.
- [52] Karimi, A. – Verdon, C. – Barbezat, G.: Surface and Coating Technology, 57, (1993), p. 81-89.
- [53] Guilemany, J.M. – Sanchez, F.J. – Delaey, L. – Jacobs, L.: Thermische Spritzkonferenz 96, 6-8 Marz 1996, Essen, Ed.: E. Lugscheider, DVS Berichte Vol. 175, Dusseldorf (1996), p. 230-234.
- [54] Peters, J.A. – Ghasripor, F.: Proceeding of 8th National Thermal Spray Conference, 11-15 September 1995, Houston, Eds.: C.C. Berndt and S. Samphat, ASM International, Materials Park, Ohio (1995), p. 387-392.
- [55] Vuoristo, P. - Nieminen, R. – Mantyla, T. – Barbezat, G.: Thermische Spritzkonferenz 96, 6-8 Marz 1996, Essen, Ed.: E. Lugscheider, DVS Berichte Vol. 175, Dusseldorf (1996), p. 301-305.
- [56] Brandt, O.: Proceeding of 14th International Thermal Spray Conference, 22-26 May 1995, Vol.2, Ed.: A. Ohmori, High Temperature Society of Japan, Osaka (1995), p. 639-643.
- [57] Jacobs, L. – Hyland, M.M. – De Bonte, M.: Study of the Influence of Microstructural Properties on the Sliding-Wear Behaviour of HVOF and HVAF Sprayed WC-Cermet Coatings, Journal of Thermal Spray Technology, ASM International, Vol 8(1), March 1999, p. 125-132.
- [58] Marple, B.R. – Voyer, J. – Arsenault, B.: Performance of WC-Based, HVOF Processed Coatings in Sliding Wear, Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances, C.C. Berndt, Ed., ASM International, 1998, p. 73-83.
- [59] Khan, S.A. – Clyne, T.W.: Microstructure and Abrasion Resistance of WC-Co Coatings Produced by High Velocity Oxy-Fuel Spraying, Thermal Spray: A united Forum for Scientific and Technological Advances, C.C. Berndt, Ed., ASM International, 1998, p. 681-690.
- [60] Savarimuthu, A.C. et al.: sliding Wear Behaviour of Tungsten Carbide of Tungsten Carbide Thermal Spray Coating for Replacement of Chromium Electroplate in Aircraft Applications, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 10(3), September 2001, p. 502-510.
- [61] Sartwell, B.D. – Bretz, P.E.: HVOF thzermal spray coatings replace hard chrome, Advanced Materials and Processes, 8, (1999), p. 25-28.
- [62] Startwell, B.C. – Bruce, D.: Thermal Spray coatings as alternative to hard chrome plating, Welding Journal, July 2000, p. 39-43.

- [63] Reignier, C. – Sturgeon, A. – Wet, D.: HVOF sprayed WC-Co-Cr as a generic coating type for replacement of hard chrome plating, Proceeding of International Thermal Spray Conference, 2002, pp. 12-16.
- [64] Lee, D. – Eybel, R. – Evans, R.: Development and Implementation of HVOF WC-Co-Cr Coating as Alternative to Electrolytic Hard Chrome Plate in Landing Gear Applications Using Natural Gas as Fuel, Thermal Spray 2003: Advancing the Science and Applying the Technology, Ed.: C. Moreau and B. Marple, ASM International, Ohio, USA, 2003, p. 371 – 376.
- [65] Matthaus, G. – Henry, J. – Ackermann, D.: Further Developments in Internal Diameter HVOF Application of WC-Co-Cr for Hard Chrome Replacement in Critical Applications Such as Landing Gear, Thermal Spray 2009: Proceedings of the International Thermal Spray Conference, Ed.: B.R. Murple, M.M. Hyland, Y.C. Lau, C.J. Li, R.S. Lima, G. Montavon, p. 722-724.
- [66] Berget, J. – Rogne, T.: Erosion and erosion-corrosion properties of HVOF sprayed tungsten carbide (WC) coatings with high alloy binders, Thermal Spray 200: Proceedings of International thermal spray conference, 2004.
- [67] Rogne, T. - Berget, J. – Fostervoll, H., Nilsen, N.I.: Corrosion and wear properties of different weld overlays, Thermal Spray 2001: New Surface for a New Millenium, Proceedings of the International Thermal Spray Conference, Singapore, 28th-30th May 2001, pp. 1329-1337.
