

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI FAKULTA
STROJNÍ

DISERTAČNÍ PRÁCE

Plzeň 2015

Ing. Zdeněk Česánek



ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ
KATEDRA MATERIÁLU A STROJÍRENSKÉ METALURGIE

DISERTAČNÍ PRÁCE

k získání akademického titulu doktor v oboru
MATERIÁLOVÉ INŽENÝRSTVÍ A STROJÍRENSKÁ METALURGIE

Žárově stříkané povlaky používané v korozně působícím prostředí

Autor:

Ing. Zdeněk Česánek

Školitel:

doc. Ing. Olga Bláhová, Ph.D.

Plzeň 2015

Poděkování

Zde předkládaná disertační práce byla napsána v rámci doktorského studia na Katedře materiálu a strojírenské metalurgie na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni. Vznikla především díky podpoře společnosti Výzkumný a zkušební ústav Plzeň s.r.o., kde se mi dostalo, jak velkého teoretického zázemí, tak výborných podmínek pro experimentální výzkum problematiky, kterou řeší tato práce. Bez této podpory by nebylo možné zde uváděnou práci realizovat.

Tímto bych chtěl poděkovat všem, kteří mě podporovali a pomohli mi se zpracováním a dokončením této práce. Především děkuji své kolegyni a odborné konzultantce Ing. Šárce Šimůnkové-Houdkové, Ph.D, za její cenné rady a zkušenosti, bez kterých bych se jen velmi těžko obešel. Dále bych chtěl velmi poděkovat své školitelce doc. Ing. Olze Bláhové, Ph.D, která mi v průběhu studia ochotně pomáhala s řadou dílčích problémů. V neposlední řadě děkuji svému kolegovi Ing. Janu Schubertovi za jeho rady a pomoc při řešení dané problematiky. Těmto osobám děkuji za jejich čas, ochotu a podporu, díky které jsem mohl svoji práci zdárně dokončit. Tato práce mohla být napsána díky projektům TA ČR ALFA 2 - TA02010486, TA ČR Centra kompetence TE01020068 a projektu CENTEM, reg. č. CZ.1.05/2.1.00/03.0088, který je spolufinancován z ERDF v rámci programu MŠMT OP VaVpI, a v jeho navazující fázi udržitelnosti je podpořen projektem CENTEM PLUS (LO1402) financovaného v rámci programu MŠMT NPU I.

Ještě bych zde chtěl velice poděkovat své přítelkyni Lucii a celé rodině za jejich velikou pomoc a podporu, díky které jsem zde předkládanou práci mohl úspěšně dokončit.

Prohlášení

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě disertační práci zpracovanou na závěr doktorského studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem zde předkládanou disertační práci na téma „Žárově stříkané povlaky využívané v korozně působícím prostředí“ vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v kapitole Bibliografie, která je součástí této práce.

V Plzni dne: 23. 8. 2015

Ing. Zdeněk Česánek

Anotace

Jeden z hlavních parametrů, který ovlivňuje vlastnosti každého materiálu v oblasti povrchového inženýrství je korozní odolnost. V souvislosti s ochranou součástí, které pracují v korozně agresivním prostředí, se vytvářejí nové korozivzdorné materiály a paralelně s tímto výzkumem probíhá také vytváření nových ochranných povlaků pro takováto agresivní prostředí. Mezi technologie, které se využívají k vytváření takových povlaků, patří technologie žárového nástřiku HVOF. Tato technologie se využívá hlavně díky dosažení malé pórovitosti v povlaku a v neposlední řadě i vynikající přilnavosti k podkladovému materiálu. Povlaky vytvořené HVOF technologií jsou dále vhodné pro použití v aplikacích, kde je mimo tyto dvě zmíněné vlastnosti velmi důležité dosahovat např. vysoké tvrdosti a ořezuvzdornosti.

Tato disertační práce je zaměřena především na hodnocení korozní odolnosti vybraných žárově stříkaných povlaků vytvořených technologií HP/HVOF (High Pressure/High Velocity Oxygen Fuel). Předmětem zájmu byly především povlaky, které se v současnosti velice často využívají jako ochrana součástí proti koroznímu působení. Známé a komerčně dostupné povlaky byly doplněny o experimentální povlak, který měl předpoklady poskytnout dobrou ochranu součástí pracujícím v korozně agresivním prostředí. Úvod práce je věnován především seznámení se zde použitou technologií žárového nástřiku HVOF, kdy je dále uveden význam výzkumu a cíle této práce, kterých má být po provedení veškeré naplánované experimentální činnosti dosaženo. Dále je zde popsán současný stav žárových nástřiků, v souvislosti s jejich využitím v energetickém průmyslu. Další část práce se věnuje celkem podrobné literární rešerši, která se skládá z několika menších kapitol. První kapitola je věnována převážně popisu koroze, která se vyskytuje u povlaků vytvořených žárovým nástřikem. Další kapitola je věnována žárovým nástřikům. Třetí kapitola se věnuje alternativní technologii povrchové ochrany, která se v dnešní době využívá u součástí energetického průmyslu. Čtvrtá kapitola literární rešerše popisuje materiály povlaků vhodné pro ochranu součástí v korozně agresivním prostředí. Poslední kapitola tohoto celku je věnována moření součástí energetických zařízení. Další částí této práce jsou Experimentální postupy. Je složena z kapitol: Vytvořené experimentální postupy, Popis experimentálních vzorků, Optimalizace nástřikových parametrů, Hodnocení mechanických a fyzikálních vlastností, Nitridace nerezové oceli Wr.Nr. 1.4923, Optimalizace broušení a poslední nejdelší kapitola je věnována korozním zkouškám. Navazující část s názvem Výsledky uvádí veškeré získané výsledky z experimentálních měření. Tato část je rozčleněna na tři

kapitoly. První kapitola se zabývá výsledky získanými z volby nástřikových parametrů a výsledky z testů, které hodnotí vybrané mechanické a fyzikální vlastnosti hodnocených povlaků. Druhá kapitola se zabývá výsledky optimalizace broušení povlaků a poslední kapitola obsahuje veškeré dosažené výsledky všech zde provedených korozních zkoušek. Poslední část práce je zasvěcena diskuzi všech dosažených výsledků a závěrů, které z této diskuze vyplývají. Dále jsou v závěru práce zmíněny další doporučení pro případný navazující výzkum. Získané výsledky jsou bezpochyby významným přínosem pro praxi v oboru žárových nástřiků a dále budou využity při rozhodování o použitelnosti zde hodnocených povlaků v různých korozně agresivních podmínkách energetického, potravinářského, námořního nebo chemického průmyslu.

Klíčová slova

žárový nástřik, koroze, HP/HVOF technologie, mikrostruktura, oxidace, vysokoteplotní koroze, elektrochemické koroze, mechanické a fyzikální vlastnosti, nitridace

Annotation

Corrosion resistance is one of the main parameters determining the properties of every material in surface engineering. To protect components working in corrosive-aggressive environments, new corrosion resistant materials are being developed and simultaneously with this research, also new protective coatings for such aggressive environments are being specified. HVOF thermal spraying technology is one of the technologies used to deposit such coatings. This technology is primarily applied in order to achieve small porosity in the coating and also due to the excellent adhesion of coating to the base material. HVOF deposited coatings are further suitable for applications where high hardness and abrasion resistance etc. are required.

This dissertation is focused on corrosion resistance evaluation of selected thermally sprayed coatings deposited by HP/HVOF (High Pressure/High Velocity Oxygen Fuel) technology. Particularly coatings, which are nowadays often used as a protection against corrosion effects, are the subject of interest of this thesis. Besides well-known and commercially available coatings, there was evaluated one experimental coating with a potentiality to provide a good protection to components operating in corrosive-aggressive environments. The introduction of this thesis is mainly dedicated to the description of used thermal spraying technology and to aims that should be obtained after the scheduled experimental work will be accomplished. Furthermore, the introduction describes the current state of thermal spraying in terms of their use in power industry. The next part is dedicated to quite detailed literature research divided into several smaller chapters. The first chapter discusses corrosion occurring in thermally sprayed coatings. The second chapter is focused on thermal spraying. The third chapter describes alternative surface protection technology which is nowadays used for components in energy industry. The fourth chapter of literature review includes coating materials suitable for corrosion protection of components in aggressive environments. The last chapter is focused on staining of energy equipment's. The next part is calls called Experimental procedures. It is composed of chapters called Creation of Experimental Procedures, Descriptions of Experimental Samples, Optimization of Spraying Parameters, Evaluation of Mechanical and Physical Properties, Nitriding of Stainless Steel Wr.Nr. 1.4923, Optimization of Grinding and the last longest chapter is dedicated to corrosion tests. The part of Experimental procedures is followed by a part called Results. This part includes all results obtained from experimental measurements and is divided into three chapters. The first chapter analyzes the results obtained from the choice of spraying parameters

and also the results obtained from tests focused on selected mechanical and physical properties of evaluated coatings. The second chapter discusses the results from optimization of coating grinding and the final chapter contains all results of conducted corrosion tests. The last part focuses on the discussion of obtained results and presents the conclusions based on discussion. Furthermore, the conclusion of this thesis offers recommendations for possible follow-up research. The obtained results are undoubtedly an important contribution to the practice in the field of thermal spraying and will be further used in decision making process about application of evaluated coatings in a variety of corrosive-aggressive conditions in energy, food, marine and chemical industries.

Keywords

thermal spraying, corrosion, HP/HVOF technology, microstructure, oxidation, high temperature corrosion, electrochemical corrosion, mechanical and physical properties, nitriding

Obsah

1	ÚVOD.....	1
1.1	Význam výzkumu.....	2
1.2	Cíle výzkumu.....	3
1.3	Současný stav využití žárových nástřiků v energetickém průmyslu.....	5
2	LITERÁRNÍ REŠERŠE	8
2.1	Koroze.....	9
2.1.1	Úvod do problematiky koroze u žárových nástřiků.....	9
2.1.2	Druhy koroze	11
2.1.3	Rozdělení koroze podle prostředí	16
2.1.4	Elektrochemická koroze	20
2.1.5	Vysokoteplotní koroze.....	26
2.1.6	Hodnocení koroze	30
2.2	Žárové nástřiky	35
2.2.1	Historie žárových nástřiků	35
2.2.2	Rozdělení žárových nástřiků	35
2.2.3	Nástřik HVOF	37
2.2.4	Struktura žárových nástřiků	39
2.2.5	Základní vlastnosti žárových nástřiků.....	41
2.3	Tradiční technologie povrchové ochrany součástí v energetickém průmyslu	49
2.3.1	Nitridace	49
2.4	Materiály vhodné pro ochranné povlaky v korozivním prostředí energetického průmyslu.....	50
2.4.1	Povlak $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\%\text{NiCr}$	50
2.4.2	Povlak $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\%\text{CoNiCrAlY}$	55
2.4.3	Povlak NiCrBSi	55
2.4.4	Povlak CoCrWC (Stellite 6).....	56
2.4.5	Slitina NiCrMo (Hastelloy)	58
2.5	Moření součástí energetických zařízení (parní turbína).....	60

3	EXPERIMENTÁLNÍ POSTUPY	64
3.1	Experimentální vzorky	64
3.2	Experimentální postupy použité pro optimalizaci nástřikových parametrů	67
3.2.1	Metody mikroskopického pozorování.....	67
3.2.2	Měření tvrdosti a mikrotvrdosti	67
3.2.3	Měření hustoty	68
3.2.4	Měření charakteristik opotřebení dle ASTM G-65	68
3.3	Hodnocení dalších mechanických a fyzikálních vlastností povlaků.....	70
3.3.1	Měření přilnavosti	70
3.3.2	Měření erozivních charakteristik.....	73
3.3.3	Měření fázového složení	75
3.4	Nitridace nerezové oceli Wr. Nr. 1.4923	76
3.5	Optimalizace broušení.....	77
3.6	Korozní zkoušky	77
3.6.1	Oxidace v páře	77
3.6.2	Vysokoteplotní koroze.....	81
3.6.3	Ponorné testy „Immersion test“	85
3.6.4	Potenciodynamické korozní zkoušky.....	87
3.6.5	Korozní zkoušky solnou mlhou	91
3.7	Vytvořené experimentální postupy.....	94
3.7.1	Ponorné testy „Immersion test“	94
3.7.2	Modifikovaný test vysokoteplotní koroze	97
3.7.3	Metalografická příprava žárově stříkaných povlaků po korozních testech.....	98

4	VÝSLEDKY	101
4.1	Optimalizované nástřikové parametry	101
4.2	Mikrostruktura povlaků	102
4.3	Výsledky měření tvrdosti a mikrotvrdosti	107
4.4	Výsledky měření hustoty	109
4.5	Výsledky měření přilnavosti	109
4.6	Výsledky měření charakteristik opotřebení ASTM G-65 a jejich porovnání se zde dosaženými hodnotami tvrdosti a mikrotvrdosti	113
4.7	Výsledky měření erozivních charakteristik	118
4.8	Výsledky optimalizace broušení povlaků	123
4.9	Výsledky korozních zkoušek	124
4.9.1	Oxidace v páře	124
4.9.2	Vysokoteplotní koroze	137
4.9.3	Ponorné testy „Immersion test“ – agresivní prostředí	150
4.9.4	Potenciodynamická korozní zkouška	180
4.9.5	Zkouška solnou mlhou	208
5	DISKUZE VÝSLEKŮ	212
6	ZÁVĚRY	228
7	BIBLIOGRAFIE	234
8	PŘÍLOHY	242

Seznam použitých zkratk a symbolů

APS (Air Plasma Spraying)	-	Atmosférický plazmatický nástřik
BSE (Back Scattered Electron)	-	Zpětně odražené elektrony
CTE (Coefficient of Thermal Expansion)	-	Koeficient tepelné roztažnosti
D-Gun (Detonation-Gun)	-	Detonační nástřik
FS (Flame Spraying)	-	Nástřik plamenem
HC (Hard Chromium)	-	Tvrde chromování
HP/HVOF (High Pressure/High Velocity Oxygen Fuel)	-	Vysokorychlostní nástřik
HVAF (High Velocity Air Fuel)	-	Vysokorychlostní nástřik plamenem
IFT (Indentation Fracture Toughness)	-	Indentační lomová houževnatost
LPPS (Low Pressure Plasma Spraying)	-	Nízkotlaký plazmatický nástřik
RFPS (Radio Frequency Plasma Spraying)	-	Radio-frekvenční plazmatický nástřik
SCW (Super Critical Water)	-	Nadkritické parametry
TBC (Thermal Barrier Coating)	-	Tepelně izolační povlak
TWAS (Twin Wire Arc Spray)	-	Nástřik elektrickým obloukem
VPS (Vacuum Plasma Spraying)	-	Vakuový plazmatický nástřik
AAS (Atomic Absorption Spectroscopy)	-	Atomová absorpční spektroskopie
EDTA (Ethylenediaminetetraacetic Acid)	-	Polyaminokarboxylová kyselina
NTA (Nitrilotriacetic acid)	-	Nitrilotrioctová kyselina
NSS (Neutral Salt Spray)	-	Korozní zkouška neutrální solnou mlhou
AASS (Acidified Salt Spray)	-	Korozní zkouška okyselenou solnou mlhou
CASS (Copper Acidified Salt Spray)	-	Korozní zkouška solnou mlhou s chloridem měďnatým

1 ÚVOD

Žárové nástřiky slouží k vytváření povlaků, které se využívají v mnoha průmyslových aplikacích. V dnešní době se klade důraz na využívání vysoce flexibilních, kvalitních a ekonomických technologií, které optimálně přizpůsobí povrchové vlastnosti součástí operačním podmínkám. Žárově stříkané povlaky pracují v různých podmínkách (např. korozní prostředí, různé druhy opotřebení, atd.), a také zajišťují rozmanité spektrum funkcí (např. biokompatibilní povlaky, tepelné bariéry, atd.). Technologie žárového nástřiku umožňuje vytvářet povlaky na bázi kovů, keramik i polymerů.

Žárový nástřik je částicový proces vytvářející povlaky o tloušťce větší než 50 μm . Nástřikový materiál je přiváděn do zařízení ve formě prášku nebo drátu. V nástřikovém zařízení dojde k jeho natavení a urychlení směrem k povrchu povlakované součásti. Po dopadu natavených částic na substrát dojde k vytvoření povlaku s charakteristickou lamelární strukturou. Takto vytvářené povlaky sehrávají v řadě případů klíčovou roli při výrobě součástí pro energetický, automobilový, letecký, chemický průmysl, atd. Povrchy upravené žárovými nástřiky zvyšují technické a ekonomické užité vlastnosti součástí, jak při provozu, tak i při pozdějších renovacích [1], [2].

Mezi nejefektivnější technologie žárového nástřiku pro nástřik povlaků na bázi cermetů nebo slitin patří technologie HP/HVOF. Tato technologie využívá dvou základních faktorů, kterými jsou vysokorychlostní nástřik a specifická teplota plamene pro vytváření povlaků s charakteristickou strukturou a vlastnostmi [3].

Tato práce se zabývá studiem žárově stříkaných povlaků používaných pro aplikace na součástech energetických zařízení. Účelem této práce je rozšíření znalostí o těchto povlacích zejména v oblasti koroze povlaků v závislosti na prostředí, ve kterém tyto povlaky pracují.

1.1 Význam výzkumu

Povlaky vytvořené technologií žárového nástřiku reprezentují praktické a spolehlivé řešení problémů povrchové ochrany součástí vyskytujících se v různých náročných podmínkách (korozně agresivní prostředí, abrazivní a erozivní namáhání, vysoká teplota, apod.). Tyto povlaky také zajišťují rozmanité spektrum funkcí (vysoká odolnost proti opotřebení, korozivní odolnost, tepelné bariéry, atd.).

V České republice jsou možnosti výzkumu a vývoje v oblasti technologií, které se zabývají žárovými nástřiky v porovnání s evropským standardem značně omezené. Existuje zde několik organizací, které se danou problematikou zabývají na úrovni, která se značně přibližuje evropskému standardu. Těmito organizacemi jsou bezpochyby Výzkumný a zkušební ústav Plzeň s.r.o., VUT v Brně, Vojenský technický ústav ochrany Brno a Institut fyziky plazmatu AVČR v Praze. Tyto výše jmenované organizace disponují nejen širokou technologickou základnou, ale i odborným personálem, který má letité zkušenosti v daném oboru. Těmito zkušenostmi je myšlena nejen znalost dané technologie, ale i zkušenosti s řešením různých projektů a grantů. Ostatní organizace v České republice, které disponují některou z mnoha technologií žárového nástřiku, nemají možnosti ani schopnosti, aby mohly systematicky rozvíjet své poznatky a posléze tyto poznatky dále šířit mezi odbornou veřejnost. Na základě zde uvedených faktů lze tvrdit, že přínos těchto institucí je v rámci výzkumu a vývoje zanedbatelný. Z tohoto důvodu je možné tvrdit, že význam každého výzkumu v této oblasti má vysokou přidanou hodnotu, jak pro zadavatele, tak pro výzkumné organizace.

Významem této disertační práce byl pokus o zobrazení uceleného náhledu na současnou situaci v oblasti korozního chování žárových nástřiků aplikovaných zejména v energetickém, chemickém, námořním a potravinářském průmyslu. Hlavním úkolem této práce byl výběr vhodných povlaků, které se využívají jako ochrana povrchů součástí v korozně agresivním prostředí. Na základě dosažených poznatků z teoretické části práce se zvolily vhodné povlaky pro výzkum a vypracoval se návrh experimentálního programu. V dalším pokračování výzkumu byly provedeny a vyhodnoceny zkoušky vybraných povlaků ve společnosti VZÚ Plzeň s.r.o. Z těchto zkoušek byly získány informace vedoucí ke zjištění, jaké povlaky jsou vhodné pro dané aplikace v korozně agresivním. Experimentální část práce se zabývá sledováním změn struktury a životnosti žárových nástřiků vystavených působení koroze ve specificky zvoleném korozním

prostředí. Sledován byl také vliv a míra oxidace povrchu povlaků vedoucí k znehodnocení povlaku. Dále byly popsány mechanismy a činitelé podílející se na těchto změnách a vliv teploty na fyzikální a mechanické vlastnosti, jako jsou např. fázové a strukturní změny v povlacích. Na základě uvedených faktů lze říci, že zde prezentovaný výzkum má velký význam pro budoucí vývoj v oblasti koroze žárových nástřiků a také pro jejich možné nové aplikace v různých průmyslových odvětvích.

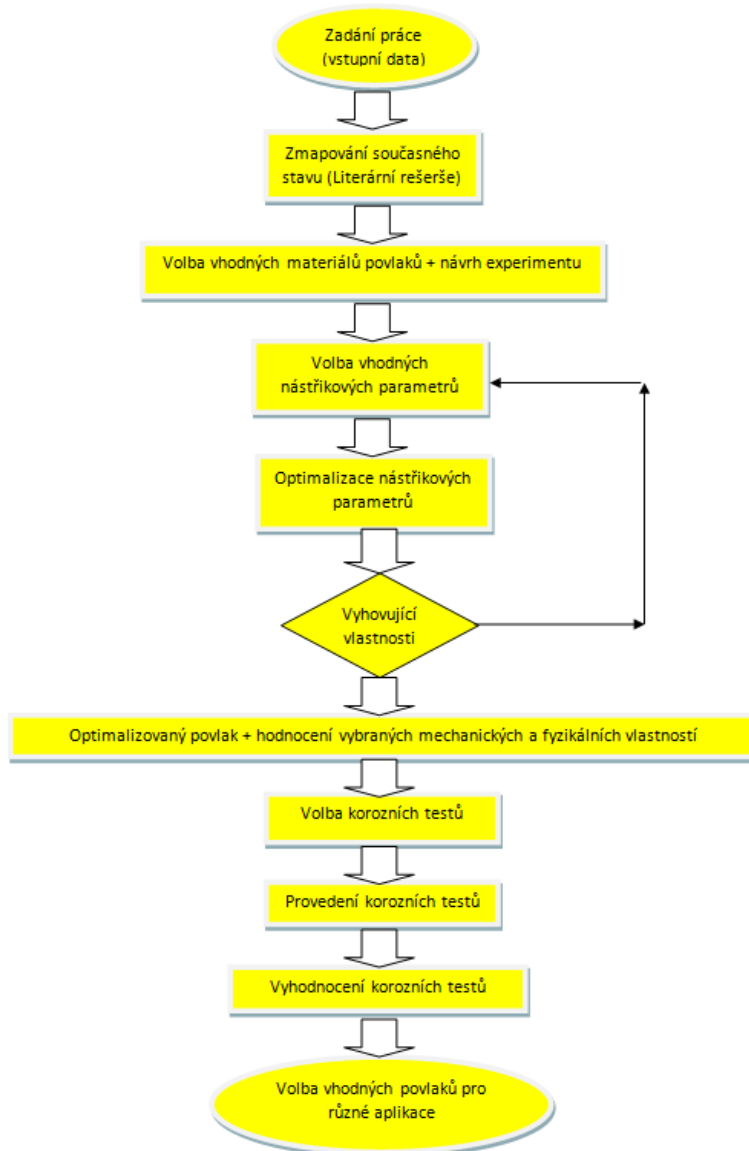
1.2 Cíle výzkumu

Hlavní cílem této disertační práce je přispět k rozvoji znalostí v oblasti koroze žárových nástřiků vytvořených technologií HVOF (High Velocity Oxygen Fuel). Povlaky, které jsou hodnoceny v této práci, by se měly využívat jako ochranné povlaky v korozivně agresivním prostředí v různých aplikacích energetického, chemického, potravinářského a námořního průmyslu. Stěžejní úkolem je výběr vhodných žárových nástřiků pro určité součásti regulačního systému parní turbíny, kde je v současné době jako povrchová ochrana využívána nitridovaná nerezová ocel s označením Wr.Nr. 1.4923. V této práci budou řešeny následující dílčí úkoly:

- Seznámit s procesy žárového nástřiku, především s metodou HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) a systémem JP-5000 od firmy TAFA Incorporated.
- Zmapovat současný stav v oblasti žárových nástřiků působících v korozně agresivním prostředí využívaných převážně v energetickém, námořním, chemickém a potravinářském průmyslu.
- Vytipovat konkrétní povlaky vytvořené technologií HVOF, které se celosvětově využívají v korozně agresivním prostředí.
- Optimalizovat nástřikové parametry na zařízení TAFA JP-5000 pro vybrané materiály povlaků.
- Vytvořit experimentální program, který v první řadě povede k získání informací o korozním chování zde vybraných povlaků.
- Vytvořit metodiky testování povlaků ve vazbě na budoucí aplikace.
- Vytvořit metodiku metalografické přípravy žárově stříkaných povlaků po korozních testech.

- Provést širokou škálu experimentálních korozních zkoušek.
- Určit vhodné povlaky pro různé korozní aplikace.
- Zavést výsledky této práce do výrobních procesů odboru Žárových nástřiků VZÚ Plzeň s.r.o.

Na Obr. 1 je uveden vývojový diagram, který znázorňuje, jak by měly chronologicky probíhat jednotlivé úkoly navržené pro tuto disertační práci.



Obr. 1 Vývojový diagram pro řešení zadané problematiky této disertační práce

1.3 Současný stav využití žárových nástřiků v energetickém průmyslu

V dnešní době je v energetickém průmyslu velký zájem o využívání nových progresivních technologií. Využití žárových nástřiků je výhodné z hlediska zvýšení funkčních vlastností energetických zařízení. Těmito vlastnostmi je míněno zvýšení účinnosti a spolehlivosti. Standardní povrchovou ochranou ocelí pro většinu součástí, které pracují v energetickém průmyslu, v minulosti byla a stále je některá z forem tepelného a chemicko-tepelného zpracování (př. nitridace). Například nitridace je typ tepelného zpracování, který v současné době přestává vyhovovat, kvůli zvyšujícím se nárokům, především z důvodu nárůstu pracovních teplot a parametrů páry. Provozní teploty parních turbín se v současné době pohybují blízko nitridačních teplot ocelí, což samozřejmě tuto povrchovou ochranu dostává do pozadí a v povrchovém inženýrství je stále větší poptávka po nových metodách ochrany funkčních povrchů. Jde především o zvýšení odolnosti povrchů komponent pracujících za vysokých teplot v korozním prostředí. Někdy se jedná čistě jen o agresivní korozní prostředí.

Má-li žárový nástřik splňovat požadavky pro vysokoteplotní aplikace v oblasti energetiky, musí zajišťovat odolnost při provozních teplotách nad 620 °C. Bohužel teplota není jediný parametr, který se v těchto aplikacích sleduje. Dalším a neméně důležitým parametrem je vysoký tlak, který dosahuje hodnoty až 22 MPa. Dalšími parametry jsou parametry páry, především její vodivost, chemické složení a sytost. Hlavní parametr, který určuje, jaký materiál se pro danou aplikaci použije, je pracovní prostředí. Z tohoto důvodu musí být pracovní prostředí kvantitativně a kvalitativně specifikováno tak, aby návrh použitého materiálu povlaku a jeho konstrukční provedení bylo co možná nejvhodnější vzhledem k požadavkům daného pracovního prostředí. Je také důležité, aby součásti zajišťovaly vysoké rezervy ve stabilitě a životnosti. Kvantitativní a kvalitativní specifikací pracovního prostředí se rozumí jeho chemické složení (zastoupení organických a anorganických složek, kovů, apod.), fyzikální veličiny (tlak, teplota, kondenzace páry,...), vůle mezi jednotlivými díly uloženými v sestavě (např. možnost vzniku šterbinové koroze), materiály jednotlivých dílů v sestavě (např. možnost vzniku elektrochemické koroze) a další možné aspekty ovlivňující budoucí jakost a životnost jednotlivých dílů.

Tato práce se bude mimo jiné zabývat také využitím vybraných povlaků pro komponenty regulačních systémů parních turbín. Názorný příklad regulačního systému parní turbíny je uveden

v příloze č. 1. Základní členy regulační soustavy, které jsou vystaveny mimo jiné i koroznímu namáhání a vyžadují povrchovou ochranu, jsou: kuželka Z ventilu, příruba kuželky Z ventilu, regulační a závěrná vřetena, kryty kuželek, těsnicí kroužky a pouzdra s vnitřním stelitovým návarem. Technická dokumentace jednotlivých dílů je uvedena v přílohách č. 2-6. V Tab. 1 jsou přehledně uvedeny jednotlivé aplikace včetně základních provozních podmínek těchto dílů. Funkční namáhané plochy u jednotlivých dílů byly v minulosti nitridovány. V současné době se pro povrchovou ochranu používá nitridace, stelitové návary a žárový nástřik materiálu na bázi $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$. Problémem těchto povrchových ochranných je, že nepracují stoprocentně vzhledem ke změnám provozních podmínek (nárůst provozní teploty) a případně i následkem vniku nespécifikovaného agresivního prostředí v oblasti regulačních systémů. Ideálního prostředí a jeho udržení však nelze zcela docílit. Prostředí tedy bývá standardně nestálé a vyžaduje takové povrchové ochrany dílů, které zajistí spolehlivost materiálů i při změně podmínek prostředí.

U regulačního systému parní turbíny se jako podkladový materiál využívají oceli třídy 15 a 17. U třídy 15 se jedná nejčastěji o materiál Wr.Nr. 1.4901 a u oceli třídy 17 se jedná o materiál Wr.Nr. 1.4923. Z těchto dvou uvedených zástupců byla v této práci použita jako základní materiál ocel třídy 17, viz Tab. 2.

Tab. 1 Součásti regulačního systému parní turbíny pro možnost využití žárových nástřiků

Aplikace	Provozní teplota	Tlak	Ostatní požadavky	Současné řešení
Kuželka Z ventilu	< 620 °C	< 24,5MPa	odolnost proti opotřebení za vysokých teplot v prostředí páry a proti kluznému a vibračnímu opotřebení	Nitridace, nástřik Cr ₃ C ₂ -25%NiCr
Příruba kuželky ZV	< 620 °C	< 24,5MPa	odolnost proti opotřebení za vysokých teplot v prostředí páry a proti kluznému a vibračnímu opotřebení	Nitridace, nástřik Cr ₃ C ₂ -25%NiCr
Regulační a závěrné vřeteno	< 620 °C	< 24,5MPa	odolnost proti opotřebení za vysokých teplot v prostředí páry a proti kluznému a vibračnímu opotřebení, odolnost proti tepelně-mechanickému zatížení	Nitridace, nástřik Cr ₃ C ₂ -25%NiCr
Těsnící kroužek	< 600 °C	< 26,5MPa	odolnost proti opotřebení za vysokých teplot, frettingu, dobré kluzné vlastnosti, odolnost proti tepelně-mechanickému zatížení, tvrdost	Nitridace, nástřik Cr ₃ C ₂ -25%NiCr
Pouzdro	< 620 °C	< 21,5MPa	odolnost proti opotřebení za vysokých teplot, odolnost proti vibracím a vysoká tvrdost	Nitridace, nástřik Cr ₃ C ₂ -25%NiCr
Kryt kuželky	< 450 °C	-	odolnost proti opotřebení za zvýšených teplot, odolnost proti kluznému a vibračnímu opotřebení	Nitridace, nástřik Cr ₃ C ₂ -25%NiCr

Tab. 2 Chemické složení podkladového materiálu

Chemické složení nerezové oceli Wr.Nr. 1.4923 (X22)											
Prvek	Si	S	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Mo	W
%	0,73	0,18	0,24	11,67	0,64	82,93	0,09	0,99	0,05	0,82	0,02

2 LITERÁRNÍ REŠERŠE

Aby lidé mohli využívat kovy, musí k jejich výrobě dodat energii. Tím dojde ke vzniku energeticky bohatého produktu, který zpravidla není v prostředí stabilní a podléhá samovolně korozi. Energie vynaložená na jeho výrobu se při tom uvolňuje do okolního prostředí. Kov přechází během koroze do stabilnějšího stavu s menším obsahem energie a méně uspořádanou strukturou. Kov se tedy mění na korozní produkty, které jsou vzhledem i složením blízké výchozí surovině pro výrobu. Takováto surovina se nazývá ruda. Proto je také někdy koroze označována za metalurgii obráceně [4].

Existuje definice podle doc. Nováka, která říká že: "Koroze kovů je fyzikálně-chemická interakce kovu a prostředí, vedoucí ke změnám vlastností kovu, které mohou vyvolávat významné zhoršení funkce kovu, prostředí nebo technického systému, jehož jsou kov a prostředí složkami".

Pro obor korozního inženýrství je nezbytná znalost základních principů korozních procesů a mechanismů jednotlivých druhů koroze i technologií protikorozní ochrany. Základem jsou znalosti z oblasti chemie, elektrochemie i dalších částí fyzikální chemie, chemického inženýrství i materiálové znalosti z fyzikální metalurgie a znalosti o zásadách konstrukce zařízení.

Celosvětově způsobuje koroze velké škody. Díky ní dochází u materiálů k nežádoucím změnám především povrchových vlastností. Tímto způsobem snižuje koroze životnost a spolehlivost strojů a zařízení, která jsou vystavena jejímu působení. Proto je důležité v dnešní době i v budoucnu znát mechanismy korozních procesů [5].

Koroze vede ke zhoršení užitných vlastností výrobků, tj. snížení mechanických vlastností, zhoršení přestupu tepla a zhoršení estetických vlastností. To vše může postupně vést ke ztrátě funkce a integrity kovového předmětu. Vzhledem k tomu, že korozi kovů nelze ve většině případů zcela potlačit, je zaveden pojem přijatelná korozní rychlost. Pro korozní inženýrství jsou hodnoty vyšší než 1 mm za rok prakticky nepoužitelné. Když je korozní rychlost kovu za rok menší než 0,1 mm, pak je korozní napadení technicky přijatelné téměř vždy [6].

Žárově stříkané povlaky připravené metodou HVOF mají velmi nízkou pórovitost, výbornou přilnavost k podkladovému materiálu, a tudíž i dobrou korozní odolnost. Díky žárovým nástřikům je zde velký potenciál pro ochranu zařízení a jejich součástí, které pracují v agresivním

prostředí. Vlastnosti povlaků vytvořených technologií HVOF umožňují jejich využití v aplikacích, ve kterých je nutné kromě korozní odolnosti zabezpečit i další vlastnosti, jako je vysoká tvrdost nebo otěruvzdornost [5].

Jak již bylo zmíněno, koroze je nežádoucím výsledkem chemické interakce povrchu s jeho okolím. Míru poškození povrchu určují (jako u všech chemických reakcí) reaktivita a kinetika chemické reakce, jež jsou funkcemi koncentrace a teploty [2].

2.1 Koroze

2.1.1 Úvod do problematiky koroze u žárových nástřiků

V posledních letech se oblast žárových nástřiků dostává do popředí, a to především díky novým aplikacím, pokrokům a zlepšením, která jsou zaměřená na podkladové materiály a nástřikové povlakové techniky [7], [8]. Aby byl takovýto povlak získán, jsou nutné všeobecné znalosti o technologii žárového nástřiku, možnostech povlaků a aplikacích [9]. Povlaky, které se nejvíce využívají k ochraně před korozi, vykazují různé vlastnosti: např. WC-Co žárově stříkané povlaky mají dobrou odolnost proti otěru ve vysoce abrazivních prostředích, ale v korozivním prostředí vzniká synergie efektů abraze / koroze. Tento efekt může být velmi nebezpečný pro integritu povlaků a může vyvolat předčasný selhání systému [10], [11]. Povlaky z nerezové oceli jsou odolné ve vysoce korozivních prostředích, ale mají nízkou odolnost proti otěru [12]. U povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ korozivzdornost silně závisí na typu technologie (HVOF vs. plazma), konstrukci pistole a na nástřikových parametrech [13], [14]. Úroveň chlazení může například vytvářet u povlaku trhliny, a tím zvýšenou propustnost pro elektrolyt [15]. Z toho vyplývá, že volba povlaku musí zohlednit všechny úrovně od materiálů až po depoziční technologii a použité nástřikové parametry.

Žárově stříkané povlaky používané jako korozivzdorné ochranné vrstvy mohou být rozděleny do dvou skupin v závislosti na materiálu strojírenských součástí:

- a) anodické povlaky, kde je substrát ušlechtilejší než povlak
- b) ochranné bariéry, kde povlak je ušlechtilejší než substrát

Tato práce se mimo jiné zabývá zhodnocením současného stavu v oblasti povlaků vytvářených žárovým nástřikem, které pracují v prostředí přehřáté páry (550 °C až 650 °C). Vysokoteplotní koroze je vážný problém v energetickém průmyslu, např. u plynových turbín, spalovacích motorů a průmyslových spaloven odpadu. Žádná slitina není neomezeně imunní vůči vysokoteplotnímu koroznímu napadení, ačkoli existují některá složení slitin, která vyžadují dlouhou iniciaci v korozním prostředí před poškozením dané součásti. Pro vysokoteplotní aplikace byly vyvinuty vysoce legované slitiny. Nicméně, tyto slitiny nejsou vždy schopny současně splnit jak vysokoteplotní pevnost, tak vysokoteplotní odolnost proti korozi, takže musí být proti korozi chráněny např. povlaky vytvářenémi technologií HVOF. Vysokoteplotní ochranný systém musí splňovat několik kritérií: poskytovat dostatečnou odolnost v korozivním prostředí, být chemicky a mechanicky kompatibilní s podkladem, být spolehlivý a ekonomicky výhodný [16]. Tato práce primárně popisuje povlaky vytvořené procesem žárového nástřiku (HP/HVOF), které jsou odolné v podmínkách vysokoteplotní koroze, ale řeší i jejich odolnost v dalších korozně agresivních prostředích.

Výzkum vysokoteplotní koroze probíhá u kotlů, spalovacích motorů a plynových turbín od roku 1940. Během provozu jsou lopatky turbín vystaveny vysokoteplotnímu namáhání a mechanickému zatížení. Kromě toho jsou také napadány chemicky, oxidací a vysokoteplotní korozi. V současné době jsou pouze kompozitní materiály schopny splnit tak náročné spektrum požadavků. Základní materiál poskytuje nezbytné mechanické vlastnosti a povlaky poskytují ochranu proti oxidaci a vysokoteplotní korozi [16].

V uplynulých letech se zvyšoval zájem o využití HP/HVOF procesu žárového nástřiku pro vytváření ochranných vrstev na povrchu strojírenských dílů, což jim umožní fungovat v extrémních podmínkách. Žárové nástřiky, které se dříve nepoužívaly jako ochrana proti korozi z důvodu přítomnosti pórovitosti ve struktuře, nyní získaly popularitu a jsou studovány pro jejich korozivzdorné vlastnosti [16].

2.1.2 Druhy koroze

2.1.2.1 Koroze působením makročlánku

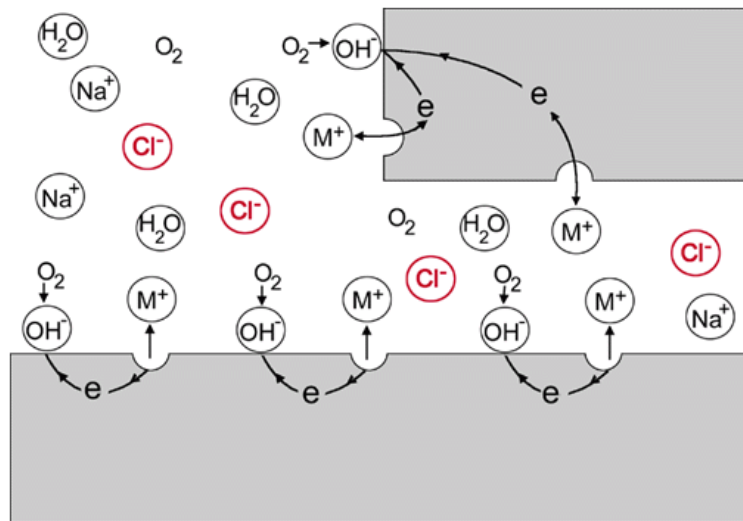
U kovu, který je v daných podmínkách anodický, dochází k intenzifikaci koroze a naopak kov, který je v daných podmínkách katodický, vykazuje vyšší odolnost proti korozi. Pro činnost článku je nezbytné elektrické spojení obou materiálů. Nejdůležitějším parametrem je odpor elektrolytu, který závisí na vodivosti korozního prostředí a na geometrickém uspořádání. Účinná ochrana před korozními účinky makročlánků spočívá především ve výběru vhodné kombinace materiálů. Spojovat lze materiály s velmi blízkými korozními potenciály, nebo materiály, které spojením nezmění korozní potenciál mimo pasivní oblast (toto platí zvláště pro anodické povrchy). Další možnost omezení vlivu makročlánků je vhodná volba inhibitorů. Dále se také v praxi využívá určitý druh odizolování, který je ovšem dlouhodobě nespolehlivý a nemožný například u konstrukcí, které musí být z bezpečnostních důvodů uzemněny. Existuje také velmi hojně využívaná ochrana takzvanou obětovanou anodou, což je vlastně přidání třetího materiálu s nejzápornějším korozním potenciálem [4].

2.1.2.2 Štěrbínová koroze

Štěrbínová koroze je to lokalizovaná (místní) koroze, která souvisí s úzkými štěrbinami nebo mezerami mezi kovovým povrchem a dalším povrchem (kovovým nebo nekovovým), kdy koroze probíhá podél nich nebo v jejich bezprostředním okolí. Obvykle jeden z rozměrů ústí štěrbin je pod 10 μm . To sice dovoluje, aby elektrolyt uvnitř štěrbin iontově komunikoval s objemem elektrolytu vně štěrbin, ale rozměry brání konvekci a omezují difúzi. Podstatným znakem také je, že poměr objemu elektrolytu k povrchu kovu je uvnitř štěrbin velmi malý a vně štěrbin velký. K takové situaci dochází v případě konstrukčních štěrbin trubka - trubkovnice ve výměnících, v závitových spojích, v pórech svarů, či v místech, kde svar není průběžný ze strany média, u lemových a nýtovaných spojů, pod těsníci plochami u spojů a ucpávek pod úsadami, pod korozními produkty, nebo pod povlaky, které ztratily adhezi ke kovu. Štěrbínový efekt se také projevuje v trhlinách a dalších nečelistvostech kovu (póry, přeložky), které ústí na povrchu. Štěrbínová koroze je doprovodný jev celé řady dalších druhů koroze, jako je korozní praskání, korozní únava, mezikrystalová a bodová koroze. K intenzifikaci štěrbinové koroze může přispět i elektrochemická aktivita grafitu, který je součástí některých těsnících materiálů, nebo schopnost některých nekovových materiálů uvolňovat složky, které korozní proces stimulují. Rovněž

přehřátí elektrolytu uvnitř štěrbině na teplosměnných zařízeních vede ke vzniku podmínek odlišných od vnějších. Problém štěrbinové koroze spočívá v tom, že v důsledku korozních procesů dochází ke změnám původního složení elektrolytu uvnitř štěrbině a vznikají tzv. okludované roztoky. Štěrbinová koroze má několik fází:

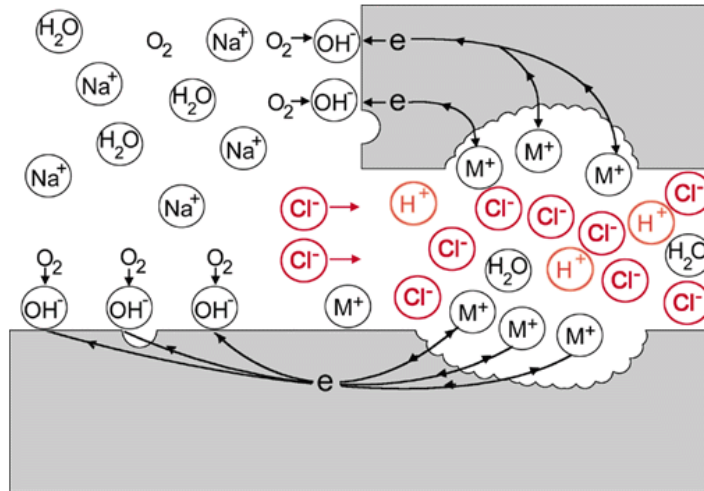
- 1) Voda uvnitř štěrbině je rychle zbavena kyslíku depolarizační reakcí, která kompenzuje velmi malý proud v pasivitě. Důvodem je celkový obsah kyslíku v tenkém filmu ($<10\ \mu\text{m}$) elektrolytu je velmi malý (Obr. 2) [4].



Obr. 2 Počáteční fáze štěrbinové koroze, při které je uvnitř spotřebován kyslík [4]

- 2) Uvnitř štěrbině vzniká anodická oblast (převládá zde anodická reakce) a katodická vně jejího ústí. Takový stav ale vyžaduje kompenzaci přebytku kladného náboje v elektrolytu uvnitř štěrbině (záporného vně) transportem iontů, tzv. migrací. Nositelem záporného náboje vně štěrbině jsou Cl^- a OH^- ionty a jelikož je koncentrace chloridů o několik řádů větší, jsou hlavní složkou, která migruje do štěrbině. Tím dochází z hlediska stability pasivního stavu oceli k postupnému zvyšování agresivity prostředí uvnitř štěrbině [4].

- 3) Uvnitř štěrbiny se ustavuje chemická rovnováha, která po určité době vede k hydrolýze vody v důsledku přebytku kovových iontů v roztoku. To ovšem dále zvyšuje agresivitu elektrolytu okyselením, dokud složení postupně dosáhne kritických hodnot, za kterých již pasivní stav korozivzdorné oceli není stabilní a dochází k aktivaci (Obr. 3) [4].



Obr. 3 Poslední fáze štěrbinové koroze, při které je kov uvnitř zaktivován [4]

- 4) Aktivně korodující povrch uvnitř štěrbiny je anodou, která katodicky chrání ústí (tedy geometrické uspořádání, které vedlo k selhání). Agresivita prostředí uvnitř štěrbiny dále roste (pH 2 až 3, chloridy přibývají téměř řádově) a intenzivní koroze oceli v aktivním stavu může postupně narušit primární funkci součásti (ztráta těsnosti, perforace stěny,...) [4].

Ke štěrbinovým efektům, které vedou k intenzifikaci koroze, dochází i v atmosférických podmínkách (filigránská koroze pod povlaky). Projevují se také v souvislosti s mikrobiální aktivitou, dále pod úsadami či v okruzích jaderných elektráren. Ochrana před štěrbinovou korozi spočívá především v konstrukčních úpravách, které zabraňují vzniku konstrukčních štěrbin a nespojitých svarů, omezují konstrukční spoje vytvářející štěrbinu a omezují vznik úsad. Potlačit se dá také vyloučením nasákavých těsnících materiálů a materiálů uvolňujících agresivní složky. Při kontaktu kovových povrchů dojde ke vzniku štěrbin často již jen v důsledku jejich drsnosti. Samozřejmě lze problém štěrbinové koroze řešit výběrem vhodného, korozně odolnějšího materiálu (odolává i okludovaným roztokům), nebo úpravou prostředí. Elektrochemická ochrana je v těchto případech málo účinná [4].

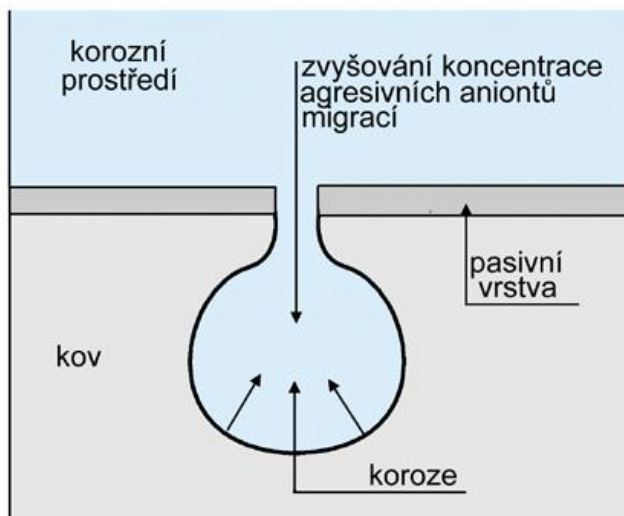
2.1.2.3 Bodová koroze

Bodová koroze je lokalizovaný korozní děj, při kterém vznikají na kovovém povrchu hluboké důlky, a okolní povrch zůstává bez pozorovatelného napadení. Tento druh korozního napadení vzniká na celé řadě pasivovatelných kovů a nejvýraznější je u korozivzdorných ocelí [4].

Bodová koroze korozivzdorných ocelí má fázi inkubace, která může být poměrně dlouhá a vzniká na základě konkurence mezi hydroxidovými a chloridovými ionty u povrchu. Chloridové ionty pasivní vrstvu narušují, hydroxidové vytvářejí. Pokud dosáhne koncentrace chloridů při daném pH kritickou hodnotu, pak složení roztoku už neumožňuje stabilní pasivitu [4].

Mechanismus iniciace spočívá v napadení kovu v místech se slabšími ochrannými vlastnostmi pasivní vrstvy (vměstky, hranice zrn) za přítomnosti některých agresivních iontů v roztoku. Korozní proces je autokatalytický. V místě poruchy pasivní vrstvy vzniká důlek, ve kterém migrací vzrůstá koncentrace agresivních iontů a hydrolýzou korozních produktů klesá hodnota pH (Obr. 4). Tím se vytvářejí stále agresivnější podmínky a vzniklý důlek se dále šíří, přičemž malá velikost ústí důlku nedovoluje výměnu roztoku uvnitř. Lokalizace napadení je dána tím, že aktivně korodující vnitřek důlku je anodou vzhledem k pasivnímu povrchu [4].

Bodová koroze nejčastěji vzniká v agresivním prostředí iontů s vysokou teplotou a nízkým pH. Ochrana před bodovou korozí je založená na volbě odolného kovového materiálu. U korozivzdorných ocelí se vyšší odolnosti dosáhne například legováním molybdenem [4].



Obr. 4 Schematické znázornění průběhu bodové koroze [4]

2.1.2.4 Mezikrystalová koroze

Mezikrystalová koroze je formou nerovnoměrného korozního napadení, které se projevuje hlavně u korozivzdorných ocelí po tepelném zpracování. Během tepelného zpracování vznikají na hranicích zrn oblasti ochuzené o chrom v důsledku tvorby karbidů bohatých na chrom, popř. vznikají další fáze s odlišnými elektrochemickými vlastnostmi. Mezikrystalově korodující kovový materiál ztrácí mechanickou pevnost, aniž by došlo k pozorovatelné vzhledové změně. Je to dáno tím, že za určitých podmínek přednostně koroduje v úzkém pásmu na hranici zrn, která pak vzájemně ztrácí soudržnost [4].

Oblast na hranicích zrn se stává náchylná ke koroznímu napadení v agresivním prostředí, nejčastěji v důsledku snížení obsahu chromu pod hranici 12%, která zajišťuje snadnou pasivovatelnost slitiny. Mezikrystalová koroze probíhá nejrychleji, když ochuzená část kovu koroduje v aktivním stavu, zatímco ostatní povrch je pasivní. Také existuje typ, kdy se jedná o povrch pasivní – pasivní. To znamená, že korodují oba povrchy, ale nemají stejnou korozní odolnost, takže koroze jednotlivých povrchů je rozdílná. Proti této korozi je možná ochrana tzv. stabilizací. Stabilizace je uskutečněná přidávkem titanu nebo niobu, který má větší afinitu k uhlíku než chrom. Tyto legující prvky se přidávají v závislosti na obsahu uhlíku. Ovšem tato stabilizace má i svá úskalí, protože takto stabilizovaný materiál nesmí být vystaven vysoké teplotě (nad 1250 °C). Nejlepším řešením jak odstranit nebezpečí mezikrystalové koroze je využívat materiály s nízkým obsahem uhlíku (<0,03 hm. %) [4].

2.1.2.5 Selektivní koroze

U tohoto typu dochází díky působení koroze k odstranění jedné složky slitiny. Typickými příklady selektivní koroze jsou odzinkování mosazi, odhliníkování u hliníkových bronzů, odkřemíkování u křemíkových bronzů, odcínování u cínových bronzů, u monelů se odstraňuje buďto měď nebo nikl, odměďování u slitin zlata a u zubních amalgámů dochází k selektivnímu odstranění cínu [4].

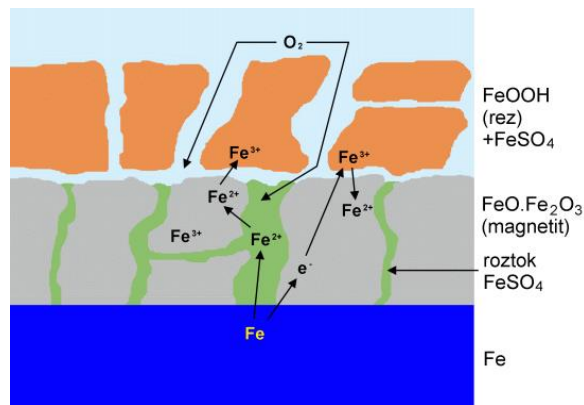
Princip tohoto typu koroze spočívá v přeměně jedné složky materiálu na korozní produkt. K tomu dochází buď v celé povrchové vrstvě materiálu, nebo jen lokálně. Tento typ koroze způsobuje v některých případech i praskání [4].

2.1.3 Rozdělení koroze podle prostředí

2.1.3.1 Atmosférická koroze

Tato koroze způsobuje až 80% veškerých ztrát, které jsou způsobené korozí. Do jisté míry je to způsobeno právě tím, že působení atmosféry je vystaven celkově největší povrch všech materiálů. Tomuto prostředí jsou vystaveny stavební konstrukce, automobily a mnoho dalších kovových předmětů. Tato koroze má za běžných teplot elektrochemický mechanismus. K atmosférické korozi dochází z velké části jen díky vlhkosti, protože suchý vzduch za běžných teplot nemá na korozní napadení žádný podstatný vliv. Při dostatečné vlhkosti se na povrchu materiálů vytvoří dostatečně tlustý film elektrolytu, který je nezbytný pro vznik korozních reakcí [4]. Korozní děj probíhá pod tenkou vrstvou vody (50-150 μm), která je nasycená rozpustnými složkami hlavně oxidem siřičitým, oxidem uhelnatým, amoniakem a aerosoly. Vodní film vzniká kondenzací vodních par ve vzduchu. Jeho vznik je tedy podmíněn relativní vlhkostí v atmosféře. Jestliže je povrch pokrytý nečistotami a prachem, tak se vodní film tvoří již při relativní vlhkosti asi kolem 60% (kritická relativní vlhkost). Kyslík proniká vodním filmem a účastní se katodické reakce jako depolarizátor, čili urychluje korozi [17]. Nejčastěji se tento proces uskuteční v prostředí, kde je dosažena relativní vlhkost vzduchu 60 – 80%, což odpovídá asi 10 – 14 g H_2O / m^3 vzduchu při 20 °C. Korozní působení je v každé lokalitě odlišné. Tento fakt je dán dobou ovlhčení, což je doba, po kterou je povrchový elektrolyt kapalný při dané teplotě. Nejagresivnější elektrolyt je v prostředí s výskytem mlhy. Agresivitu atmosféry také ovlivňuje přítomnost řady látek, kdy v našem prostředí je to např. oxid siřičitý. Na Obr. 5 je znázorněn

mechanismus atmosférické koroze železa s oxidem siřičitým. Tento obrázek zde má ilustrativní charakter [4].



Obr. 5 Elektrochemický mechanismus atmosférické koroze železa v atmosféře s oxidem siřičitým [4]

2.1.3.2 Koroze v kapalinách

Přírodní vody se dělí na sladké, minerální, mořské a brakické, což jsou sladké vody znečištěné mořskou vodou. Existují také průmyslové vody, které se dělí na vody pro energetické účely, chladicí vody (upravené a neupravené), technologické vody a vody odpadní. Agresivita průmyslových vod je z velké části ovlivněna příměsemi, které jsou do vody přidávány úmyslně nebo se do vody dostanou při jejich užívání. Agresivitu vody ovlivňuje hlavně kyslík, agresivní plyny, rozpuštěné soli, organické látky, mikroorganismy, pH, teplota, rychlost proudění a v neposlední řadě obsah pevných částic. Ze všech ve vodě rozpouštěných plynů je nejnebezpečnější kyslík, takže i koroze ve vodách je v největší míře řízena kyslíkovou depolarizací. Kyslík není jen stimulant koroze, ale při vyšším množství kyslíku může korozi i omezovat. Ovšem v čisté vodě za normálních podmínek (teplota, tlak) není obsah kyslíku dostatečný k pasivaci například uhlíkové oceli. Mezi další složky, které ovlivňují agresivitu vody, patří samozřejmě také oxid uhličitý, oxid siřičitý, atd. [4].

Je zde velice důležité zmínit, že v energetickém průmyslu a posléze v jaderné energetice má voda specifické vlastnosti (teplota, tlak). Využívá se vysoce čistá voda, která se ovšem působením radioaktivního záření částečně rozkládá. Přítomnost kyslíku je příčinou nerovnoměrného korozního napadení korozivzdorných ocelí (korozní praskání za přítomnosti OH⁻). Pro vodní okruhy jaderných elektráren je proto třeba užívat jen velmi kvalitní korozivzdorné oceli a niklové slitiny (Inconel) anebo slitiny na bázi zirkonia [4].

Mořská voda převážně obsahuje chloridy, je slabě alkalická (pH 8) a má dobrou vodivost. Korozní problémy spojené s tímto prostředím se převážně vyskytují na lodích a vodních stavbách. Ochrana před tímto prostředím je prováděna převážně za pomoci různých nátěrů nebo využití katodické ochrany. Z kovových materiálů odolává tomuto prostředí nejlépe nikl a jeho slitiny (Hastelloy C-276) a také titan a jeho slitiny. Korozní problémy v brakických vodách jsou srovnatelné s problémy v prostředí s mořskou vodou.

2.1.3.3 Půdní koroze

Proti této korozi se v dnešní době ochraňují součásti převážně izolacemi na bázi dehtu, asfaltu, smoly nebo polymerními povlaky (polyetylen, polypropylen, ...). Někdy se tyto typy ochrany ještě kombinují s katodickou ochranou. Volba jednotlivých typů ochrany závisí na agresivitě půdy, důležitosti daného zařízení a typu ochraňovaného materiálu. Mimo jiné velice záleží na obsahu plynů v půdním elektrolytu, což záleží na druhu půdy, hloubce (čím větší, tím méně kyslíku) a ročním období. K hodnocení agresivity půd se využívá hodnota rezistivity, která někdy bývá prvním a jediným kritériem. Rezistivita bývá také podkladem pro využití katodické ochrany. K poruchám úložných zařízení koroze dochází v místech porušené izolace, kde je navíc neúčinná katodická ochrana (např. pod izolací, kam pronikl elektrolyt). Půdní agresivita je dále zvyšována mikrobiální aktivitou (mikrobiální koroze), přítomností bludných proudů, případně i nadměrnou polarizací z nesprávně instalované katodické ochrany a zvýšenou teplotou. Většina poruch korozního charakteru se projevuje v půdním prostředí důlkovou nebo nerovnoměrnou korozi. Přestože tento typ napadení může vést až k porušení celistvosti potrubí, není tak nebezpečný a nepředvídatelný jako korozní praskání. Korozní napadení dosahuje určité maximální hodnoty (podle typu půdy), takže je kontrolovatelné některou z nedestruktivních technik. K velkým škodám může dojít při výskytu korozního praskání, jehož průběh je mnohem rychlejší a za určitých podmínek již nevratný (nestabilní růst trhliny již není možné zastavit ani snížením napětí - tlaku v potrubí).

Nejúčinnější ochrana před půdní korozi pro ocelová potrubí je aplikace povlaků. Tyto povlaky se vyznačují vynikající přilnavostí povlaku k podkladovému materiálu, nízkou pórovitostí, malým sklonem k bobtnání, nepropustností pro vodu a plyny i za zvýšených teplot, atd. Samozřejmě je jasné, že žádný povlak nesplní veškeré požadavky, a proto se využívá

katodická ochrana, která je schopna zajistit ochranu podkladového materiálu v místě, kde došlo k porušení izolace (povlaku) [4].

2.1.3.4 Mikrobiální koroze

V mnoha případech se na korozním napadení materiálů podílejí i mikroorganismy. Ve vodném prostředí jsou přítomny různé typy organismů. Tyto mikroorganismy mají tendenci se připojovat na povrch pevných látek a růst na něm. Výsledkem takovéto interakce na povrchu konstrukčních materiálů je vytvoření tzv. biofilmu. Důsledky aktivity takového biofilmu jsou korozní reakce. Tyto korozní reakce jsou způsobeny látkovou výměnou mezi produkty koroze a biofilmem. Tímto ve své podstatě korozní reakce stimulují. Tento typ korozního napadení se vyskytuje v chemickém průmyslu, hutních závodech, petrochemickém průmyslu anebo v energetice. Velmi důležité pro uchycení takového biofilmu je „správný“ stav povrchu. Takovéto povrchy jsou např. hydratované oxidy kovů (okuje). Ovšem korozní produkty, které nejsou pevně ukotveny k podkladovému materiálu, vedou k porušení soudržnosti biofilmu. Pro aplikace, kde není možné předejít mikrobiální korozi, se uplatňuje titan. Dále jsou pro takováto prostředí vhodné legované slitiny niklu díky lepší odolnosti proti bodové a štěrbinové korozi. Ke snížení mikrobiální aktivity lze také využít zvýšení pH prostředí nad hodnotu 10. Velmi vhodnou ochranou proti mikrobiální korozi je aplikace povlaků, které zprostředkovávají izolaci kovu od daného prostředí. Podmínkou účinnosti takovéto ochrany je celistvost povlaku a nulový výskyt otevřené pórovitosti [4].

2.1.3.5 Koroze v lidském organismu

Tělní tekutiny obsahují chloridy a pH je v intervalu 5,6 – 9. Oxidační schopnost prostředí je dána hlavně kyslíkem (při zánětech se oxidační rychlost výrazně zvyšuje a teplota je obvykle 37 °C. Vysoké požadavky na kovový materiál, který bude působit v lidském organismu, splňuje jen velice málo slitin. Mezi nejznámější patří austenitické korozivzdorné oceli FeCr18Ni12-15Mo3, dále pak kobaltové slitiny CoCrMo a CoCrNiMo a v neposlední řadě jsou využívány i titanové slitiny TiAl6V4 a TiAlNb [4].

2.1.3.6 Koroze ve vodných roztocích průmyslových elektrolytů

Agresivita průmyslových elektrolytů se odvíjí od druhu aniontů a kationtů, které jsou přítomny v roztoku (kyseliny, soli, alkálie). Kyseliny se vyznačují nízkou hodnotou pH. Tento fakt je příčinou, že hlavní depolarizační reakcí je u většiny technicky používaných kovů vylučování vodíku. V prostředí, kde se vyskytuje kyslík, se uplatňuje i kyslíková depolarizace. Z průmyslových kyselých elektrolytů je nejběžnější kyselina sírová (H₂SO₄). Síranový anion při korozním procesu ve vysokých koncentracích kyseliny vytváří u uhlíkových i korozivzdorných ocelí nerozpustnou ochrannou vrstvu síranu železnatého. Tento jev je příčinou vysoké odolnosti oceli v tomto agresivním prostředí. Z korozního hlediska je nejnáročnějším prostředím kyselina chlorovodíková, protože je schopná napadat jak materiály pasivovatelné, tak i materiály nepasivovatelné. U všech kyselin je pro jejich korozní agresivitu velice důležité znát mimo chemické složení i teplotu a pohyb prostředí. Pohyb prostředí působí negativně, když jeho vlivem dochází k narušení ochranné solné vrstvy, nebo se k povrchu materiálu dostává více depolarizátoru (oxidovadlo) [4].

2.1.4 Elektrochemická koroze

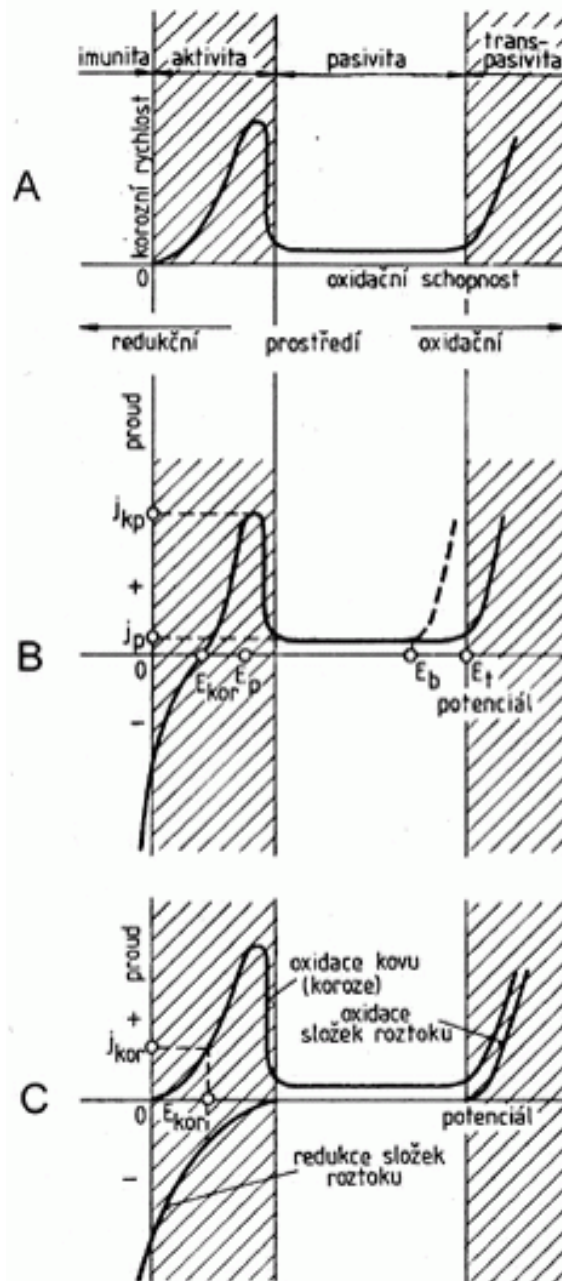
Koroze je heterogenní reakce na povrchu povlaku, kovu nebo slitiny, při níž kov přechází do oxidického stavu. Oxidací v širším slova smyslu je každá reakce, při níž kov ztrácí elektrony. Většina kovů a slitin je ve své podstatě nestálá a samovolně přechází do okysličeného stavu. U jednotlivých materiálů se míra takového přechodu ovšem různí. Přechod je charakterizován snížením volné entalpie soustavy ΔG . Tato veličina udává pravděpodobnost koroze, ale nevypovídá nic o skutečné rychlosti koroze. Během korozního napadení vzniká nová fáze, kterou je korozní zplodina, která má značný vliv na charakter i rychlost korozního napadení. V literatuře [18] je uvedeno, že největší pravděpodobnost pro výskyt koroze je u prvků: hořčík, hliník, mangan, zinek a chrom. Ovšem některé tyto prvky mají v praxi podstatně vyšší odolnost než železo, které se umístilo v pravděpodobnosti výskytu koroze až za zmiňovanými prvky. Tento fakt je způsoben tím, že tyto prvky, ať už hliník nebo chrom, tvoří tenkou vrstvu povrchových zplodin, která je podstatně výhodnější než u železa. Aktivní kovy často přecházejí v roztoku na kationt, ušlechtilé naopak méně. Např. zinek je anodou vůči mědi. Ponoří-li se zinek do roztoku obsahující měď, měď se vyloučí (cementuje) a zinek přejde do roztoku, viz chemická reakce (1).



Ve většině korozních reakcí nelze použít termodynamické veličiny, protože povrchy kovů jsou často pokryty vrstvou, která mění jejich potenciál [19]. Elektrochemická koroze zahrnuje korozi kovů v elektrolytech, která má dvě dílčí reakce – anodickou a katodickou. Vztah mezi polarizací a skutečnou hodnotou proudové hustoty je vyjádřen tzv. polarizační křivkou. Lze tedy tvrdit, že polarizační křivka ukazuje průběh koroze, tzn. stav odolnosti kovů (pasivita) [20].

Potlačení korozní reakce na pasivovaném kovu je způsobeno ochrannou vrstvou vzniklou samovolně na povrchu, která se označuje jako pasivní. Otázka charakteru a příčin ochranných účinků pasivní vrstvy není dosud jednoznačně vyřešena. Je to způsobeno jednak složitostí procesu a také různorodostí podmínek vzniku pasivních vrstev. Pod pojmem pasivita je také zahrnováno nejruznější bariérové působení korozních produktů a dalších látek, a proto výklad platný pro jeden korozní systém nemusí být platný pro systém jiný. Pasivita oxidového typu je způsobena velmi tenkou nepórovitou vrstvou oxidů a hydroxidů na fázovém rozhraní kov - elektrolyt, a její vznik je spojen vždy s posunem korozního potenciálu kladným směrem.

Je prokázáno, že na povrchu pasivovaného materiálu existuje velmi tenká vrstva hydratovaných oxidů, která má amorfni až krystalický charakter, je obvykle elektronově vodivá (velmi málo u hliníku, titanu a tantalu) a její složení je dáno podkladovým materiálem. Vrstva se postupně obohacuje o některé korozně odolnější složky, jako je např. chrom a křemík. Předpokládá se, že ochranný účinek je dán funkcí vrstvy jako bipolární membrány, která brání průniku aniontů z elektrolytu (vnější část) a kationtů kovu do elektrolytu (vnitřní část). Průnik OH^- iontů, nutných pro tvorbu vrstvy u kovu (na vnitřní straně vrstvy) je zajištěn rozštěpením molekuly vody elektrickým polem uvnitř vrstvy. K vytvoření bipolární membrány přispívají i složky prostředí adsorpcí na povrchu vrstvy. Pasivní vrstva je povlak kovu, který se v agresivních prostředích stále samovolně obnovuje. Rychlost obnovování je velká, např. u korozivzdorné oceli ve zředěné kyselině sírové, kde může být technicky přijatelná korozní rychlost až 0,1 mm/rok, dojde v ustáleném stavu při obvyklé tloušťce vrstvy do 10 nm k její úplné obnově za přibližně jednu hodinu. Vzrůst tloušťky pasivní vrstvy s časem nad optimální hodnoty může vést ke změně jejího charakteru a ke zhoršení ochranných vlastností. Pasivovatelné kovy vykazují v řadě agresivních elektrolytů závislost korozní rychlosti na oxidační schopnosti prostředí odpovídající křivkám na Obr. 6, na kterých jsou čtyři oblasti s různou korozní odolností kovu, viz Obr. 6 [4].



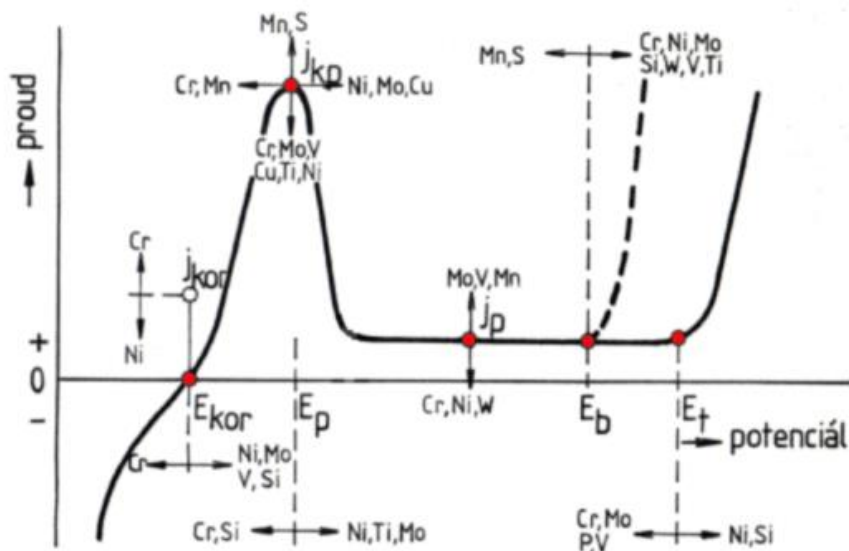
Obr. 6 Závislost korozní rychlosti na oxidační schopnosti prostředí, kde A - závislost korozní rychlosti pasivovatelného kovu na oxidační schopnosti korozního prostředí, B - polarizační křivka potenciál - proudová hustota a C - dílčí děje ovlivňující průběh polarizační křivky [4]

V oblasti imunity je kov prakticky stabilní, neboť oxidační schopnost prostředí nedostačuje k jeho ionizaci. V oblasti aktivity je rychlost oxidace kovu vyjádřena korozním proudem, a je exponenciálně závislá na oxidační schopnosti prostředí vyjádřené potenciálem. Zvyšování oxidační schopnosti prostředí vede k růstu korozní rychlosti. U kovů, které jsou v daných podmínkách pasivovatelné, dojde při dosažení určité úrovně oxidačního působení k náhlému poklesu korozní rychlosti, která se v relativně širokém intervalu podmínek udržuje na malé hodnotě - kov je v oblasti pasivity.

Dalším zvyšováním oxidační schopnosti prostředí dochází k narušení ochranného působení pasivní vrstvy a korozní rychlost výrazně vzrůstá. Pokud korozní prostředí neobsahuje ionty místně poškozující pasivní vrstvu, hovoříme o transpasivitě, ve které kov koroduje prakticky rovnoměrně na celém povrchu. Pokud jsou v prostředí agresivní ionty (např. Cl^- pro ocel nebo hliník), dojde k místnímu narušení pasivní vrstvy a nerovnoměrnému napadení kovu [4].

Pasivační potenciál E_p je potenciál, při jehož překročení dochází k pasivaci. Potenciál, při kterém můžeme kov ještě pokládat za dlouhodobě pasivní, je často poněkud kladnější a pasivační potenciál nelze proto pokládat za jednoznačnou hranici využitelné pasivity ze záporné strany. Transpasivační potenciál E_t ohraničuje pasivitu ze strany kladných potenciálů od transpasivity. V případě, že roztok obsahuje agresivní ionty působící místní narušení pasivní vrstvy, je oblast stabilní pasivity ohraničena ze strany kladných hodnot průrazovým potenciálem E_b . Interval mezi pasivačním a transpasivačním resp. průrazovým potenciálem je pasivní oblast, ve které se aplikuje protikorozní ochrana pasivací. Šířka této oblasti je řádově stovky milivoltů, ale u titanu, tantalu a hliníku je řádově jen desítky voltů. Pasivovatelností rozumíme míru obtížnosti převedení kovu v daném prostředí z aktivního do pasivního stavu. Je charakterizována hodnotami pasivačního potenciálu a kritické pasivační proudové hustoty. Korozní odolnost v pasivitě a stabilita pasivního stavu je charakterizována hodnotou pasivní proudové hustoty a šířkou pasivní oblasti, což je potenciálový rozdíl mezi pasivačním potenciálem a potenciálem transpasivačním, resp. průrazovým. Faktory ovlivňující pasivovatelnost i stabilitu pasivity jsou téměř shodné, i když jejich vlivy se mohou uplatňovat odlišně. Mezi vlastnostmi kovu, které se v daném případě uplatňují, patří složení, struktura, vnitřní pnutí a stav povrchu. Z vlastností prostředí je to především složení, koncentrace, teplota a proudění. Pasivovatelnost kovu usnadňují legující prvky, které snižují kritickou pasivační proudovou hustotu a posunují pasivační potenciál záporným směrem. Stabilitu pasivního stavu podporují kovy, které snižují

pasivní proud a rozšiřují pasivní oblast, posunují transpasivační nebo průrazový potenciál směrem kladným, viz Obr. 7 [4].

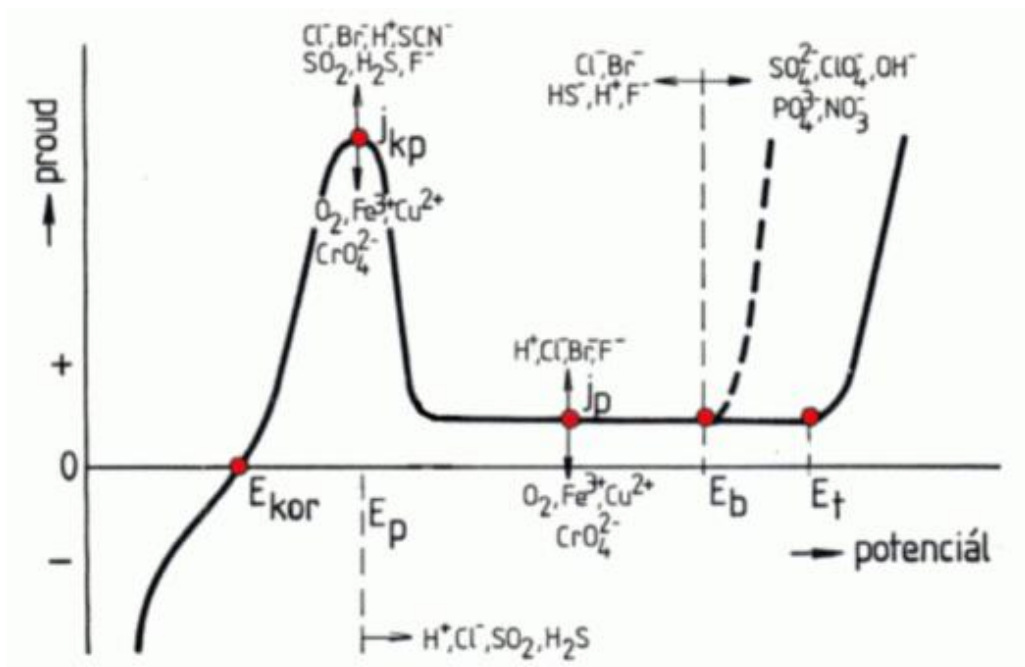


Obr. 7 Vliv legujících prvků na průběh polarizační křivky [4]

Například pasivovatelnost slitin železa je nejvýznamněji ovlivněna chromem, který když je přidán v množství nad 12% výrazně usnadňuje pasivaci. Mechanismus působení chromu lze vysvětlit posunem pasivačního potenciálu záporným směrem, což umožňuje při vyšších obsazích chromu snadnou samovolnou pasivaci. Nelze opomenout ani snížení rychlosti dílčí anodické reakce. Slitiny železa s obsahem chromu nad 12% (korozi-vzdorné oceli) vděčí za svoji korozní odolnost právě snadné pasivovatelnosti i odolnosti v pasivním stavu.

Korozní prostředí ovlivňuje pasivovatelnost kovu a jeho odolnost v pasivní oblasti hlavně složením, teplotou a případně i pohybem. K pasivaci kovu dochází nejen ve vodných elektrolytech, ale i v prostředích s velmi malým obsahem vody, jako jsou některé organické roztoky, nebo v bezvodých prostředích, jakými jsou anorganické taveniny s iontovou vodivostí. Vliv chemického složení je dán obsahem látek s aktivačními nebo pasivačními účinky. Jednoznačné rozdělení složek roztoku bez ohledu na chráněný kov není možné, neboť složka s aktivačními účinky na jeden kov může na jiný materiál působit pasivačně. Agresivitu korozního prostředí ovlivňují rozpuštěné plyny, z nichž kyslík patří mezi pasivátory, zatímco oxid siřičitý a sirovodík mezi aktivátory. Ostatní běžné plyny se výrazně neuplatňují, ale mohou působit nepřímo ovlivněním parciálního tlaku kyslíku nebo plynů s aktivačním účinkem. Schematicky je

kvalitativní vliv složek roztoku na pasivační charakteristiky korozivzdorných ocelí zobrazen na Obr. 8 [4].



Obr. 8 Vliv složek prostředí na pasivační charakteristiky korozivzdorné oceli [4]

2.1.5 Vysokoteplotní koroze

Vlastnosti povlaku určují jeho chování v provozu. Nejlepším testem kvality je tedy simulace budoucích reálných podmínek provozu. Tento způsob hodnocení však není obvykle možné provést, a proto jsou povlaky nejčastěji charakterizovány pomocí svých fyzikálních nebo mechanických vlastností.

Publikace zabývající se hodnocením vysokoteplotního chování povlaků jsou zaměřeny jednak na standardně hodnocené veličiny sledované u „as sprayed“ povlaků a jednak na další fyzikální vlastnosti, jejich závislosti na teplotách, korozivním prostředí, režimech a podmínkách (jako je například složení pecní atmosféry apod.) [21].

Z termo-fyzikálních vlastností jsou nejčastěji hodnoceny veličiny jako tepelná vodivost, specifické teplo, CTE – koeficient teplené roztažnosti, teplota tavení, odolnost proti tepelnému šoku a emisivita [22].

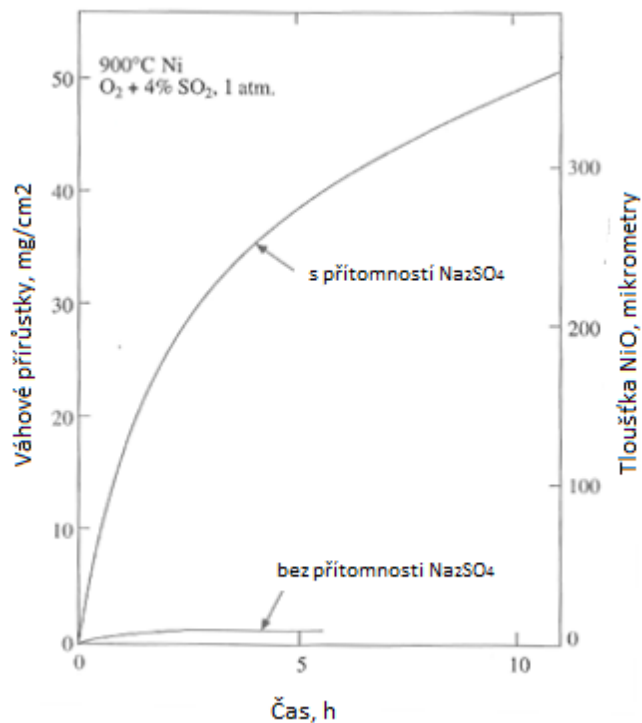
V práci [23] je koroze za přítomnosti roztavených solí definována jako vysokoteplotní koroze. Proces takovéto koroze spočívá v ukládání solí na povrchu materiálu. Za vysokých provozních teplot jsou některé soli v kapalném skupenství, nebo tvoří komplexní solné směsi za přítomnosti plynů obsahujících síru. Tyto solné směsi tají za mnohem nižších teplot, než jednotlivé složky těchto směsí samostatně. Napadení materiálů ukládáním solí na jejich povrchu, nemusí být vždy jen z nečistot obsažených v uhlí nebo oleji, ale další z možných prostředí, kde dochází k proniknutí solí na povrch materiálu, může být námořní průmysl. V této kapitole jsou popsány principy vysokoteplotní koroze, jednotlivé typy, metodika testování a způsob korozního napadení, při kterém dochází k degradaci materiálů při vysokých teplotách [23].

Vysokoteplotní koroze se dělí na dva základní typy:

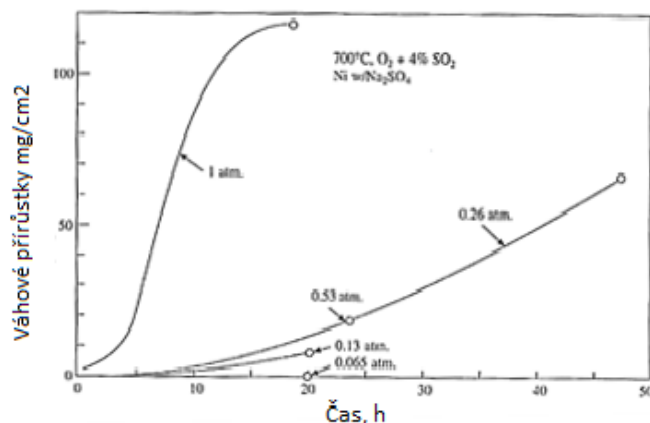
Typ I. U tohoto typu dochází k vysokoteplotní korozi obvykle při vyšší teplotě (nad cca 500 °C), kdy se sůl ukládá na kov nebo slitinu v tekutém stavu. Tyto podmínky nastanou, když je korozní rychlost velmi vysoká hned od začátku korozního procesu a její kinetika je většinou lineární, což je ukázáno na Obr. 9. Z Obr. 9 je patrné, že od dosažení bodu tavení soli Na_2SO_4 , což je 880 °C, je koroze působením soli Na_2SO_4 v počáteční fázi vzniku koroze rychlejší, než bez její přítomnosti [23].

Typ II. Tento typ vysokoteplotní koroze se obvykle vyskytuje za nižších teplot (nižší teploty než u typu I.), což znamená, že začátek koroze probíhá za teploty nižší, než je teplota tavení usazené soli na povrchu materiálu. V průběhu počáteční fáze se koroze projevuje pouze oxidací základního kovu. Jak oxidace postupuje, oxidační produkty reagují s usazenou solí na povrchu materiálu, a tím se vytvoří komplexní směs solí, která má nižší bod tavení, než původní sůl. V tomto stádiu korozní rychlost stoupá, viz Obr. 10. V počáteční fázi koroze je $\text{Na}_2(\text{SO})_4$ v pevném skupenství a korozní reakce zahrnuje jen oxidaci niklu ve formě NiO , který za přítomnosti SO_2 tvoří NiSO_4 . Vzniklá směs NiSO_4 a $\text{Na}_2(\text{SO})_4$ má bod tání $671\text{ }^\circ\text{C}$ a v tomto stavu se korozní rychlost zvyšuje [23].

Koroze druhého typu se vyskytuje u tepelných elektráren, domácích krbů a všude tam, kde dochází k reakci např. Na_2SO_4 nebo K_2SO_4 s materiálem těchto zařízení, kdy tyto soli vznikly z NaCl nebo KCl za přítomnosti SO_2 [23].



Obr. 9 Váhový přírůstek niklu s a bez přítomnosti soli Na_2SO_4 při tlaku 1 atm. (0,1 MPa) v atmosféře $\text{O}_2 + 4\% \text{SO}_2$ při teplotě $900\text{ }^\circ\text{C}$ [23]



Obr. 10 Váhevý přírůstek niklu při teplotě 700 °C pokrytého vrstvou soli Na₂(SO)₄ (2,5 mg/cm²) při tlaku 1 atm. v atmosféře O₂ + 4% SO₂ při různých tlacích plynu [23].

Při usazování solí na povrchu materiálů dochází k porušení oxidického filmu. Princip takového porušení spočívá v ukládání roztavené soli, která rozpouští ochranný oxidický film, a tím se zvyšuje korozní rychlost. Rozpouštění oxidů probíhá v tavenině solí. Příkladem takového mechanismu může být tavenina síranů. Čistý Na₂SO₄ se taví při 884 °C, ale když se spojí s dalšími solemi, jako jsou NaCl nebo NiSO₄, je bod tavení této směsi nižší [23].

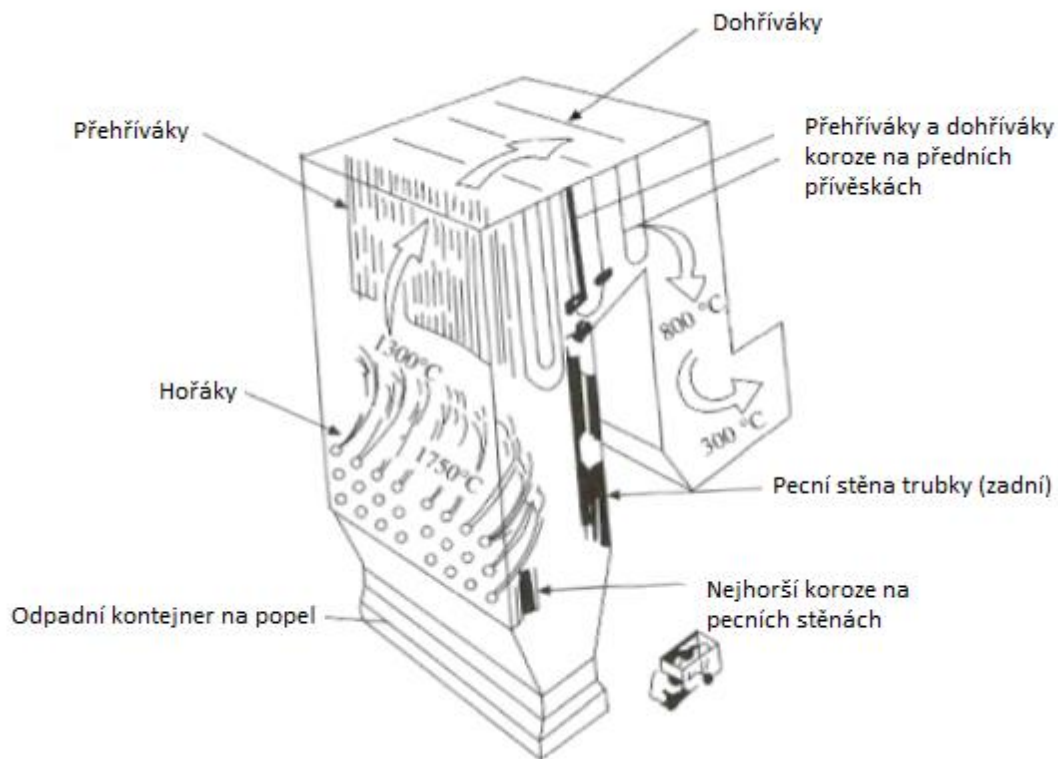
Na₂SO₄ se může rozložit na kyselé a zásadité (bazické) složky. Model tavení závisí na tom, zdali oxidické fáze rozkládá bazická složka (Na₂O) nebo kyselá složka (SO₃) [23].

2.1.5.1 Příklady výskytu vysokoteplotní koroze

V této kapitole jsou uvedeny nejčastější příklady, kde se vyskytuje vysokoteplotní koroze.

1. Vysokoteplotní koroze v kotlích na pevná a kapalná paliva

V tepelných elektrárnách hraje vysokoteplotní koroze důležitou roli při rozhodování, zdali je dostačující životnost jednotlivých komponentů. Na Obr. 11 jsou schematicky znázorněny dvě části náchylné k vysokoteplotní korozi. Tato místa jsou pecní komora a trubice přehříváku a mezipřehříváku. Koroze topné stěny nastává hlavně díky nedokonalému spalování paliva, plamenům, a také díky napadení stěn roztavenými solemi. Strana trubek přehříváku, která je vystavená plamenům v kotlích na pevná paliva je dimenzována na teplotu páry 540 °C. Při vyšších teplotách by došlo k velmi dramatickému působení vysokoteplotní koroze, což by nebylo vhodné pro životnost daných komponent [23].



Obr. 11 Schematické znázornění jednotlivých částí kotle na pevná paliva [23]

2. Vysokoteplotní koroze v plynových turbínách

V posledních letech se vyvíjí vysokopevnostní superslitiny pro možnosti zvýšení operačních (provozních) teplot. Ovšem pro dosažení takovýchto vlastností je nutné provést určité snížení obsahu některých prvků. Díky zvýšení mechanických vlastností a vyšší odolnosti proti vysokým teplotám se u materiálů v mnoha případech snižuje odolnost proti korozi. Velké množství slitin, které se využívají pro vysokoteplotní aplikace v plynových turbínách, jsou vysoce náchylné na oxidaci, korozi a erozi, což jsou někdy limitující faktory pro jejich životnost [23].

2.1.6 Hodnocení koroze

V dnešní době sice máme k dispozici velké množství informací o zákonitostech korozních procesů a dokážeme i predikovat chování materiálu v agresivně korozním prostředí, ale stále se většina informací o korozi získává experimentálně. Jednoduchým vysvětlením tohoto faktu je velice složitý korozní proces s celou řadou náhodných faktorů.

Korozní zkoušky je název pro experimentální činnost, která vede k získání určitých informací o korozi. Je velice důležité vyzdvihnout, že tak jako neexistuje univerzální postup předpovědi korozního chování materiálů bez zkoušení, tak také neexistuje univerzální korozní zkouška. Typ korozních zkoušek a jejich druh se odvíjí od důvodů, které nás vedou k jejich uskutečnění.

Druhy korozních zkoušek:

- Zkoušky laboratorní
- Zkoušky provozní

Pro vědecko-výzkumné účely a pro přijímací testy jsou velice výhodné laboratorní zkoušky, protože pracujeme s malými vzorky a objemy. Tyto zkoušky mají simulační (napodobující) charakter. Jsou situace, kdy potřebujeme velice rychle znát korozní odolnost jednotlivých materiálů, a proto využíváme tzv. zrychlené korozní zkoušky. U těchto zkoušek měníme agresivitu prostředí za pomoci teploty nebo složení. Ovšem díky změně prostředí mají tyto zkoušky pouze srovnávací a předběžný charakter. Někdy se také využívají tzv. nepřímé korozní zkoušky, kdy neměříme stupeň korozního napadení nebo úbytek materiálu, ale vlastnosti, které s korozi úzce souvisí (tloušťka povlaku, elektrický odpor, atd.).

Provozní zkoušky se využívají přímo v provozech na reálných součástech a v reálném korozním prostředí, jsou to ovšem zkoušky dlouhodobého charakteru.

Základní způsoby, jak zjistit kvalitu použité povrchové ochrany, se mohou lišit. Jde především o to, v jaké etapě výroby se daná součást nebo prvek nachází. V raných stádiích výroby součástí se uplatňují spíše analýzy a simulace a v dalších stádiích, což je například hodnocení kvality samotného výrobku se používají spíše různé testy a zkoušky. Tyto zkoušky se mohou rozdělovat v závislosti na způsobu provedení do těchto tří skupin:

- hodnocení povrchové ochrany na výrobku v reálných provozních podmínkách
- hodnocení při použití zrychlených korozních testů
- hodnocení výrobků a povrchových ochranných expozičních na povětrnostních stanicích

Všechny tyto možnosti hodnocení kvality povrchové ochrany součástí mají své klady i zápory. Když vezmeme v úvahu zkoušení korozní odolnosti u součástí v provozních podmínkách, dostáváme se do situace, kdy musíme počítat s velkou časovou náročností na dosažení prvotních výsledků. Velmi podobná situace platí i pro zkoušení kvality povrchové ochrany součástí v povětrnostních stanicích. Nespornou výhodou těchto metod je ovšem vystavení povrchových ochranných reálným situacím. Ovšem v praxi se nejvíce využívá zkoušení povrchových ochranných výrobků za použití zrychlených korozních testů. Jejich největší výhodou oproti předchozím dvěma metodám je významné snížení časové náročnosti pro získání výsledků [4].

Nejběžnější typy korozních zkoušek

Korozní zkoušky jako takové patří bezesporu k nejběžnějším zkouškám, které se používají pro zjištění kvality povrchových ochranných. V současné době existuje velmi široká škála různých korozních zkoušek, ale k základním patří zejména tyto následující typy:

1. Kondenzační testy v čisté atmosféře

Kondenzační zkoušky v čisté atmosféře patří k nejjednodušším zkouškám, které jsou z hlediska vlivu na materiály relativně málo náročné, ale přesto pro řadu případů postačující. Využívají se hlavně u méně odolných povrchových úprav, kterými jsou konverzní vrstvy (pasivace, chromáty, fosfáty, apod.). Zkouška je většinou expozice zkoušeného povlaku v prostředí zvýšené teploty (40 °C) a 100% relativní vlhkosti. Zkoušky se mohou provádět buďto při konstantním klimatu nebo v cyklech (nejčastěji 8 cyklů). Doba testů se pohybuje dle potřeby od několika dnů až po několik měsíců. Zkoušky lze provádět podle DIN 50017 (atmosféry a jejich technické aplikace, kondenzační testy ve vodních atmosférách) [4].

2. Kondenzační testy v atmosféře za přítomnosti agresivních látek

Pro korozně odolnější povlaky by ovšem tato zkouška ukázala výsledky za velmi dlouhou dobu, a proto se do atmosféry přidávají korozní simulátory [4].

3. Korozní testy v solné mlze

Nejpoužívanější korozní zkouškou je ovšem všeobecně uznávaná zkouška solnou mlhou. Principem zkoušky je vystavení zkoušeného povlaku solné mlze, kterou v uzavřené komoře vytváří speciální tryska. Solný roztok NaCl je touto tryskou kontinuálně rozprašován, a tak je vytvářen velmi jemný aerosol. Zkoušku lze provádět podle ČSN EN ISO 9227 (Korozní zkoušky v umělých atmosférách - zkoušky solnou mlhou) [4].