- [68] Berget, J.: Influence of powder and spray parameters on erosion and corrosion properties of HVOF sprayed WC-Co-Cr coatings, PhD. Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Dept. of Machine Design and Materials Technology, Trondheim, Norway, 1998.
- [69] Ghabchi, A. - Varis, T. – Turunen - E. - Suhonen, T.: Behavior of HVOF WC-10Co4Cr Coatings with Different Carbide Size in Fine and Coarse Particle Abrasion, Thermal Spray 2009: Proceedings of the International Thermal Spray Conference, Ed.: B.R. Marple, M.M. Hyland, Y.C. Lau, C.J. Li, R.S. Lima, G. Montavon, p. 415-419.
- [70] Reisel, G. – Steinhauser, S. – Wielage, B. – Hockauf, M. – Meyer, L.W.: Impact behaviour of HVOF-sprayed WC-CoCr coatings, Proceeding of ITSC 2005.
- [71] Hodgkiess, T. – Perry, J.M. – Neville, A.: Effect of angle of impingement on erosion-corrosion behaviour of a WC-Co-Cr HVOF sprayed coatings, Proceeding of ITSC 2005.
- [72] Bolelli, G. – Lusvardi, L. – Barletta, M. – Karhail, V.: Wear and Corrosion Behaviour of HVOF-Sprayed WC-CoCr Coatings on Al Alloys, Thermal Spray 2009: Proceedings of

- the International thermal Spray Conference, Ed. by B.R. Murple, M.M. Hyland, Y.-C. Lau, C.-J. Li, R.S. Lima, G. Montavon, p. 1163-1168.
- [73] ASTM Standard B 213: Standard Test Method for Flow Rate of Metal Powders, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003.
- [74] Berger, L.M.- Saaro, S. – Naumann, T. – Kašparová, M. – Zahálka, F.: Influence of Feedstock Powder Characteristics and Spray Processes on Microstructure and Properties of WC-(W,Cr)2C-Ni Hardmetal Coatings, *Journal of Surface and Coating Technology* 205, 2010, p. 1080-1087.
- [75] ČSN EN 3923-1, Kovové prášky – Stanovení sypné hustoty – Část 1: Metoda s nálevkou, Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, srpen 2010
- [76] ČSN EN ISO 4490, Kovové prášky – Stanovení tekutosti kalibrovanou nálevkou (Hallův průtokoměr), Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2008
- [77] Komárek, J.: Atomová absorpční spektroskopie, 1. Vyd., Masarykova Univerzita, Brno, 2000, ISBN 80-210-2500-X
- [78] Kalman, Z. H. - Heller, L.: *Analytical Chemistry*, 34 (1962) 946.
- [79] Kraus, I.: Úvod do strukturní rentgenografie, Praha, Academia, 1985.
- [80] Cullity, B.D.: *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed., Addison Wesley, 1978.
- [81] Bayer, R.G.: *Mechanical Wear prediction and prevention*, Ed. By Marcel Dekker, INC., New York, 1994.
- [82] Vocel, Dufek a kol.: *Tření a opotřebení strojních součástí*, SNTL, Nakladatelství technické literatury, Praha, 1976.
- [83] Shipway, P.H. – Hogg, J.J.: Wear of bulk ceramics in micro-scale abrasion – The role of abrasive shape and hardness and its relevance to testing of ceramic coating, *Wear* 263 (2007) p. 887-895.
- [84] Stachowiak, G.W.: Particle angularity and its relationship to abrasive and erosive wear, *Wear*, 241 (2000) p. 214-219.
- [85] Stachowiak, G.B. - Stachowiak, G.W: The effect of particle characteristic on three-body abrasive wear, *Wear*, 249 (2001) p. 201-207.
- [86] ASTM G-65 – 04: Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2004.
- [87] ASTM B-611 – 85(05): Standard Test Method for Abrasive Wear Resistance of Cemented Carbides, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2005.

- [88] Kašparová, M. – Zahálka, F. – Houdková, Š.: Dry Sand/Rubber Wheel Test – podmínky “high-stress” abraze, Interní dokumentace ŠKODA VÝZKUM s.r.o., Výzkumná zpráva, VYZ 1109/08, 2008.
- [89] ASTM B-212 – 09: Standard Test Method for Apparent Density of Free-Flowing Metal Powders Using the Hall Flowmeter Funnel, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009.