2.1.6.1 Hodnocení korozních zkoušek

a) Hodnocení vzhledových změn

Vzorky, které byly po určitou dobu vystaveny působení koroze, se hodnotí vizuálně, a to s korozními produkty i bez jejich přítomnosti. Výskyt nerovnoměrné koroze se zviditelňuje za pomoci fluorescenčních látek, magnetických prášků, atd. V některých případech se korozní poškození hodnotí i kvantitativně (rozsah a četnost). Hodnotí se buď pouhým okem nebo za pomoci lupy [4].

b) Hodnocení rozměrových změn

Tímto postupem se nejčastěji zjišťuje změna tloušťky povlaku (vrstvy) nebo tloušťka stěny. Pro tato měření se využívá mechanických měřidel nebo postupů, které se uplatňují v defektoskopii (ultrazvuk, radiační m., indukční m.). Měří se i nerovnoměrná koroze (hloubka) v místě korozního napadení. V některých případech se využívá konstrukční řešení založené na principu záměrného zeslabení tloušťky stěny v místech, kde je korozní napadení největší, a na základě takového zeslabení se identifikuje nutnost opravy ještě dříve, než by došlo k poškození celého zařízení a nutnosti odstávky [4].

c) Hodnocení hmotnostních změn

Tímto postupem se zjišťuje rychlost koroze u jednotlivých součástí (vzorků). Jde o měření hmotnostních přírůstků nebo úbytků v průběhu korozní zkoušky v závislosti na čase. Volba časových intervalů se nejčastěji pohybuje v dvojnásobcích předcházejícího časového údaje. V praxi to znamená 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 16 h. Velikost a tvar vzorku musí být před testy upraveny, a to podle platné normy pro konkrétní typ měření [4].

d) Metalografické hodnocení

Tento postup se využívá pro zjištění hloubky korozního napadení, dále pak jeho míry a rozsahu. Po metalografickém výbrusu se vzorek hodnotí nejčastěji pomocí světelné mikroskopie. Tento postup je velice vhodný, jak pro kvalitativní, tak pro kvantitativní hodnocení nerovnoměrné koroze a kvality povlaků [4].

e) Hodnocení změn mechanických vlastností

Hodnotí se změny mechanických vlastností u exponovaných vzorků, nebo u komponentů různých zařízení, které byly vystaveny působení koroze [4].

f) Hodnocení změn složení korozního prostředí a rozbor produktů koroze

Provede se analýza prostředí a hledají se produkty koroze, které jsou v hodnoceném prostředí rozpuštěny (ionty kovů). Dále se v prostředí mohou vyskytovat látky stimulující nebo brzdící korozní proces a dále množství látek, které vystupují v depolarizační reakci (úbytek O_2 , množství vyloučeného H_2) [4].

g) Elektrochemické metody

Elektrochemické metody jsou založeny na využití závislosti korozního potenciálu na proudu procházejícím přes kovový povrch s ohledem na jejich časové změny. Samovolný korozní potenciál je měřítkem oxidačních podmínek na kovovém povrchu. Potenciál kovu se při průchodu proudu mění, a z této změny lze určit korozní rychlost, dále pak pasivovatelnost kovu a hraniční potenciálové podmínky použití. Nejčastěji se využívají potenciodynamické křivky, ze kterých je vyvozena proudová odezva na plynulou změnu potenciálu. V provozu i v laboratorních podmínkách má praktické využití metoda měření polarizačního odporu (R_p) pomocí lineární polarizace (LPR) [4].

h) Fyzikální metody

Z fyzikálního hlediska máme celou řadu možností, jak hodnotit stupeň korozního napadení. Existuje mnoho nedestruktivních zkoušek kovů jako např. radiační, magnetické, akustické anebo elektrické [4].

2.1.6.2 Korozní zkoušky pro jednotlivé druhy koroze

Neexistuje univerzální postup ke stanovení korozní rychlosti, a proto je za potřebí volit specifické postupy, především pro rozdílné druhy nerovnoměrného korozního napadení.

- a) Rovnoměrná koroze – tato koroze se hodnotí pomocí rozměrových a hmotnostních změn. Další možností hodnocení tohoto typu koroze jsou elektrochemické a elektrické (ohmický odpor) metody.
- b) Koroze způsobená makročlanky – tento druh korozního napadení je hodnocen především vizuální metodou, ale v některých případech může být tento typ koroze hodnocen pomocí hmotnostních změn elektrochemickou metodou.
- c) Štěrbinová koroze – hodnocena vizuálně v místech napadení.
- d) Bodová koroze – hodnocení probíhá vizuálně dle četnosti a hloubky vzniklých bodů.
- e) Mezikrystalová koroze, korozní praskání, korozní únava – hodnocení probíhá vizuálně nebo metalograficky. Někdy se ovšem využívá i diagnostických metod. Korozní praskání je doprovázeno echem, šumem a akustickou emisí.
- f) Korozně erozivní napadení – hodnotí se vizuálně nebo za pomoci měření hmotnostních a rozměrových změn [4].

2.2 Žárové nástřiky

Technologie žárového nástřiku HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) se běžně využívá jako ochrana povrchu součástí proti korozi. Tato technologie se v této práci bude využívat pro vytvoření všech hodnocených povlaků.

2.2.1 Historie žárových nástřiků

Technologie žárových nástřiků se začaly rozvíjet v průběhu 20. století. Za prvotní technologii vytváření povlaků je považován Schoopův vynález metalizace z roku 1917. Nejprve se tato technologie využívala pro vytváření zinkových povlaků, ale později i pro nástřik dalších kovů. Ve čtyřicátých letech se začal rozvíjet plazmatický nástřik, což vedlo k možnosti vytváření povlaků i z hůře tavitelných materiálů. V padesátých letech došlo k objevení detonačního nástřiku a následoval další rozvoj těchto technologií. V 60. letech se začaly objevovat studie, které se zabývaly fyzikální podstatou nástřiků. V průběhu 70. let došlo k objevu vakuového plazmatického nástřiku. V posledních třech desetiletích se žárové nástřiky staly nedílnou součástí mnoha průmyslových odvětví. Vynález HVOF nástřiku v 80. letech byl dalším z kroků ve vývoji těchto progresivních technologií. Ruku v ruce s rozvojem těchto technologií se začala rozvíjet i oblast výzkumu nových materiálů a začaly se objevovat nové aplikační možnosti žárových nástřiků. Budoucnost vývoje žárových nástřiků závisí především na ekonomických potřebách trhu v této oblasti [1].

2.2.2 Rozdělení žárových nástřiků

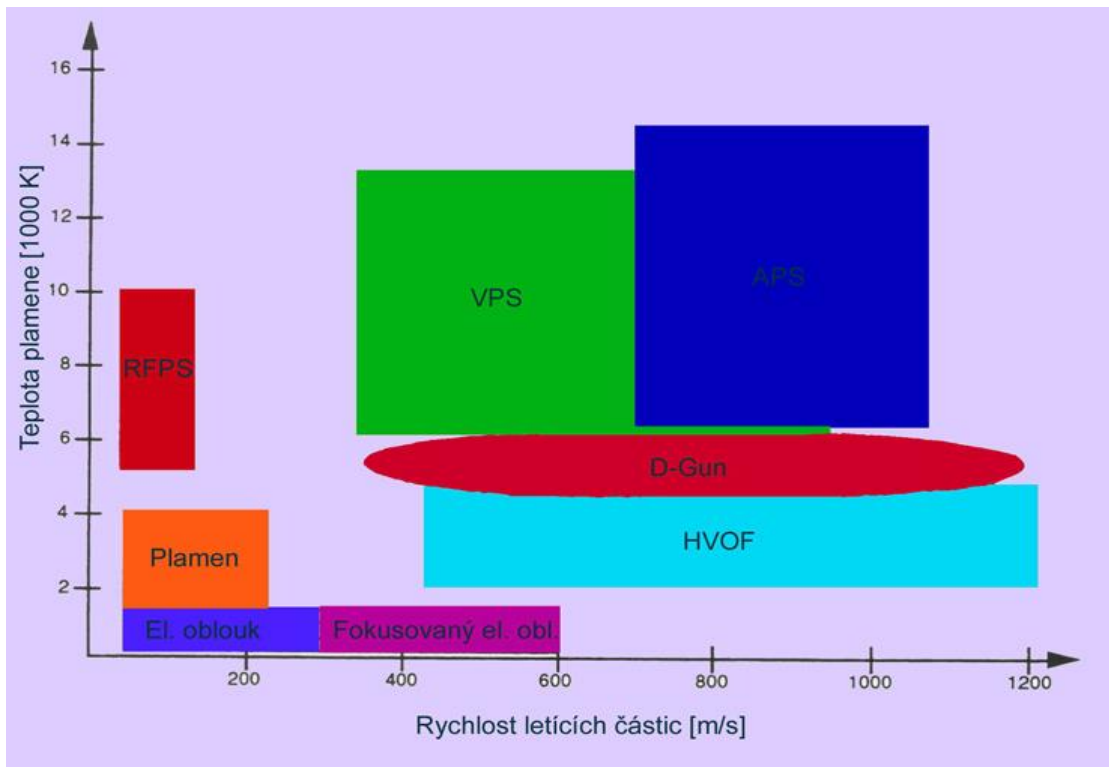
Je více způsobů rozdělení žárových nástřiků, ale nejčastěji se rozdělují podle druhu tepelného zdroje, který se využívá k natavení nanášeného materiálu [2]. Dále se žárové nástřiky rozdělují například podle druhu přídavného materiálu (prášek, drát nebo tyčinka) [1]. Je ale důležité zmínit, že nikde není striktně určeno, jak se mají žárové nástřiky dělit a je to hlavně z důvodu, že v každé technologické skupině existuje velké množství způsobů výroby žárového nástřiku. Na Obr. 12 je znázorněna možnost rozdělení žárových nástřiků. Jde o porovnání rychlostí a teplot částic nanášeného materiálu pro jednotlivé procesy.

1. Tepelná energie elektrického zdroje

- Nástřik elektrickým obloukem - TWAS
- Plazmatický nástřik
- Atmosférický plazmatický nástřik - APS
- Vakuový plazmatický nástřik - VPS
- Radio-frekvenční plazmatický nástřik - RFPS

2. Tepelná energie chemické reakce hoření směsi paliva a kyslíku

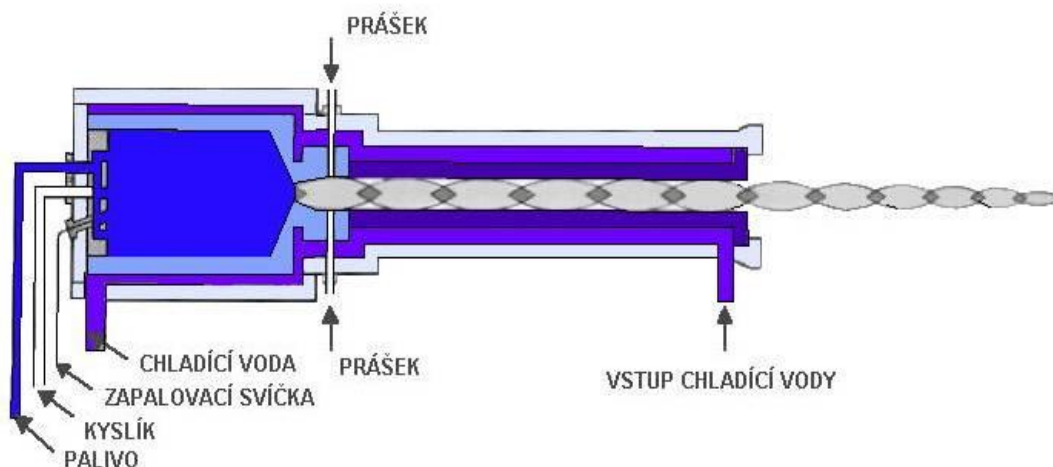
- Vysokorychlostní nástřik plamenem - HVOF, HVAF,...
- Detonační nástřik - D-Gun
- Nástřik plamenem - FS



Obr. 12 Teplota a rychlost částic pro jednotlivé procesy: HVOF – vysokorychlostní nástřik plamenem, FS – nástřik plamenem, TWAS – nástřik elektrickým obloukem, APS – atmosférický plazmatický nástřik, VPS – vakuový plazmatický nástřik, D-Gun – detonační nástřik, RFPS – radio-frekvenční plazmatický nástřik, fokusovaný elektrický oblouk – plazmatický nástřik [2].

2.2.3 Nástřik HVOF

Technologie HVOF využívá vysoké rychlosti spalin vznikajících následkem hoření plynů. U moderních zařízení rychlost prášku dosahuje až 650 m/s [24]. Díky vysoké rychlosti pevných částic dochází k utváření povlaků s vysokou adhezivní a kohezivní pevností. Nespornou výhodou HVOF je vytváření povlaků s tlakovým pnutím. Tato schopnost dává povlakům vyšší životnost v podmínkách dynamického zatěžování. U technologie HVOF je dále známo, že povlaky, které jsou touto technologií vytvořené, dosahují vysoké hustoty (tzn. nízké pórovitosti), a také dochází k omezení chemických reakcí a fázových transformací (oxidace nebo rozklad karbidických částic).



Obr. 13 Schéma hořáku JP-5000 [25].

Na Obr. 13 je znázorněno schéma hořáku JP-5000. Do komory vstupuje koaxiálně kyslík a palivo. Proces se rozběhne zažehnutím zapalovací svíčky. Dojde k vzplanutí, hoření a spaliny (produkty spalování) jsou urychleny konvergentně divergentní tryskou až na supersonické hodnoty. Tlak v komoře se pohybuje v rozmezí 8-10 bar (0,8-1 MPa). Teplota plamene závisí převážně na poměru kyslík/kerosin. Průměrně dosahovaná teplota plamene je 3400 K. Díky vysokému výkonu hořáku se musí intenzivně chladit vodou jak komora, tak hlaveň nástřikové pistole. Na konci konvergentně divergentní trysky dojde k přívodu materiálu povlaku ve formě prášku do proudu urychlených spalin. Jejich rychlost dosahuje téměř dvojnásobku rychlosti zvuku. Prášek je do spalin přiveden pomocí nosného plynu. Jako nosný plyn se zde využívá dusík nebo argon.

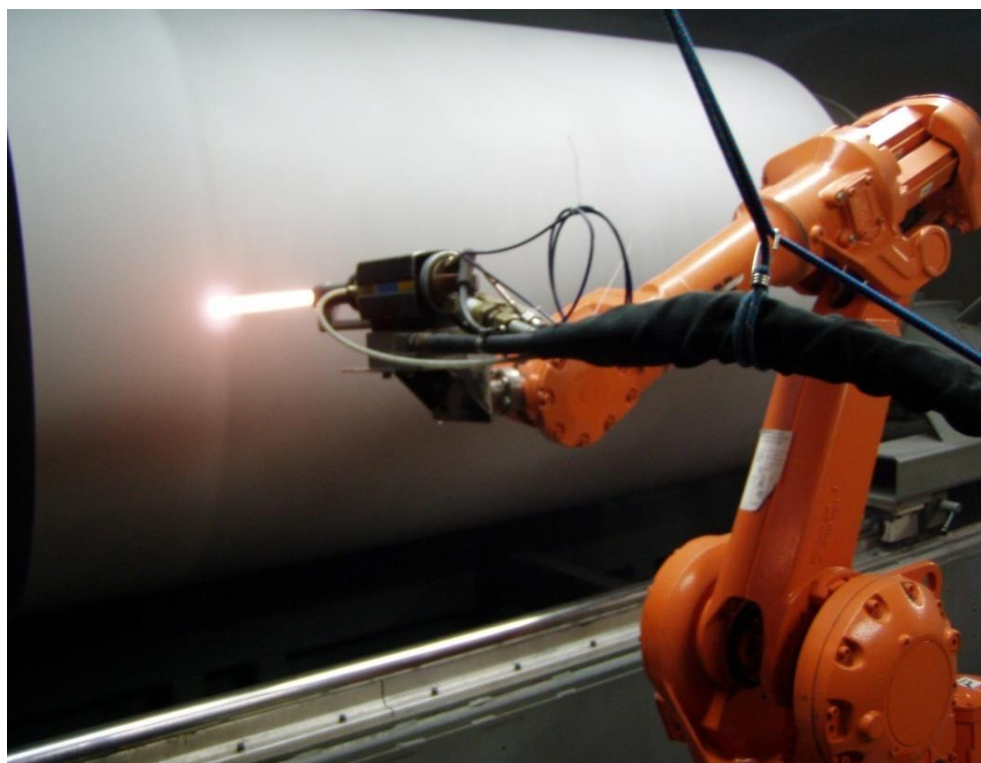
Hlavní parametr HVOF nástřiku je ekvivalentní poměr, který definuje stechiometrii plamene.

$$\phi = \frac{F / O}{(F / O)_{st}}$$

kde:

- F/O je hmotnostní poměr kerosinu a kyslíku použitý pro nástřik,
- $(F/O)_{st}$ je stechiometrický poměr určený z rovnice chemické reakce hoření kyslíku a kerosinu (2057 litrů kyslíku / 1 litr kerosinu).

V případě HP/HVOF systému TAFA JP-5000 (viz Obr. 14) 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].

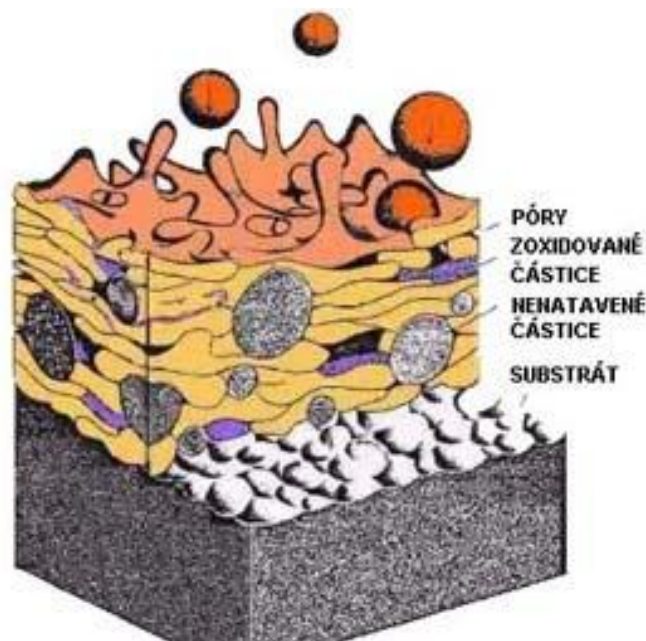


Obr. 14 Zařízení TAFA JP-5000 [26].

Tato práce se zaměřuje na korozní odolnost žárových nástřiků vytvořených systémem pro vysokotlaký supersonický nástřik HP/HVOF JP-5000, který byl vyroben americkou firmou TAFA Incorporated. Celý systém je umístěn v kabině vybavené odsáváním a přísunem vzduchu z klimatizační jednotky ve firmě VZÚ Plzeň s.r.o. 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) a vodní chlazení.

2.2.4 Struktura žárových nástřiků

Povlak, který je vytvořený technologií žárového nástřiku (HVOF), vykazuje lamelární strukturu. Základním stavebním prvkem takovéto struktury je tzv. splat. Jeho ideální tvar se podobá tvaru disku. Lamelární struktura je krom splatů dále tvořena částečně nebo zcela nenatavenými částicemi, póry a částicemi, které v průběhu vytváření povlaku zoxidovaly, viz Obr. 15.



Obr. 15 Schéma struktury žárového nástřiku [25].

Povedeme-li řez povlakem, tak tmavá, podlouhlá místa na snímku struktury povlaku budou patřit právě oxidickým vměstkům. Oxidické vměstky vznikají interakcí roztavené letící částice s okolní atmosférou, nebo na povrchu vlivem teploty. Pokud jde o případ, kde oxiduje letící částice, tak klíčovou roli hraje teplota částice a doba jejího letu k povlakovanému povrchu.

Přítomnost oxidů ve struktuře povlaků způsobuje vyšší tvrdost. Problém nastává v případě, kdy se v dané struktuře nachází buď velké množství oxidů, nebo jsou koncentrovány na jednom místě. Velké množství oxidů rovnoměrně rozložených v povlaku způsobuje jeho křehkost a velká koncentrace oxidů v jednom místě způsobuje snížení kohezní pevnosti. Obecně lze tvrdit, že množství oxidů ve struktuře je jeden z ukazatelů, který charakterizuje kvalitu povlaku. Obsah oxidů ve struktuře kovových povlaků se dá ovšem regulovat. První možností je provedení nástřiku v ochranné atmosféře inertních plynů. Jde v podstatě o zabránění přístupu kyslíku k nataveným částicím. Dále se množství oxidů reguluje snížením teploty, a to buď plamene, nebo povrchu nástřiku. Také se množství oxidů reguluje snížením depoziční vzdálenosti. Jde o to, aby natavená částice byla kratší dobu vystavena vlivu plamene. V neposlední řadě se dá množství oxidů ovlivnit použitím vhodnější velikosti částic prášku.

Kvalita povlaku se také dále hodnotí množstvím pórů ve struktuře. Velké množství pórů ovlivňuje kohezní pevnost a také naznačuje, že se v povlaku vyskytuje velké množství nenatavených nebo částečně natavených částic. Přítomnost nenatavených nebo částečně natavených částic v povlaku způsobuje odlupování a praskání povlaku. Z hlediska korozní odolnosti jsou zároveň stříkané povlaky velmi ovlivněny výskytem pórů ve své struktuře. Póry tvoří cesty a kanálky, kterými se korozní média dostávají až k substrátu (tzv. otevřená pórovitost). Dochází k oxidaci nebo korozi substrátu, a tím k vysokým ekonomickým ztrátám. Přítomnost pórů ve struktuře povlaku vytvořeném technologií žárového nástřiku vede ke snížení jeho tvrdosti a snížení jeho ochranných schopností, což ovlivňuje hlavně povlaky, které jsou na povrchu součástí vytvořeny za účelem ochrany proti opotřebení a korozi. U drtivé většiny žárově stříkaných povlaků je porozita spojena spíše s negativním vlivem. Najdou se ovšem i aplikace, kde jsou póry v povlaku důležité nebo dokonce nezbytné. Tyto aplikace jsou např. samomazná ložiska nebo povlaky tepelných bariér (TBC), kde se jejich schopnost tepelné izolace opírá o velké množství pórů ve struktuře povlaku. Porozita se ve struktuře žárových nástřiků vyskytuje z mnoha různých důvodů. Největším zdrojem porozity je přítomnost nenatavených nebo částečně natavených částic ve struktuře povlaku. Vysvětlení je velmi jednoduché. Pokud je částice v kapalném stavu, dojde po jejím dopadu na povlakovaný povrch k zaplnění všech mezer a pórů. Ovšem, když nedojde ke kompletnímu natavení částice a tato částice se po dopadu na povlakovaný materiál neodrazí, ale zůstane součástí povlaku, tak dojde k vytvoření pórů v důsledku nedokonalého kontaktu této částice s okolními sploty. Póry se také tvoří

u zoxidovaných částic, kde vzniká jiná lokální smáčivost. Když se k tomuto jevu přidá rozdílný koeficient tepelné roztažnosti u oxidů a materiálu povlaku, může dojít k vytvoření prasklin v daném povlaku. Je známo, že hodnocení porozity na metalografických výbrusech je nepřesné. Vlivem přípravy metalografického výbrusu dochází ke zvětšování již vytvořených pórů, vypadávání tvrdých částic, po kterých zůstávají díry podobné pórům, atd. Důležitým faktorem pro vznik pórů je kinetická energie částic. Je jasné, že čím bude kinetická rychlost natavené částice vyšší, tím dojde k jejímu lepšímu rozprostření a ke zlepšení vzájemné koheze jednotlivých splatek, a tím ke snížení množství pórů v povlaku [2].

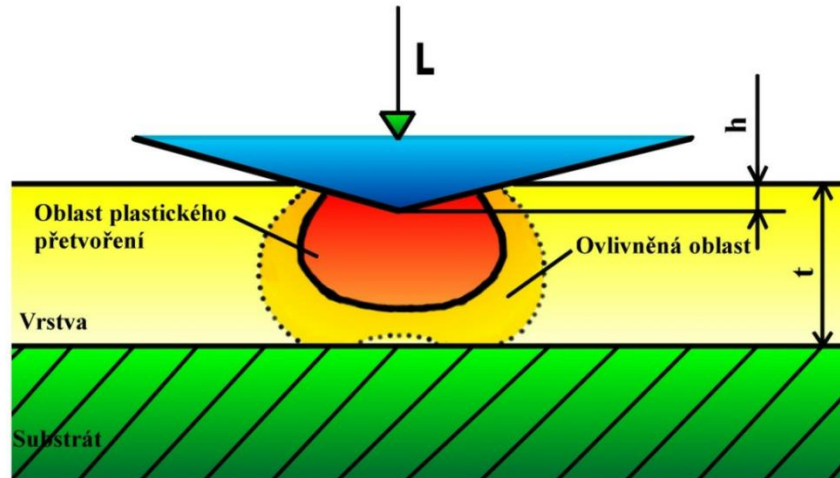
2.2.5 Základní vlastnosti žárových nástřiků

Mechanické vlastnosti povlaků určují možnosti využití daného povlaku pro různé aplikace a prostředí. Volba materiálu povlaku a posléze i technologie vytváření povlaku je tedy závislá na dokonalých znalostech mechanických vlastností jednotlivých materiálů povlaků [27].

A. Tvrdost

Definice tvrdosti říká, že tvrdost je odpor, který klade materiál (povlak) proti pronikání cizího tělesa. Pro zjištění tvrdosti různých materiálů se používají zkoušky tvrdosti. Princip těchto zkoušek je většinou založen na vtačování indentoru daného tvaru do vzorku definovaným zatížením po určitý časový interval. Po odlehčení indentoru se změří velikost vtisku, a následně se určí tvrdost materiálu.

Pro oblast žárových nástřiků se nejčastěji využívá měření tvrdosti podle Rockwella. Jde o vtačování indentoru tvaru kuličky nebo kužele do povlaku. V tomto případě se měří hloubka jeho proniknutí do povlaku. Princip zkoušky je znázorněn na Obr. 16.



Obr. 16 Hloubka proniknutí indentoru a oblast ovlivněná vtiskem [28].

U povlaků vytvořených technologií žárového nástřiku se také používá metoda podle Vickerse. Využívá se pro hodnocení mikrotvrdomosti. Měří se na příčném řezu povlakem. Používaná metoda se označuje $HV_{0,3}$ a měří se při zatížení 300 g. Před měřením musí být povrch upraven leštěním [29].

B. Adheze

Adheze je vlastnost, která ovlivňuje systém povlak-substrát při jeho zatěžování, ať už je to tepelné namáhání, ohýbání, aj. Při hodnocení adheze hodnotíme kvalitu spojení mezi povlakem a substrátem. Toto spojení ovlivňuje geometrie povrchu, a také dopadající částice. Pro kvalitní zakotvení povlaku na substrát je důležité zbavit povrch podkladového materiálu nečistot a oxidů před vytvořením žárového nástřiku. Další nezbytnou úpravou před nanesením povlaku na povrch materiálu je otryskání.

Pro veškeré žárově stříkané povlaky (keramické, kovové) platí, že čím větší tloušťka vytvořeného povlaku, tím nižší přilnavost [29].

C. Tření

Tření se definuje jako ztráta mechanické energie při relativním pohybu povrchů vzájemně se dotýkajících. Třením se zabývá nauka známá jako tribologie.

Rozdělení tření:

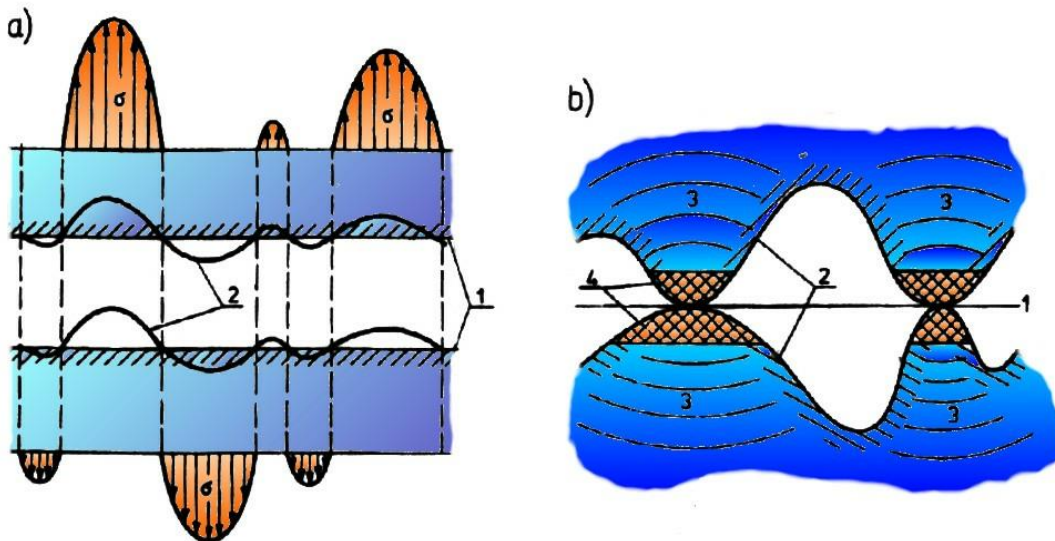
- vnější tření (tření, které působí na styčných plochách látek nebo těles)
- vnitřní tření (tření, které probíhá mezi stavebními částicemi látek)
 - toto tření působí útlum zvuku nebo chvění uvnitř těles [27], [30].

Vnější tření se dále rozděluje:

- kluzné
- valivé

a) Kluzné tření

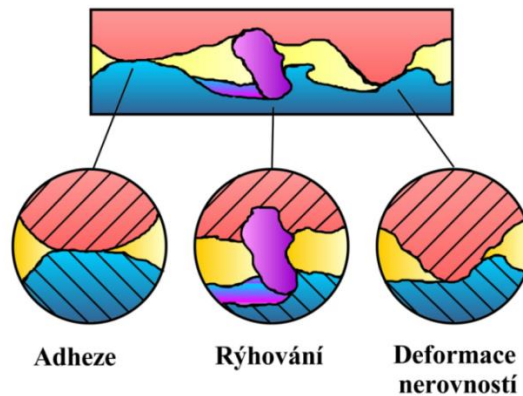
Kluzné tření je pohyb dvou těles, která jsou ve vzájemném kontaktu a pohybují se vůči sobě. Z Obr. 17 vyplývá, že skutečný kontakt se vyskytuje jen v omezeném počtu malých oblastí.



Obr. 17 Schematické znázornění dotyku při kluzném tření, **a)** kontakt tělesa s ideálně rovným povrchem⁽¹⁾, ale i s drsným⁽²⁾ – rozložení napětí, **b)** reálný kontakt, 1 - ideální povrch, 2 - reálný povrch, 3 - oblast elastické deformace, 4 - oblast plastické deformace [28].

Při tření se uplatňují tyto mechanismy, viz Obr. 18:

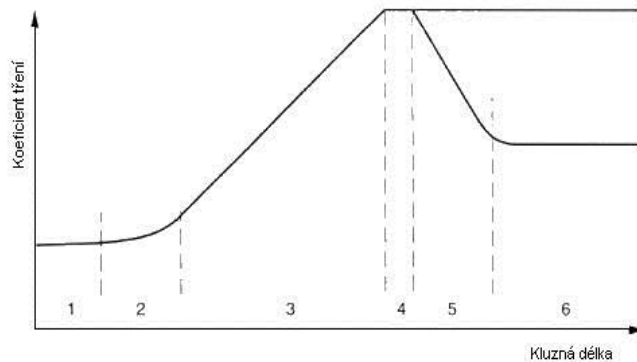
- tření vlivem adheze mezi nerovnostmi povrchu
- tření vlivem rýhování způsobené přítomností částic
- tření vlivem deformace nerovností povrchu



Obr. 18 Tři mechanismy kluzného tření [31], [32].

V publikaci [33] je uvedeno 6 různých stádií tření, která mají rozdílný mechanismus:

- První stádium se vyznačuje výrazným rýhování povrchu materiálu ostrými nerovnostmi. Koeficient tření není v tomto stádiu závislý na podmínkách tření ani na materiálu kluzné dvojice.
- Ve druhém stádiu již dochází ke vzniku adhezivních spojů, což je způsobeno vlivem rostoucích adhezivních sil. Dochází k mírnému nárůstu koeficientu tření, což je ukázáno na Obr. 19.
- Ve třetím stádiu dochází k nárůstu koeficientu tření vlivem přibývání částic uchycených v místě styku. Při srovnatelné tvrdosti obou materiálů dosahuje mechanismus rýhování maximálních hodnot.
- Čtvrté stádium vykazuje konstantní úroveň koeficientu tření.
- Páté stadium se objeví jen v případě, že se použije kluzná dvojice s velmi měkkým a velmi tvrdým povrchem. Nerovnosti měkkého povrchu se záleští a dochází tak k poklesu koeficientu tření.
- V průběhu šestého stádia je dosaženo zrcadlového lesku a koeficient tření je konstantní.



Obr. 19 Průběh koeficientu tření [33].

b) Valivé tření

Valivé tření je druh tření, které vzniká mezi tělesem kruhového průřezu a podložkou při jeho valivém pohybu. V ideálním případě, kdy na sebe působí tuhá tělesa, je oblast kontaktu tvořena bodem. V reálném případě však dochází k deformaci těles v místě kontaktu a ke kombinaci odvalování a posuvného pohybu [27].

Tření kovových slitin

Většina kovů na vzduchu oxiduje a vytváří oxidický film, který kovové povrchy od sebe odděluje a snižuje tak koeficient tření. Kovy s hexagonální mřížkou (Co a Mg) mají koeficient tření nízký. To samé platí pro kovy jako je Mo a Cr. Cr má schopnost vytvářet oxidický film, který snižuje tření [27].

Tření keramických materiálů

Keramika se vyznačuje vysokou pevností, jen velmi málo oxiduje a je odolná proti korozi. Proto je využívána zejména pro aplikace namáhané vysokým zatížením, rychlostmi, teplotami a korozním prostředím. Keramické materiály mají omezenou schopnost deformace a menší tažnost než kovy. Ve vysoce čistém prostředí nebo ve vakuu nedosahuje keramika tak vysokých hodnot koeficientu tření jako kovy. Důležitou vlastností keramik je lomová houževnatost. Spolu s rostoucí hodnotou lomové houževnatosti klesá koeficient tření. Vznik křehkého porušení vede k nárůstu tření [27].

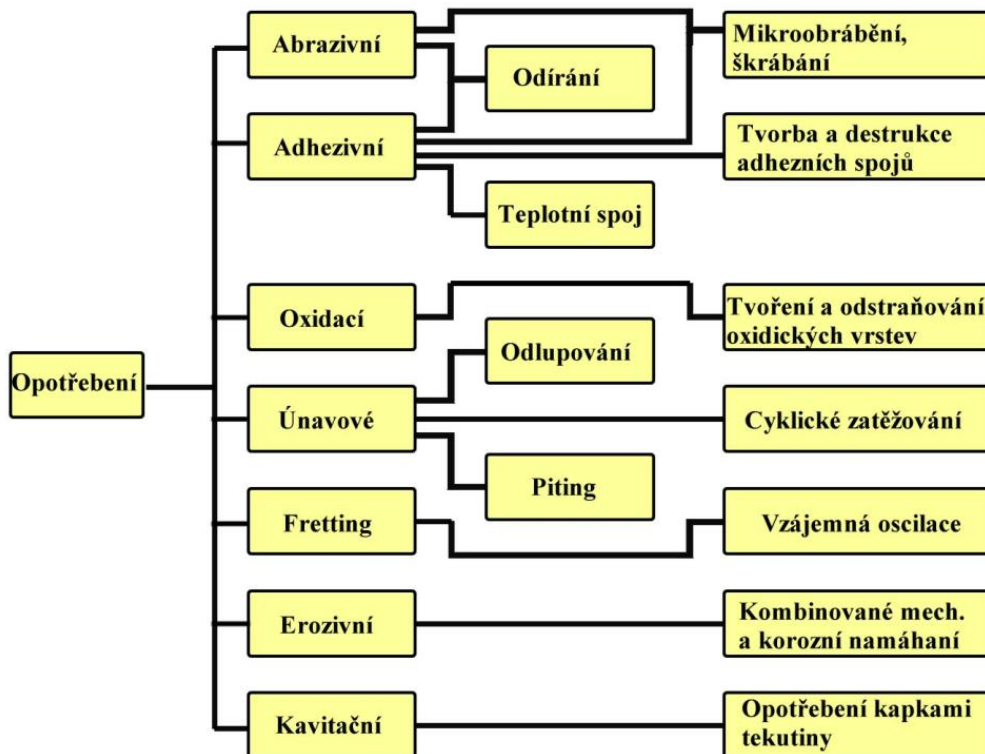
D. Odolnost proti opotřebení

Obecně lze tvrdit, že díky opotřebení dochází ke ztrátám materiálu z povrchu součástí. Má negativní dopad na náklady, které vznikají díky potřebě údržby, renovace a oprav součástí. Při opotřebení dochází k přemístování materiálu za působení vnějších vlivů na povrch součástí. K hodnocení opotřebení materiálů byl mimo jiné stanoven koeficient $K_{abr.}$ (koeficient abrazivního opotřebení):

$$K_{abr.} = V/L * s$$

kde: V je objem opotřebovaného materiálu,
 L je normálové zatížení,
 s je kluzná vzdálenost.

V práci [28] jsou klasifikovány mechanismy a příčiny opotřebení dle Obr. 20.

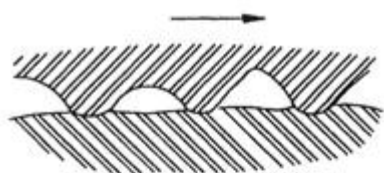


Obr. 20 Klasifikace tribologických procesů [28].

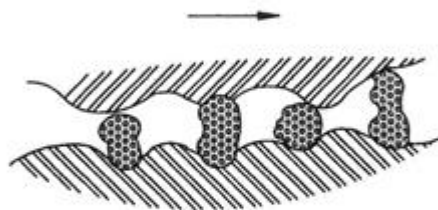
Opotřebení způsobují nejčastěji mechanické účinky, ale vyskytují se v kombinaci s ostatními vlivy, jako je působení chemického a elektrochemického prostředí. Podle vnějších změn a podmínek vzniku můžeme opotřebení rozdělit na několik základních typů.

1. Abrazivní opotřebení

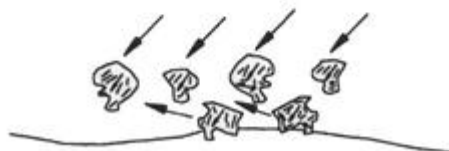
Abrazivní opotřebení probíhá tehdy, kdy na sebe působí dva povrchy, z nichž jeden je výrazně tvrdší. Také toto opotřebení může nastat, když se mezi dvěma povrchy nachází tvrdé částice. Značný vliv na opotřebení má i množství, velikost, tvar a drsnost těchto částic. Existují tři typy abrazivního opotřebení. V prvním případě se jedná o dvoubodovou abrazi. Tvrdší materiál rýhuje povrch měkčího materiálu. Příkladem je např. broušení. Druhým případem je třibodová abraze, kde jsou mezi dvěma povrchy tvrdé částice. Tato situace nastává třeba při leštění brusnou pastou. Třetím případem je eroze. Toto opotřebení vzniká při dopadu tvrdých částic na povrch součásti. Tyto tvrdé částice jsou unášeny proudem kapaliny nebo plynu [27], [34]. Všechny typy abrazivního opotřebení jsou znázorněny na Obr. 21.



Dvoubodová abraze



Třibodová abraze

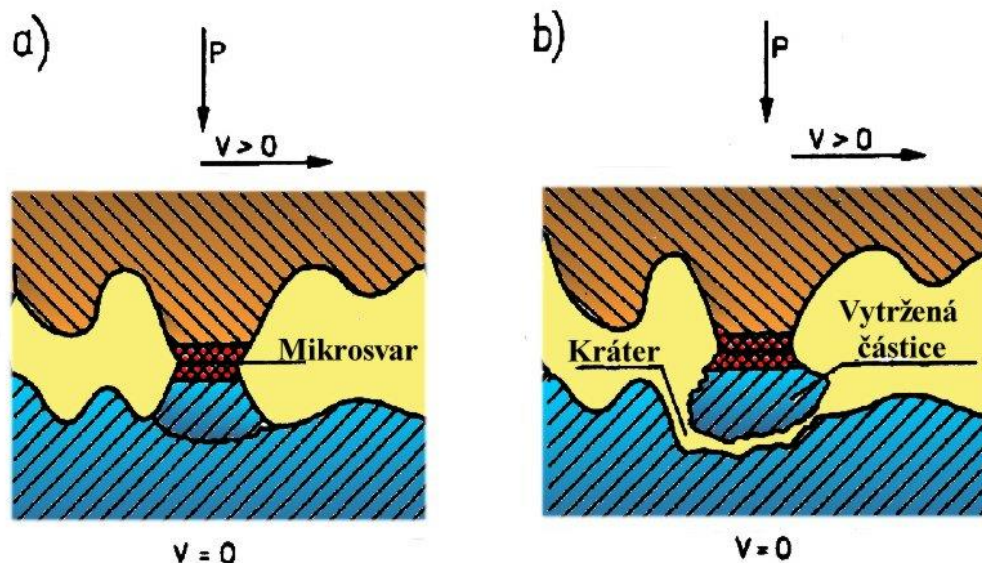


Eroze

Obr. 21 Typy abrazivního opotřebení [27], [34].

2. Adhezivní opotřebení

Toto opotřebení vzniká, když jsou povrchy namáhány vysokým konstantním tlakem při malých rychlostech. Vznik tohoto mechanismu opotřebení je soustředěn na vrcholky profilu drsnosti [30]. Na Obr. 22 je znázorněn mechanismus adhezivního opotřebení. Z obrázku je patrné, že vlivem tření dojde mezi povrchy k vytvoření mikrosvaru a následnému odtržení části povrchu.



Obr. 22 Mechanismus adhezivního opotřebení podle [28].

3. Erozivní opotřebení

Erozivní opotřebení vzniká následkem dopadu pevných nebo kapalných částic, které mají vysokou kinetickou energii. Při nárazu se kinetická energie změní v deformační práci a dojde k opotřebení povrchu [30].

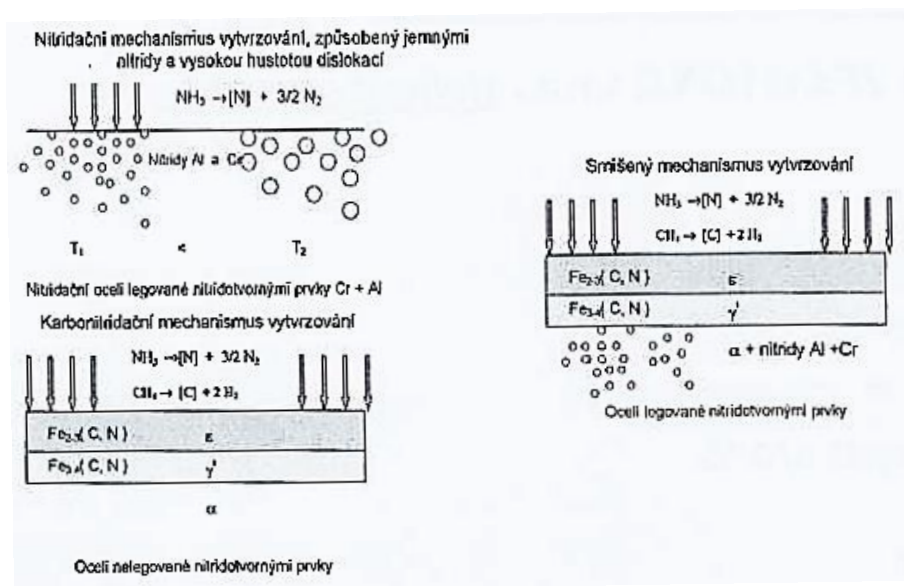
4. Kavitační opotřebení

Toto opotřebení je zvláštní případ erozivního opotřebení, které vzniká interakcí povrchu s plynem obsaženým v proudící kapalině. Vzniká v místech, kde náhle klesne tlak kapaliny pod tlak syté páry a opět stoupne na tlak syté páry [30].

2.3 Tradiční technologie povrchové ochrany součástí v energetickém průmyslu

2.3.1 Nitridace

Nitridace se obecně využívá ke zlepšení užitečných vlastností daného materiálu. Je to chemicko-tepelné zpracování, díky kterému dosahujeme u materiálů lepší odolnosti proti opotřebení a povrchové tvrdosti rozpouštěním dusíku a precipitací nitridů v povrchové vrstvě. Nitridace je proces povrchového vytvrzování ocelí (i litin), při kterém se povrchová vrstva nasycuje dusíkem za teplot 500 °C až 550 °C, který vytváří s legujícími prvky tvrdé nitridy. Tímto postupem vznikne vrstva o tvrdosti přes 1000 HV, která je odolná proti opotřebení s hloubkou až 0,7 mm i více, přičemž záleží na době nitridace. Nitridační atmosféru vytváří rozložený (disociovaný) čpavek $\text{NH}_3 = \text{N} + 3/2 \text{H}_2$ a stupeň nasycení povrchu je dán nitridačním potenciálem a_{N} a teplotou. Je důležité podotknout, že se s rostoucím obsahem NH_3 v atmosféře, roste i stupeň sycení vrstvy dusíkem. Difuze dusíku probíhá pouze feritem. Cementit, legující prvky (Mn, Cr, Mo, Ni, W) a uhlík tuto difuzi brzdí. Procentuální disociace rozloženého čpavku v plynu se měří absorpční pipetou, kde se uplatňuje princip pohlcení čpavku vodou. Vysoká disociace znamená, že se nitridační vrstva ani nevytvoří a naopak při nízké disociaci dojde k přesycení povrchu dusíkem a k vytvoření velmi silné vrstvy [35]. Na Obr. 23 jsou znázorněny základní mechanismy vytvrzování pomocí nitridace a karbonitridace.



Obr. 23 Základní mechanismy vytvrzování pomocí nitridace a karbonitridace [35]

2.4 Materiály vhodné pro ochranné povlaky v korozivním prostředí energetického průmyslu

V této kapitole jsou uvedeny některé z celosvětově nejčastěji využívaných slitinových a cermetových povlaků, které nacházejí uplatnění v různých odvětvích energetického průmyslu. Jsou zde shrnuty nejdůležitější informace o těchto povlacích, z hlediska jejich korozní odolnosti.

2.4.1 Povlak Cr_3C_2 -25%NiCr

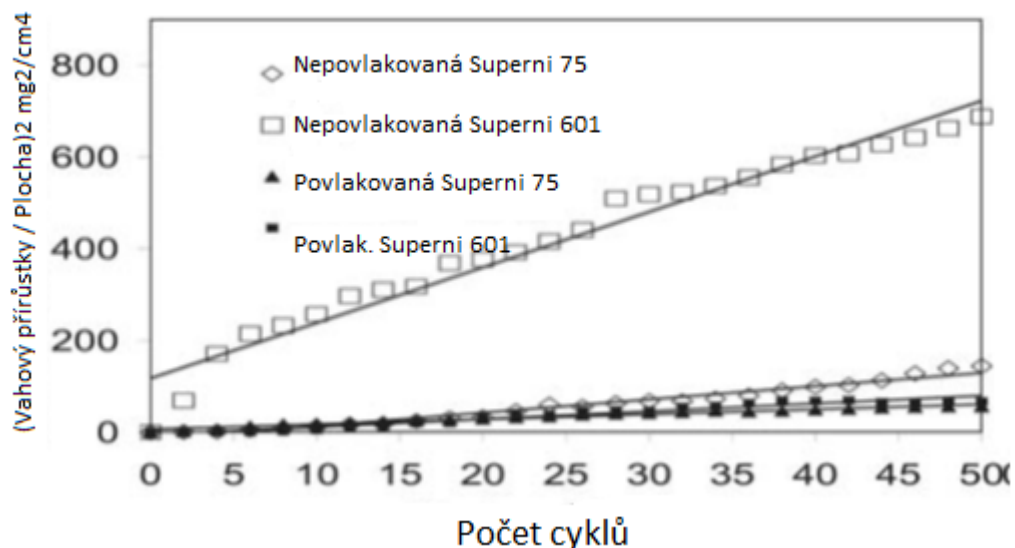
Rostoucí poptávka po elektřině, snižování průmyslových emisí a vyšší účinnost nutí elektrárny zvyšovat teplotu a tlak páry. Používají se tzv. ultrasuperkritické podmínky s tlakem páry větším než 31 MPa a s pracovní teplotou 600 °C, aby byla získána vyšší tepelná účinnost. Materiály, které pracují v takovýchto podmínkách, musí mít dobré mechanické vlastnosti a vysokou korozní odolnost při teplotách okolo 750 °C a vyšších. K uspokojení těchto přísných materiálových potřeb se používají vysoce legované slitiny, které ovšem nejsou schopny současně zajistit vysokoteplotní pevnost a odolnost proti vysokoteplotní korozi. Ochranné povlaky se proto aplikují hlavně na vysoce legované slitiny, aby byla dosažena odolnost proti vysokoteplotní korozi. I když existují materiály, které vydrží vysoké teploty bez aplikace povlaků, povlaky zvyšují jejich životnost. HVOF technologie je jednou z nejčastějších technologií žárového nástřiku a je velmi rozšířena v mnoha průmyslových odvětvích díky své flexibilitě, finanční efektivnosti a vynikající kvalitě produkovaných povlaků. Proces HVOF je relativně nový proces žárového nástřiku, který vytváří povlaky s vyšší tvrdostí společně s nižší pórovitostí ve srovnání s jinými metodami žárového nástřiku, jako jsou nástřik plamenem, obloukové a plazmové nástřiky [36]. Cermetové povlaky, jako jsou např. povlaky na bázi karbidu chromu a wolframu, se často používají v parních a plynových turbínách, a také leteckých motorech ke zlepšení odolnosti proti abrazivnímu a erozivnímu poškození. Mohou také zvýšit odolnost proti korozi. Pro HVOF techniku se používají jako substráty různé materiály např.: ocel, měď, titan, hliníkové slitiny, slitiny hořčíku, atd. Je jen několik studií, které použily cermetové materiály na hliníkové slitiny (viz níže), a to pravděpodobně proto, že je obtížné získat povlaky s vysokou tvrdostí s použitím standardních podmínek, které by dokázaly mít vysokou přilnavost na hliník a jeho slitiny a další podobné podkladové materiály [37].

HVOF žárově stříkané povlaky Cr_3C_2 -NiCr se používají v celé řadě aplikací, jako jsou plynové turbíny, automobilový průmysl, výrobní technika, kotlové přehříváče anebo potrubní

systemy [36]. Struktura žárově stříkaného povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ se skládá především z niklového tuhého roztoku γ spolu s fázemi Cr_7C_3 a Cr_2O_3 . Povlak má pórovitost nižší než 1,5% a mikrotvrdot v rozmezí 850-900 HV. Ve struktuře povlaku byly pozorovány vměstky, nenatavené a částečně natavené částice prášku. $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ povlak se vyznačuje vysokou odolností vůči vysokoteplotní korozi díky tvorbě oxidů niklu a chromu a také spinelu nikl-chrom. Žárově stříkané $\text{Cr}_x\text{C}_y\text{-NiCr}$ povlaky mohou být použity pro vysokoteplotní aplikace vzhledem k vynikající odolnosti proti korozi a oxidaci slitiny nikl-chrom a přijatelné odolnosti proti opotřebení karbidů chromu při teplotách až 900 °C. Jednou z nejdůležitějších vlastností povlaků pro vysokoteplotní použití v agresivním prostředí je pórovitost, protože vytváří korozní cesty, přes které mohou korozivní média proniknout povlakem k podkladu a způsobit rychlé korozní napadení. Povlaky s nižší pórovitostí obvykle poskytují lepší odolnost proti korozi než porézní povlaky [36].

Tento povlak byl hodnocen v mnoha publikacích po celém světě. V této kapitole jsou popsány nejběžnější korozní testy tohoto povlaku s popisem jednotlivých korozních zkoušek. Jsou zde popsány i různé podkladové materiály, na které se dá tento povlak nanášet.

Zkouška ponořením povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ do roztavené soli probíhá následovně: Byla provedena korozní zkouška tohoto povlaku v roztavené soli ($\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$) s 50-ti cykly. Každý cyklus se skládal z 1 h při ohřevu na 900 °C v peci z karbidu křemíku a následovalo 20 min. chlazení při pokojové teplotě. Tyto studie byly provedeny na nepovlakovaných i povlakovaných vzorcích za účelem srovnání. Vzorky byly leštěny na drsnost povrchu $R_a = 1 \mu\text{m}$. Směs solí ($\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$) byla řádně promíchána v destilované vodě. Směs $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ v poměru 40:60 představuje eutektikum s nízkým bodem tání 550 °C a poskytuje velmi agresivní prostředí příhodné pro vysokoteplotní korozi. Po umytí acetonem, byly vzorky zahřívány v peci na 250 °C. Ohřev vzorků byl nezbytný pro správnou přilnavost solné vrstvy. Poté byla vrstva směsi $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ aplikována na horké a vyleštěné vzorky. Korozní solná vrstva byla na vzorky aplikována v množství 3,0-5,0 mg/cm^2 . Poté byly solí potažené vzorky nechány v peci po dobu 3-4 h při 100 °C. Před vystavením vysokoteplotní korozní zkoušce v peci byly vzorky zváženy. Během cyklů zkoušky vysokoteplotní koroze byla hmotnost vzorků měřena na konci každého cyklu. Výsledkem této zkoušky byl graf na Obr. 24.



Obr. 24 Výsledky korozní zkoušky u čtyř vzorků. Dva vzorky jsou vysoce legované slitiny bez povlaku, viz graf a další dva vzorky jsou tyto slitiny s povlakem $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ [36].

Magnani et. al. [37] zkoumali, zdali je možné nanášet povlak $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ na hliníkovou slitinu AA 7050-T7 pro zlepšení nejen korozních, ale také mechanických vlastností při jejím provozu. Tento způsob úpravy povrchu u slitiny AA 7050-T7 je alternativou místo možného tepelného zpracování. U tepelného zpracování nastává problém, že nelze jediným tepelným zpracováním zlepšit jak korozní, tak mechanické vlastnosti, které $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ povlak nabízí. Teplota hliníku a slitin hliníku během nástřikového procesu je velmi důležitým faktorem, který může přispět k delaminaci, ale tento účinek lze minimalizovat použitím vhodného chlazení a změnou nástřikových parametrů jako jsou poměr plynu a rychlost průtoku, nástřiková vzdálenost, atd. Magnani et. al. jasně dokázali, že se u aplikace $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ povlaků na hliníkové slitiny bez kovové mezivrstvy vyskytuje velmi odlišná tepelná roztažnost povlaku a hliníkové slitiny [37]. Existují dva experimentální postupy, které mohou vyřešit nebo minimalizovat problém jiných koeficientů tepelné roztažnosti (CTE) mezi povlakem a podkladem:

- Nanesení vazné mezivrstvy vhodného materiálu mezi podkladový materiál a vrchní povlak. Tato vazná vrstva musí mít chemické složení, které je podobné oběma materiálům (CTE mezi oběma materiály).
- Chlazení podkladu v průběhu nástřikového procesu.

Na základě této studie lze říci, že je možné nanášet povlaky $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ pomocí HVOF procesu na hliníkové slitiny bez tvorby trhlin za použití kapalného dusíku pro chlazení vzorků

během nástřikového procesu. Optimalizace parametrů žárového nástřiku přispěla k vytvoření kompaktnějšího a více homogenního povlaku s dobrou ochranou proti korozi u hliníkových slitin v prostředí 3,5% roztoku NaCl. Podle porovnání parametrů toku kyslíku (vyšší teplota plamene) a stlačeného vzduchu (vyšší rychlost částic) se standardními parametry, lze říci, že použitím stlačeného vzduchu vytvoříme odolnější povlak proti korozi. Bylo prokázáno, že $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ povlaky snížily cca 10x rychlost opotřebení u hliníkové slitiny [38].

Vzhledem k rychlému technologickému pokroku, je v současné době u galvanických povlaků snaha zachovat jejich konkurenceschopnost a nalézt nové možnosti jejich použití např. více šetrné k životnímu prostředí. Zvláště galvanizace může být vysoce škodlivá pro životní prostředí. Nepochybně, z hlediska ochrany životního prostředí, je tvrdé chromování nejvíce kritické ze všech galvanických procesů. Tvrdé chromování se dnes v průmyslu používá pro povlakování různých typů mechanických komponentů (ventily, písty, pístní kroužky, tyče, hydraulické komponenty) díky dobré odolnosti proti opotřebení a korozi těchto povlaků. Nicméně, chromování má škodlivé účinky na lidské zdraví v důsledku použití určitých látek v galvanickém procesu (sloučeniny Cr^{VI}). Běžný příklad onemocnění je perforace nosní přepážky. Riziko je spojené s kombinací vysokých teplot a vysoké vlhkosti v oblasti galvanického zpracování. Hydraulické písty, které potřebují opravu, mohou být povlakovány procesem žárového nástřiku (HP/HVOF). Použité povlaky jsou především karbidy chromu v nikl-chromové matici. Tloušťka povlaku je obvykle asi $150\mu\text{m}$ a po broušení $100\mu\text{m}$. Takto získané povlaky vykazují mnohem delší životnost v kombinaci s lepší odolností proti korozi, než obvyklé galvanické chromování. V dnešní době je snaha vytvořit povlak, který nahradí velmi neekologické HC povlaky. Guilemany et. al. [39] ve své studii srovnávali odolnost proti opotřebení a korozi u $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ povlaku, který byl vytvořen HVOF nástřikem, a tvrdochromových (HC) povlaků na ocelovém podkladu. Konvenční tvrdé chromování (HC) je široce využívané ve strojírenském průmyslu s cílem zlepšit vlastnosti povrchu vysoce namáhaných komponentů. HC se vytváří z roztoku kyseliny chromové obsahující chrom v šestimocném stavu a katalytické anionty. Tyto povlaky, které mají tloušťku $20\mu\text{m}$ až $200\mu\text{m}$ (pro vnější prostory až $500\mu\text{m}$), mají vysokou tvrdost, korozivzdornost a dobrou odolnost proti opotřebení. Vlastnosti chromu, jako je tvrdost a mikrotrhlinková hustota, se mění například složením lázně, proudovou hustotou a teplotou lázně. Tvrdochromové povlaky jsou drahé díky nutnému zpracování po nanesení povlaku na substrát, jako je např. tepelné odstranění

zachyceného vodíku. Tvrdost těchto povlaků se snižuje při teplotách nad 350 °C, a proto jsou nevhodné v aplikacích, ve kterých je pracovní teplota vyšší než 450 °C. Kromě toho, nová evropská legislativa zabývající se nebezpečnými odpady galvanického průmyslu podporuje výzkum alternativních procesů chromování s ohledem na znečištění životního prostředí sloučeninami Cr^{VI}, které jsou karcinogenní. Během několika posledních let, se ukazují ve většině případů žárově stříkané povlaky, jako je Cr₃C₂-NiCr a povlaky z karbidu wolframu jako nejlepší alternativa pro pokovování HC. HVOF procesem může být dosaženo kovových a cermetových povlaků s nízkou pórovitostí, které mají dobrou oxidační odolnost. Výsledkem této studie je, že žárově stříkaný povlak měl výbornou odolnost proti opotřebení a vysokou odolnost proti korozi v solném roztoku a může být použit jako alternativa k povlaku HC [39].

Je známo, že povlaky Cr₃C₂-NiCr vykazují průměrné tribologické vlastnosti, ale mají vysokou korozní odolnost při vysokých teplotách a v agresivních prostředích. Z těchto důvodů jsou používané například na lopatkách parních turbín nebo v trubkách kotlů. Žárově stříkané Cr₃C₂-NiCr povlaky se používají v aplikacích, které vyžadují ochranu proti degradaci povrchu v důsledku oxidace, opotřebení a koroze v podmínkách vysokých teplot a zatížení. Tyto povlaky mají vysokou odolnost proti opotřebení a korozi až do teploty 1253 K (cca 980 °C) a mohou být použity ke zlepšení životnosti součástí pracujících za zvýšených teplot. Různé studie ukazují, že Cr₂O₃ (ochranný oxid) se přednostně tvoří při vysokých teplotách na povrchu povlaku, a tím zabraňuje oxidaci celého povlaku. Termogravimetrické studie ukazují, že oxidace Cr₃C₂-NiCr začíná při 600 °C a při teplotách vyšších než 800 °C je stále na nízké úrovni. Kaur et. al. [40] studovali vliv teploty na tento povlak při teplotě 700 °C. Experiment probíhal následovně: byl proveden cyklický oxidační test na vzorcích v prostředí na vzduchu a v simulovaném prostředí kotle, přičemž každý cyklus se skládal z 1h při teplotě 700 °C v peci z karbidu křemíku a následovalo 20 minut chlazení při pokojové teplotě po 50-ti cyklech. Cílem cyklického zatěžování je vytvářet podmínky pro zrychlené korozní zkoušky. Kromě toho, cyklické podmínky se podobají skutečným průmyslovým podmínkám, kdy jsou např. elektrárny provozovány a často vypínány z mnoha důvodů. Tyto studie byly provedeny na povlakovaných a nepovlakovaných vzorcích k získání srovnávací databáze. V případě testování koroze roztavenou solí byla aplikována vrstva solí z pasty Na₂SO₄ - Fe₂(SO₄)₃ o váze 3-5 mg/cm² na předehřáté vzorky (250 °C). Měření změny hmotnosti byly prováděny na konci každého cyklu pomocí elektronické

váhy s citlivostí 1 mg. Každá odloupenutá vrstva byla vážena k určení celkové míry koroze. Pozornost byla věnována hodnocení oxidace a koroze [40].

Chatha et. al. [41] studovali vliv teploty na tento povlak při teplotě 750 °C. Experiment probíhal naprosto totožně se studiemi, viz výše, tedy kromě teplot, které byly u předchozích studií 900 °C a 700 °C. Výsledky všech výše zmíněných studií prokázaly, že povlakování materiálů povlakem Cr₃C₂-NiCr, vede ke zvýšení jejich korozní odolnosti. Mezi nevýhody těchto povlaků patří vliv nečistot, jako Na, K, V a S přítomných v palivu (kerosin), které tvoří sloučeniny s nízkým bodem tání na povrchu materiálů a vyvolávají korozi. K degradaci materiálu dochází, když tyto roztavené sloučeniny rozpustí ochranné vrstvy oxidů, které se přirozeně tvoří na materiálech během provozu [42].

2.4.2 Povlak Cr₃C₂-25%CoNiCrAlY

Tento povlak poskytuje součastem vynikající ochranu povrchu proti erozi a opotřebení až do teploty 1000 °C. Má lepší oxidační odolnost než povlak Cr₃C₂ - NiCr. Jeho aplikační možnosti jsou především pro součásti turbín a pecí, které pracují v prostředí s vysokým tepelným namáháním [43]. V dostupných publikacích není tento povlak zatím hodnocen z hlediska odolnosti proti korozi. Jedním z cílů této práce je tyto chybějící informace částečně doplnit.

2.4.3 Povlak NiCrBSi

Tento povlak vykazuje výbornou odolnost proti korozi v důsledku selektivní oxidace, kdy dochází podél hranic splatů bohatých na nikl a kobalt k vytvoření oxidů chromu a křemíku (Cr₂O₃ a SiO₂). Tyto oxidy v pórech blokují průchody a umožňují povlakům zlepšit odolnost proti pronikání a šíření korozivních médií. Navíc, velmi nízká pórovitost a struktura plochých splatů v povlaku také přispívají k rozvoji odolnosti proti vysokoteplotní korozi při vyšších teplotách a koroze se většinou šíří podél hranic splatů a prostřednictvím pórů a dutin. Vzhledem k husté splatové struktuře povlaků, vzdálenost od povrchu povlaku k rozhraní povlak-substrát se podél hranic splatů velmi zvýšila, což umožňuje povlaku odolávat vysokoteplotní korozi. Pokud jde o hmotnostní přírůstky, tak povlak NiCrBSi vykazuje lepší odolnost proti vysokoteplotní korozi než např. povlak CoCrWCSi (Stellite 6). U NiCrBSi oxiduje pouze horní část povlaku 100-110 μm od povrchu a zbývající část je strukturou podobná žárově stříkanému povlaku. V povlaku se vytvoří dvě tlusté oxidické vrstvy. Vrchní vrstva je bohatá na oxid křemičitý

a spodní je bohatá na oxid chromu. Takovéto rozložení vrstev přispívá k lepší odolnosti proti vysokoteplotní korozi tohoto povlaku. Dále se v povlaku vyskytují SiO_2 a Cr_2O_3 jako hlavní fáze spolu se spinelem NiCr_2O_4 v povrchové vrstvě vysokoteplotně zkorodovaného NiCrBSi povlaku. Povrchová vrstva povlaku NiCrBSi je hustá, kompaktní a nevykazuje žádné praskání [44].

Wang et al. [45] uvádí, že přídavek Si a B může podporovat selektivní oxidaci, což vede k vytvoření ochranné vrstvy v počátečních fázích koroze a zlepšení přilnavosti vnější vrstvy k povlaku v dalším procesu vysokoteplotní koroze. V dnešní době se také zkoumá zpracování povlaku po nástřiku. V důsledku toho byly vyvinuty technologie, které mají sloužit jako prostředek ke snížení, nebo dokonce k odstranění navzájem propojené pórovitosti. Například je to polymerová impregnace anebo zpracování laserem [46].

Během koroze NiCrBSi povlaku bez následného tepelného zpracování dochází dle studie [47] ke ztrátě jednotlivých splatek v povlaku. Následné zpracování HVOF stříkaného NiCrBSi povlaku impregnovaného polymerem nemělo dle studie [47] vliv na odolnost proti korozi. Tepelné zpracování u žárově stříkaného povlaku je prospěšné v mnoha aspektech, jako je snížení pórovitosti v celém povlaku, snížení pórovitosti na rozhraní, zvýšení hustoty povlaků a snížení povrchové drsnosti. Vakuové tavení také změnilo mikrostrukturu povlaku [47].

2.4.4 Povlak CoCrWC (Stellite 6)

Stellite jsou slitiny na bázi kobaltu a chromu určené pro aplikace, které vyžadují výbornou odolnost proti opotřeбенí a korozi. Mohou také obsahovat wolfram nebo molybden a malé, ale důležité množství uhlíku. Existuje velké množství stelliteových slitin složených z různého množství kobaltu, niklu, železa, hliníku, bóru, uhlíku, chromu, manganu, molybdenu, fosforu, síry, křemíku a titanu v různých poměrech. Většina slitin obsahuje čtyři až šest z těchto prvků. Stellite jsou zcela nemagnetické slitiny odolné proti korozi. Existuje řada stelliteových slitin, s různým složením optimalizovaným pro různá použití. Slitiny Stellite se vyznačují vynikající tvrdostí a houževnatostí a jsou také obvykle velmi odolné vůči korozi. Slitiny Stellite mají také často velmi vysoký bod tání díky obsahu kobaltu a chromu [48].

Odolnost proti vysokoteplotní korozi u povlaku CoCrWC a jeho tendence chovat se jako difúzní bariéra pro degradační média lze přičíst tvorbě oxidů chromu a křemíku na hranicích splatek bohatých na Co a vzniku povrchových oxidů, zejména kobaltu a chromu spolu se spinely kobalt-chrom a nikl-chrom. Tvorba spinelu CoCr_2O_4 blokuje difúzi pomocí oxidu kobaltu (CoO),

čímž se potlačuje další tvorba tohoto oxidu. Zvýšení růstu fází CoCr_2O_4 , Cr_2O_3 s tvorbou CoO a Co_3O_4 zvyšuje korozivzdornost slitiny. Splaty bohaté na Ni a Co většinou zůstávají v neoxidickém stavu. Povlak Stellite 6 prokázal vyšší rychlost vysokoteplotní koroze během prvních cyklů expozice, a poté se rychlost koroze snižuje a nakonec stabilizuje. Zpočátku kyslík proniká dovnitř podél hranic splatů a pórů a způsobuje rychlou oxidaci. Následně tyto oxidy uzavírají všechny možné cesty v povlaku, a tím blokují nebo zpomalují pronikání korozivních médií. Koroze je pak omezena především na povrch povlaků, což vede k dosažení ustálené korozní rychlosti [44]. Počáteční vysoký přírůstek hmotnosti u povlakovaných vzorků může být připisován rychlému vzniku oxidů na hranicích splatů v otevřených pórech. Tyto vytvořené oxidy mohou zablokovat póry a hranice splatů a chovají se jako difúzní bariéra pro další vnitřní šíření koroze. V důsledku toho se růst oxidů omezuje především na povrch vzorků. Proto se ustáleného stavu oxidace dosáhne s postupem času expozice. Navíc, velmi nízká pórovitost a struktura plochých splatů u HVOF povlaků může také přispět k rozvoji odolnosti proti vysokoteplotní korozi povlakovaných vzorků, protože to je žádoucí struktura pro povlaky, které musí fungovat v korozivním prostředí při vyšší teplotě, jelikož se korozivní média šíří většinou podél hranic splatů, skrz póry a dutiny. Díky husté splatové struktuře povlaků je vzdálenost od povrchu povlaku k rozhraní povlak-substrát po hranicích splatů velmi dlouhá. Po 1000 hodinách expozice, povlak NiCrBSi ukázal vyšší hmotnostní přírůstek než povlak Stellite6. Ztráta tloušťky kovu u NiCrBSi povlaku je také vyšší než u povlaku Stellite 6. To ukazuje, že povlak Stellite 6 funguje lépe v daném prostředí než povlak NiCrBSi. Lepší odolnost proti vysokoteplotní korozi u povlaku Stellite6 může být přičítána přítomnosti chromu s obsahem nad 27%. Tvorba oxidů chromu, kobaltu a spinelů kobalt-chrom (CoCr_2O_4) a nikl-chrom (NiCr_2O_4) u povlaku Stellite 6 mohla zablokovat difúzi prostřednictvím oxidu kobaltu (CoO) tím, že potlačila další tvorbu CoO . Titan má vysokou afinitu vůči kyslíku, takže má zpočátku tendenci šířit se z podkladového materiálu přes povlak a tvoří vrstvu oxidu na povrchu povlaku. Nicméně po prvních hodinách expozice v korozivním prostředí, se mohou oxidy chromu a křemíku zřejmě utvořené na hranicích splatů chovat jako difúzní bariéry a omezit jeho přítomnost na rozhraní povlak-substrát [49]. V dnešní době je zájem o použití kovových slitin jako jsou Ni-Cr nebo Co-Cr, které mohou pasivovat v korozivních médiích a jsou obvykle ušlechtlejší než podkladový materiál (např. uhlíkové nebo nízkolegované oceli) [50].

2.4.5 Slitina NiCrMo (Hastelloy)

Pokud jsou v praxi požadované korozivzdorné bariérové povlaky, je nutná eliminace pórovitosti v povlaku utvořená samotným nástřikovým procesem a následným zpracováním jako je použití těsnění nebo přetavení povrchu povlaku např. laserem. Existuje jen omezený počet studií, které se věnují korozivzdornosti HVOF povlaků. Povlaky na bázi NiCrMo (Hastelloy) vykazují dobrou odolnost proti korozi.

Povlak Hastelloy v nastříkaném stavu, stejně jako leštěný a tepelně zpracovaný dokáže např. ochránit substrát v přílivové zóně s mořskou vodou po 6 měsících. V ponorné zóně byl nastříkaný povlak NiCrMo silně napaden a jen leštěné a tepelně zpracované vzorky si udržely své ochranné schopnosti [51]. Další možností, jak zlepšit samotný HVOF proces vytváření povlaku je přidáním speciálního zařízení. Systém s použitím inertního plynu byl připevněn na komerční HVOF zařízení, což umožnilo zrychlení natavených částic na 750 m/s a současně se zabránilo oxidaci. Povlak ze slitiny niklu Hastelloy nastříkaný tímto procesem měl nulovou porositu a 0,2% hmotnostního obsahu kyslíku, což vedlo ke srovnatelné odolnosti proti korozi se samotným materiálem Hastelloy. Tento povlak vytvořený na oceli, prokázal vynikající ochranné vlastnosti po 10-ti měsíčním testu vystavení mořskému prostředí. V kombinaci elektrochemicky ušlechtilějšího povlaku a méně ušlechtilého substrátu má substrát silnější tendenci ke korozi než povlak, a tedy substrát koroduje dříve než povlak z důvodu galvanického efektu. Nepropustnost určuje ochranné vlastnosti povlaku spíše než jeho korozivzdornost. Pokud tedy povlak nemá žádnou pronikací cestu, tj. žádné průchozí póry k substrátu, odolnost proti korozi povlakovaných ocelí závisí na korozní odolnosti povlaku samotného. Koroze se projevuje na povrchu povlaku a závisí samozřejmě na počtu pórů a citlivosti povlaku ke koroznímu prostředí. U zároveň stříkaných povlaků je koroze nevyhnutelná, protože se tyto povlaky skládají z částic a póry se tvoří na jejich hranicích. Problém s odlupováním v důsledku koroze nastane, pokud začne korodovat rozhraní povlak/substrát (ovlivněno přilnavostí), kam se dostanou korozní média přes póry. Lze říci, že pokud je povlak nepropustný, jeho antikorozní odolnost určuje životnost [52]. Také je velmi důležité si uvědomit, že korozní odolnost povlaků je spojena s parametry zpracování. Bylo zjištěno, že odolnost proti korozi se zvyšuje tím, že se sníží podíl nenatavených částic v povlaku. Hranice mezi splatey, které tvoří povlak, jsou zvláště náchylné ke korozi z důvodu přítomnosti oxidů.

Vysoce husté, dobře přilnavé povlaky slitiny Hastelloy byly nanášeny na nerezovou ocel pomocí HVOF nástřiku. Změnou stechiometrie kerosin/kyslík a tlaku komory se měnily teploty částic, které se pohybovaly přibližně mezi 1200-1450 °C a rychlosti se pohybovaly mezi 565-640 m/s. Povlaky vytvořené s nejnižší teplotou částic měly přibližně 2% pórovitost a 36% nenatavených částic v povlaku, zatímco povlaky zpracovávané za nejvyšší teploty měly 0,7% pórovitost a 4,7% nenatavených částic. Tyto výsledky naznačují, že řízení procesu na základě teploty částic za letu by mohlo být použito k zajištění korozní odolnosti povlaků [53]. Antikorozní povlaky vyžadují především nepropustnost, protože každá cesta k podkladu by umožnila průnik korozivních médií na rozhraní mezi povlakem a podkladem. Na rozhraní bude substrát z elektrochemicky méně ušlechtilé oceli vážně poškozen korozí díky galvanickému efektu. Korozní odolnost povlaků je také důležitá, protože určuje životnost povlakovaných ocelí, pokud se v povlaku nevyskytují korozní cesty k substrátu. Odolnost proti korozi HVOF stříkaných povlaků je odlišná od pevných materiálů stejného typu a závisí hlavně na oxidační schopnosti povlaků. Je prokázáno, že je těžké minimalizovat poréznost a oxidaci současně. Proto byl vyvinut mechanismus, který obklopuje stříkané částice za letu inertním plynem. To je popsáno v literatuře [54], [55], [56].

2.5 Moření součástí energetických zařízení (parní turbína)

V energetickém průmyslu je moření využíváno jako určitá fáze čištění součástí. Existuje několik postupů moření, kdy jejich volba závisí na stavu znečištění jednotlivých částí parní turbíny (boiler, potrubí,...) a materiálovém složení. Stav znečištění veškerých součástí se odvíjí od technologie výroby, montážních prací, skladování a v neposlední řadě i na druhu přepravy (lodní,...). Dalším limitujícím faktorem pro výběr správného postupu moření může být obtížná likvidace odpadních vod, a s tím související ekologické otázky. Při výběru správného typu čištění (moření) součástí parní turbíny musí být dosaženo shody v otázkách technologie a ekologie. Lze očekávat, že v průběhu výroby nebo montáže parní elektrárny dojde k znečištění jednotlivých součástí, a to buď rozstříkáním různých kapalin, zbytky svařovacích materiálů, konzervací nebo znečištění drobným ocelovým odpadem. Existují-li určité nečistoty jako jsou ocelové špony, abrazivní média po otryskání nebo určité konzervační látky, které nemohou být mořením odstraněny. Z tohoto důvodu musí být přijata vhodná opatření, která tento problém odstraňují, a to ještě před samotným procesem moření. Z těchto důvodů je nutné před prvním spuštěním parní turbíny provést tzv. proplach. V praxi se na moření jednotlivých částí elektráren využívají různé chemické látky:

1. Silný alkalický boilout (vyvářka)

Z historického hlediska se dá tvrdit, že použití silného alkalického boiloutu je klasická metoda, která se využívala na čištění součástí pro elektrárny. Pro tento typ čištění se využívají tyto chemikálie:

- NaOH
- $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
- 25% NH_4OH
- 15% hydrazinový roztok (N_2H_4)
- nepěňivé smáčedlo [57]

Takovéto složení nemusí být striktně dodrženo. V určitých případech se například nepoužívá hydrazinový roztok, který se ničím jiným nenahrazuje [57].

2. Slabý alkalický boilout

Tento typ čištění se využívá pro parní generátory, které mají být provozovány s demineralizovanou vodou. Po montáži, hydrostatickém testování a proplachu se toto zařízení považuje za relativně čisté. Tento postup se také může využívat pro výparníky průtočných kotlů, pokud jsou vybaveny oddělovací nádobou a oběhovým čerpadlem. Pro tento typ čištění se využívají následující chemikálie, kde je cílem dosáhnout hodnoty $\text{pH} = 10,5$, což je přibližná horní hranice pro provoz, kde se využívá demineralizovaná voda:

- Vodný roztok amoniaku (25% NH_4OH)
- Hydroxid sodný (NaOH)
- Fosforečnan sodný ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) [57]

3. Kyselý boilout (pro kyselou vyvárku se využívají tyto kyseliny)

- 1% HF + 0,2% Armohib
- 3% kyselina citronová
- 3% kyselina citronová + 0,2% Armohib (inhibitor koroze)

4. Boilout s organickými chemikáliemi

V poslední době se v některých případech provádí čištění pomocí různých organických chemických látek. Za tímto účelem se využívají železo rozpouštějící komplexotvorné látky jako je např. sodík, amonné soli kyseliny ethylendiamintetraoctové (EDTA), kyselina nitrilotrioctová (NTA) a polyakrylové kyseliny (POC). Využití tohoto postupu moření se musí posuzovat v každém konkrétním případě [57].

Chemické čištění parních turbín

Předoperační čištění se provádí na zařízení, které ještě nebylo uvedeno do provozu a jeho povrch je znečištěn již zmíněnými montážními procesy, neprovozními oxidy a úsadami nečistot z oběhového média [57].

Provozním čištěním se odstraňují usazeniny, které se na součástech nahromadily během provozu. Chemické čištění se doporučuje provést, když nečistoty na součástech přesahují hodnotu 500g/m^2 anebo za zřetelného zvýšení tlakové ztráty [57].

Požadovaná doba působení mořícího roztoku závisí na reakční rychlosti použité kyseliny. Po 2 – 3 hodinách „klidné fáze“ (v některých případech až 12 h) následuje „dynamická fáze“ na odstranění zbytkových úsad na povrchu. Optimální rychlost proudění je 0,2 m/s, reakční rychlost pod 0,1 m/s podporuje riziko vzniku korozního napadení materiálu.

1. Předoperační čištění nových turbín

V Německu se turbíny před prvním uvedením do provozu čistí výhradně pomocí kyseliny fluorovodíkové. Tento typ chemického čištění je spolehlivá metoda k získání jasně definovaného čistého povrchu [57].

Čištění pomocí minerálních kyselin:

Nejprve se při předoperačním čištění využívaly kyselina chlorovodíková a kyselina sírová. Později se zjistilo, že je výhodnější využívat fluoridová rozpouštědla a nakonec se ukázalo, že nejvýhodnější je využívat pro před-operační čištění čistou kyselinu fluorovodíkovou. Tato kyselina je kyselina s nejvyšší účinností při rozpouštění přírodní rzi. Dále je schopná rozpouštět silikáty, což jiné kyseliny neumožňují. Využití 1% roztoku kyseliny HF se označuje za neagresivní, ovšem podle ponorných testů (ponoření vzorků na 24 h do mořícího prostředí), které byly provedeny na povlacích vytvořených technologií HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) se toto v komplexním měřítku tvrdit nedá. Pro neutralizaci odpadní vody s kyselinou fluorovodíkovou se využívá vápenná suspenze, kdy po tomto procesu neobsahují odpadní vody v podstatě žádnou sůl [57].

Čištění pomocí organických kyselin a komplexotvorných činidel:

Zatímco v Evropě je obvyklejší využívat kyselinu fluorovodíkovou, tak pro předoperační čištění v asijských a anglosaských zemích se využívá spíše čištění pomocí organických kyselin (kyselina citronová) a komplexotvorných činidel (EDTA / NTA). U těchto látek se využívají vyšší operační teploty 100-120 °C, a proto se musí přistoupit k vyšší bezpečnosti práce při využívání tohoto typu čištění parních turbín [57].

Tento proces byl primárně vyvinut pro sekundární část jaderných generátorů, ale postupem času se také uplatnil u běžných parních turbín. Ve většině evropských zemí není povoleno vypouštění odpadních vod s obsahem EDTA, ale tyto látky se musí likvidovat odděleně [57].

2. Chemické provozní čištění turbín

Chemické čištění se zaměřuje na odstraňování usazenin, zlepšuje přenos tepla, čímž snižuje tlakové ztráty, a tím se vyhneme přehřátí materiálu a vzniku koroze. Ve většině případů se pro proces chemického čištění používá směs kyseliny chlorovodíkové a kyseliny fluorovodíkové [57].

K ochraně čištěných materiálů se v dnešní době využívají inhibitory koroze, které se přidávají s kyselinou v koncentracích 0,05 až 0,2% v závislosti na typu inhibitoru a použité kyselině. Úlohou těchto inhibitorů je zabránit kyselině, aby napadala čištěný povrch. Inhibitory jsou organické sloučeniny na bázi alkoholů s vysokou molární hmotností (např. Armohib). Těmito látkami mohou být např. aldehydy, aminy, sulfonové kyseliny, mastné kyseliny, kvarterní sloučeniny dusíku, atd. Každý inhibitor má svoji předepsanou nejvyšší přípustnou teplotu a ta se nesmí překročit, jinak přestane být inhibitor účinný [57].

3 EXPERIMENTÁLNÍ POSTUPY

3.1 Experimentální vzorky

Jako experimentální materiál pro optimalizaci byl použit materiál Wr.Nr. 1.0421 a pro korozní testy materiál Wr.Nr. 1.4923, což je nerezová ocel označovaná také jako X22. Jejich chemické složení je uvedeno v Tab. 3. Před nástřikem povlaků byly všechny podkladové materiály zdrsňeny tryskáním pro lepší zakotvení povlaku na substrátu. Ke zdrsňení byl použit tlakovzdušný tryskač DSM 6 s uzavřeným oběhem abraziva. Tryskání probíhalo kolmo k povrchu substrátu. Přehled vytvořených experimentálních vzorků pro optimalizaci parametrů je uveden v Tab. 4. V Tab. 4 je dále uvedeno zpracování pro jednotlivé testy a jejich rozměry. Chemické složení a způsob přípravy jednotlivých prášků použitých pro nástřik experimentálních vzorků je uveden v Tab. 5. Vzorky byly nástřikány metodou žárového nástřiku HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) systémem TAFA JP-5000 ve VZÚ Plzeň s.r.o. Návrh optimalizace nástřikových parametrů experimentálních vzorků byl proveden na oddělení Žárových nástřiků ve Výzkumném a zkušebním ústavu v Plzni a opírá se o letité zkušenosti v této oblasti výzkumu a vývoje. Byly vytýčeny čtyři hlavní pilíře optimalizace nástřikových parametrů pro zkušební vzorky. Těmito pilíři jsou hodnocení mikrostruktury, hodnocení tvrdosti povrchu HR15N a mikrotvrdosti $HV_{0,3}$ a jako poslední pilíř bylo zvoleno hodnocení abrazivní odolnosti modifikovanou metodou ASTM G-65. Na tuto optimalizaci nástřikových parametrů navazuje hodnocení mechanických a fyzikálních vlastností povlaků. Těmito základními vlastnostmi jsou hustota povlaků a hodnocení přilnavosti (adheze).

Tab. 3 Prvkové složení podkladových materiálů

Označení	Prvkové složení materiálů v procentuálním vyjádření [%]						
	Si	P	S	Ti	V	Cr	Mn
Wr.Nr. 1.4923	0,73	-	0,18	0	0,24	11,67	0,64
Wr.Nr. 1.0421	max. 0,5	≤0,04	≤0,045	-	-	-	-
	Fe	Co	Ni	Cu	Nb	Mo	W
Wr.Nr. 1.4923	82,93	0,09	0,99	0,05	0	0,82	0,02
Wr.Nr. 1.0421	-	-	-	-	-	-	-

Tab. 4 Přehled experimentálních vzorků

Experimentální zkouška	Rozměry vzorků [mm]	Příprava vzorků
SEM+OM (hodnocení mikrostruktury)	25x40x5	Metalografický výbrus na řezu
HV0,3 (hodnocení mikrotvrdosti)	25x40x5	Metalografický výbrus na řezu
HR15N (hodnocení makrotvrdosti)	25x40x5	Broušený povrch
ASTM G-65 (hodnocení abrazivní odolnosti)	75x25x5	-
Měření hustoty	5x5x0,8	Preparace samotného povlaku
ČSN EN 582 (hodnocení přilnavosti)	Ø25x5	-
Hodnocení erozivní odolnosti	25x15x5	-
Korozní testy	25x40x5	Metalografický výbrus

Tab. 5 Přehled vlastností experimentálních prášků

Prášek	Výrobce a označení	Rozměry prášku	Výroba prášku
Cr ₃ C ₂ -25%NiCr	Amperit 588.074 (H.C Starck)	-45+15μm	Aglomerace & Sintrování
Cr ₃ C ₂ -25%CoNiCrAlY	Amperit 594.074 (H.C Starck)	-45+15μm	Aglomerace & Sintrování
NiCrBSi	FST M-771.33	-53+20μm	Atomizace
CoCrWC (Stellite 6)	FST M-484.33	-53+20μm	Atomizace plynem
TiMoCN-29%Ni	firma Fujimi	firma Fujimi	firma Fujimi
Hastelloy C-276	FST M-341.33	-53+20μm	Atomizace plynem

3.2 Experimentální postupy použité pro optimalizaci nástřikových parametrů

3.2.1 Metody mikroskopického pozorování

Díky hodnocení mikrostruktury povlaků získáme klíčové informace, kterými jsou míra pórovitosti, adheze, defekty (cizorodé částice, nenatavené částice, trhliny), množství oxidů, tvar rozhraní mezi jednotlivými sploty, atd. Před hodnocením mikrostruktury povlaku se musí vytvořit metalografický výbrus. Hodnocení mikrostruktury je problematičtější u cermetových povlaků z hlediska obtížnosti vytvoření kvalitního výbrusu. Publikace [58] uvádí postup přípravy metalografických výbrusů cermetových povlaků od operace řezání až po operaci leštění. Veškerá hodnocení mikrostruktury u těchto vzorků byla provedeno na dvou pracovištích, a to ve VZÚ Plzeň s.r.o. a ve Výzkumném centru Západočeské Univerzity Nové technologie v Plzni (NTC ZČU).

3.2.2 Měření tvrdosti a mikrotvrdosti

Tvrdost povlaků vytvořených žárovým nástřikem se standardně hodnotí zkouškou podle Rockwella (zkouška povrchové tvrdosti HR15N). Tvar indentoru je kužel a zatížení 15N. U povlaků vytvořených technologií žárového nástřiku je drsnost povrchu přibližně v rozmezí $R_a = 3,5-5,5 \mu\text{m}$, a je tedy nutné povrch povlaku upravit broušením. Je také velmi důležité brát ohledy na tloušťku povlaku, která by měla být vyšší než 0,254 mm. Standardně se provádí měření po pěti vtiscích. Například velikost povrchové tvrdosti je pro Cr_3C_2 kolem 85 HR15N. [59].

Mikrotvrdost byla na všech vzorcích měřena zařízením LECO DM-400A Hardness Tester metodou $\text{HV}_{0,3}$ na pracovišti VZÚ Plzeň s.r.o. Bylo vždy provedeno 7 vtisků při zatížení 300 g s časem 10s pro vniknutí indentoru do povlaku. Výsledné hodnoty jsou vždy průměrem oněch sedmi hodnot. Mikrotvrdost povlaků je hodnocena zkouškou tvrdosti dle Vickerse v příčném řezu povlaku na výbrusu. Pro cermetové povlaky je charakteristická vysoká tvrdost. Mikrotvrdost povlaků na bázi Cr_3C_2 je obecně v rozmezí 650-950 $\text{HV}_{0,3}$. Výsledné tvrdosti povlaků jsou silně závislé na nástřikových parametrech a na použitém HVOF nástřikovém zařízení. Tvrdost povlaků je samozřejmě také závislá na typu matrice, jejím procentuálním zastoupením, fázovém složení, pórovitosti a dalších vlastnostech povlaku.

3.2.3 Měření hustoty

Určení hustoty pro jednotlivé povlaky bylo provedeno pomocí Archimedova zákona. Jedná se o gravimetrickou metodu určení hustoty materiálu. Princip metody spočívá v ovinutí vzorku jemným drátkem, na jehož konci bylo vytvořeno očko. Za toto očko byl vzorek zavěšen na háček poloautomatických vah. Hmotnost vzorku m_T byla zvážena na vzduchu. Přesnost měření byla 0,0001g. Nad miskou vah byl umístěn stojánek, kam byla postavena kádinka o objemu 250ml. Poté následovalo vážení vzorku, který byl celý ponořený do vody. V důsledku vztlaku tělesa byla změřena hmotnost m . Dosazením do známého vzorce (4) jsme dostali požadovanou hustou pro jednotlivé povlaky.

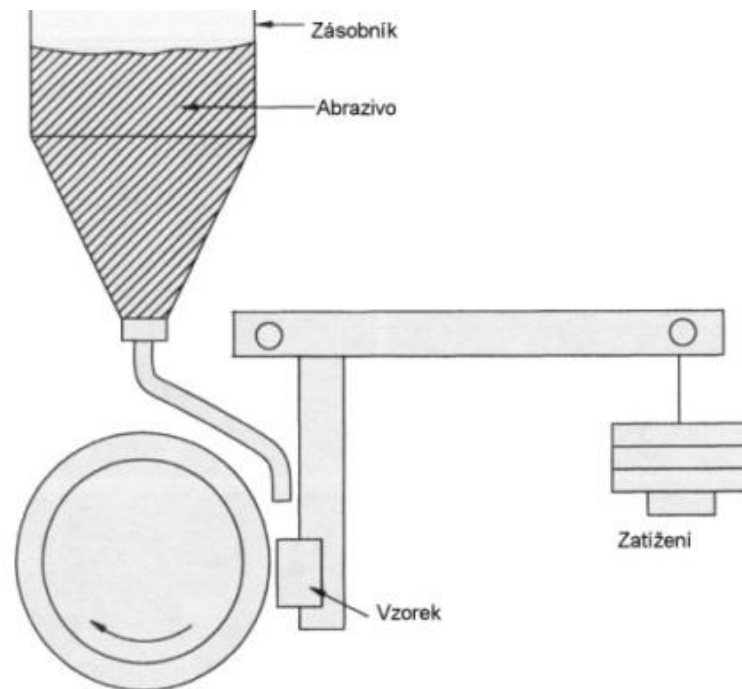
$$\rho_T = m_T \cdot \rho_V / (m_T - m) \quad (4)$$

kde: ρ_V je hustota vody tabelovaná pro teplotu t .

3.2.4 Měření charakteristik opotřebení dle ASTM G-65

Všechny povrchové úpravy byly hodnoceny metodou Dry Sand/Rubber Wheel test. Měření proběhlo na pracovišti VZÚ Plzeň s.r.o. Touto metodou je možno hodnotit odolnost materiálu povlaků proti otěru. Uspořádání testu je voleno pro hodnocení odolnosti materiálů při tří-tělesovém abrazivním opotřebení. Výsledkem testu je objemový úbytek, popř. míra opotřebení daného materiálu v krychlových milimetrech pro specifické podmínky testu, danými zvolenou procedurou. Materiály, které vykazují větší odolnost proti abrazivnímu opotřebení, mají nižší objemový úbytek.

Stručná charakterizace zkoušky je následující: Mezi rotující kolo opatřené pryžovou obrubou o určité tvrdosti a vzorek, který je přitlačován ke kolu definovanou silou, jsou vnášeny abrazivní částice o definované tvrdosti a zrnitosti. Prvotním výsledkem zkoušek je hmotnostní úbytek testovaného materiálu, který je následně přepočítán na objemový, aby bylo možno srovnávat i materiály o rozdílné hustotě. Ke kolu s pryžovou obrubou v našem případě o průměru 231,89 mm je přitlačován vzorek definovanou silou 22 N. Kolo má obvodovou rychlost 200ot/min. Jako abrazivní médium byl použit umělý bílý korund o zrnitosti 212-250 μ m. Množství podávaného korundu mezi vzorek a kolo bude 440 g/min a vlhkost písku by neměla přesáhnout 0,5 % váhového množství. Váhové úbytky budou měřeny na digitální váze Sartorius TE214S OCE s přesností měření na 0,0001 g. Test probíhal při teplotě 22 ± 2 °C [60].



Rotující kolo kovové či s gumový lemem



Obr. 25 Schéma a fotografie zařízení pro měření abrazivní odolnosti dle ASTM G-65
Dry Sand/Rubber Wheel test.

3.3 Hodnocení dalších mechanických a fyzikálních vlastností povlaků

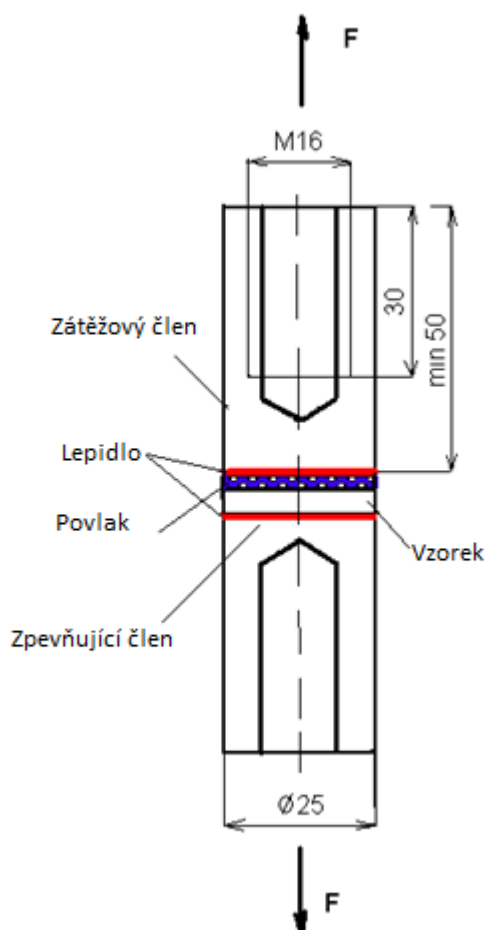
3.3.1 Měření přilnavosti

Přilnavost povlaků je hodnocena pomocí metody uvedené v normách ČSN EN 582. Tato zkouška se používá k vyhodnocení vlivu podkladového kovu a materiálu nastříkaného povlaku za podmínek nástřiku na soudržnost a přilnavost žárově stříkaných povlaků. Používá se i pro kontrolu provádění nástřiku [61]. Základní princip, viz Obr. 26, 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 [62].

Pro hodnocení přilnavosti bylo použito adhezivo „HTK Ultra Bond 100“. Bylo vybráno vzhledem k výsledkům rozboru vlastností různých adheziv s pevností v tahu vyšších než 70 MPa [63]. Adhezivo je vhodné pro zkoušky přilnavosti pórovitých povlaků a bylo využito např. v pracích [64] a [65].

Hlavní podmínkou dobrého adhezivního spojení vzorků s podkladovým a zátěžovým dílcem je souosé slepení všech částí. Vzhledem k tomuto požadavku byl 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 na Obr. 27. 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 zdíčkami 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 šrouby

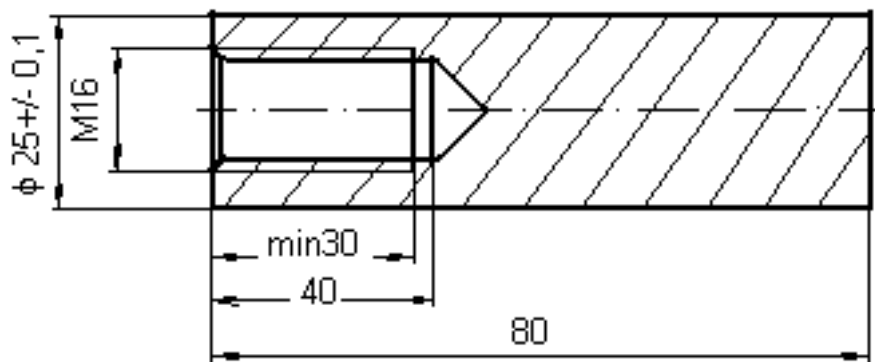
M16. Horní šroub zajišťuje přítlak zatěžovacího dílce ke vzorku a spodní zabraňuje pohybu podkladového dílce v podélném směru, a tím i pohybu vzorku. Vzorek je v přípravku pro souosé slepení přitlačován k podkladovému a zatěžovacímu dílci. Tyto části jsou tvarově shodné, jejich náčrt je zakreslen na Obr. 28. Dílce byly vyrobeny ve Výrobní dílně VZÚ Plzeň s.r.o. z uhlíkové oceli ČSN 11373, která má vlastnosti: $Re_{min} = 150 \text{ N / mm}^2$, teplotní stálost do 200 °C. Drsnost povrchu vnějších válcových ploch musí být opracována na $Ra_{max} = 0,5 \text{ } \mu\text{m}$. Tato hodnota parametru Ra_{max} je nutná, aby byl zaručen pohyb dílce v přípravku.