- [90] www.microtrac.com
- [91] Bushan, B.: Introduction to Tribology, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2002.
- [92] M.G. Gee, A. Gant, B. Roebuck, Wear 263 (2007) 137-148
- [93] Ji, G.C. – Li, J.Ch. – Wang, Y.Y. – Li, W.Y.: Microstructural Characterization and Abrasive Wear Performance of HVOF Sprayed CrC-NiCr Coatings, Surface and Coating Technology, 200, 2006, p. 6749-6757.
- [94] Kašparová, M. – Zahálka, F. – Houdková, Š.: WC-Co and CrC-NiCr Coatings in Low and High-Stress Abrasive Conditions, Journal of Thermal Spray Technology (2010) in press, DOI: 10.2007/s11666-010-9523-y.
- [95] Houdková, Š. – Zahálka, F. – Kašparová, M.: Sborník přednášek conference Vrstvy a Povlaky 2006, Rožnov pod Radhoštěm, 2006, p. 148-155.
- [96] Antonov, M. – Hussainova, I.: Cermets surface transformation under erosive and abrasive wear, Tribology International, 43 (2010) p. 1566-1575.
- [97] Vicenzi, J. – Villanova, D.L. – Lima, M.D. – Takimi, A.S. – Marques, C.M. – Bergmann, C.P.: HVOF-coatings against high temperature erosion (300°C) by coal fly ash in thermoelectric power plant, Materials and Design, 27 (2006) p. 236-242.
- [98] Deng, T. – Bingley, M.S. – Bradley, M.S.A. – Silva, S.R.: A comparison of the gas-blast and centrifugal-accelerator erosion testers: The influence of particle dynamics, Wear, 265 (2008) p. 945-955.
- [99] Hayashi, N. – Kagimoto, Y. – Notomi, A. – Takeda, Y. – Kato, K.: Development of new testing method by centrifugal erosion tester at elevated temperature, Wear, 258 (2005) p. 443-457.
- [100] Ishikawa, Y. – Kawakita, J. – Osawa, S. – Itsukaichi, T. – Sakamoto, Y. – Takaya, M. – Kuroda, S.: Evaluation of Corrosion and wear resistance of hard cermet coatings sprayed by using an improved HVOF process, Journal of thermal spray tech., 14(3) (2005) p. 384-390.

- [101] Wielage, B. – Wank, A. – Pokhmurska, H. – Grund, T. – Rupprecht, C. – Reisel, G. – Friesen, E.: Development and trend in HVOF spraying technology, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006) p. 2032-2037.
- [102] Schwank, W.C. – Fincke, J.R. – Haggard, D.C.: HVOF Gas Flow Field Characteristic, *Proceedings of the 7th National Thermals Spray Conference*, Boston Massachusetts, 1994, p. 313-318.
- [103] TAFA: HP/HVOF JP-5000 system, manuál k zařízení, TAFA Incorporated, USA, 2003.
- [104] Ashby, M.F. – Jones, D.R.H.: *Engineering materials 1*, Pergamon Press, Oxford, 1993.
- [105] Novák, P.: Druhy koroze kovů, *Koroze a ochrana materiálu*, 49(4) (2005) p. 75-82.
- [106] Glancy, S.D.: How Metallographic Preparation Affects the Microstructure of WC-Co Thermal Spray Coatings, *Proceedings of the 7th National Thermal Spray Conference*, Boston, Massachusetts, 1994, p. 771 – 777.
- [107] Kharlanova, E. - Lafreniere, S. - Kim, G.E. – Brzezinski, T.A.: Development of Tailored Metallographic Preparation Techniques for Thermally Sprayed Coat-ings. *Proceedings of 1st International Thermal Spray Conference*, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2000, p. 967–970.
- [108] ASTM E18 - 08b, *Standard Test Methods for Rockwell Hardness of Metallic Materials* ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008.
- [109] Guilemany, J.M. – Miguel, J.M. – Vizcaino, S. – Lorenzana, C. – Delgado, J. – Sanchez, J.: Role of heat treatments in the improvement of the sliding wear properties of Cr₃C₂-NiCr coatings, *surface and Coatings Technology*, 157 (2002) p. 207-213.
- [110] Yang, O. – Senda, T. – Ohmori, A.: Effect of carbide grain size o microstructure and sliding wear behaviour of HVOF-sprayed WC-12%Co coatings, *Wear*, 254 (2003) p. 23-34.