Obr. 26 Princip zkoušky stanovení přilnavosti v tahu žárově stříkaných povlaků



Obr. 27 Fotodokumentace přípravků pro souosé upnutí vzorků

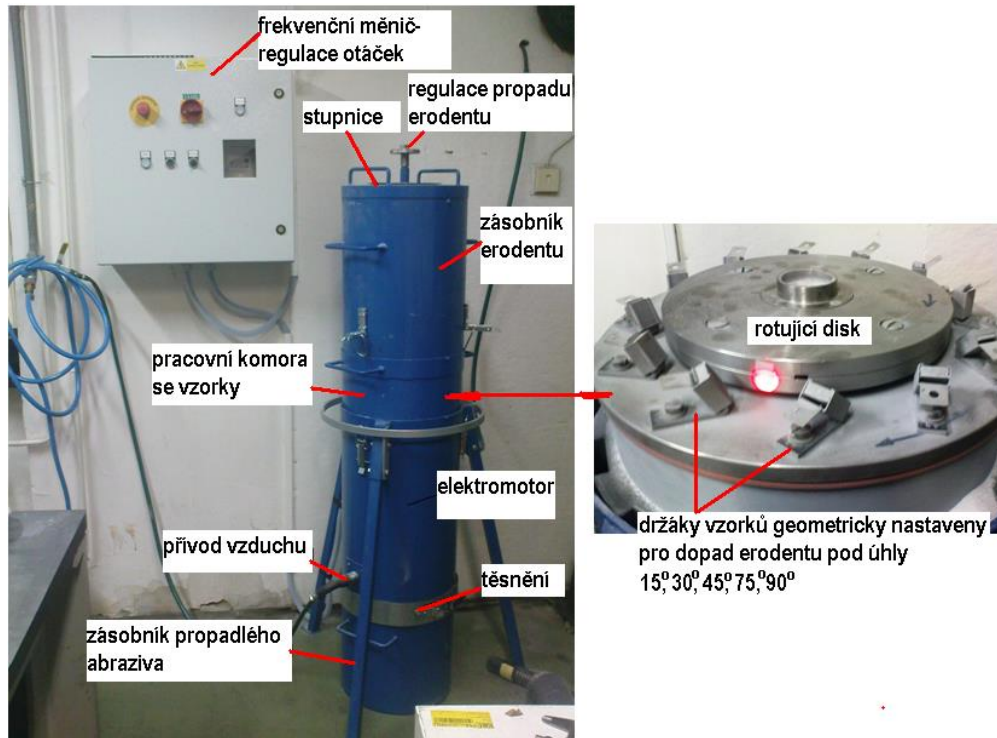


Obr. 28 Schéma podkladového a zároveň zatěžovacího dílce

3.3.2 Měření erozivních charakteristik

Zařízení pro hodnocení erozivního opotřebení materiálů (Obr. 29) pracuje tak, že ze zásobníku v horní části zařízení je přes "škrťací ventil" a výměnnou průřezovou clonu přiváděno dané konstantní množství abrazivního media. Abrazivo vstupuje mezi dva pevně spojené, rotující disky se čtyřmi kanálky, kde je odstředivou silou urychleno a na výstupu z kanálek dopadá na vzorky upevněné po obvodu disku. Vzorky jsou rozmístěny v předem definovaných polohách, jak vůči ose rotace disku, tak vůči ose kanálek. Hodnotí se hmotností úbytek materiálu vzorku. Při známé hustotě zkoušeného materiálu lze hmotnostní úbytek převést na objemový, což umožňuje kvantitativní porovnání. Měření proběhlo na pracovišti VZÚ Plzeň s.r.o. [66].

Zařízení se skládá ze tří hlavních částí. První částí je zásobník erodentu, na kterém je umístěno víko se stupnicí k regulaci propadu erodentu, viz Obr. 30. Propad erodentu přes škrťací ventil je regulován pomocí regulačního kužele, který je na vodící tyči zajištěn matkou proti samovolnému povolení. Poté erodent propadá do druhé, tzv. pracovní části, přes výměnné průřezové clony. Po průchodu clonou, jsou částice vymrštěny skrze radiální kanálky rotoru proti testovacím vzorkům upevněným v požadovaném úhlu. Podélné uspořádání vzorků je shodné s trajektorií vymrštěných částic z rotoru. Nastavení úhlu dopadu je zajištěno nakloněním kolem horizontální osy. Tím je zajištěno, že oblast zasažení vzorku zůstává konstantní i při různém nastavení úhlu dopadu. Upevnění vzorků je provedeno pomocí výsuvných plíšků a přitlačných pružin tak, aby bylo zajištěno snadné uchycení a vyjmutí vzorku. Použitý erodent propadá přes střední část zařízení, kde se nachází elektromotor. Při vysokých otáčkách by mohlo docházet k přehřátí motoru, proto je motor chlazen proudem stlačeného vzduchu, který je regulován mechanicky pomocí ventilu. Otáčky motoru, a tím i rychlost vylétávajícího erodentu jsou regulovány pomocí frekvenčního měniče. Po průchodu přes střední část zařízení, erodent propadá do spodní části zařízení do tzv. zachytávače (zásobníku propadlého abraziva). Mezi střední částí zařízení a zachytávačem se nachází těsnění (pryžová manžeta), které zabraňuje úniku prašných částic [66].



Obr. 29 Zařízení pro hodnocení erozivní odolnosti materiálů pracující na principu odstředivého unášení erodentu [66]



a)

b)

Obr. 30 a) Pracovní část zařízení, b) Víko se stupnicí pro regulaci propadu abraziva [66]

Před samotným měřením je nutno stanovit několik základních parametrů zařízení. Jedná se o rychlost otáček rotujícího disku a množství propadajícího abraziva v závislosti na otáčkách závěrného kužele (odečet na stupnici víka). Po proběhnutí těchto experimentů byly stanoveny další parametry důležité pro reprodukovatelný chod zařízení, a to závislost rychlosti dopadu erodentu a množství dopadajícího abraziva na opotřebení testovaných materiálů. Nakonec došlo ke stanovení parametrů erozivní zkoušky:

- úhel dopadu erodentu – 90°, 60°, 30°, 15°
- čas měření – 2 min
- rychlost rotujícího disku – 4500 ot/min
- clona – průměr 20 mm
- propad abraziva – pootočení závěrného kužele o 0,5 otáčky (180°) [66]

3.3.3 Měření fázového složení

Zde uvedené analýzy fázového složení byly provedeny na pracovišti FJFI ČVUT, Ing. Zdeňkem Palou, Ph.D. Ke stanovení fázového složení povrchové vrstvy byl vždy využit práškový difraktometr vybavený rentgenkou s kobaltovou anodou a s následujícími parametry:

- vertikální $\theta - \theta$ difraktometr D8 Discover,
- β filtr (Fe fólie absorbující difraktované záření $\text{CoK}\beta$) byl umístěn do primárního svazku,
- umístění vzorků na stolku s třemi směry volnosti (x,y,z) a polohování měřeného povrchu pomocí systému dvou laserů,
- 1D detektor LynxEye s aktivní délkou odpovídající uhlovému rozsahu $2\theta = 2,93^\circ$.

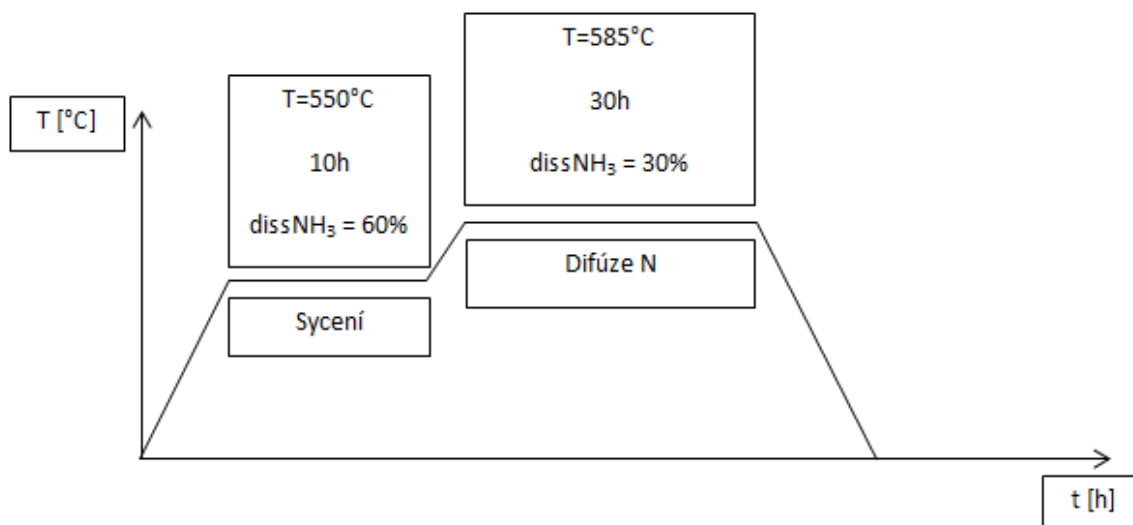
Parametry difrakčních experimentů byly:

- počáteční úhel $2\theta_p = 10^\circ$, koncový úhel $2\theta_k = 100^\circ$,
- velikost kroku $\Delta 2\theta = 0,03^\circ$, přičemž byl zvolen kontinuální mód skenování úhlového intervalu,
- čas měření při každém kroku byl 96 sekund.

Dále je velice důležité zmínit, že podle rozměru vzorků a tvaru povrchu (tj. rovinném či zakřiveném) byla dále volena geometrie difrakčního experimentu. Pokud to tvar vzorku umožňoval, bylo využito tzv. Braggovo-Brentanovo uspořádání goniometru s divergentním svazkem (primárním rtg svazkem vycházejícím z čárového ohniska). Pokud to tvar vzorku neumožňoval, proběhlo měření s paralelním svazkem, kdy byl do primárního svazku vycházejícího z bodového ohniska rentgenky vložen optický element, tzv. polykapilára [67].

3.4 Nitridace nerezové oceli Wr. Nr. 1.4923

Nitridace byla provedena na oddělení Tepelného zpracování ve VZÚ Plzeň s.r.o. Postup nitridace pro součásti, které pracují v náročných podmínkách v energetickém průmyslu je nejčastěji složen z aktivace povrchu, buď za pomoci Citrixu (obchodní označení pro kyselinu citronovou), nebo TiH a dále pak samotné nitridace. V této práci byla využita nitridace vzorků bez aktivace povrchu a s aktivací povrchu pomocí TiH. Na Obr. 31 je schematicky znázorněn technologický postup pro nitridaci nerezových ocelí v plynné atmosféře čpavku NH_3 , která byla v této práci použita jako porovnávací technologie povrchových ochran součástí, které pracují v energetickém průmyslu. Lze tvrdit, že se nitridace nerezových ocelí v plynu provádí odlišným způsobem od nitridace standardních ocelí. Byla zde použita tzv. dvojstupňová nitridace, kdy v první fázi docházelo k přesycení povrchu dusíkem. Ve druhé (difuzní) fázi docházelo za zvýšené teploty k pronikání dusíku do hloubky materiálu. U nerezových ocelí závisí výsledek nitridace na základním materiálu, zejména na velikosti zrna.



Obr. 31 Schéma technologického procesu pro nitridaci nerezové oceli Wr.Nr. 1.4923

Tento proces nitridace v plynu je proces chemicko-tepelného zpracování při teplotách mezi 550 °C až 580 °C s nízkou mírou deformace. Nitridace se provádí za účelem zlepšení povrchových vlastností hotových či téměř hotových ocelových komponentů.

Tloušťka nitridační vrstvy u všech hodnocených vzorků se pohybovala okolo hodnoty 0,3 mm.

3.5 Optimalizace broušení

Účelem optimalizace broušení bylo dosažení takového povrchu broušeného povlaku, aby nedocházelo k defektům a aby byla zajištěna požadovaná jakost povrchu po opracování. Mezi nejčastější defekty patří: brusný kotouč je nesprávně orovněn a není dostatečná kruhovitost kotouče a tyto vady se kopírují na obrobek, obrysová linie kotouče není paralelní k podélnému posuvu brusky, odbroušená zrna brusiva jsou obsažena v chladicí kapalině (špatná funkce filtru), nevyvážený kotouč nebo vibrace v brusce (uložení brusného větenu), přehřátí na povrchu, nesprávná volba kotouče (tvrdost), brusný kotouč je příliš jemný (zrnitost), nebo byl kotouč orovněván tupým urovnávačem. Zároveň bylo důležité sledovat efektivitu brousícího procesu (optimální časy broušení). Optimalizace broušení byla provedena ve firmě Ospot Tech s.r.o., která má s opracováním žárově stříkaných povlaků již dlouholeté zkušenosti, neboť je výhradním dodavatelem kovoobrábění pro VZÚ Plzeň. Při požadavku na broušení nových materiálů, případně při změně nástřikových parametrů u stávajících materiálů (změna mechanických vlastností, především tvrdosti), je nutné parametry broušení zoptimalizovat a zabránit tak výrobě zmetků. Důležitou podmínkou pro opracování žárově stříkaných povlaků je přistupovat k obrobku tak, že se jedná o povlak s lamelární strukturou, nikoli o homogenní objemový materiál, jako jsou např. oceli, slitiny, neželezné kovy, apod. Struktura povlaků je od struktury objemových materiálů velmi odlišná a je proto nutné toto mít vždy na paměti, aby nedocházelo k nežádoucí delaminaci povlaku, tvorbě pórů, trhlin a dalšího poškození broušeného povrchu. Velmi důležité je zajistit co nejmenší úběr třísky a zcela se vyvarovat procesu hrubování. V kapitole 4.8 Výsledky optimalizace broušení se nachází optimalizované parametry broušení pro jednotlivé povlaky, které jsou uvedeny v Tab. 14, Tab. 15 a Tab. 16 [67].

3.6 Korozní zkoušky

3.6.1 Oxidace v páře

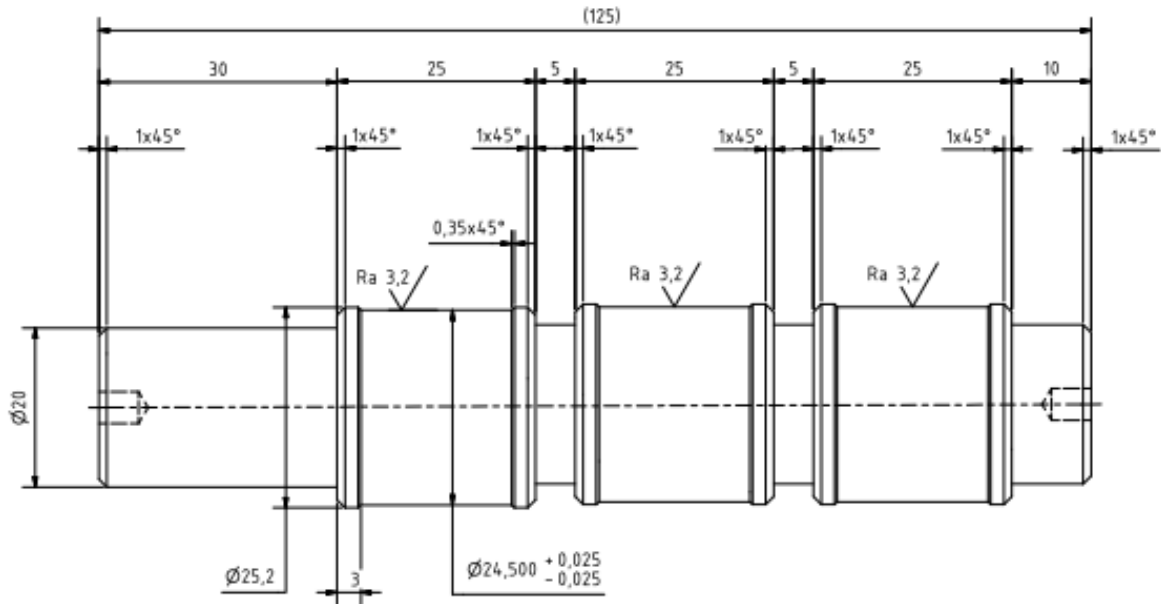
Korozní testy v horké páře byly provedeny na pracovišti VŠCHT doc. RNDr. Petrem Sajdlem, CSc. Expozice byly prováděny v autoklávu (Obr. 32), který je spojen se zásobní nádrží přes vysokotlaké čerpadlo. Toto uspořádání umožňuje při malých průtocích udržovat konstantní chemické podmínky uvnitř autoklávu v průběhu dlouhodobé expozice vzorků. Roztok v zásobní nádrží je nejprve odplyněn pomocí probublávání argonem (argon o čistotě 4,6) poté je upraveno

pH, v tomto konkrétním případě pomocí amoniaku. V průběhu experimentu je pak pomalým probubláváním udržováno odplynění na úrovni do 5 mikrogramů rozpuštěného kyslíku na kg roztoku (do 5 ppb). Dle zkušeností se sice při probublávání argonem mění pH (čpavek je pomalu odnášen s argonem z roztoku), ale rychlost těchto změn je malá, a při takto dlouhých expozicích (do 100 hodin) není třeba dalších úprav pH [67].

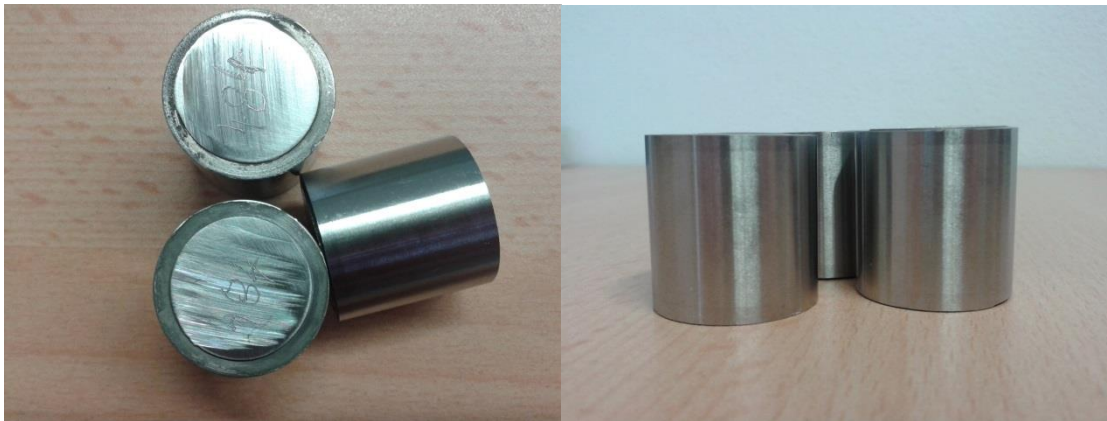
Jako podkladový materiál byla zvolena ocel s označením Wr.Nr. 1.4923 (X22) o rozměrech $\varnothing 25$ mm a délce 25 mm. Tvar tyče byl před nástřikem upraven tak, aby po nástřiku a broušení byl povlak ukončen zároveň s materiálem substrátu a nemohlo dojít k přímému průniku páry k rozhraní mezi povlakem a substrátem (Obr. 33). Povrch substrátu byl před nástřikem standardně upraven tryskáním (korund F22, zrnitost 0,8-1 mm). Po nástřiku byl povlak opracován broušením optimalizovaným postupem, viz kapitola 3.5 Optimalizace broušení. Vzorky po opracování jsou zobrazeny na Obr. 34 [67].



Obr. 32 Zařízení pro expozici v horké tlakové páře (SCW)



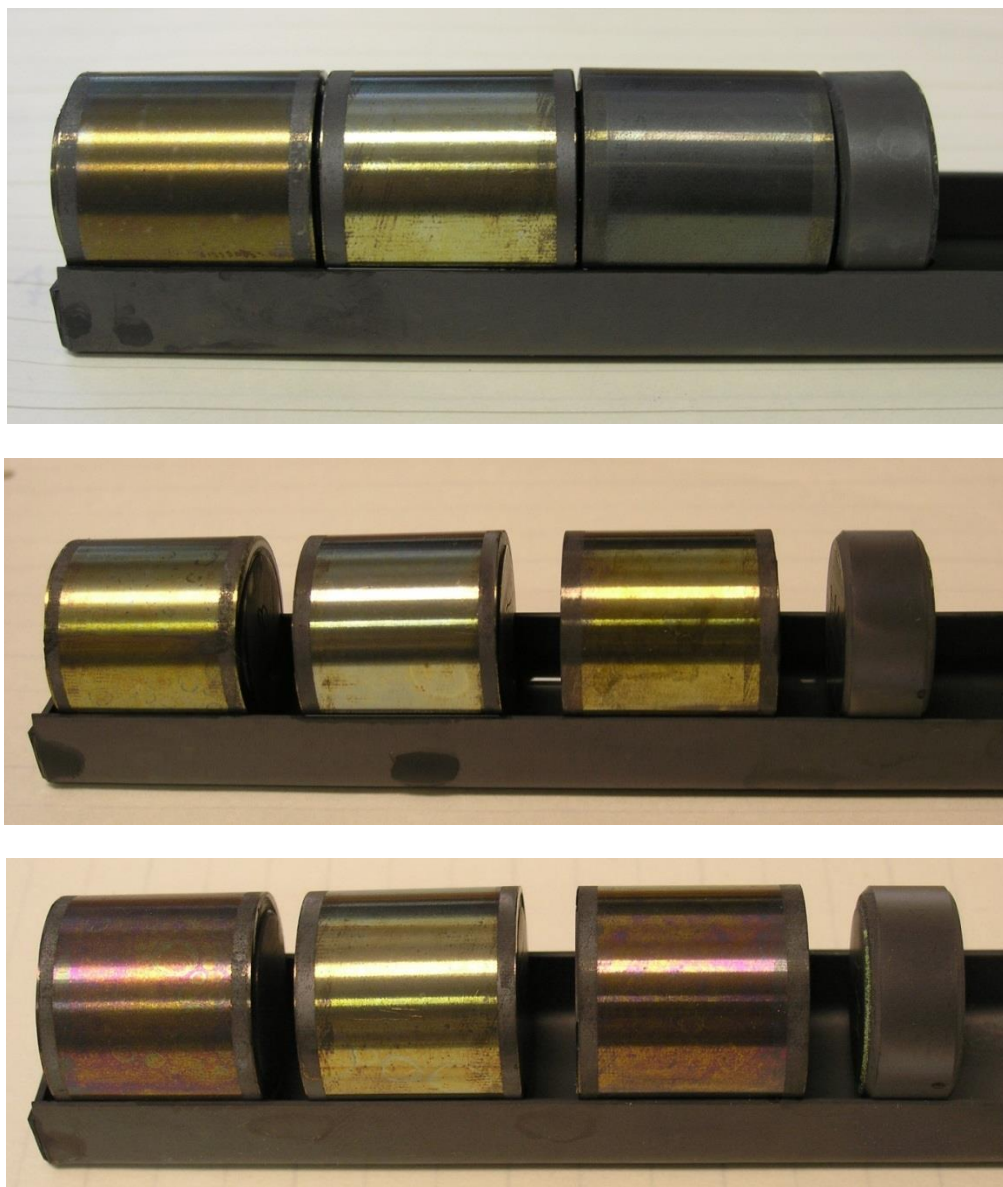
Obr. 33 Tvar zkušební tyče před nástřikem



Obr. 34 Vzorky povlaku Stellite 6, připravené k expozici v horké tlakové páře

Před vlastní expozicí jsou vzorky umístěny na nosič a vloženy do autoklávu, který je následně uzavřen a propláchnut argonem tak, aby se z vnitřního objemu zařízení odstranil kyslík. Poté je zapnuto topení a postupně se zvyšuje teplota v autoklávu a pomocí čerpadla se autokláv plní až na požadovaný tlak, který je udržován pomocí „odlehčovacího“ ventilu nastaveného na konečný tlak. Byly provedeny dvě expozice s následujícími parametry, které byly zvoleny na základě doporučení RNDr. P. Saidla, CSc.: První expozice se skládala z přípravy roztoku z demineralizované vody o $pH = 9,8$ pomocí NH_3 . Vytemperování a dosažení potřebného tlaku v autoklávu trvalo 2 hodiny a 50 minut. Samotná expozice trvala 50 hodin a 50 minut. Parametry první expozice byly $T = 608\ ^\circ C$ a $p = 23,8\ MPa$. Druhá expozice se skládala z přípravy roztoku

z demineralizované vody o $\text{pH} = 9,55$ pomocí NH_3 . Vytemperování a dosažení potřebného tlaku v autoklávu trvalo 3 hodiny a 5 minut. Samotná expozice trvala 50 hodin a 12 minut. Parametry tohoto cyklu byly $T = 609 \text{ }^\circ\text{C}$ a $p = 23,9 \text{ MPa}$. Po tomto časovém intervalu došlo k otevření autoklávu, kdy byl zdokumentován aktuální stav vzorků. Po tomto úkonu byl autokláv opět uzavřen a zkouška dále pokračovala. Parametry tohoto druhého cyklu byly $T = 609 \text{ }^\circ\text{C}$ a $p = 24 \text{ MPa}$. Celková doba druhé expozice byla 127 hodin a 27 minut [67].



Obr. 35 Stav vzorků po první a druhé expozici (shora první expozice, uprostřed první cyklus druhé expozice a dole stav vzorků po ukončení druhé expozice) [67]

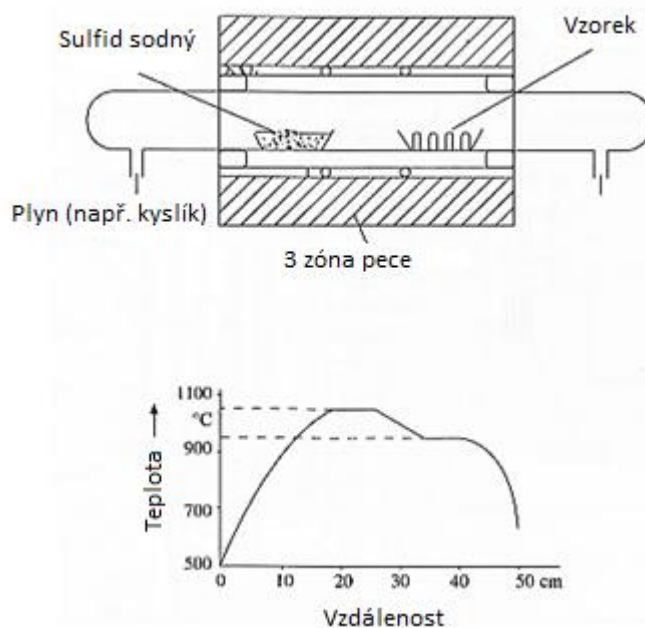
3.6.2 Vysokoteplotní koroze

Testování vysokoteplotní koroze v solném prostředí na kovech a slitinách je relativně složitější proces, než je testování oxidace nebo sulfidace. To samé lze tvrdit i o testování povrchových úprav. Hlavní problém u tohoto typu testování je ve způsobu nanášení solí na povrch součástí.

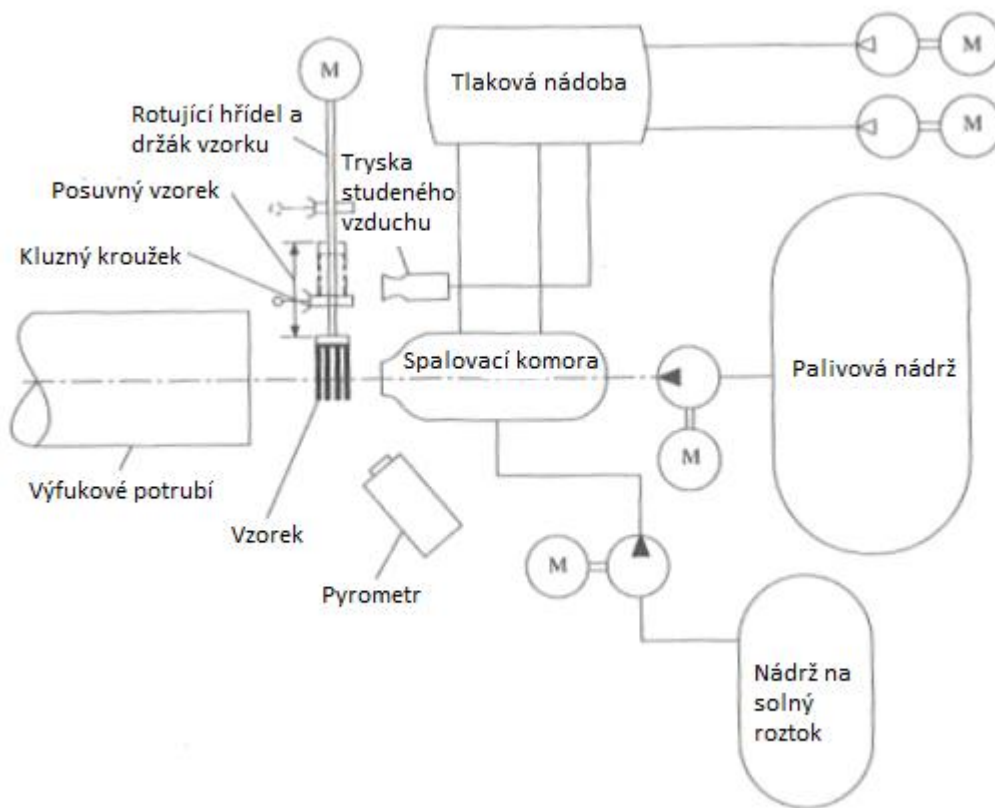
V dnešní době existuje několik způsobů testování vysokoteplotní koroze, ovšem jejich principy se v mnoha ohledech liší. Nejzákladnější metodou pro testování vysokoteplotní koroze je nanesení známého množství soli z nasyceného roztoku na povrch vzorků s následným měřením hmotnostních úbytků nebo přírůstků. Hlavním problémem této metody je odlupování vrstvy solí a následná oxidace obnaženého povrchu vzorků v průběhu testování.

Další využívanou metodou je tzv. „Bead Test“. Tento test je založen na průběžném odpařování soli na vzorky, kdy se sůl odpařuje za vysoké teploty v peci na povrch vzorků, které se nachází v části pece s nižší teplotou. Tento princip testování je zachován po celou dobu testu, viz Obr. 36.

Další možnou zkouškou je ponoření vzorků do roztavených solí po určitou, předem stanovenou dobu. Po provedení testu se vzorky vyhodnotí pomocí SEM a optické mikroskopie. Tento test není vhodný pro standardní simulaci korozního prostředí, ale funguje jako porovnávací zkouška jednotlivých materiálů mezi sebou. Další velmi často využívaná metoda je testování vysokoteplotní koroze za pomoci hořákové soupravy. Tento test má širokou škálu možností, ať už jde o nanášení roztoků solí, tak např. rychlost proudění plynu. Schéma tohoto testu je uvedeno na Obr. 37 [23].



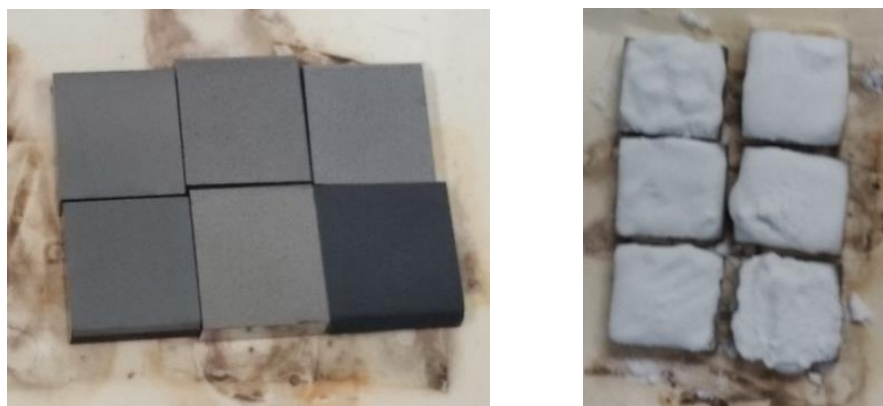
Obr. 36 Schematické znázornění „Bead Test“ [23]



Obr. 37 Schematické znázornění hořákové soupravy pro test vysokoteplotní koroze [23]

V této práci byla využita modifikovaná metoda nanesení známého množství solí na povrch materiálu s následným měřením hmotnostních úbytků nebo přírůstků, viz kapitola 3.7.2. Modifikovaný test vysokoteplotní koroze. Tato modifikovaná metoda byla provedena na dvou pracovištích. První pracoviště bylo na Technické univerzitě v Tampere na oddělení materiálového inženýrství. Druhé pracoviště bylo ve společnosti Výzkumný a zkušební ústav Plzeň s.r.o.

Co se týče prvního pracoviště, je zde uveden podrobný postup vysokoteplotního testování všech hodnocených povlaků. Podmínky zkoušky byly následující. Zkouška byla založena na nanesení určitého množství směsi solí o známém složení (59% Na_2SO_4 , 34,5% KCl a 6,5% NaCl) na povrch všech zde hodnocených povlaků. Takto připravené vzorky (viz Obr. 38) byly umístěny na keramické destičce do autoklávu (Obr. 39), kde byla pomocí zařízení na vývin vlhkosti po celou dobu testu udržována 30%ní vlhkost prostředí. Dále byly provedeny dvě měření, z nichž každé probíhalo v časovém intervalu 168 hodin. Mimo rozdílné teploty měly zkoušky veškeré parametry identické. Teplota prvního měření byla 525 °C a u druhého měření 575 °C. Následovalo vyjmutí vzorků z autoklávu a jejich zalití za studena pomocí dentakrylu. Tímto postupem nedojde ke ztrátě korozních produktů, které vznikly na povrchu vzorků v průběhu korozního testu. Poté byly vzorky rozřezány a opět zality, aby se mohlo uskutečnit metalografické pozorování v řezu všech zde hodnocených vzorků. Metalografické hodnocení proběhlo pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu. Exponované vzorky byly dále hodnoceny změnou prvkového složení. Toto hodnocení bylo provedeno pomocí prvkové analýzy EDAX. Na závěr byly veškeré výsledky analyzovány z hlediska vhodnosti jednotlivých povlaků v testovaném prostředí.



Obr. 38 Vzorky povlaků zleva před aplikací směsi solí a zprava po aplikaci směsi solí



Obr. 39 Zařízení pro hodnocení odolnosti materiálů proti vysokoteplotní korozi

Zkouška vysokoteplotní koroze, která byla provedena na druhém pracovišti ve společnosti VZÚ Plzeň a je založena na nanesení korozně agresivní směsi solí při teplotě 750 °C. Postup zkoušky byl následující: Nejprve byly vzorky vyleštěny na drsnost povrchu (Ra) max. 1 μm. Poté byly opláchnuty lihem a zahřáty v peci na teplotu 250 °C. Tento ohřev byl nezbytný pro správnou přilnavost solné vrstvy. Pro správnou simulaci podmínek a komparaci dosažených výsledků s publikacemi [41], [68], [69] a [70], byla zvolena směs solí v poměrech (40% Na₂SO₄ a 60% V₂O₅, což je eutektikum s nízkým bodem tání 550 °C). Tato směs byla rozmíchána s lihem a nanášena na povrch zde hodnocených vzorků v množství (3-5)g/cm². Poté došlo k vysušení této nanášené směsi po dobu 3h v peci při teplotě 100 °C. Před zkouškou v peci se vzorky zvažily a hmotnost byla měřena po každém cyklu. Počet cyklů byl v tomto případě zvolen 50, což bylo z důvodu snadné komparace dosažených výsledků se zahraničními výzkumy. Každý cyklus se skládal z 1 h v peci z karbidu křemíku a následného chlazení po dobu 20 minut při teplotě prostředí. Měření bylo provedeno na povlakovaných i na nitridovaných vzorcích.

3.6.3 Ponorné testy „Immersion test“

Díky ponorným testům jsme schopni hodnotit rozsah poškození koroze v závislosti na délce daného testu (setrvání vzorku v agresivním prostředí), jakož i další faktory, které mohou ovlivnit korozní proces. Tyto testy mohou zahrnovat sušení a opětovné ponoření vzorků do agresivního prostředí v případě cyklických testů. Dále mohou být v průběhu testů využity přístroje pro usnadnění měření. Ponorné testy jsou schopné generovat data, která jsou ukazatelem odolnosti materiálu, který je vystaven v průmyslovém odvětví ponoru v daném agresivním prostředí. Dále je důležité zmínit, že pokud je materiál v reálných aplikacích vystaven koroznímu prostředí např. 24 h, tak laboratornímu testování by měl být vystaven 240 h. Tato podmínka je v zájmu zlepšení vypovídající schopnosti korozní odolnosti hodnocených materiálů. Dále se také zintenzivňují určité negativní aspekty, které později v průmyslových aplikacích vedou k problémům. Toho se dosahuje zvýšením tlaku, koncentrací solí, teplotou nebo kyselostí roztoku. Zkouška by se měla několikrát opakovat, aby se ověřila přijatelná úroveň reprodukovatelnosti [71].

Obecně platí, že ponorné testy lze rozdělit do následujících dvou kategorií:

- Cyklický ponorný test

Tato zkouška zahrnuje cyklický postup měření, kdy jsou vzorky po určitou dobu ponořeny do agresivního prostředí. Poté se vzorek vyjme a provede se fáze oplachu a sušení, která je nezbytná pro správné vyhodnocení daného cyklu. Dále dojde k měření hmotnostních změn pro jednotlivé vzorky. Výsledkem těchto zkoušek je graf, který ukazuje váhové změny vzorků v průběhu jejich testování.

- Jednoduchý ponorný test

Při této zkoušce se hodnocený materiál ponoří do agresivního prostředí na určitou dobu, a po tomto časovém intervalu dojde k jeho vyjmutí a vyhodnocení korozního napadení.

Zkouška ponořením zůstává nejspolehlivější metodou, pokud jde o ověření, zda daný materiál obstojí v daném agresivním prostředí. Dále lze tvrdit, že tento test je velice ekonomický způsob, jak určit nejvhodnější materiál k ochraně součástí proti určitému agresivnímu prostředí [71]. Výzkumy, které se zabývaly touto problematikou, jsou uvedeny v literatuře [72] a [73]. V této práci byla provedena modifikovaná ponorná zkouška pro všechny zde hodnocené

povrchové úpravy. Postup této zkoušky je uveden v kapitole 3.7.1 Ponorné testy „Immersion test“. U tohoto modifikovaného postupu se dále měnily parametry podle účelu zkoušky a podle agresivity daného prostředí.

Byly provedeny ponorné testy s použitím agresivních prostředí H_2SO_4 a 0,1M HCl. Jako podkladový materiál byla použita konstrukční ocel W.Nr. 1.0533 (ČSN 11 523) o rozměrech $\varnothing 25 \times 5$ mm, a to z důvodu ověření ochranných vlastností (existence otevřené pórovitosti) všech hodnocených povlaků v korozně agresivních prostředí. Tyto vzorky byly zality za studena pomocí zalévací soupravy Struers. U takto zalitých vzorků byl proveden metalografický výbrus. Poté byly pomocí optické a skenovací elektronové mikroskopie vytvořeny fotografie mikrostruktur před korozními testy na povrchu a v řezu u všech hodnocených povlaků. Byla provedena kapilární zkouška, která ukázala nutnost použití utěšňovací ochrany po celém obvodu všech vzorků na jejich povrchu. Jako vhodná alternativa pro utěšňovací úpravu, byl použit silikonový tmel Lukopren S 8280. Po jeho vulkanizaci (3 mm / 24 h) se na vzorcích provedlo měření plochy (pomocí světelné mikroskopie), která byla vystavena koroznímu napadení. Po tomto úkonu se každý vzorek třikrát zvážil na váze s přesností 0,0001 g. K hodnoceným vzorkům se přidal do korozního prostředí ještě referenční vzorek, který byl využit k ověření správnosti měření hmotnosti vzorků po prvním a dalších vyndáních z korozního prostředí a následných váženích. První vážení vzorků bylo provedeno po 24 h. Při vážení se vzorky nejprve opláchly destilovanou vodou v lázni a posléze pomocí stříčky. Po tomto postupu byly vzorky vloženy do skříňové sušárny, kde schly při teplotě 100 °C po dobu 3 h. Po uplynutí této doby potřebné pro dokonalé vysušení hodnocených vzorků došlo k vyjmutí vzorků z pece a následovala 1h ponechání vzorků ve Schleiblerově exsikátoru. Po tomto postupu následovalo vážení pro zjištění hmotnostních úbytků nebo přírůstků u jednotlivých hodnocených povlaků. Vždy se nejprve zvážil referenční vzorek, který měnil svoji hmotnost s přijatelnou odchylkou $\pm 0,005$ g. Poté se zvážily všechny hodnocené vzorky, kdy každé měření proběhlo třikrát. Po tomto zvážení se vzorky vložily zpět do korozních prostředí. Po ukončení korozních testů bylo u všech vzorků provedeno vyhodnocení výsledné mikrostruktury pomocí optické a skenovací elektronové mikroskopie. Dále byl měřen obsah rozpuštěných prvků pomocí atomové absorpční spektroskopie (AAS), aby byla ověřena správnost možných hmotnostních úbytků, které se projeví na výsledných grafech. Měření bylo provedeno na oddělení Chemie Ing. Zdeňkem Oplem.

Postup ponorných testů použitých pro zjištění odolnosti povrchových úprav proti látkám, které se využívají pro moření součástí v energetickém průmyslu je následující: Doba expozice byla zvolena 24 h. Po uplynutí této doby byly vzorky vyjmuty pinzetou z kádinky a opláchnuty pomocí destilované vody. Po tomto oplachu byly vzorky umístěny do skříňové sušárny, kde byly vystaveny teplotě 100 °C po dobu 3 h. Po uplynutí této doby, která je potřebná pro dokonalé vysušení, byly vzorky umístěny do Schleiblerova exsikátoru a zde ponechány až do jejich vyhodnocení pomocí světelné mikroskopie. U vzorků, kde došlo k viditelné reakci s mořícím prostředím, byl proveden metalografický výbrus. Tyto vzorky byly nařezány na laboratorní řezačce, kde bylo zvoleno jako chladící medium stlačený vzduch a líh, aby nedošlo v řezu vzorků ke korozi, která by nebyla vyvolána předchozím testováním. Takto rozřezané vzorky se zalily opět za pomoci dentacrylu. Dále došlo k jejich broušení a leštění. Podle modifikovaného postupu, který byl upraven pro tento typ korozních zkoušek, viz kapitola 3.7.3 Metalografická příprava žárově stříkaných povlaků po korozních testech.

3.6.4 Potenciodynamické korozní zkoušky

Je to metoda nedestruktivní detekce provozní degradace materiálů na principu měření elektrochemických polarizačních křivek. Metoda má vysokou citlivost a reprodukovatelnost. S ohledem na vysokou míru korelace (vztah dvou veličin, kdy při změně jedné se změní i druhá) elektrochemických parametrů se tato metoda jeví jako perspektivní nástroj stanovení provozní degradace povlaků vytvořených technologií HVOF. Na tvar polarizačních křivek má vliv chemické složení a mikrostruktura materiálu, a také míra jeho degradace. Tato měření mohou zachytit změny, ke kterým dochází při dlouhodobém provozu, a jsou tedy vhodná pro hodnocení strukturní stability povlaků namáhaných komponentů energetických zařízení. Velkou výhodou metody je možnost jejího nedestruktivního způsobu provedení a relativně malé realizační náklady. Všechna měření se provedla ve společnosti Výzkumný a zkušební ústav Plzeň s.r.o. na oddělení Metalografie.

Metodika stanovení elektrochemických polarizačních křivek

Elektrochemické polarizační křivky se stanovují v elektrolytu koncentrovaného roztoku 0,5-2,5M H₂SO₄ nebo se také používá citran sodný s optimalizovanou hodnotou pH v intervalu polarizačních potenciálů -800 až 1000 mV (vztaženo k nasycené kalomelové elektrodě), při rychlosti změny polarizačního potenciálu 2 mVs⁻¹. Teplota elektrolytu je 40 °C. Měření se provádí potenciostaty GAMRY Reference 600TM v režimu eliminace odporu elektrolytu. Měření proběhlo na pracovišti VZÚ Plzeň s.r.o. K měření se používají průtočné elektrochemické cely. Cely mají objem 50 ml a jsou trvale osazeny grafitovou elektrodou, vtokem a odtokem měřicího elektrolytu. Pro měření se cela kompletuje s nasycenou kalomelovou elektrodou. Konstruktivní řešení cely umožňuje zachování konstantní geometrie rozmístění elektrod a hydrodynamických podmínek v cele. Průtok elektrolytu celou je 1 l/min. Průtok elektrolytu celou a vyhřívaným zásobníkem o objemu 250 ml je zajišťován pomocí membránového čerpadla. Měření plochy vzorků se provádí obrazovou analýzou. Elektrická izolace se provádí silikonovou pryží LUKOPREN S 8280. Pro laboratorní měření je vzorek zalit do epoxidové pryskyřice. Takto připravený vzorek je vložen přes těsnicí adaptér do cely.

Na polarizační křivce lze odlišit dvě základní oblasti: pásma aktivity a pasivity. Pásmu aktivity odpovídá interval polarizačního potenciálu -0,75 V až -0,2 V. Tato oblast je pro hodnocení degradace méně významná. Pásmo pasivity leží v intervalu potenciálů -0,2 V až 0,85 mV. Proudové hustoty v pásmu pasivity jsou až řádově menší než v pásmu aktivity. Sekundární pásma v oblasti pasivity mohou odpovídat rozpouštění fází (hlavně karbidů) a hranic zrn. Množství a velikost píků na ose závisí na složení a mikrostrukturu studovaného materiálu. Pro hodnocení provozní degradace je rozhodující průběh polarizační křivky v oblasti pasivity. Potenciodynamickou zkouškou koroze materiálů se dá hodnotit korozní odolnost a degradace materiálů energetických zařízení. Vzorky pro měření musí mít max. Ø 20 mm a je důležité znát přesnou hustotu povlaků. Před měřením se musí povlaky zdokumentovat na optickém mikroskopu. Elektrolyt má teplotu 40 °C (0,5-2,5M H₂SO₄) a je velice důležité udržovat teplotu konstantní. Zařízení se skládá z termostatu, nádoby s elektrolytem, čerpadla, měřicí cely a potenciostatu. Měří se ve tří elektrodovém uspořádání (vzorek, pomocná elektroda, referenční měřicí elektroda). Při leptání roste proud, a tím se zvětšuje plocha. Povrch koroduje v pásmu aktivity a nikoliv v pásmu pasivity [18].

Dále je důležité zmínit, že změna, kdy dojde k odchýlení od rovnovážné hodnoty, se nazývá polarizace. A vztah mezi touto změnou a hodnotou skutečné proudové hustoty vyplývající z této změny vytváří tzv. polarizační křivku. Jak už bylo popsáno výše, polarizační křivky se využívají ke studiu korozního chování materiálů. Z polarizačních křivek lze také určit oblasti potenciálů, při nichž dochází k selektivnímu rozpouštění některých fází v závislosti na konkrétní proudové hustotě [20]. Je-li polarizace vyvolána vnějším zdrojem proudu, pak při jisté odchylce při aplikované proudové hustotě E_j od rovnovážného potenciálu E_{KOR} , tj. při anodové polarizaci s přepětím (2), odpovídá závislost mezi η_A (změna potenciálu) a aplikovanou proudovou hustotou Tafelově vztahu pro přepětí elektrodových reakcí (3):

$$\eta_A = E_j - E_{KOR} > 0,025, \quad (2)$$

$$\eta_A = b_A \log j + a_A, \quad (3)$$

kde b_A je Tafelova konstanta pro anodovou reakci a $a_A = -b_A \log j_0$. Výměnná proudová hustota j_0 je úměrná změně standardní volné entalpie pro přechod iontů kovu z jeho mřížky do roztoku [18].

Význam potenciálových polarizačních křivek:

Poloha a tvar polarizačních křivek závisí jak na složení roztoku a jeho teplotě, tak i na chemickém složení a struktuře materiálů. Polarizační křivky se mohou využívat jak ke studiu korozního chování materiálů, tak i k výběru selektivního leptání některých charakteristických fází různých materiálů. Celkem lze na polarizační křivce rozeznat tři hlavní oblasti a několik oblastí spadajících do těchto tří hlavních, viz Obr. 40 [18].

1.) Oblast aktivity

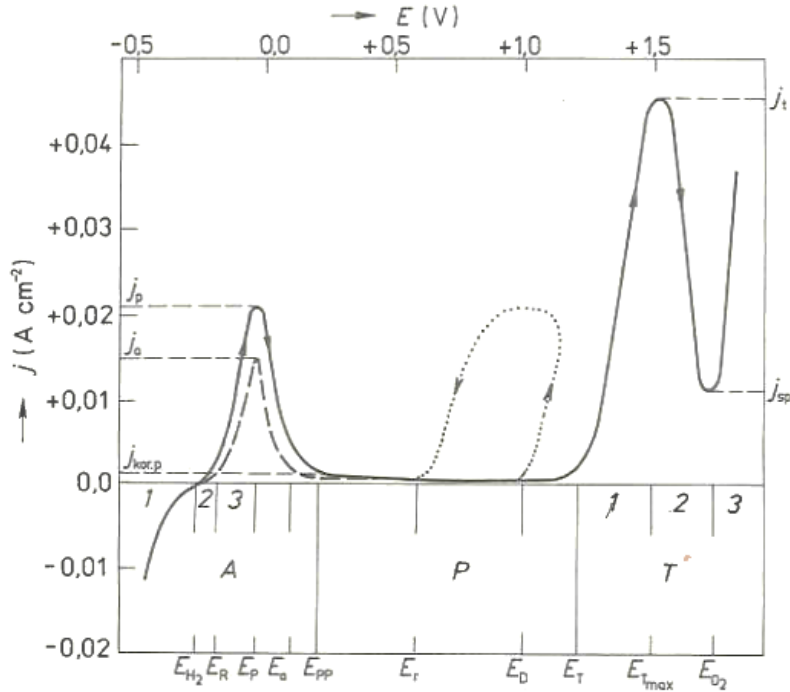
Do oblasti aktivity spadá oblast vylučování vodíku, což je při potenciálech zápornějších než E_{H_2} . Další oblast je oblast imunity, která leží mezi potenciály E_{H_2} a E_R . Pásmo koroze mezi potenciály E_R a E_{PP} má křivku ve tvaru charakteristického „nosu“, jehož maximum odpovídá kritické pasivační proudové hustotě j_p [18].

2.) Oblast pasivity

Při potenciálech kladnějších, než je pasivační potenciál E_P přechází materiál do oblasti pasivity [18].

3.) Oblast transpasivity

Do oblasti transpasivity zahrnujeme tři oblasti. V první oblasti je koroze v transpasivním stavu mezi potenciály E_T a E_{Tmax} a dosahuje maxima odpovídající proudové hustotě j_t . Ve druhé oblasti se pasivita pohybuje okolo potenciálů E_{O_2} a je charakterizovaná snížením korozní proudové hustoty až na hodnotu j_{sp} . A třetí oblast je nad potenciálem E_{O_2} a dochází k vylučování kyslíku, viz Obr. 40 [18].



Obr. 40 Potenciálová polarizační křivka [18]

3.6.5 Korozní zkoušky solnou mlhou

Tento text je výtažkem z normy ČSN EN ISO 9227 [74]. Je zjištěno, že výsledky koroze v solné mlze jako takové se nedají považovat za ukazatel koroze pro všechna ostatní korozní prostředí, ve kterých se daný materiál může vyskytovat. Stejně tak získané výsledky touto zkouškou nemají být považovány za přesnou informaci o korozní odolnosti těchto materiálů v provozu. Přesto však tato metoda umožňuje kontrolu srovnatelné úrovně kvality kovových materiálů, ať už s protikorozní ochranou nebo bez ní [74].

Zkoušky solnou mlhou jsou obecně vhodné jako zkoušky protikorozní ochrany k rychlému zjištění porů a defektů organických i anorganických povlaků. Tato zkouška se také využívá jako zkouška porovnávací. Norma pro zkoušku solnou mlhou nestanovuje rozměry zkušební vzorku ani dobu expozice. Tyto parametry byly zvoleny s ohledem na co nejvyšší kvalitu provedení této zkoušky. Jako parametry zkoušky se používá specifikace zařízení, ve kterém se testy provádí, dále pak použité chemikálie a v neposlední řadě, zdali testy probíhají v neutrální solné mlze (NSS), nebo v okyselené solné mlze (AASS), anebo okyselené solné mlze s chloridem měďnatým [74].

Zkušební roztoky:

Příprava roztoku chloridu sodného se provádí v destilované nebo deionizované vodě, jejíž konduktivita při teplotě $25\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ není vyšší než $20\text{ }\mu\text{S/cm}$. V takto zvoleném kapalném prostředí se rozpustí takové množství chloridu sodného, aby vznikl roztok o koncentraci $50\text{ g/l} \pm 5\text{ g/l}$. Hodnota pH solného roztoku se upravuje podle požadované hodnoty pro danou zkoušku [74].

Zkouška NSS:

- Hodnota pH solného roztoku se upravuje na hodnotu pH rozprášeného roztoku, kde se toto měří při teplotě $25\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$. Hodnota pH je pak v rozmezí 6,5 až 7,2 [74].

Zkouška AASS:

- Hodnota pH solného roztoku se upravuje na hodnotu pH rozprášeného roztoku přidáním ledové kyseliny octové, kde se toto měří při teplotě $25\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$. Hodnota pH je pak v rozmezí 3,1 až 3,3 [74].

Zkouška CASS:

- Solný roztok se upravuje přidáním dihydrátu chloridu měďnatého tak, aby byla výsledná koncentrace $0,26 \text{ g/l} \pm 0,02 \text{ g/l}$ [74].

Zařízení:

Pro správné provedení zkoušky musí být všechny součásti, které jsou ve styku s rozprašovaným roztokem vyrobeny z materiálů, které vykazují odolnost proti korozi způsobenou zkušební roztokem. Zkušební komora musí zaručit, že budou splněny podmínky rovnoměrné distribuce mlhy. Horní část komory musí být zkonstruována tak, aby kapky mlhy, které se vytvoří na jejím povrchu, nestékaly na zkušební vzorky. Komora a její obsah se udržují na stanovené teplotě. Teplota se musí měřit ve vzdálenosti nejméně 100 mm od stěn komory. Doporučený tlak stlačeného vzduchu by měl být $98 \text{ kPa} \pm 10 \text{ kPa}$. Vzduch před vstupem do rozprašovací trysky se musí filtrovat a zvlhčovat, aby se zabránilo odpaření vody z rozprašovaných kapek. Zvlhčování probíhá přes destilovanou vodu, kde je výška hladiny udržovaná automaticky, aby se zajistilo odpovídající zvlhčení. Jestliže byla jednou komora použita pro zkoušku AASS nebo CASS, popř. byla použita pro jakýkoliv jiný účel s roztokem jiného složení, než je předepsáno pro zkoušku NSS, nesmí už být použita pro zkoušku NSS [74].

Způsob vyhodnocování korozní agresivity ve zkušební komoře:

Pro správnou reprodukovatelnost výsledků je velmi důležité dodržovat intervaly kontroly korozní agresivity. U zařízení, které pracuje v nepřetržitém provozu, jsou intervaly kontrolní zkoušky mezi dvěma kontrolami obvykle 3 měsíce. Ke stanovení korozní agresivity se musí použít čtyři až šest referenčních kovových vzorků zhotovených z oceli. Referenční vzorky se rozmístí po celé korozní komoře nechráněnou stranou nahoru pod úhlem $20^\circ \pm 5^\circ$ ke svislici. Během ověřování musí být komora zaplněna vzorky z inertních materiálů (např. plastu nebo skla). Po ukončení testu se vzorky okamžitě vyjmou ze zkušební komory a odstraní se z nich ochranný povlak. Korozní zplodiny se odstraní mechanickým a chemickým čištěním jak je popsáno v ISO 8407. K chemickému čištění se využívá roztok obsahující 20% citranu amonného $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ a čistí se po dobu 10 minut při teplotě $23 \text{ }^\circ\text{C}$. Po každém intervalu se vzorky při teplotě laboratoře důkladně opláchnou vodou, potom následuje oplach etanolem a následně se osuší. Referenční vzorky se zváží s přesností na 1 mg. Pro stanovení úbytku hmotnosti kovu na čtverečný metr povrchu referenčního vzorku se zjištěný úbytek hmotnosti vydělí plochou

exponovaného povrchu referenčního vzorku. Velmi podobný postup vyhodnocování korozní agresivity ve zkušební komoře platí i pro zkoušku AASS a CASS. Ovšem v této práci se tyto zkoušky neprovádějí, tak není důvod, aby tato práce obsahovala jejich popis v plném znění. Konkrétní číselné hodnoty a postup těchto zkoušek na vyhodnocení korozní agresivity ve zkušební komoře popisuje norma ČSN EN ISO 9227 [74].

Zkouška, zkušební vzorky a jejich uspořádání:

Počet a typ zkušebních vzorků, jejich tvar a rozměry musí být stanoveny v souladu se specifikací na zkoušený materiál nebo výrobek. Pokud tyto parametry nejsou specifikovány, tak musí být dohodnuty mezi partnery, kteří chtějí tuto zkoušku provést. Zkušební vzorky musí být v komoře umístěny tak, aby nebyly ve směru proudění mlhy z rozprašovací trysky. Velmi důležitý je úhel, pod kterým jsou vzorky v korozní komoře vystaveny působení solné mlhy. Tento úhel musí být co nejbližší 20° ke svislici, ale vždy musí být v intervalu hodnot 15°-25°. Doba trvání zkoušky musí odpovídat ustanovení specifikace na zkoušený materiál nebo výrobek. Doporučené doby expozice jsou 2 h, 6 h, 24 h, 48 h, 96 h, 168 h, 240 h, 480 h, 720 h a 1000 h. Doba zkoušky v této práci byla zvolena 240 h [74].

Zpracování vzorků po zkoušce:

Po ukončení testování se vzorky vyjmou z komory a nechají se 0,5 h až 1 h oschnout, aby se snížilo nebezpečí odstranění korozních zplodin. Před hodnocením se z povrchu odstraní zbytky rozprášeného roztoku. Vhodným způsobem je použití buď oplachu nebo ponoru do čisté tekoucí vody nebo vody nepřesahující teplotu 40 °C. Dále následuje osušení vzduchem o tlaku nepřesahující 200 kPa ze vzdálenosti přibližně 300 mm. V příloze 9 je schematicky uvedena jedna z možných konstrukcí komory se zařízením pro úpravu odváděné mlhy z odpadní vody [74].

Veškeré výsledky zde hodnocených povrchových úprav korozních zkoušek v solné mlze byly naměřeny na Západočeské univerzitě v Plzni na katedře Materiálového inženýrství a strojírenské metalurgie.

3.7 Vytvořené experimentální postupy

V této kapitole jsou shrnuty všechny autorem této práce vytvořené, odzkoušené a provedené experimentální zkoušky a postupy, které se již v dnešní době využívají ve společnosti Výzkumný a zkušební ústav Plzeň s.r.o.

3.7.1 Ponorné testy „Immersion test“

Toto testování bylo vyvinuto ve společnosti Výzkumný a zkušební ústav Plzeň s.r.o. ve spolupráci oddělení Žárových nástřiků s oddělením Chemie. Tato zkouška umožňuje hodnotit v libovolném agresivním prostředí (korozním) veškeré povrchové úpravy i povrchy široké škály materiálů. Pokud jde o hodnocení žárových nástřiků, na kterých byla tato metoda odzkoušena, tak zde jde v první řadě o volbu hodnoceného povlaku, s čímž také souvisí volba správných nástřikových parametrů. Jako nejvhodnější podkladový materiál se jeví materiál Wr.Nr. 1.0421. Tento materiál má nižší korozní odolnost, což vyhovuje identifikaci otevřené pórovitosti, kterou tato zkouška také dokáže odhalit. Zvolené rozměry zkušebního vzorku byly Ø25 mm x 5 mm. Pro tuto zkoušku je nejvhodnější podrobit testování tři vzorky od každého povlaku. Tím je dosaženo správnosti dosažených výsledků. Nejprve dojde k zalití vytvořených vzorků. Pro zalití vzorků se využije zalévací souprava od firmy Struers EpoFix Kit. Tato sada obsahuje tvrdidlo Hardener a pryskyřici EpoFix Resin. Po jejich zatvrdnutí, což je doba 48 h na vzduchu se vzorky vyjmou ze zalévacích misek. Vyjmuté vzorky se zrousí brusným papírem o zrnitosti 220 a zkrátí pomocí laboratorní pily na stejnou výšku (13 mm). Tento rozměr musí být u všech vzorků stejný, aby se dodržel stejný objem pro všechny hodnocené vzorky. U takto připravených vzorků se srazí z obou stran hrany pro snadnější leštění. Vzorky se dále označí pneumatickým perem. Poté se vzorky vybrousí a vyleští. Velice důležité je, aby jak postup broušení, tak postup leštění probíhal bez použití leštící hlavy, tedy každý vzorek se připravil v manuálním režimu. Je podstatné, aby nedošlo ke zbroušení celého povlaku. V nejlepším případě by mělo dojít jen k úpravě povrchu tak, aby došlo k co nejmenšímu úběru hodnoceného povrchu. Dále se musí veškeré hodnocené povlaky vyfotit pro pozdější porovnání změny jejich mikrostruktury. Focení se provádí na povrchu hodnocených vzorků. Dále musí být s touto přípravou vytvořena ještě skupina vzorků pro fotografování v řezu povlaků. Po vytvoření fotografií pomocí OM a SEM před testy se na povrchu po obvodu nanese silikonový tmel s obchodním označením Lukopren S 8280, viz Obr. 193. Po jeho vulkanizaci 3 mm / 24 h se na vzorcích provede měření plochy, která bude

podléhat koroznímu napadení v celém průběhu zkoušky. Toto měření se provede pomocí zařízení USB mikroskop s označení AM 7000, viz Obr. 41. Dále se všechny vzorky umístí do skříňové sušárny a tam nechají dvě hodiny. Poté se na další jednu hodinu vloží do Scheiblerova exsikátoru. Dále se každý vzorek třikrát zváží na váze Sartorius 1602 MP. Z těchto tří hodnot se vypočte jejich průměrná hodnota. K těmto vzorkům se ještě přidá tzv. referenční vzorek, což je spojení jen dentakrylu s Lukoprenem, který se také třikrát zváží. Tento referenční vzorek slouží k ověření, zda Lukopren i dentakryl nevykazují v průběhu testování žádné změny. Před umístěním hodnocených vzorků do korozního prostředí se horní okraj nádoby natře silikonovou vazelinou a přiloží se víčko, aby byly dosaženy relativně neovlivněné podmínky zkoušky. Po vložení všech vzorků do měřících kádinek se na svrchní straně kádinek vytvoří lihovým fixem ryska, aby bylo vidět, zdali nedochází k odpařování korozního prostředí. Pokud ano musí se pravidelně dolévat. V průběhu testování se zaznamenává čas a teplota v místnosti, kde dochází ke koroznímu měření. Vyjmutí hodnocených vzorků se provádí po prvních 24 h. Nejprve se vzorek vyjme z korozního prostředí. Zde je velice důležitý oplach. Poté je každý vzorek opláchnut v lázni s destilovanou vodou, dále také pomocí stříčky a poté opět destilovanou vodou. Po tomto postupu se vzorky vloží do skříňové sušárny, kde schnou při teplotě 100 °C po dobu 2 h. Po uplynutí této doby potřebné pro dokonalé vysušení hodnocených vzorků dojde k vyjmutí vzorků z pece a následuje 1h ponechání ve Schleiblerově exsikátoru. Poté následuje vážení, pro zjištění hmotnostních úbytků nebo přírůstků u jednotlivých hodnocených povlaků. Vždy se nejprve váží referenční vzorek, který by neměl měnit hodnotu. Přijatelná odchylka od hmotnosti, kterou měl referenční vzorek před vložení do korozního prostředí je $\pm 0,0005$ g. Po této kontrole, a pokud je vše v pořádku dojde k zvážení hodnocených vzorků. Každý vzorek je měřen 3x. Po zvážení se vzorky opět vkládají do korozního prostředí. Po vložení všech hodnocených vzorků včetně referenčního do korozního prostředí se zkontroluje ryska, zda nedošlo k úbytku objemu korozního prostředí a případně se doplní do úrovně rysky. Tento postup se opakuje až do doby než dojde k viditelnému poškození jednotlivých povlaků, což je velice různé, a proto se další cykly u jednotlivých povlaků z časového hlediska velice liší. Intervaly, které se dle odborné literatury nejvíce využívají, jsou po: 0 h, 24 h, 72 h, 144 h, 240 h. Po ukončení korozních testů dojde k odstranění těsniva po obvodu vzorků (Lukoprenu S8280) pomocí nože, nebo jiného ostrého předmětu (žiletka). Dále se musí vzorky opláchnout pomocí odmašťovač (Jar), otřít vatou, opláchnout čistým lihem a osušit stlačeným vzduchem. Poté dojde k hodnocení vzorků

pomocí SEM a OM, a to na povrchu povlaku. Dále dojde k jejich rozřezání pomocí laboratorní řezačky, kdy se jako chladicí kapalina používá líh, aby nebyly ovlivněny korozní produkty vytvořené na povrchu hodnocených vzorků. Po rozřezání se vzorky zalijí opět stejným postupem, viz výše. Následuje metalografická příprava, viz postup „Metalografická příprava žárově stříkaných povlaků po korozních testech“. Poté dojde k hodnocení vzorků pomocí SEM a OM v řezu. Dále se provede chemický rozbor lázni po ponorných testech. Postup tohoto rozboru je následující: V lázních po vyjmutí vzorků je značný obsah nerozpuštěných částí hodnoceného materiálu. Tento obsah je nutné převést do roztoku. Po této přípravě dojde ke stanovení obsahu rozpuštěných prvků pomocí atomové absorpční spektroskopie (AAS). Výsledkem testu je obsah jednotlivých prvků v mg v lázni. Tento test je důležitý pro potvrzení, že grafy, které znázorňují hmotnostní úbytky, jsou správné. V poslední fázi testování dojde k porovnání hmotností přírůstků na straně roztoku a úbytků na straně grafického znázornění (výsledný graf hmotnostních úbytků) v celém průběhu zkoušky. Tyto hmotnosti by se měly shodovat se zvolenou přesností, která je test od testu rozdílná.



Obr. 41 USB mikroskop AM 7000 od firmy Dino-Lite Pro HR umístěný na stojanu

3.7.2 Modifikovaný test vysokoteplotní koroze

Test vysokoteplotní koroze se provádí z důvodů nasimulování podmínek, které se vyskytují v kotlích, rafinérských pecích anebo v plynových turbínách. V těchto zařízeních se nejčastěji využívají zbytkové topné oleje. Tento typ paliva se využívá z důvodů vyčerpání ušlechtilých paliv a v neposlední řadě i z ekonomických důvodů. Topné oleje obsahují sodík, vanad a síru. Tyto prvky jsou brány v tomto případě jako nečistoty hlavně proto, že tvoří sloučeniny Na_2SO_4 (bod tání $884\text{ }^\circ\text{C}$) a V_2O_5 (bod tání $670\text{ }^\circ\text{C}$) díky reakcím, které probíhají ve spalovacích systémech [75], [76] a [77]. Tyto sloučeniny obecně známé jako popel se ukládají na povrchu materiálů a vyvolávají zrychlenou oxidaci (vysokoteplotní korozi). Další vlastností sloučenin vanadu je, že fungují jako katalyzátory oxidace, a tím umožňují kyslíku a jiným plynům v atmosféře rychle difundovat na povrch materiálu, a tím vytvářet další oxidaci [78].

V boji proti vysokoteplotní korozi se využívá několik různých opatření, ale lze konstatovat, že většina z nich zabraňuje vysokoteplotní korozi anebo ji omezuje pouze částečně a dočasně. Aplikace ochranných povlaků se proto jeví jako nejúčinnější, a tím pádem i nejekonomičtější řešení. Ovšem ne každý ochranný povlak se hodí pro každý typ prostředí, a proto je velmi důležité zjistit, které povlaky poskytují ochranu v konkrétním prostředí.

V tomto textu je popsána zkouška vysokoteplotní koroze, která je založena na působení korozně agresivní směsi solí při teplotě $900\text{ }^\circ\text{C}$. Postup zkoušky byl následující: Nejprve byly vzorky vyleštěny na drsnost povrchu $R_{a_{\max.}} = 1\text{ }\mu\text{m}$. Poté byly opláchnuty lihem a zahřáty v peci na teplotu $250\text{ }^\circ\text{C}$. Tento ohřev byl nezbytný pro správnou přilnavost solné vrstvy. Pro správnou simulaci podmínek a komparaci dosažených výsledků byla zvolena směs solí v poměrech 40% Na_2SO_4 a 60% V_2O_5 , což je eutektikum s nízkým bodem tání $550\text{ }^\circ\text{C}$. Tato směs byla rozmíchána s lihem a nanášena na povrch zde hodnocených vzorků v množství $(3-5)\text{g/cm}^2$. Poté došlo k vysušení této nanášené směsi po 3 h v peci při teplotě $100\text{ }^\circ\text{C}$. Před zkouškou v peci se vzorky zvážily a hmotnost byla měřena po každém cyklu. Počet cyklů byl v tomto případě zvolen 50, což bylo v tomto případě z důvodu snadné komparace dosažených výsledků. Každý cyklus se skládal z 1 h v peci z karbidu křemíku a následného chlazení po dobu 20 minut při pokojové teplotě. Měření bylo provedeno na povlakovaných i na nitridovaných vzorcích.

3.7.3 Metalografická příprava žárově stříkaných povlaků po korozních testech

Metalografická příprava je nezbytnou součástí studia mikrostruktury žárově stříkaných povlaků po korozních testech. Pro zhotovení příčných řezů se využívá preparační metoda a touto metodou se získávají přesnější informace pro vyhodnocení mikrostruktury žárových nástřiků po korozním testování pomocí mikroskopických metod. Jedná se o metodu poloautomatické přípravy. Jako zařízení, které bylo využito pro metalografickou přípravu vzorků pro zde uvedené zkoušky, bylo zařízení LECO Spectrum System 2000 (pracoviště VZÚ Plzeň s.r.o.).

Žárově stříkané povlaky vyžadují zvláštní opatrnost při oddělování části vzorku z celkového objemu vzorku. Je velmi důležité použít řezné kotouče, které jsou určeny pro řezání tvrdých materiálů. Pro tento úkon byly použity řezné kotouče od firmy LECO, která se specializuje přímo na metalografickou přípravu vzorků. Řezání musí být provedeno od povlaku směrem k základnímu materiálu. U všech zkušebních vzorků, u kterých dochází k hodnocení koroze, je velmi důležité nepoužívat žádnou chladicí kapalinu a zajistit velmi malý posuv v místě řezu, a také kontrolovat řeznou sílu. Jako chladicí kapalina se ve všech těchto případech hodnocení korozního napadení využívá čistý denaturovaný líh. Tímto způsobem se do povlaku nevnáší vlhkost v podobě chladicí kapaliny, a tím nedochází k ovlivnění hodnocených vzorků s povlaky. Při řezání se do povlaků vnáší tlakové pnutí, které výslednou strukturu hodnoceného povlaku nijak neovlivňuje. Takto oddělený vzorek musí být následně očištěn, ale opět je velmi důležité využití jako oplachovacího média denaturalizovaný líh. Je vhodné zbrousit boční hrany vzorku a zkosit ostré hrany na straně povlaku. Také je velmi vhodné zabrousit spodní hranu substrátu a zbavit ji tak nečistot, aby bylo možné zabránit případné oxidaci. Takováto operace broušení se nejlépe uskutečňuje na brusném papíře o zrnitosti P220. Takto upravený vzorek očištíme denaturovaným lihem a vysušíme teplým vzduchem.

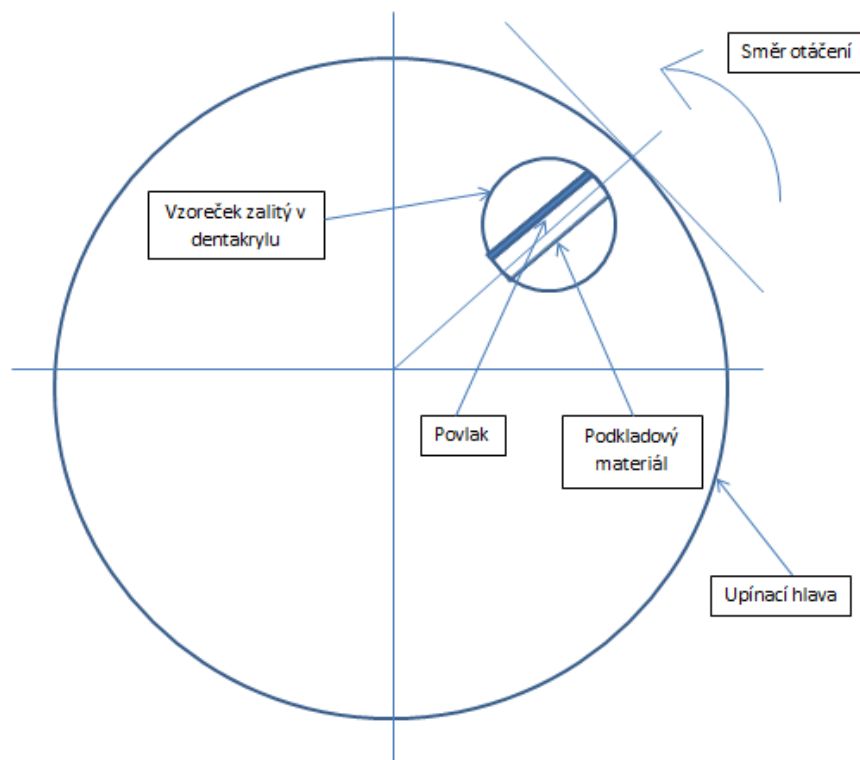
Pro zalévání vzorků se v dnešní době využívají především dvě metody. Zalévání za studena a zalévání pod tlakem za tepla. Pro vzorky žárových nástřiků se doporučuje využití metody za studena. V tomto případě totiž nedochází k ovlivnění povlaku vysokými teplotami, které by mohly ovlivnit výslednou mikrostrukturu povlaku.

Další postup pro přípravu metalografického výbrusu je krok broušení a následné leštění. Pro broušení se využívá několik brusných papírů, které se upevňují do zařízení LECO. Délka

těchto procesů nepřesahuje 1 minutu, pro každý proces. Jako chladicí kapalina se využívá denaturovaný líh. Toto médium se využívá proto, že je velmi důležité u metalografického výbrusu vzorků, aby nedocházelo k ovlivnění jiným druhem chladícího média např. vodou, což by mělo neblahé následky na výsledek měření.

Přípravek, do kterého se upínají vzorky, je držák s celkovým počtem devíti upínacích otvorů. Upínání vzorků do přípravku se provádí na speciální rotační podložce, která je součástí přípravku. Orientace povlaku ke směru otáčení přípravku musí být dle Obr. 42. Přípravek s upněnými vzorky se následně zasune do rotační hlavy brousícího stroje. Poté se na zařízení navolí příslušné parametry broušení a leštění.

Po každém kroku jednotlivých operací musí dojít k důkladnému očištění všech vzorků denaturovaným lihem a jejich osušení stlačeným vzduchem. Tyto vzorky jsou upevněny v hlavě přípravku. Důležité je tyto vzorky neuvolňovat z upínací hlavy, aby nedošlo ke změně jejich polohy pro další postup. Dalším krokem je leštění. Při leštění se odstraňují stopy po broušení. Všechny operace broušení a následného leštění jsou zachyceny v Tab. 6.



Obr. 42 Schéma orientace povlaku ke směru otáčení přípravku

Tab. 6 Chronologický postup všech operací při broušení a leštění

	Čas [s]	Chladicí kapalina	Rychlost [m/min]	Zatížení na jeden vzorek [N]	Zrnitost brusných papírů SiC a plátna
1	50	Lih	300	15	320
2	50	Lih	300	15	800
3	50	Lih	300	15	1200
4	50	Lih	300	15	2000 (3 μ m)
5	45	Lih	300	15	4000 (1 μ m)
6	45	Lih	300	15	DP-Spray 1 μ m + MD Nap

4 VÝSLEDKY

4.1 Optimalizované nástřikové parametry

Všechny výsledky zkoumání mikrostruktury, tvrdosti, mikrotvrdosti, a abrazivní odolnosti (ASTM G-65) pro jednotlivé povlaky, které jsou zde uvedeny, jsou již výsledky povlaků nástřikovaných optimalizovanými parametry. Tato práce se zabývá korozní odolností těchto povlaků a dále se snaží porovnat antikorozi vlastnosti těchto povlaků s nerezovou nitridovanou ocelí, proto je zde uvedena jen tabulka výsledných nástřikových parametrů a ne výsledky optimalizace parametrů pro jednotlivé nástřiky, viz Tab. 7. Zmínka o provedené optimalizaci parametrů zde hodnocených nástřiků je uvedena hlavně proto, aby byl jasný postup zpracování této práce a vyzdvížena důležitost optimalizace nástřikových parametrů u žárových nástřiků.

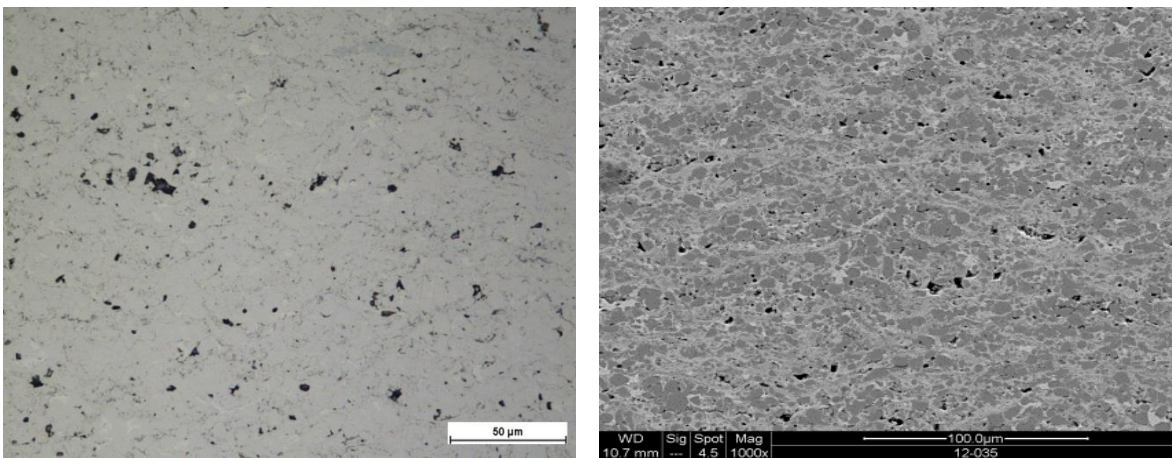
Tab. 7 Parametry nástřiku pro jednotlivé zde hodnocené povlaky

Povlak	Barel	Depoziční vzdálenost	Tlak nosného plynu (argon)	Průtok nosného plynu (argon)	Otáčky šneku podavače prášku
$\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$	4''	360 mm	50psi	7 l/min	170 ot/min
$\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-CoNiCrAlY}$	6''	420 mm	50psi	6 l/min	170 ot/min
TiMoCN-29\%Ni	6''	380 mm	50psi	6 l/min	170 ot/min
Hastelloy C-276	4''	360 mm	50psi	6 l/min	170 ot/min
Stellite 6	6''	360 mm	50psi	6,5 l/min	170 ot/min
NiCrBSi	4''	360 mm	50psi	6 l/min	170 ot/min

4.2 Mikrostruktura povlaků

Pro hodnocení mikrostruktury povlaků byl použit světelný mikroskop Nikon Epiphot na oddělení Metalografie ve Výzkumném a zkušebním ústavu v Plzni s.r.o. Dále byl využit řádkovací elektronový mikroskop pro rutinní analýzy FEI Quanta200 a řádkovací elektronový mikroskop JEOL JSM-7600F s autoemisní katodou, který je vybaven detektory EBSD, EDS a WDS nejen pro zkoumání mikrostruktury a prostorové homogenity vrstev, ale i pro prvkovou analýzu a elektronovou mikro-difrakci. Výsledné fotografie mikrostruktury jednotlivých povlaků jsou uvedeny na Obr. 43 až Obr. 49.

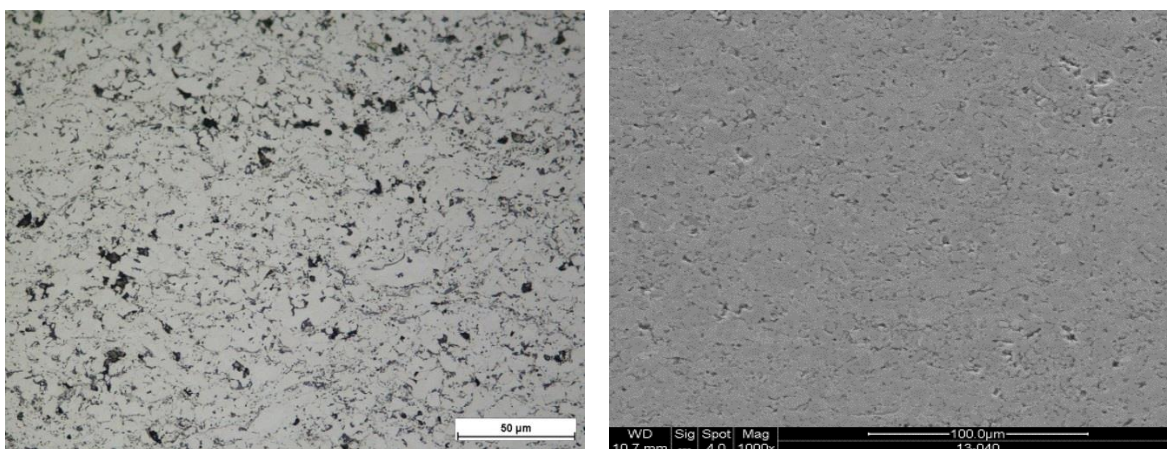
Mikrostruktura povlaku Cr_3C_2 -25%NiCr vykazuje relativně nízkou míru pórovitosti a dalších defektů, které se obecně vyskytují v povlacích vytvořených žárovým nástřikem. Tento povlak je složen z tvrdých karbidických částic okolo kterých se vyskytuje matrice NiCr v množství cca 25% z celkového objemu povlaku. Rozložení pórovitosti se jeví jako homogenní po celé hodnocené ploše. Dále lze konstatovat, že v tomto povlaku se nevyskytují žádné viditelné trhliny, viz Obr. 43.



Obr. 43 Mikrostruktura povlaku Cr_3C_2 -25%NiCr; zleva OM (zvětšení 500x) a zprava SEM (zvětšení 1000x)

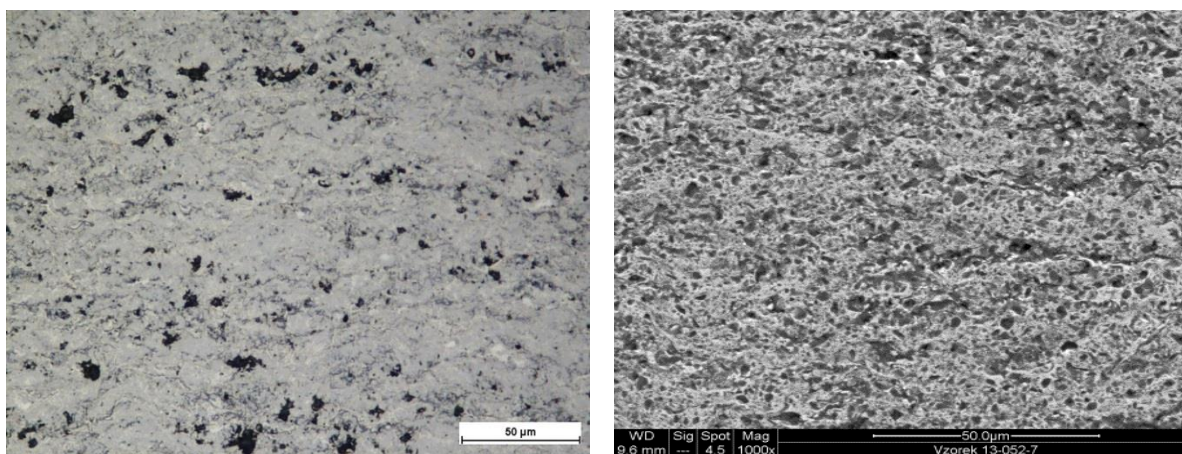
Mikrostruktura povlaku Cr_3C_2 -25%CoNiCrAlY vykazuje vyšší míru pórovitosti a dalších defektů než předchozí hodnocený povlak Cr_3C_2 -25%NiCr. Tento povlak je také složen z tvrdých karbidických částic okolo kterých se vyskytuje matrice CoNiCrAlY v množství cca 25% z celkového objemu povlaku. Z fotografií na Obr. 44 je patrný výskyt oxidických částic, které se v povlaku vytvořily nejspíše v průběhu nástřiku. V tomto povlaku se nevyskytují žádné trhliny

a jiné závažné defekty, které by povlaku bránily ochránit podkladový materiál před různým typem napadení.



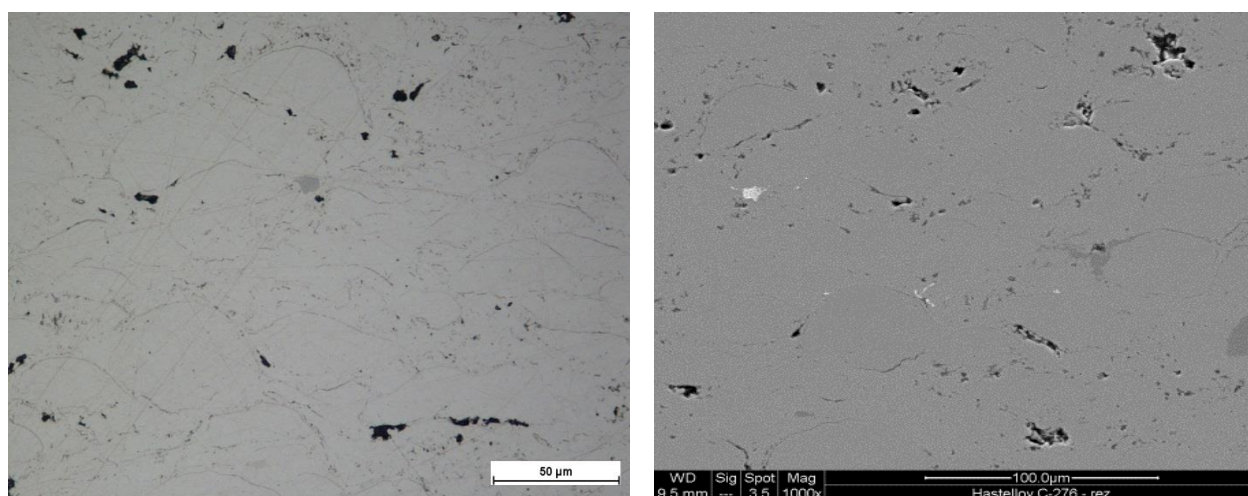
Obr. 44 Mikrostruktura povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%CoNiCrAlY}$; zleva OM (zvětšení 500x) a zprava SEM (zvětšení 1000x)

Povlak TiMoCN-29\%Ni byl vytvořen z prášku vyrobeného japonskou firmou Fujimi vyvinutého pro jeho možné využití v různých aplikacích energetického průmyslu. Z fotografií na Obr. 45 je patrná velice heterogenní struktura, která obsahuje značné množství pórů a další defektů, které nelze s přesností určit. Mohlo by se jednat o částečně nebo zcela nenatavené částice, dále o oxidické částice a jiné heterogenity. Póry jsou nerovnoměrně rozloženy po celé hodnocené ploše a nejhustší výskyt pórů je podél hranic jednotlivých splatů. S největší pravděpodobností lze také říci, že se v tomto povlaku vyskytuje otevřená pórovitost, která samozřejmě není vhodná pro povlaky, které jsou vystaveny koroznímu namáhání.



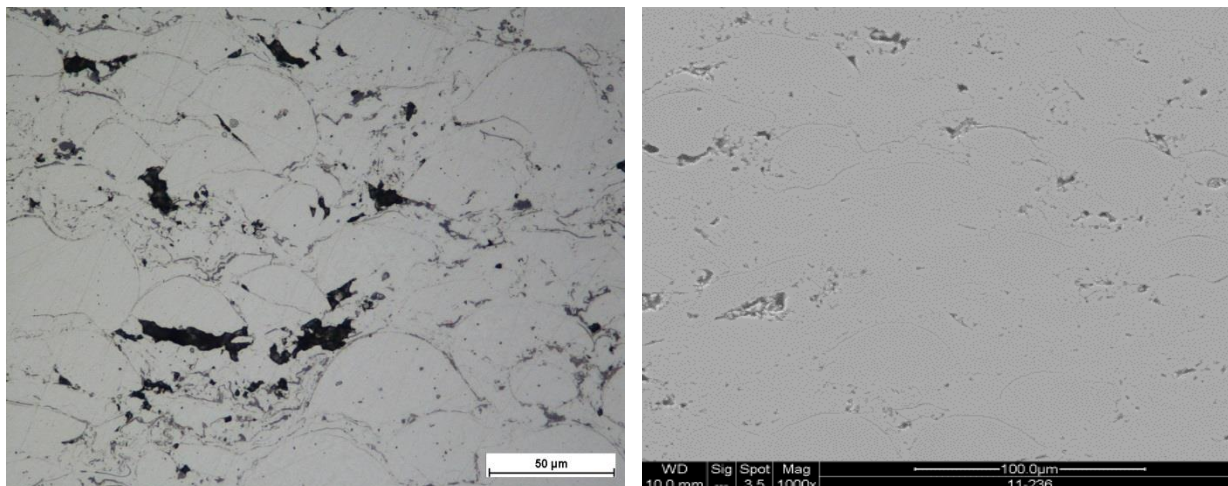
Obr. 45 Mikrostruktura povlaku TiMoCN-29\%Ni ; zleva OM (zvětšení 500x) a zprava SEM (zvětšení 1000x)

Další zde hodnocený povlak je slitinový povlak s označení Hastelloy C-276. Tento povlak je založený na bázi Ni a díky svému složení a nízké pórovitosti se jeví jako vhodný pro využití jako ochranný povlak v korozně agresivním prostředí. Na Obr. 46 je názorně zachycena typická struktura povlaků vytvořených žárovým nástřikem. Na hranicích splatek se nacházejí heterogenity, jako jsou například póry a oxidické částice. Ovšem pokud se nebude jednat o otevřenou pórovitost, pak tyto defekty nemají výrazný vliv na odolnost tohoto povlaku vůči koroznímu napadení. Obecně lze tvrdit, že slitinové povlaky vykazují lepší antikorozi vlastnosti než karbidické povlaky vytvořené technologií HVOF. Tento fakt je určen nižším obsahem pórů ve struktuře těchto povlaků.



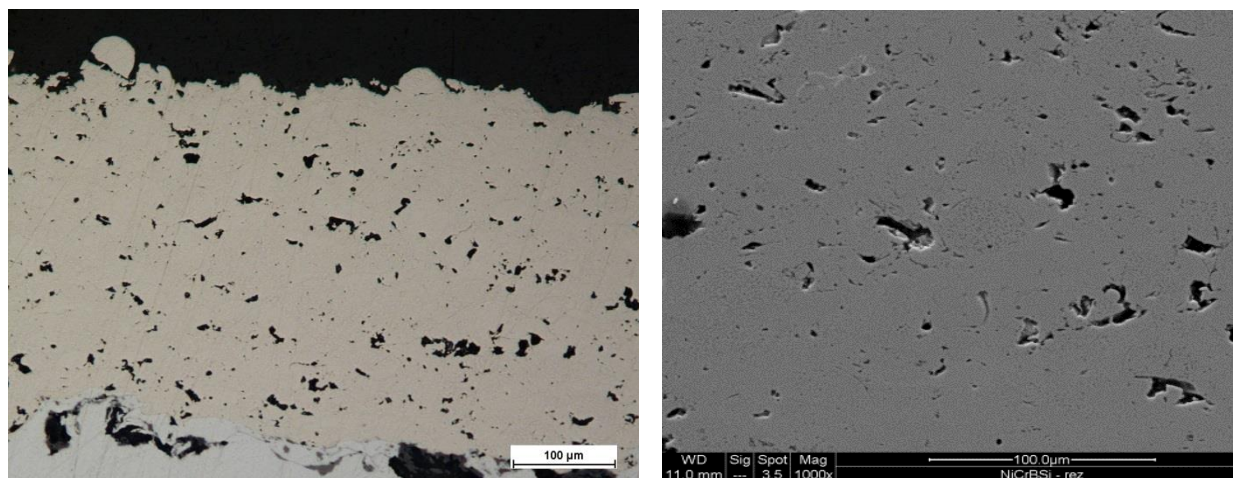
Obr. 46 Mikrostruktura povlaku Hastelloy C-276; zleva OM (zvětšení 500x) a zprava SEM (zvětšení 1000x)

Slitinový povlak s označením Stellite 6 vykazuje lamelární strukturu, kde základní stavební jednotkou je splatek. Ve struktuře povlaku se vyskytuje vyšší množství pórů než v povlaku Hastelloy C-276. Dále je vysoce pravděpodobné, že se v povlaku mimo pórů nacházejí další defekty, jako například zoxidované částice. To ovšem nelze s určitostí jen za pomoci fotografií na Obr. 47 dokázat. Lze říci, že tento povlak má předpoklady v některých aplikacích ochránit podkladový materiál před korozním napadením.



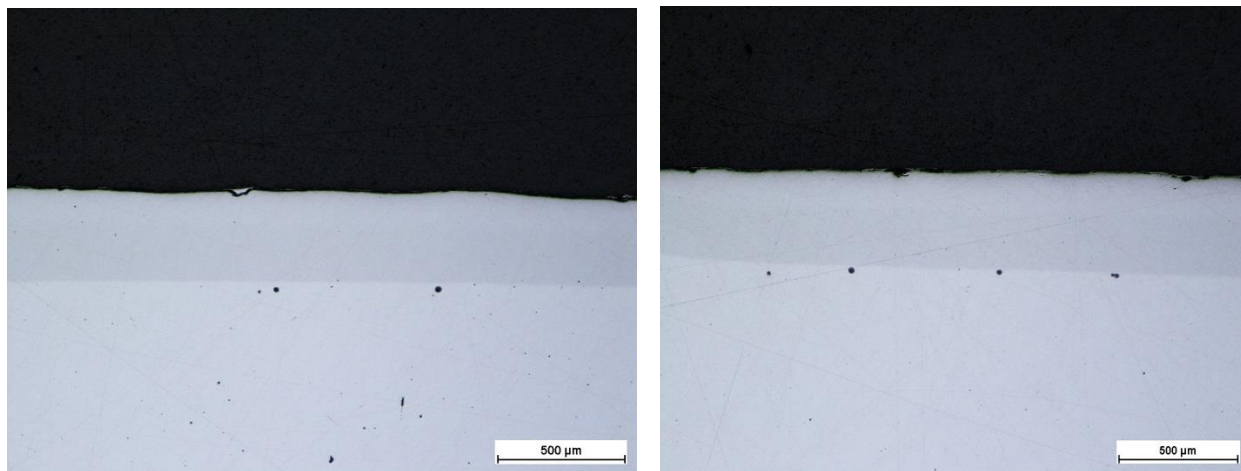
Obr. 47 Mikrostruktura povlaku Stellite 6; zleva OM (zvětšení 500x) a zprava SEM (zvětšení 1000x)

Posledním zde hodnoceným slitinovým povlakem vytvořeným technologií žárového nástřiku HVOF je povlak NiCrBSi. Tento povlak je obecně používán jako ochranný povlak součástí proti koroznímu napadení. Dle mikrostruktury zachycené na Obr. 48 lze říci, že tento slitinový povlak vykazuje nejvyšší pórovitost, ze všech zde hodnocených slitinových povlaků. Těmito povlaky jsou tedy povlak Hastelloy C-276 a Stellite 6. Pórovitost je homogenně rozložena po celé hodnocené ploše. Struktura je opět lamelární tvořená jednotlivými splanťy, kde na jejich hranicích dochází k výskytu různých defektů.



Obr. 48 Mikrostruktura povlaku NiCrBSi; zleva OM (zvětšení 200x) a zprava SEM (zvětšení 1000x)

Těchto šest zde hodnocených povlaků je konfrontováno s nitridovanou nerezovou ocelí s označení Wr.Nr. 1.4923 (X22). Nitridovaná vrstva je dle Obr. 49 tlustá cca 300 μm . Nelze dle zde uvedených fotografií říci něco bližšího o její mikrostruktuře. Jsou zapotřebí další měření, která určí použitelnost této nitridované oceli v různých aplikacích.



Obr. 49 Mikrostruktura nitridované nerezové oceli Wr.Nr. 1.4923 (X22); zleva OM s aktivací povrchu pomocí TiH (zvětšení 50x) a zprava OM bez aktivace povrchu pomocí TiH (zvětšení 50x)

4.3 Výsledky měření tvrdosti a mikrotvrdosti

Povrchová tvrdost HR15N byla hodnocena pomocí tvrdoměru Rockwell HT 8003 na nebroušeném povrchu povlaků v Mechanické zkušebně ve společnosti VZÚ Plzeň. Výsledky jsou průměrem z pěti měření a jsou uvedeny v Tab. 8.

Tab. 8 Naměřené hodnoty tvrdosti HR15N pro jednotlivé povrchové úpravy

Povlak	1.	2.	3.	4.	5.	Průměrná hodnota	Směr. odchylka
$\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%NiCr}$	87,5	92	90	86,6	89,4	89,1	$\pm 2,1$
$\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%CoNiCrAlY}$	84,2	89,1	91,1	86,8	88,7	87,89	$\pm 2,6$
TiMoCN-29\%Ni	88,1	83	85,3	83,5	84,8	84,94	$\pm 1,9$
Hastelloy C-276	80,6	78	83,4	80,6	84	81,3	$\pm 2,2$
Stellite 6	78,1	80,7	83,6	81,2	86	81,9	$\pm 3,0$
NiCrBSi	82,5	85,1	88,6	89,2	88,2	87,8	$\pm 1,8$
Nitridovaná ocel Wr.Nr. 1.4923 s aktivací povrchu TiH	69,8	71	71,8	70,7	72	71,1	$\pm 0,8$
Nitridovaná ocel Wr.Nr. 1.4923 bez aktivace povrchu TiH	89,9	90,1	90	90,8	90,8	90,3	$\pm 0,4$

Hodnoty mikrotvrdomosti $HV_{0,3}$ povlaků jsou uvedeny v Tab. 9. Výsledná mikrotvrdomost povlaků je aritmetickým průměrem celkem sedmi měření. Měření proběhlo dle normy ČSN EN ISO 6507-1 v laboratoři metalografie VZÚ Plzeň.