- [111] Fang, W. – Cho, T.Y. – Yoon, J.H. – Sang, K.O. – Hur, S.K. – Youn, S.J. – Chun, H.G.: Processing optimization, surface properties and wear behaviour of HVOF spraying WC-CrC-Ni coating, *Journal of Materials Processing Technology*, 209 (2009) p. 3561-3567.
- [112] Pelton, J.F. – Koffskey, J.M: *Process of Flame Spraying a Tungsten carbide-Chromium Carbide-Nickel Coating and Article Produced Thereby*, United States Patent Office, Patent č. 3.071.489, 1963.
- [113] Berger, L.M. – Saaro, S. – Naumann, T. – Kašparová, M. – Zahálka, F.: Microstructure and Properties of HVOF-Sprayed WC-(W,Cr)₂C-Ni Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 17(3) (2008) p. 395-403.

- [114] Ishikawa, Y. – Kuroda, S. – Kawakita, J. – Sakamoto, Y. – Takaya, M.: Sliding wear properties of HVOF sprayed WC-20%Cr₃C₂-7%Ni cermet coatings, *Surface and Coating Technology*, 201 (2007) p. 4718-4727.
- [115] Kitamura, J. – Osawa, S. – Ibe, H. – Mizuno, H. – Tawada, S.: Improvement of Impact Resistance of WC-Cr₃C₂-Ni Based Coatings by Means of Hardness Control of Undercoat, *Proceedings of the International Thermal Spray Conference*, 2009, p. 963-967.
- [116] Berger, L.M. – Zieris, R. – Saaro, S.: Oxidation of HVOF-sprayed hardmetal coatings, *Proceedings of International thermal spray conference*, Basel, Switzerland, 2005.
- [117] Pelton, J.F. – Koffsky, J.M.: Coating Composition, Method of Application, and Product Thereof, United States Patent No. 3.150.938, 1964.
- [118] Zimmermann, S. – Kreye, H.: Chromium Carbide Coatings Produced with Various HVOF Spray Systems, *Thermal Spray: Practical Solution for Engineering Problems*, ITSC 1996, p. 147-152.
- [119] Wirojanupatump, S. – Shipway, P.H. – McCartney, D.G.: The influence of HVOF powder feedstock characteristics on the abrasive wear behaviour of Cr_xC_y-NiCr coatings, *Wear*, 249 (2001) p. 829-837.
- [120] Matthaus, G. – Picas, J.A. – Forn, A.: Effect of feedstock powder size on the sliding wear behaviour of thermal sprayed HVOF Cr₃C₂-NiCr coatings, *Proceedings of International thermal spray conference – Advances in Technology and Application*, Osaka, Japan, 2004.
- [121] Ji, G.Ch. – Li, J.Ch. – Wang, Y.Y. – Li, W.Y.: Microstructural characterization and abrasive wear performance of HVOF sprayed CrC-NiCr coating, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006) p. 6749-6757.
- [122] Report o rentgenové difrakční analýze: Fázové složení HVOF nástřiků WC-CrC-Ni, Z. Pala, N. Ganey, ČVUT Praha, 2013.
- [123] Fiala, P.: Žárový nástřik povlaků na bázi karbidu chromu, *Disertační práce*, Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta strojní, 1999.
- [124] ASTM G-77, Standard Test Method for Ranking Resistance of Materials to Sliding Wear Using Block-on-Ring Wear Test, ASTM International, 2005.
- [125] Kašparová, M., - Zahálka, F., - Volák, J.: Hodnocení odolnosti žárově stříkaných povlaků proti namáhání stříhem, *Výzkumná zpráva VYZ-1304/10, VZÚ Plzeň*, 2010.
- [126] Kašparová, M. – Volák, J., - Zahálka, F.: Přípravek pro měření přilnavosti povlaků proti namáhání stříhem, *Technologická zpráva VYZ/TGZ/81/12/10, VZÚ Plzeň*, 2010.

- [127] Černý J. – Houdková, Š.: Vliv vysokoteplotní oxidace na mikrostrukturu a mechanické vlastnosti HVOF stříkaných povlaků na bázi CrC, slitiny NiCrBSi a slitiny Co, Výzkumná zpráva, Vysoké učení technické v Praze, 2013.
- [128] Pala, Z. – Ganev, N., Rentgenografická difrakční analýza fázového složení CrC-NiCr nástřiků, Zpráva o rentgenové difrakční analýze, ČVUT Praha, 2013.