Tab. 9 Naměřené hodnoty tvrdosti $HV_{0,3}$ pro jednotlivé povrchové úpravy

Povlak	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	Průměrná hodnota	Směr. odchylka
Cr_3C_2 -25%NiCr	842	842	798	919	842	842	842	847	±36
Cr_3C_2 -25%CoNiCrAlY	904	1011	905	768	946	865	862	894,4	±75,7
TiMoCN-29%Ni	631	626	699	697	725	709	735	688,9	±43,4
Hastelloy C-276	511	432	511	449	432	567	439	477,3	±52,7
Stellite 6	602	632	671	625	662	523	680	627,9	±57
NiCrBSi	893	741	897	774	798	807	795	815	±58,8
Nitridovaná ocel Wr.Nr. 1.4923 s aktivací povrchu TiH	803	798	823	780	780	798	842	803,5	±22,5
Nitridovaná ocel Wr.Nr. 1.4923 bez aktivace povrchu TiH	823	842	835	842	842	842	823	835,7	±9,0

4.4 Výsledky měření hustoty

Určení hustoty pro jednotlivé povlaky bylo provedeno pomocí Archimedova zákona na oddělení Chemie ve společnosti Výzkumný a zkušební ústav. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v Tab. 10.

Tab. 10 Naměřené hodnoty hustoty pro jednotlivé povrchové úpravy

Povlak	Hustota při 24,5 °C [g/cm ³]
Cr ₃ C ₂ -25%NiCr	6,685
Cr ₃ C ₂ -25%CoNiCrAlY	6,479
TiMoCN-29%Ni	5,894
Hastelloy C-276	8,611
Stellite 6	8,296
NiCrBSi	7,176
Nitridovaná nerezová ocel Wr.Nr 1.4923	7,701

4.5 Výsledky měření přilnavosti

Před zahájením měření bylo adhezivní médium HTK Ultra Bond 100 vystaveno několik hodin pokojové teplotě, dle specifikací výrobce. Čelní plochy podkladových dílců a spodní plochy vzorků (strana bez nástřihu) byly otryskány na drsnost cca Ra=8-12 μm. V intervalu nejdéle do 4 hodin byly podkladové dílce slepeny k sobě. Proces lepení se skládal z nanesení tenké vrstvy lepidla na čelní plochy podkladových dílců. Vzorek byl položen na můstek přípravku, aby bylo zajištěno souosé spojení. K takto uloženému vzorku byly přiloženy podkladové dílce opatřené tenkou vrstvou adheziva. Obě části byly spojeny pomocí imbusových šroubů o délce 25 mm (4x na vnější ploše přípravku) a došlo k zajištění čelních ploch přípravku pomocí 2 imbusových šroubů o délce 15 mm. Došlo k nastavení momentového klíče na požadovanou hodnotu krouticího momentu (např. 1 N*m v případě HTK Ultra Bond 100) a byly dotaženy oba šrouby M16 umístěné na čelních plochách přípravku. Přípravky se vzorky byly vloženy do pece tak, aby odtokové kanálky směřovaly směrem dolů a zabránilo se tak zatečení adheziva při jeho vytvrzování do dělicí roviny přípravku. Vytvrzení lepeného spoje proběhlo při

požadované teplotě po dobu předepsanou výrobcem adheziva (např. HTK Ultra bond 100 při 190 °C po dobu 35 min.). Vytvrzené vzorky byly podrobeny tahové zkoušce a byla zaznamenána hodnota F_m . F_m se přepočítalo na R_H [MPa] dle vztahu (5) [62], kde A [mm²] je plocha a F_m [N] je síla. Dosažené výsledky R_H jsou uvedeny v Tab. 11.

Plocha pro všechny vzorky byla změřena $A = 490,6 \text{ mm}^2$.

$$R_H = F_m / A \text{ [MPa]} \quad (5)$$

Tab. 11 Výsledné hodnoty měření přilnavosti všech zde hodnocených povlaků

Technologie	Povlak	F_m [N]	R_H [MPa]	Poškození
HVOF	Cr ₃ C ₂ -25%CoNiCrAlY	40284	82,11	lepidlo
HVOF	Cr ₃ C ₂ -25%CoNiCrAlY	35966	73,31	lepidlo
HVOF	Cr ₃ C ₂ -25%CoNiCrAlY	37863	77,17	lepidlo
HVOF	Cr ₃ C ₂ -25%CoNiCrAlY	36078	73,53	lepidlo
Průměr			75,35	
Sm. odchylka			2,57	
Technologie	Povlak	F_m [N]	R_H [MPa]	Poškození
HVOF	NiCrBSi	25860	52,71	lepidlo
HVOF	NiCrBSi	29413	59,95	lepidlo
HVOF	NiCrBSi	31239	63,67	lepidlo
HVOF	NiCrBSi	32673	66,59	lepidlo
Průměr			65,13	

Sm. odchylka			2,07	
Technologie	Povlak	Fm [N]	R_H [MPa]	Poškození
HVOF	TiMoCN-29%Ni	32272	65,78	lepidlo
HVOF	TiMoCN-29%Ni	36228	73,84	povlak
HVOF	TiMoCN-29%Ni	28454	58,00	lepidlo
HVOF	TiMoCN-29%Ni	38295	78,05	lepidlo
Průměr			68,02	
Sm. odchylka			14,18	
Technologie	Povlak	Fm [N]	R_H [MPa]	Poškození
HVOF	Cr ₃ C ₂ -25%NiCr	30645	62,46	lepidlo
HVOF	Cr ₃ C ₂ -25%NiCr	33842	68,98	lepidlo
HVOF	Cr ₃ C ₂ -25%NiCr	38030	77,51	lepidlo
HVOF	Cr ₃ C ₂ -25%NiCr	35257	71,86	lepidlo
Průměr			74,69	
Sm. odchylka			3,99	
Technologie	Povlak	Fm [N]	R_H [MPa]	Poškození
HVOF	Stellite 6	31041	63,27	lepidlo
HVOF	Stellite 6	38837	79,16	lepidlo
HVOF	Stellite 6	38943	79,37	lepidlo
HVOF	Stellite 6	27061	55,16	lepidlo
Průměr			67,27	
Sm. odchylka			17,12	

Technologie	Povlak	F _m [N]	R _H [MPa]	Poškození
HVOF	Hastelloy C-276	31478	64,16	lepidlo
HVOF	Hastelloy C-276	31225	63,64	lepidlo
HVOF	Hastelloy C-276	32444	66,13	lepidlo
HVOF	Hastelloy C-276	31670	64,55	lepidlo
Průměr			65,34	
Sm. odchylka			1,12	

Z dosažených výsledků je patrné, že nelze říci, jakou přilnavost mají jednotlivé povlaky (všechny lomy jsou v lepidle), ale z určitosti lze říci, že R_H je vyšší, než hodnoty R_H, které jsou uvedeny v Tab. 11. Toto tvrzení by se nedalo považovat za příliš přesné pouze v případě povlaku TiMoCN-Ni, kdy s odkazem na zde dosažené výsledky lze říci, že se přilnavost u tohoto povlaku pohybuje někde blízko zde uvedených hodnot. Fotografie lomů povlaku TiMoCN-29%Ni jsou ukázány na Obr. 50.



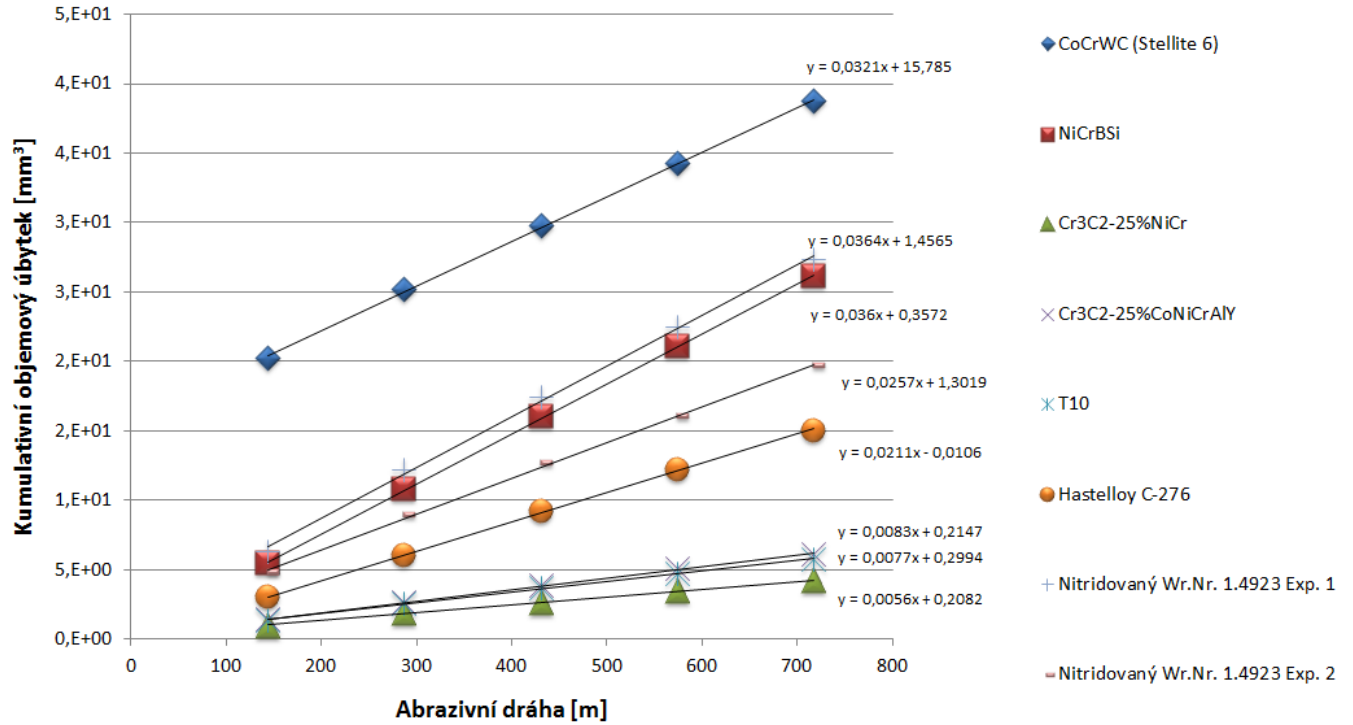
Obr. 50 Fotografie lomu u povlaku TiMoCN-Ni

4.6 Výsledky měření charakteristik opotřebení ASTM G-65 a jejich porovnání se zde dosaženými hodnotami tvrdosti a mikrotvrdosti

Cílem této kapitoly je srovnání dosažených výsledků abrazivní odolnosti cermetových a slitinových povlaků s nerezovou nitridovanou ocelí a zjištění jakou roli hraje rozdílná struktura cermetových a slitinových povlaků v závislosti na mechanismu opotřebení. Všechny zde hodnocené povlaky byly nastříkány na podkladový materiál Wr.Nr. 1.0570 o rozměrech 75x25x5 mm. Průměrná tloušťka povlaku dosahovala 400 μ m. Vzorky nerezové nitridované oceli byly také připraveny ve VZÚ Plzeň s.r.o. na oddělení Tepelného zpracování. Byly připraveny dvě sady nitridovaných vzorků. První sada s označením Exp. 1 byly vzorky s aktivací povrchu pomocí TiH a druhá sada označená Exp. 2. bez aktivace povrchu. Materiál těchto zkušebních vzorků je totožný (Wr.Nr. 1.4923). Abrazivní odolnost výše zmíněných povlaků byla hodnocena modifikovanou metodou dle ASTM G-65 Dry Sand/Rubber Wheel Abrasion test. Bližší popis této metody je uveden v publikaci [79].

Kromě samotné odolnosti proti opotřebení byla také hodnocena morfologie povrchu po abrazivním testu pomocí řádkovací elektronové mikroskopie. Mikrotvrdost byla měřena použitím Vickersova indentoru při zatížení 300g aplikovaném po dobu 10 s. Výsledná hodnota je průměrem ze 7 měření. Hustota byla určena gravimetricky pomocí Archimédova zákona. Povrchová tvrdost byla měřena metodou měření tvrdosti podle Rockwella. Jde o vtlačování indentoru tvaru kužele do povlaku. U každého vzorku bylo provedeno 5 měření a byla vypočtena průměrná hodnota tvrdosti včetně směrodatné odchylky. Naměřené hodnoty mechanických vlastností povlaků a nitridované nerezové oceli jsou uvedeny v Tab. 12.

Všechny hodnocené povrchové úpravy byly podrobeny testu abrazivní odolnosti a byla analyzována jejich odolnost proti abrazivnímu porušení v třítělesovém uspořádání při nízkém zatížení, při kterém nedojde k porušení abrazivních částic. Závislost objemového úbytku na abrazivní dráze pro jednotlivé povlaky je znázorněna na Obr. 51. Rychlost opotřebení - Wr pro jednotlivé povrchové úpravy byla zjištěna z lineární regrese závislosti objemového opotřebení na dráze. Získané hodnoty jsou shrnuty v Tab. 12.

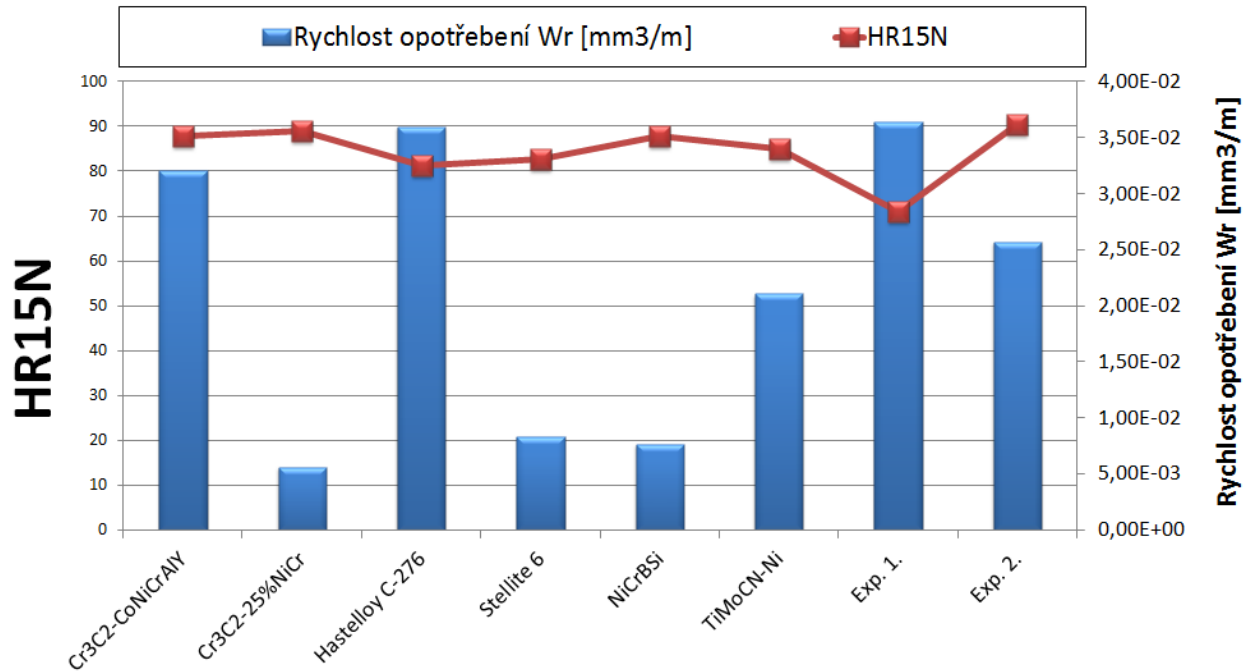


Obr. 51 Srovnání rychlosti abrazivního opotřebení jednotlivých povrchových úprav

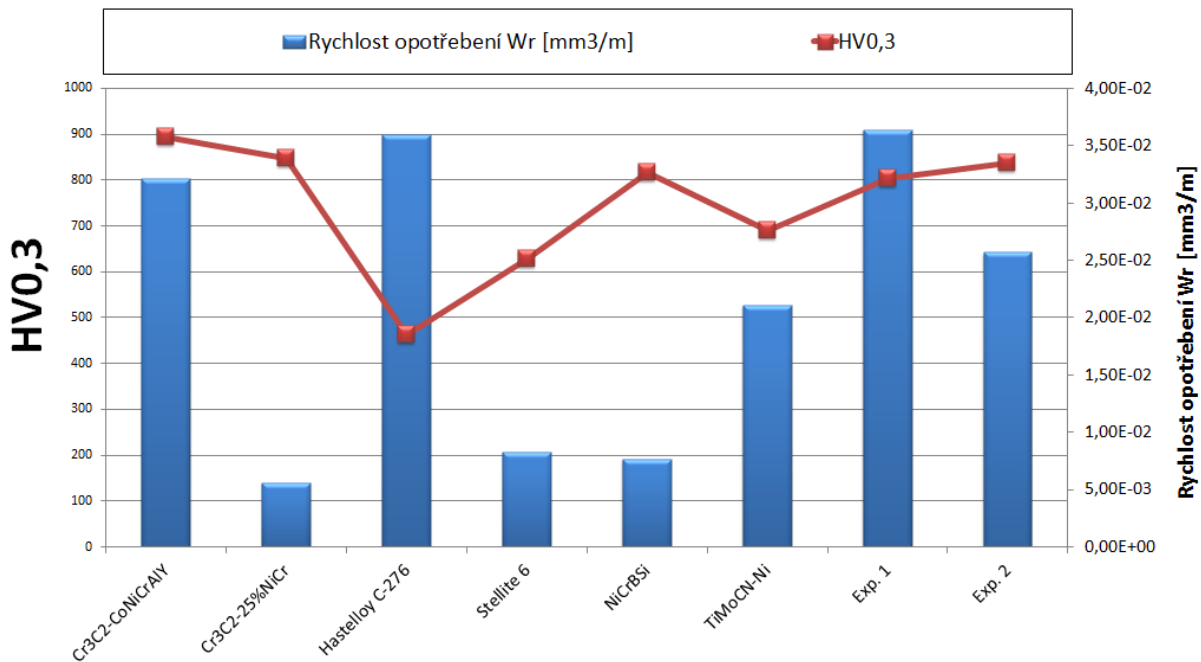
Tab. 12 Mechanické vlastnosti povlaků

Povlak	Drsnost Ra	HR15N	HV _{0,3}	Wr [mm ³ /m]
Cr ₃ C ₂ -25%NiCr	4,1±0,5	89,1±2,1	847±35	0,00561
Cr ₃ C ₂ -25%CoNiCrAlY	5,2±0,3	87,9±2,6	894±76	0,00831
TiMoCN-29%Ni	2,9±0,2	91,7±1,2	689±43	0,00765
Stellite 6	6,9±0,4	82,8±3,1	626±53	0,03212
Hastelloy C-276	8,2±1,0	81,3±2,2	463±35	0,02108
NiCrBSi	6,7±1,0	87,8±1,8	815±59	0,03598
Nitridovaná ocel Exp. 1	4,1±0,6	71,1±0,8	804±23	0,03641
Nitridovaná ocel Exp. 2	1,3±0,2	90,3±0,4	836±9	0,02572

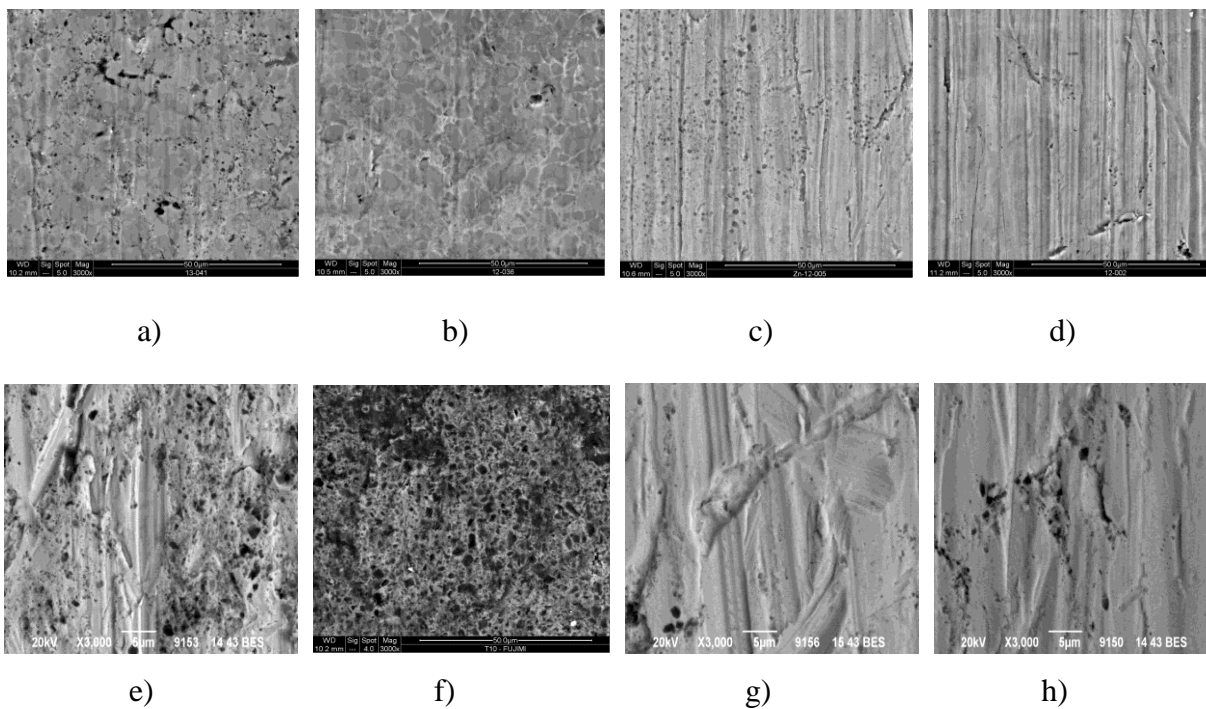
Z grafu na Obr. 51 vyplývá, že pokud jde o povlaky vytvořené žárovým nástřikem, nejvyšší odolnost proti abrazivnímu opotřebení dosahuje povlak $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%NiCr}$, dále pak povlak TiMoCN-29\%Ni a $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%CoNiCrAlY}$. Podle předpokladu, nižší odolnost proti abrazivnímu opotřebení dosáhl povlak Stellite 6 a povlak Hastelloy C-276 a nejnižší odolnost proti abrazivnímu opotřebení vykazoval povlak NiCrBSi. Z grafu na Obr. 51 by se mohlo zdát, že nejnižší abrazivní odolnosti dosahoval povlak Stellite 6. Tento povlak má sice vysoký objemový úbytek, ale jenom při prvním cyklu. Z výsledků zachycených v Tab. 12 vyplývá, že tento povlak má menší hodnotu W_r , takže se opotřebovává pomaleji než NiCrBSi a než např. nitridovaná ocel Exp. 1. U nitridované nerezové oceli dosáhl vyšší odolnosti proti abrazivní odolnosti vzorek bez aktivace povrchu. Tato povrchová úprava je z hlediska abrazivní odolnosti srovnatelná s povlakem NiCrBSi a odolnější než povlak Stellite 6. U nerezové oceli s aktivací povrchu pomocí TiH byla dosažena velmi nízká hodnota. Abrazivní odolnost všech zde hodnocených povrchových úprav někdy nekoresponduje s hodnotami tvrdosti, převážně při porovnání jednotlivých slitinových povlaků mezi sebou. Základní mechanické vlastnosti všech zvolených povrchových úprav jsou přehledně shrnuty v Tab. 12. Na Obr. 52 a Obr. 53 je znázorněna závislost rychlosti opotřebení na tvrdosti HR15N a HV0,3 u všech zde hodnocených povrchových úprav. Na Obr. 54 je znázorněna povrchová morfologie povlaků a nitridované oceli po opotřebení ve středu abrazivní stopy pro jednotlivé vzorky. Na Obr. 55 je znázorněna mikrostruktura všech povlaků pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu. Na Obr. 56 je znázorněn průběh mikrotvrdosti od povrchu nitridovaného materiálu až do hloubky 0,45 mm.



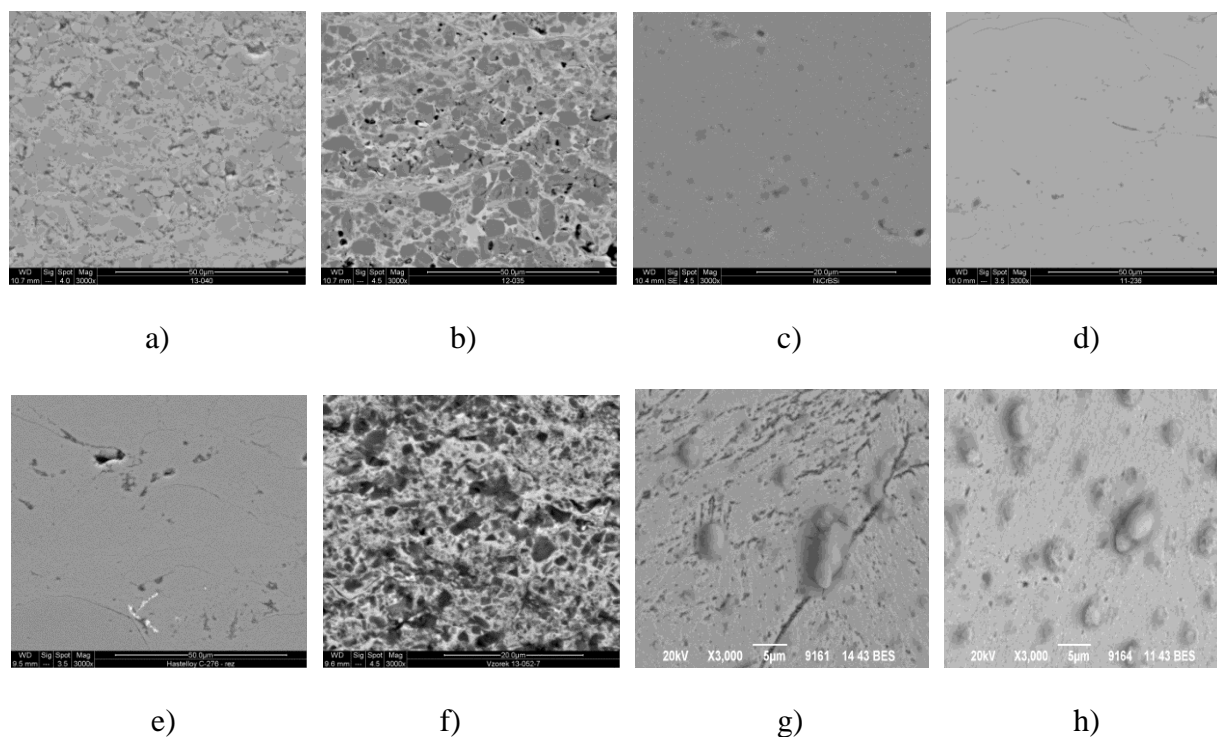
Obr. 52 Závislost rychlosti opotřebení na tvrdosti HR15N



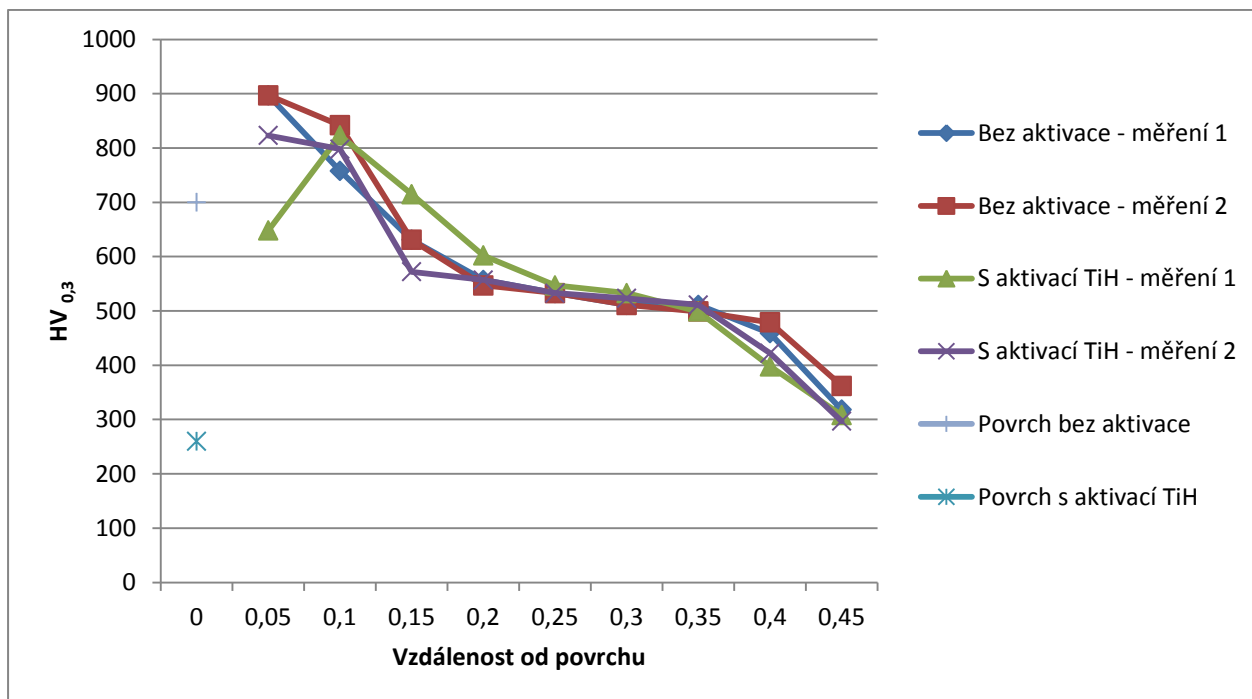
Obr. 53 Závislost rychlosti opotřebení na mikrotvrdosti HV_{0,3}



Obr. 54 Povrchová morfologie povlaků po opotřebení ve středu stopy pro jednotlivé materiály a) $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-CoNiCrAlY}$, b) $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, c) NiCrBSi , d) Stellite 6, e) Hastelloy C-276, f) TiMoCN-Ni , g) Nitridovaná ocel Exp. 1, h) Nitridovaná ocel Exp. 2; zvětšení 3000x, SEM (Mix)



Obr. 55 Mikrostruktura povlaků v řezu a) $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-CoNiCrAlY}$, b) $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, c) NiCrBSi , d) Stellite 6, e) Hastelloy C-276, f) TiMoCN-Ni , g) Nitridovaná ocel Exp. 1, h) Nitridovaná ocel Exp. 2; zvětšení 3000x, SEM (Mix)



Obr. 56 Průběh mikrotvrdoosti od povrchu ke středu nitridovaného materiálu v celém pásu nitridace

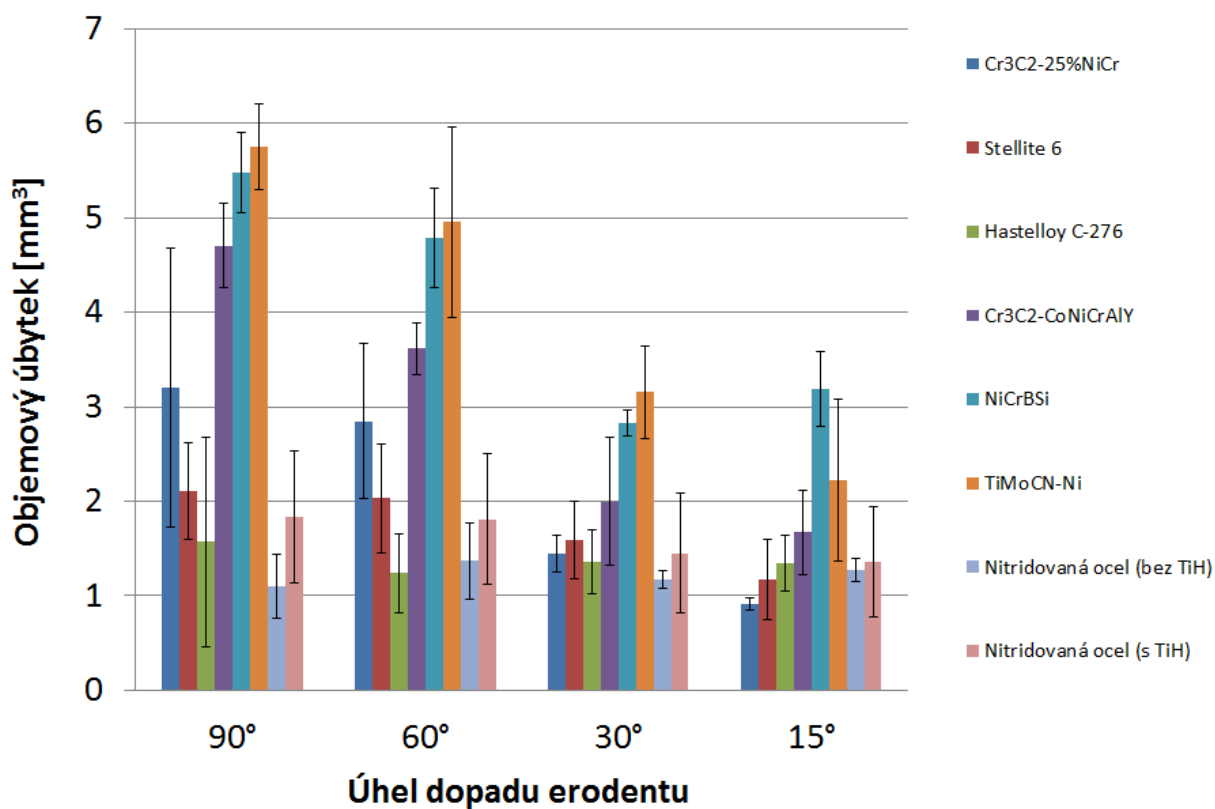
4.7 Výsledky měření erozivních charakteristik

V této kapitole jsou shrnuty výsledky všech zde hodnocených povrchových úprav. Veškerá měření byla provedena na oddělení Žárových nástřiků ve společnosti Výzkumný a zkušební ústav Plzeň. Výsledky měření objemového úbytku jako aritmetický průměr vždy ze tří měření zde hodnocených povrchových úprav pro čtyři zvolené úhly dopadu erodentu jsou shrnuty v Tab. 13. Úhel dopadu erodentu a jeho závislost na objemovém úbytku u jednotlivých zde hodnocených povrchových úprav je znázorněn na Obr. 57. Na grafu na Obr. 58 jsou znázorněny objemové úbytky pro jednotlivé povrchové úpravy. Na Obr. 59 až Obr. 62 je uvedeno srovnání všech hodnocených povrchových úprav z hlediska jejich objemových úbytků vždy pouze pro jeden úhel dopadu erodentu.

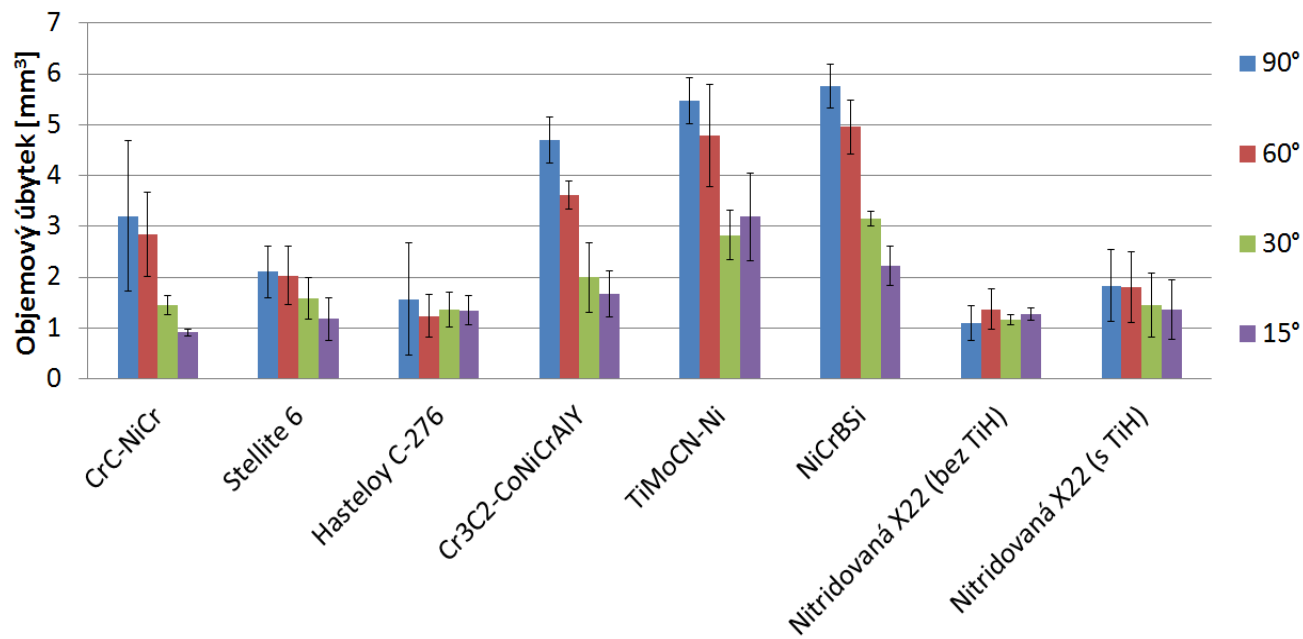
Tab. 13 Objemové úbytky hodnocených povlaků v závislosti na úhlu dopadu erodentu

	Úhel	90°	60°	30°	15°
Cr₃C₂-25%NiCr	průměrný objemový úbytek [mm ³]	3,2004	2,8472	1,4485	0,9175
	směrodatná odchylka	1,4802	0,8226	0,1917	0,0643
	Úhel	90°	60°	30°	15°
Stellite 6	průměrný objemový úbytek [mm ³]	2,1074	2,0331	1,5898	1,1753
	směrodatná odchylka	0,5056	0,5766	0,4132	0,4225
	Úhel	90°	60°	30°	15°
Hastelloy C-276	průměrný objemový úbytek [mm ³]	1,5703	1,2361	1,3542	1,3497
	směrodatná odchylka	1,1121	0,4179	0,3413	0,2954
	Úhel	90°	60°	30°	15°
Cr₃C₂-25%CoNiCrAlY	průměrný objemový úbytek [mm ³]	4,7062	3,6126	1,9971	1,6721
	směrodatná odchylka	0,4511	0,2774	0,6800	0,4442
	Úhel	90°	60°	30°	15°
TiMoCN-29%Ni	průměrný objemový úbytek [mm ³]	5,4758	4,7902	2,8256	3,1871
	směrodatná odchylka	0,4535	1,0088	0,4881	0,8615
	Úhel	90°	60°	30°	15°
NiCrBSi	průměrný objemový úbytek [mm ³]	5,7575	4,9564	3,1547	2,2247
	směrodatná odchylka	0,4246	0,5286	0,1385	0,3901
	Úhel	90°	60°	30°	15°

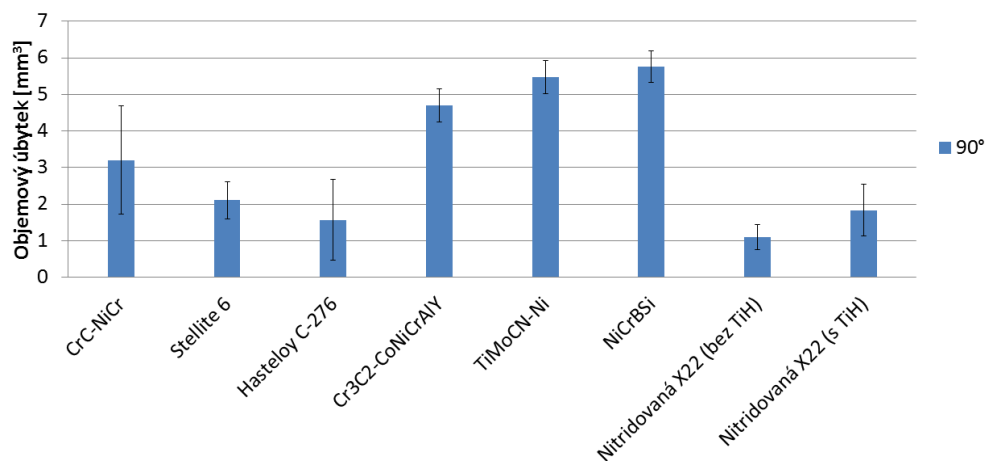
Nitridovaná X22 (bez TiH)	Úhel	90°	60°	30°	15°
	průměrný objemový úbytek [mm ³]	1,0988	1,3708	1,1703	1,2684
	směrodatná odchylka	0,3427	0,4043	0,0965	0,1244
Nitridovaná X22 (s TiH)	Úhel	90°	60°	30°	15°
	průměrný objemový úbytek [mm ³]	1,8369	1,8095	1,4517	1,3557
	směrodatná odchylka	0,7022	0,6956	0,6354	0,5870



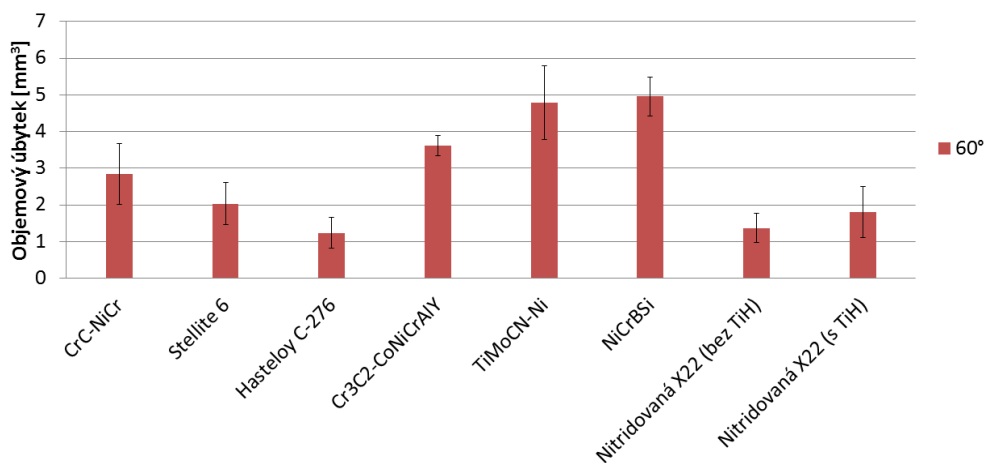
Obr. 57 Závislost úhlu dopadu erodentu na objemovém úbytku



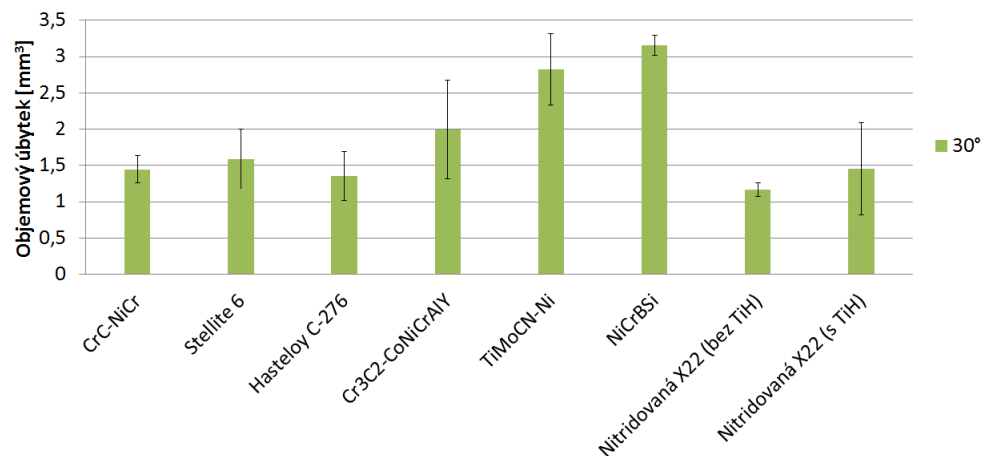
Obr. 58 Objemové úbytky všech hodnocených povrchových úprav



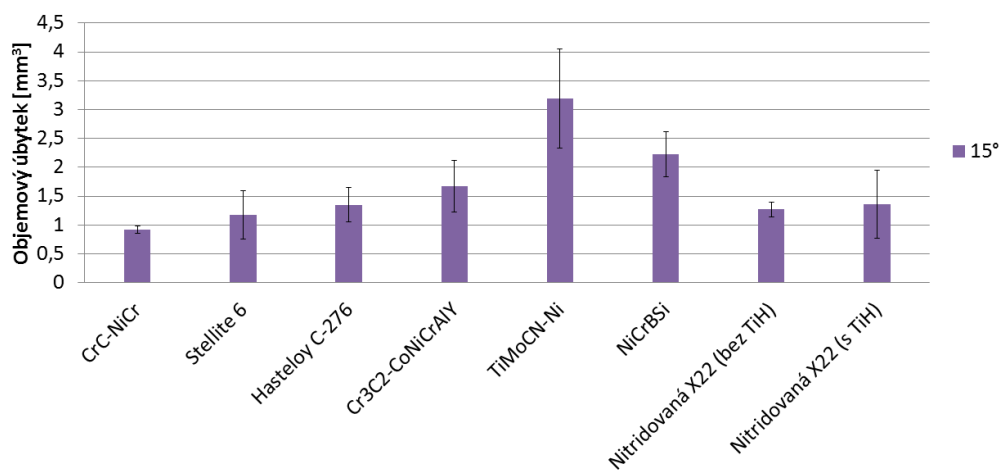
Obr. 59 Objemové úbytky všech hodnocených povrchových úprav pro úhel dopadu 90°



Obr. 60 Objemové úbytky všech hodnocených povrchových úprav pro úhel dopadu 60°



Obr. 61 Objemové úbytky všech hodnocených povrchových úprav pro úhel dopadu 30°



Obr. 62 Objemové úbytky všech hodnocených povrchových úprav pro úhel dopadu 15°

4.8 Výsledky optimalizace broušení povlaků

Variabilními parametry byla různá volba brusných kotoučů:

- Karbidický kotouč
- Diamantový kotouč
- Kotouč CBN (kubický nitrid bóru) keramický kotouč

Výsledné parametry jsou duševním vlastnictvím firmy Ospot a VZÚ Plzeň s.r.o., a proto je zde uvedena pouze jejich část.

Tab. 14 Výsledné parametry broušení pro povlaky $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%NiCr}$, $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%CoNiCrAlY}$ a TiMoCN-Ni [67]

$\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%NiCr}$, $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%CoNiCrAlY}$ a TiMoCN-Ni	
Způsob zpracování	Broušení
Nástroj	Diamantový kotouč
Parametry nástroje	D126
Pojivo	Pryskyřice střední tvrdosti
Chlazení	ANO

Tab. 15 Výsledné parametry broušení pro povlaky Stellite 6 a NiCrBSi [67]

Stellite 6 a NiCrBSi	
Způsob zpracování	Broušení
Nástroj	Diamantový kotouč nebo CNB kotouč
Parametry nástroje	D126 / B126
Pojivo	Pryskyřice střední tvrdosti
Chlazení	ANO

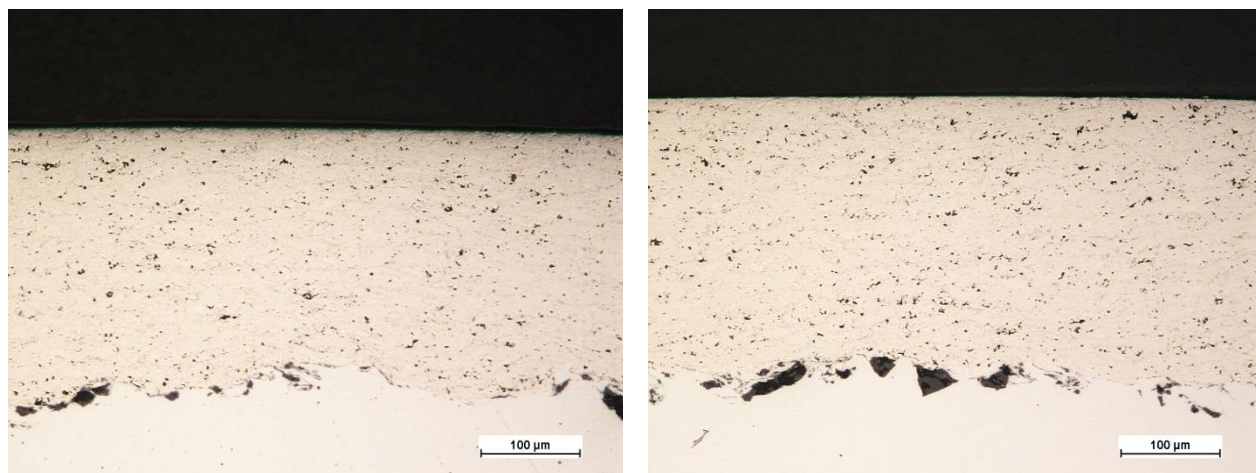
Tab. 16 Výsledné parametry broušení pro povlak Hastelloy C-276 [67]

Hastelloy C-276	
Způsob zpracování	Broušení
Nástroj	Diamantový kotouč nebo CNB kotouč
Parametry nástroje	D126 / B126
Pojivo	Pryskyřice střední tvrdosti
Chlazení	ANO

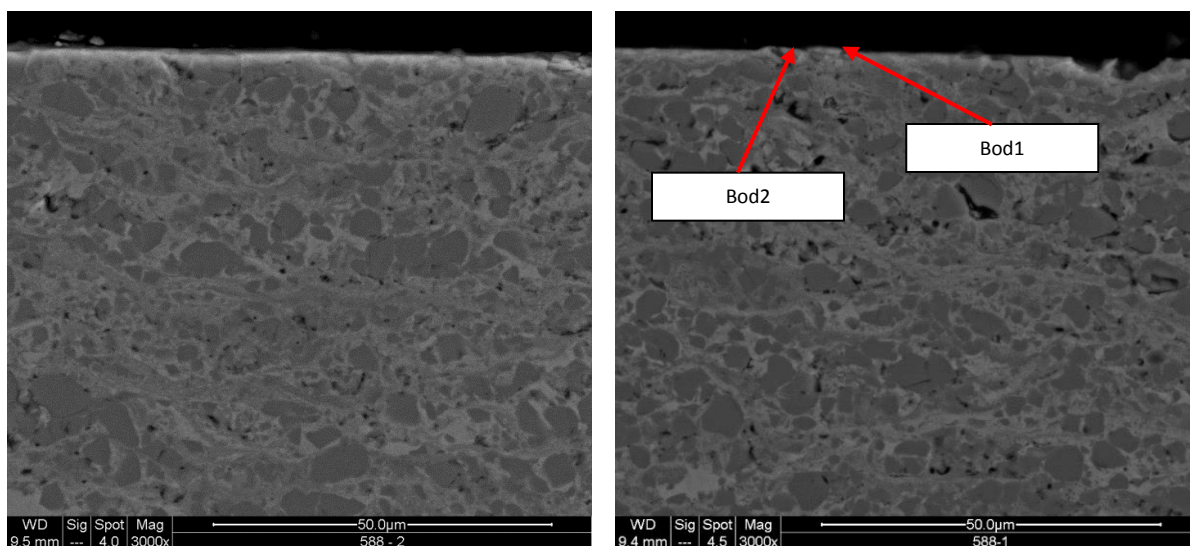
4.9 Výsledky korozních zkoušek

4.9.1 Oxidace v páře

Vzhled povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%NiCr}$ po 55 h (1. expozice) a 55+77 h (2. expozice) se nijak neliší. Na povrchu byla pozorována pouze barevná změna, ale nedošlo k žádnému odlupování nebo odprýskávání vrstvy oxidů. Žádné porušení nebylo pozorováno ani v oblasti zahloubení povlaku, viz výkres na Obr. 33. Na snímcích ze světelného mikroskopu na Obr. 63 není patrná žádná změna mikrostruktury povlaku po expozici 1 a 2. Snímky z elektronového mikroskopu ukazují známky precipitace jemných karbidů z matrice, viz Obr. 64 a Obr. 65. Těsně pod povrchem byly zaznamenány stopy oxidace karbidů; ve vyšší míře po delší expozici. Kontinuální oxidická vrstva nebyla nalezena, což je nutné přičíst spíše její velmi malé tloušťce. Omezení povrchové oxidace může být způsobeno opracováním povrchu broušením, kdy se díky snížení drsnosti povrchu omezí plocha kontaktu s okolním médiem. Stopy po kyslíku ve vrstvě blízké povrchu byly zaznamenány u některých měření v rozmezí cca 3-5% wt. V Tab. 17, Tab. 18, Tab. 20, Tab. 21, Tab. 23, Tab. 24, Tab. 26 a Tab. 27 je vždy uvedeno prvkové složení pro jednotlivá místa. Tyto místa jsou vždy znázorněná na fotografiích ze SEM pro příslušnou tabulku a povlak. V Tab. 19, Tab. 22 a Tab. 25 je vždy uveden souhrn výsledků hodnocení fázového složení pro jednotlivé povlaky určené pomocí Rietveldovy analýzy.



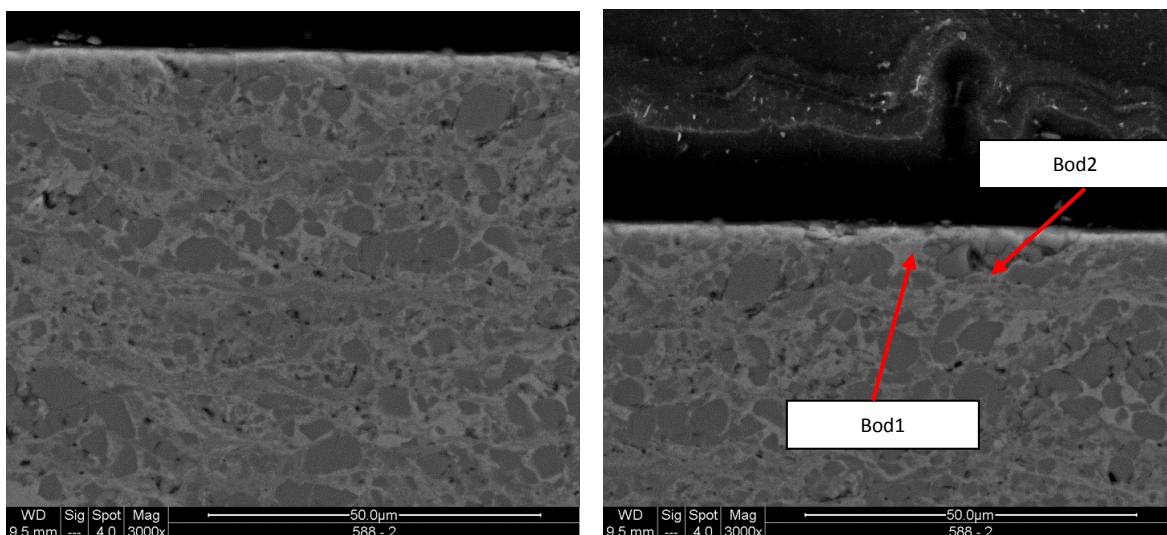
Obr. 63 Mikrostruktura povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\%\text{NiCr}$; vlevo po 1. expozici a vpravo po 2. expozici v horké páře



Obr. 64 Zleva mikrostruktura povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\%\text{NiCr}$ (nom. zvětšení 3000x) v MIX módu po 1. expozici a zpravamikrostruktura povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\%\text{NiCr}$ po 1. expozici (nom. zvětšení 3000x) v MIX módu s označením míst sběru EDX

Tab. 17 Chemické složení v bodech 1 a 2

Wt %	C	O	Cr	Ni
Bod 1	19,9	4,4	64	18,6
Bod 2	11,2	3,5	62,8	22,5

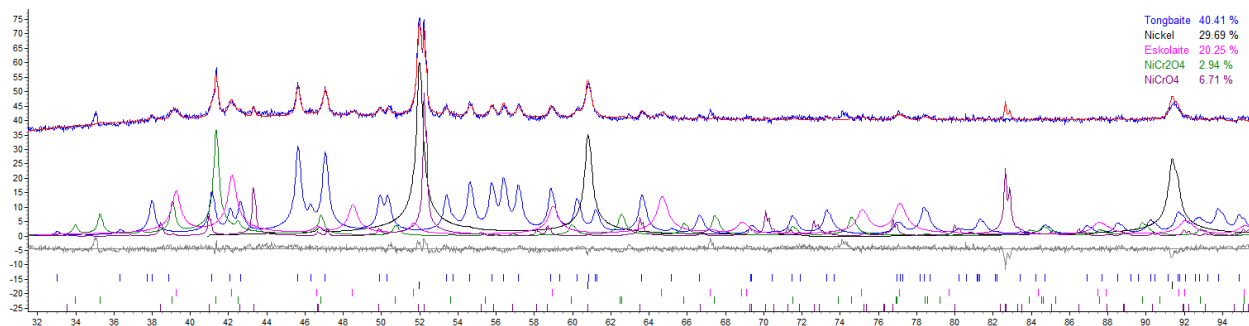


Obr. 65 Zleva mikrostruktura povlaku Cr_3C_2 -25%NiCr (nom. zvětšení 3000x) v MIX módu po 2. expozici a zprava mikrostruktura povlaku Cr_3C_2 -25%NiCr po 2. expozici (nom. zvětšení 3000x) v MIX módu s označením míst sběru EDX

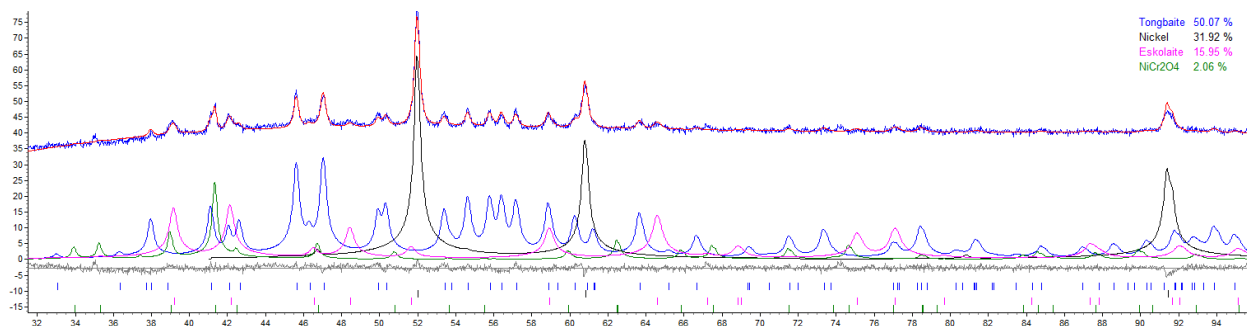
Tab. 18 Chemické složení v bodech 1 a 2

Wt %	C	O	Cr	Ni
Bod 1	10,8	0	64,58	24,64
Bod 2	7,1	5,2	48,2	39,6

Výsledky Rietveldovy analýzy pro určení objemových podílů jednotlivých fází jsou na Obr. 66 a Obr. 67. Vzorek exponovaný v prostředí horké páry po dobu 55 h, viz Obr. 64, a 55+77 h, viz Obr. 65 obsahoval kromě základních fází Cr_3C_2 a Ni matrice také oxidy Cr_2O_3 a NiCr_2O_4 . Vzorek exponovaný pouze 55 h obsahoval navíc ještě ortorombický oxid NiCrO_4 . Neočekávaným výsledkem Rietveldovy analýzy je, že celkové množství oxidické fáze je pro kratší expozici větší. Ortorombický oxid NiCrO_4 navíc s delší expozicí vymizel. K tomuto jevu zatím nebylo nalezeno žádné vysvětlení.



Obr. 66 Výsledek Rietveldovy kvantitativní analýzy difraktogramu 55 h nástřiku Cr_3C_2 -25%NiCr (Rwp = 3,7); potvrzena přítomnost Cr_2O_3 , NiCr_2O_4 a také ortorombického NiCrO_4 (všechny oxidy dohromady cca 30 hm. %).



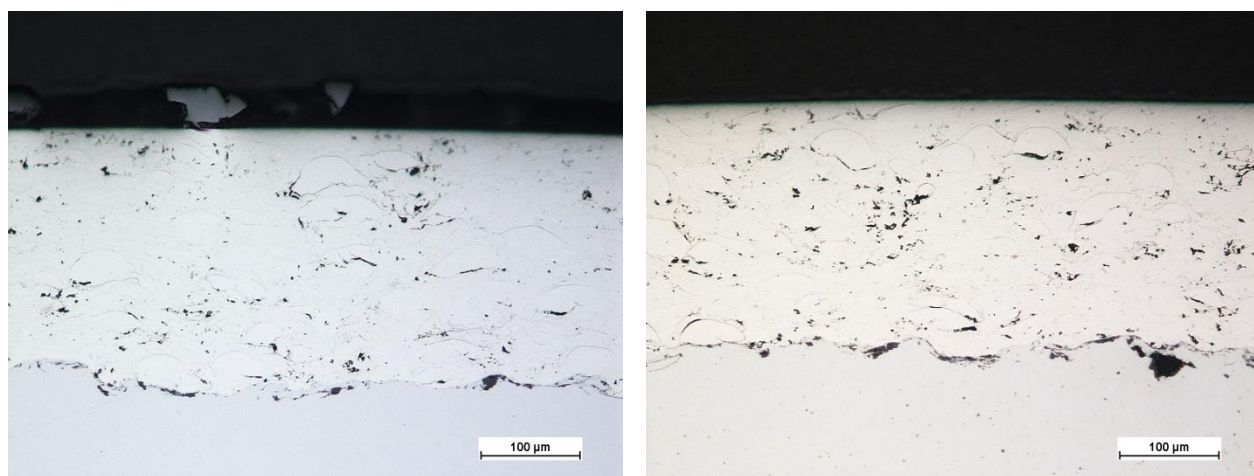
Obr. 67 Výsledek Rietveldovy kvantitativní analýzy difraktogramu 55+77 h nástřiku Cr_3C_2 -25%NiCr (Rwp = 3,2); potvrzena přítomnost Cr_2O_3 i NiCr_2O_4 (oba dohromady ca 18 hm. %). Nejintenzivnější pík na ca $52^\circ 2\theta$ není rozštěpen jako je tomu patrné u nástřiku “55 h” (tam je to dáno přítomností ortorombické oxidické fáze NiCrO_4

Tab. 19 Souhrn výsledků hodnocení fázového složení Cr_3C_2 -NiCr určené pomocí Rietveldovy analýzy.

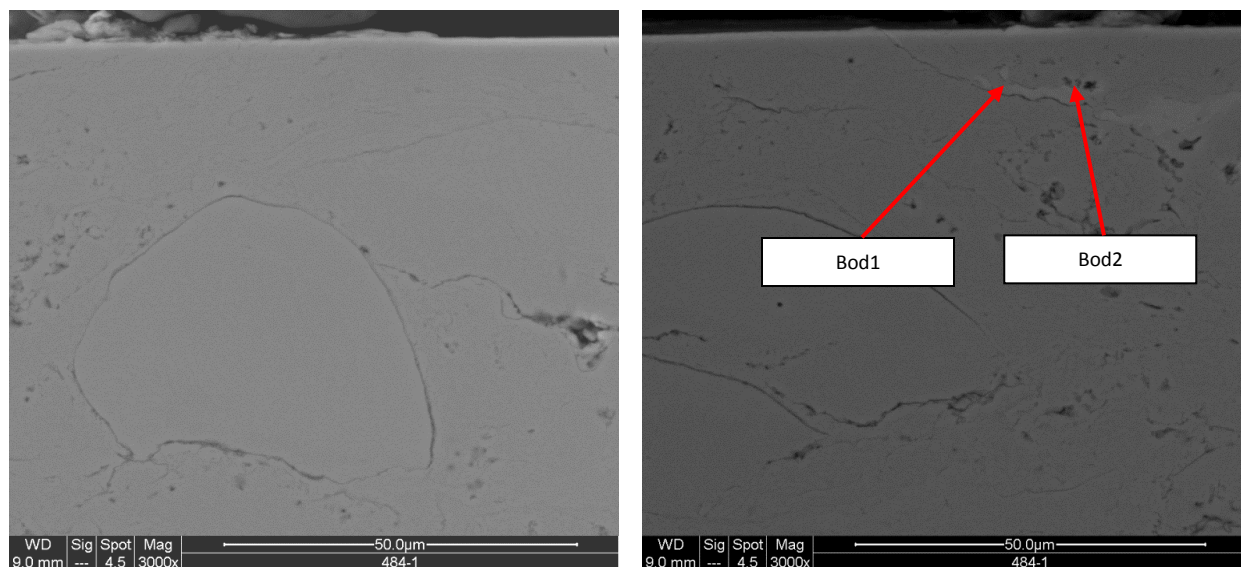
Cr_3C_2 -NiCr	Cr_3C_2	Ni	Cr_2O_3	NiCrO_4	NiCr_2O_4
Pára 55 hod	40,41	29,69	20,25	6,71	2,94
Pára 55+77 hod	50,07	31,92	15,95	—	2,06

Obdobně jako v případě povlaku Cr_3C_2 -NiCr se vzhled povlaku **Stellite 6** po 55 h a 55+77 h nikterak neliší. Na povrchu byla pozorována pouze barevná změna, nedošlo k žádnému odlupování nebo odprýskávání vrstvy oxidů. Žádné porušení nebylo pozorováno ani v oblasti zahloubení povlaku. Na snímcích ze světelného mikroskopu není patrná výrazná změna

mikrostruktury povlaku po expozici 1 a 2. Lze pozorovat pouze mírný nárůst množství zoxidovaných hranic splatek v povlaku. Žádný výrazný rozdíl mezi oběma typy vzorků nebyl pozorován ani na snímcích z řádkovacího elektronového mikroskopu. Přítomnost kyslíku na hranicích splatek byla potvrzena pomocí EDX analýzy, avšak k žádné masivní oxidaci nedošlo. U povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, ani na povrchu broušeného Stellite 6 nebyla zaznamenána silnější vrstva oxidů, ačkoli vzhledem k barvě povrchu po expozici se jistě vyskytuje. Její bližší určení bylo provedeno pomocí XRD analýzy.



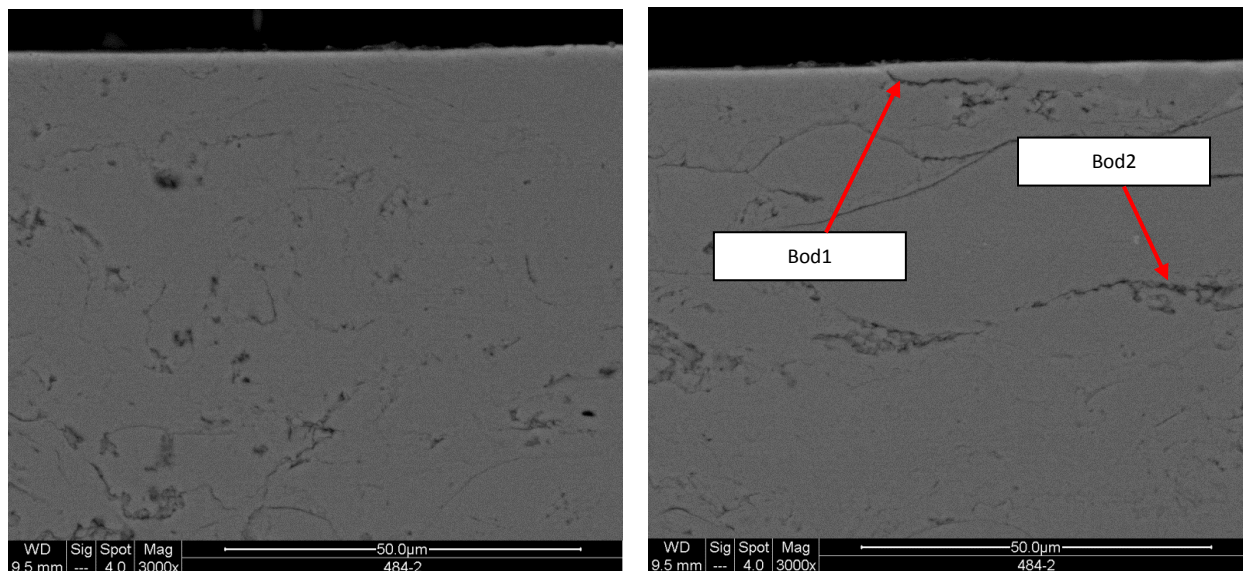
Obr. 68 Mikrostruktura povlaku Stellite 6; vlevo po 1. expozici a vpravo po 2. expozici v horké páře



Obr. 69 Zleva mikrostruktura povlaku Stellite 6 (nom. zvětšení 3000x) v MIX módu po 1. expozici a zprava mikrostruktura povlaku Stellite 6 po 1. expozici (nom. zvětšení 3000x) v MIX módu s označením míst sběru EDX

Tab. 20 Chemické složení v bodech 1 a 2

Wt %	C	O	Si	Cr	Fe	Co	Ni	W
Bod 1	6,82	0	0	26	1,05	58,7	2,34	5,07
Bod 2	6,64	2,11	1,46	25,77	1	54,97	3,46	4,59

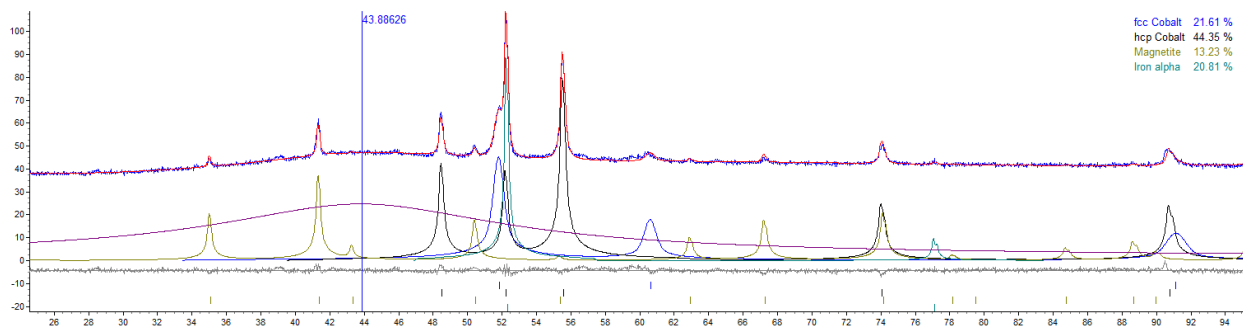


Obr. 70 Zleva mikrostruktura povlaku Stellite 6 (nom. zvětšení 3000x) v MIX módu po 2. expozici a zprava mikrostruktura povlaku Stellite 6 po 2. expozici (nom. zvětšení 3000x) v MIX módu s označením míst sběru EDX

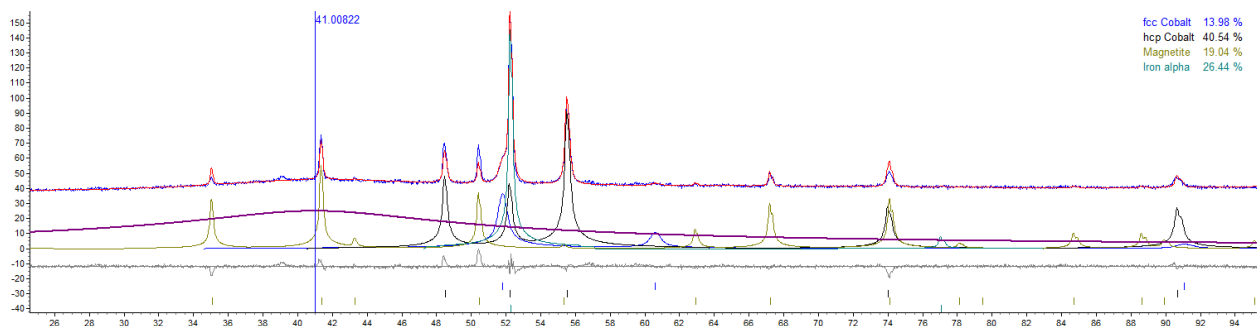
Tab. 21 Chemické složení v bodech 1 a 2

Wt %	C	O	Si	Cr	Fe	Co	Ni	W
Bod 1	5,54	5,29	1,39	25,24	0,81	54,45	2,19	4,75
Bod 2	5,31	0,52	0	26,84	0,89	61,77	1,31	3,36

Výsledky Rietveldovy analýzy pro určení objemových podílů jednotlivých fází jsou na Obr. 71 a Obr. 72. XRD analýza povrchu po zkoušce v podmínkách horké páry ukázala přítomnost oxidů Co; oxidy Cr nebo Ni nebyly nalezeny.



Obr. 71 Výsledek Rietveldovy kvantitativní analýzy difraktogramu 55h nástřiku slitiny Stellite 6 (Rwp = 3,1), kde došlo i k ozáření okrajů vzorku, proto je zde výskyt Fe



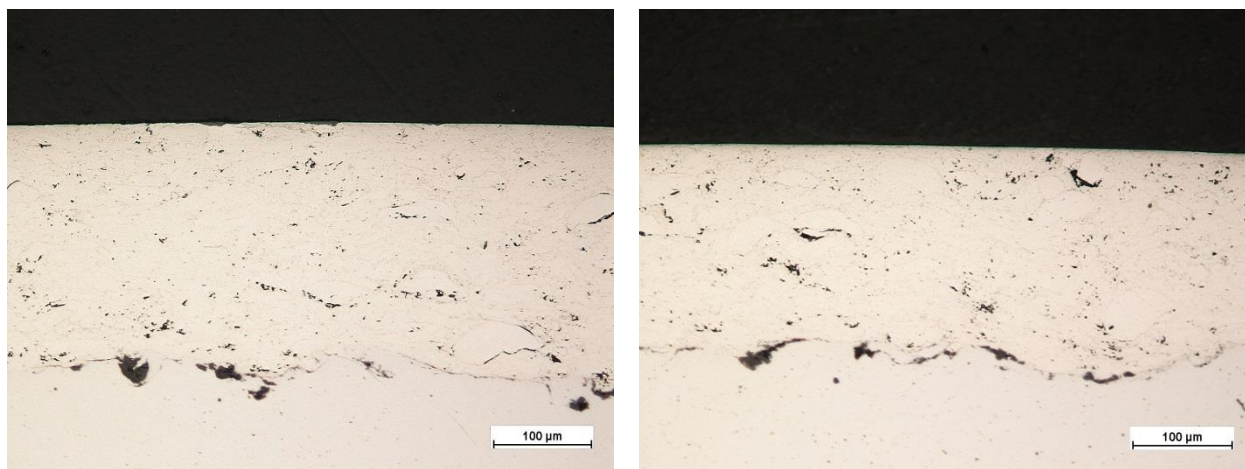
Obr. 72 Výsledek Rietveldovy kvantitativní analýzy difraktogramu (55 + 77) h nástřiku slitiny Stellite 6 (Rwp = 4,8), kde došlo i k ozáření okrajů vzorku, proto je zde výskyt Fe

Tab. 22 Souhrn výsledků hodnocení fázového složení Stellite 6 určené pomocí Rietveldovy analýzy.

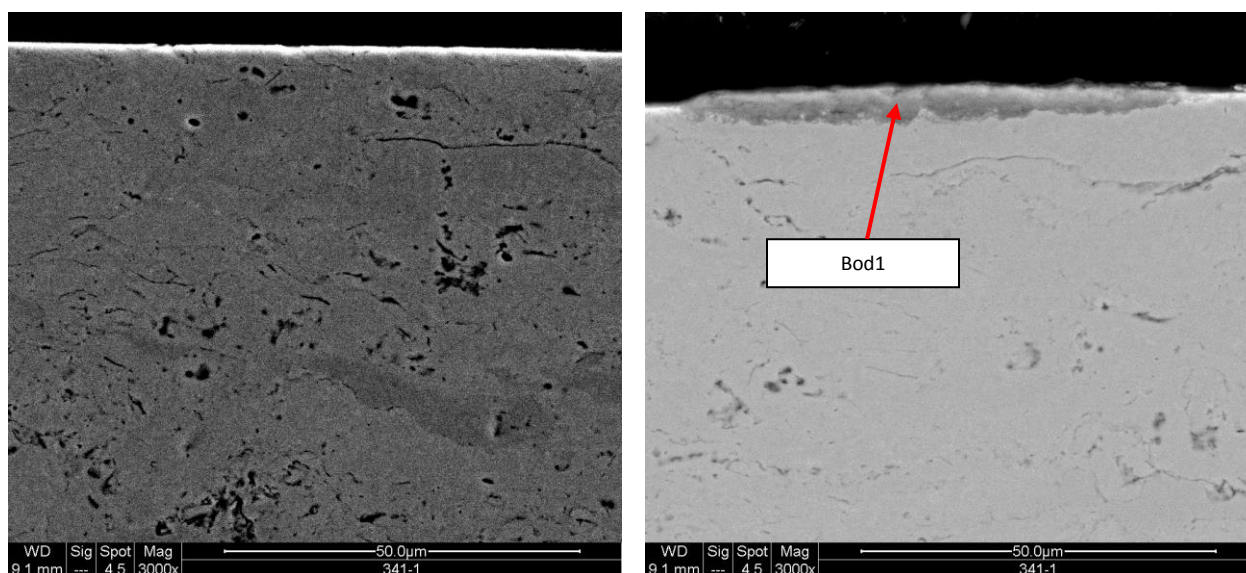
Stellite 6	fcc-Co	hcp-Co	CoO
Pára 55 hod	34,6	65,1	0,3
Pára 55 + 77 hod	25,3	74,4	0,3

V případě povlaku **Hastelloy C-276** měla doba expozice vliv na barvu zoxidovaného povrchu. Na povrchu byla pozorována pouze barevná změna; nedošlo k žádnému odlupování nebo odprýskávání vrstvy oxidů. Žádné porušení nebylo pozorováno ani v oblasti zahloubení povlaku. Na snímcích ze světelného mikroskopu není patrná výrazná změna mikrostruktury povlaku po expozici 1 a 2, viz Obr. 73.

Na snímcích z řádkovacího elektronového mikroskopu na Obr. 74 a Obr. 75 byly identifikovány ostrůvky oxidické fáze na povrchu povlaku, avšak žádné změny uvnitř struktury povlaku. Bližší identifikace oxidických fází byla provedena pomocí analýzy XRD, viz Tab. 25.



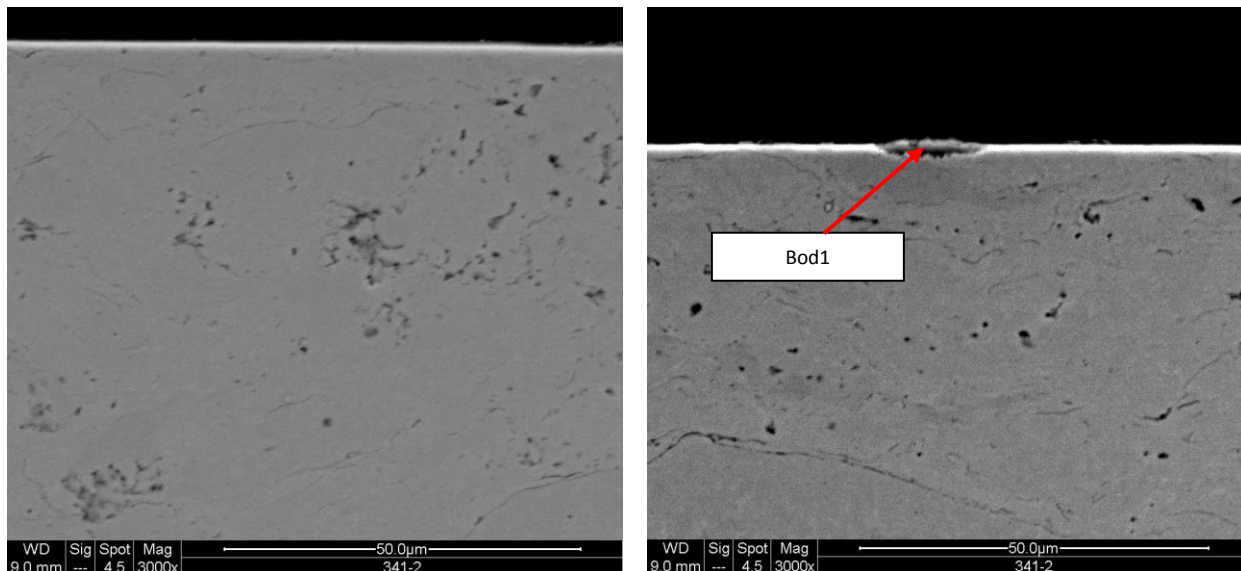
Obr. 73 Mikrostruktura povlaku Hastelloy C-276; vlevo po 1. expozici a vpravo po 2. expozici v horké páře



Obr. 74 Zleva mikrostruktura povlaku Hastelloy C-276 (nom. zvětšení 3000x) v MIX módu po 1. expozici a zprava mikrostruktura povlaku Hastelloy C-276 po 1. expozici (nom. zvětšení 3000x) v MIX módu s označením míst sběru EDX

Tab. 23 Chemické složení v bodě 1

Wt %	C	O	Mo	V	Cr	Mn	Fe	Ni	W
Bod 1	4,26	6,27	15,23	0,66	14,17	1,19	2,93	51,1	4,2

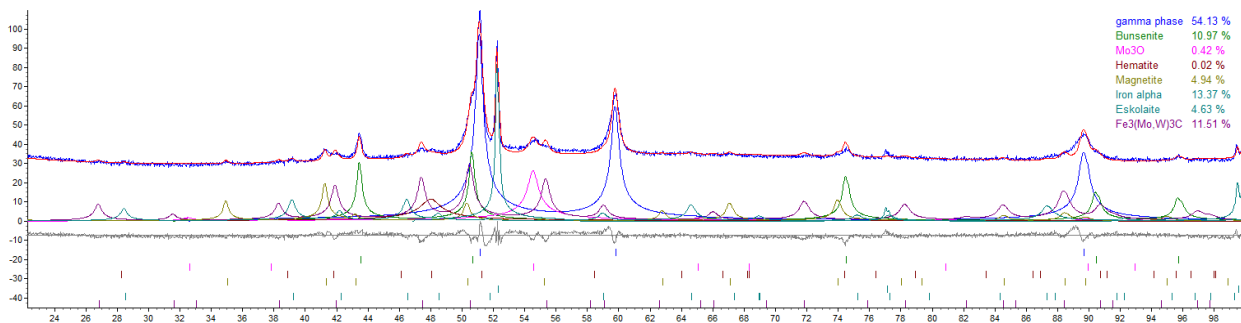


Obr. 75 Zleva mikrostruktura povlaku Hastelloy C-276 (nom. zvětšení 3000x) v MIX módu po 2. expozici a zprava mikrostruktura povlaku Hastelloy C-276 po 2. expozici (nom. zvětšení 3000x) v MIX módu s označením míst sběru EDX

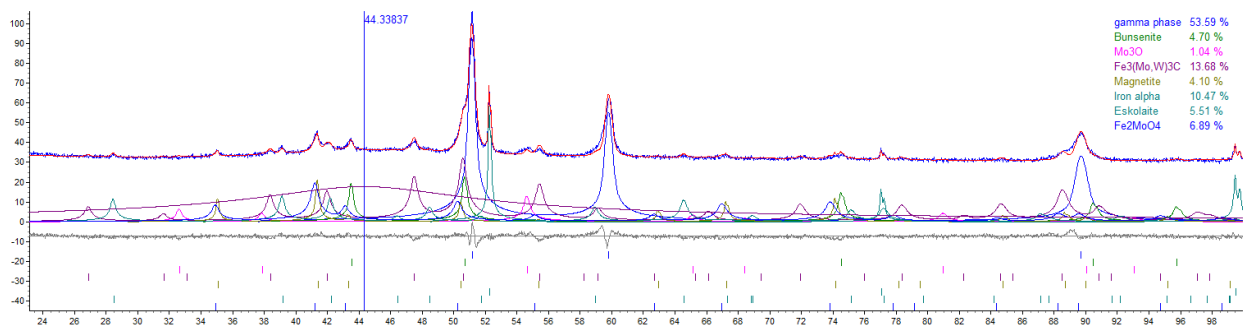
Tab. 24 Chemické složení v bodě 1

Wt %	C	O	Mo	V	Cr	Mn	Fe	Ni	W
Bod 1	9,3	9,85	17,14	0,52	13,53	1,02	3,34	42,92	2,36

Výsledky Rietveldovy analýzy pro určení objemových podílů jednotlivých fází jsou na Obr. 76 a Obr. 77. Po expozici v horké páře byly identifikovány oxidy NiO, Mo₃O, Cr₂O₃. V tomto případě došlo zřejmě k precipitaci karbidické fáze z přesyceného tuhého roztoku a ke vzniku Fe₃(Mo,W)₃C. Obdobné fáze jsou i v povlaku exponovaném delší čas, kromě dalšího vzniklého oxidu železa Fe₂MoO₄.



Obr. 76 Výsledek Rietveldovy kvantitativní analýzy difraktogramu 55h nástřiku slitiny HastelloyC-276 (Rwp = 6,3), kde došlo i k ozáření okrajů vzorku, proto je zde výskyt Fe

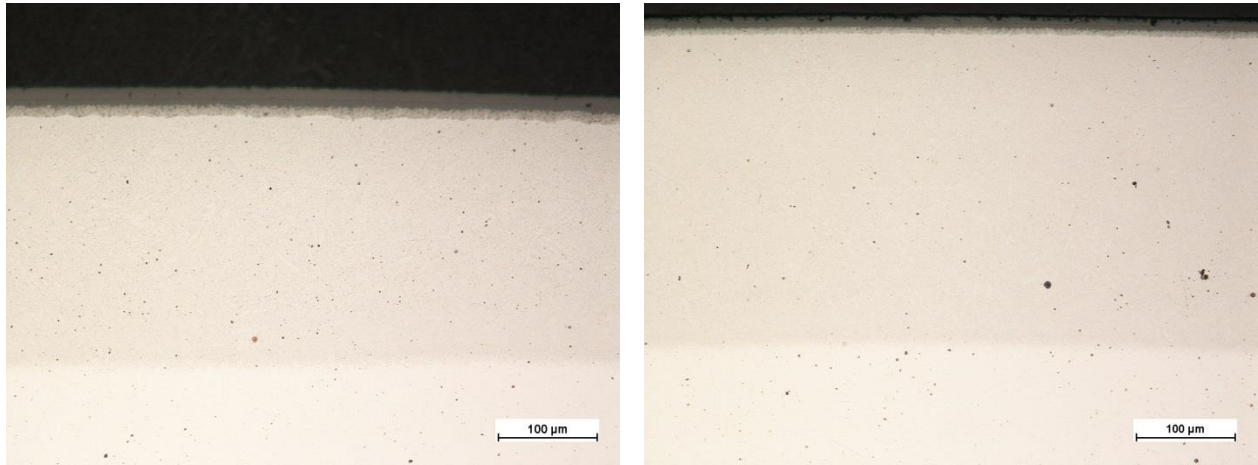


Obr. 77 Výsledek Rietveldovy kvantitativní analýzy difraktogramu (55 + 77) h nástřiku slitiny Hastelloy C-276 (Rwp = 5,1), kde došlo i k ozáření okrajů vzorku, proto je zde výskyt Fe

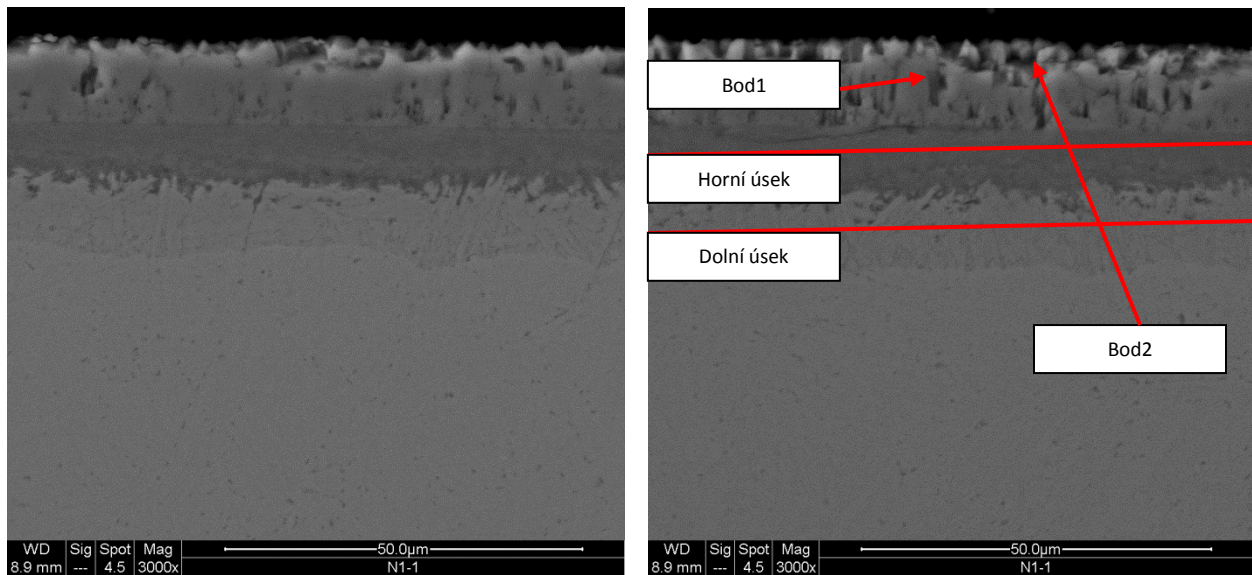
Tab. 25 Souhrn výsledků hodnocení fázového složení Hastelloy C-276 určené pomocí Rietveldovy analýzy.

Hastelloy C-276	γ	NiO	Mo ₃ O	Fe ₃ (Mo,W) ₃ C	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ MoO ₄
Pára 55 hod	70,5	13,8	0,1	11,4	4,2	–
Pára 55+77 hod	71,2	5,9	0,9	12,9	5,8	3,3

Povlaky TiMoCN-Ni, Cr₃C₂-CoNiCrAlY a povlak NiCrBSi nebyly hodnoceny v horké páře. Výsledky, které jsou zde uvedeny, jsou shrnuty v interní zprávě společnosti Výzkumný a zkušební ústav Plzeň s.r.o. [80]. Jako u všech zde hodnocených povrchových úprav, tak ani vzhled **nitridované nerezové oceli** po 55 h (1. expozice) a 55+77 h (2. expozice) se nikterak neliší. Na povrchu byla pozorována pouze barevná změna, ale nedošlo k žádnému odlupování nebo odprýskávání částic nitridované vrstvy. Žádné porušení nebylo pozorováno ani v oblasti zahloubení povlaku. Na snímcích ze světelného mikroskopu na Obr. 79 není patrná žádná změna mikrostruktury povlaku po expozici 1 a 2. Snímky z elektronového mikroskopu na Obr. 79 a Obr. 80 ukazují známky poškození povrchu agresivním prostředím. Výsledky prvkového složení nenaznačují, o jaké poškození se přesně jednalo. Jsou zde jen patrné obsahy některých prvků (obsah dusíku se směrem ke středu materiálu snižuje a obsah Cr a Fe se zvyšuje), které dokazují, že nitridovaná vrstva ještě nebyla zcela poškozena. Fázová analýza nebyla pro tyto nitridované vzorky provedena.



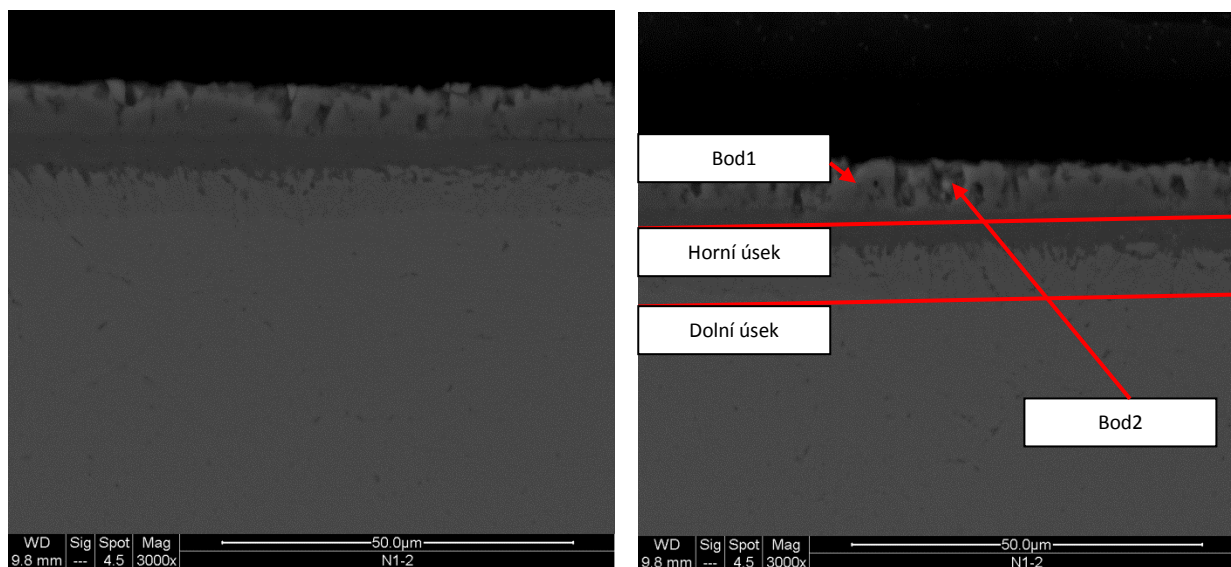
Obr. 78 Mikrostruktura nitridované nerezové oceli; vlevo po 1. expozici a vpravo po 2. expozici v horké páře



Obr. 79 Zleva mikrostruktura nitridované nerezové oceli (nom. zvětšení 3000x) v MIX módu po 1. expozici a zprava mikrostruktura povlaku nitridované nerezové oceli po 1. expozici (nom. zvětšení 3000x) v MIX módu s označením míst sběru EDX

Tab. 26 Chemické složení v bodech 1 a 2, na dolní a horní ploše

Wt %	C	N	Si	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
Bod 1	4,37	3,09	0,61	0,47	10,54	0,95	72,05	0,89	7,02
Bod 2	5,27	3,82	0,49	0,36	10,54	0,89	72,16	0,68	5,79
Horní úsek	5,01	3,89	0,68	0,38	10,99	0,8	74,09	0,55	3,6
Dolní úsek	5,32	1,37	0,59	0,39	11,67	0,83	74,75	0,72	4,35



Obr. 80 Zleva mikrostruktura nitridované nerezové oceli (nom. zvětšení 3000x) v MIX módu po 1. expozici a zprava mikrostruktura povlaku nitridované nerezové oceli po 1. expozici (nom. zvětšení 3000x) v MIX módu s označením míst sběru EDX

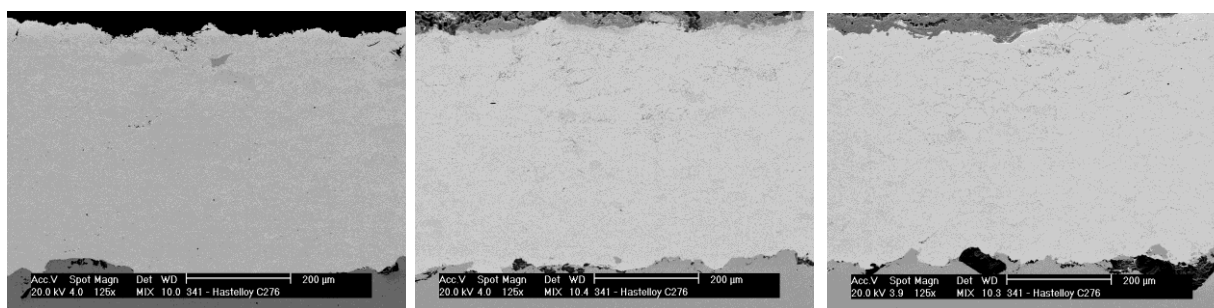
Tab. 27 Chemické složení v bodech 1 a 2, na dolní a horní ploše

Wt %	C	N	Si	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
Bod 1	3,62	3,56	0,71	0,42	11,48	0,95	76,41	0,67	2,18
Bod 2	3,48	2,39	0,64	0,47	11,76	0,96	75,61	1,18	3,51
Horní úsek	2,97	3,27	0,71	0,48	11,75	0,82	74,25	0,76	4,98
Dolní úsek	3,26	0,88	0,45	0,43	12,19	0,83	78,73	0,69	2,55

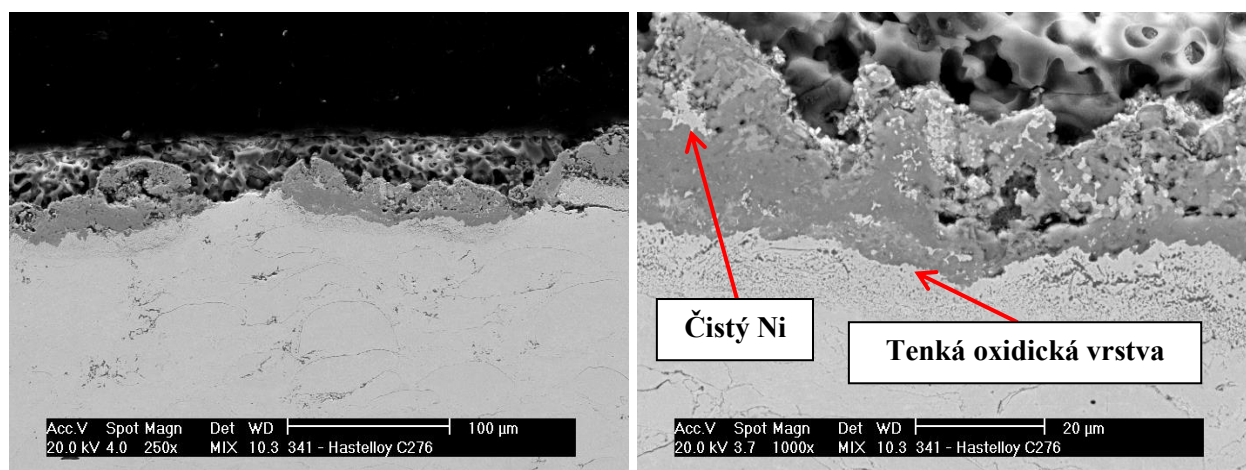
4.9.2 Vysokoteplotní koroze

1) Vysokoteplotní koroze ve směsi solí (59% Na₂SO₄, 34,5% KCl a 6,5% NaCl)

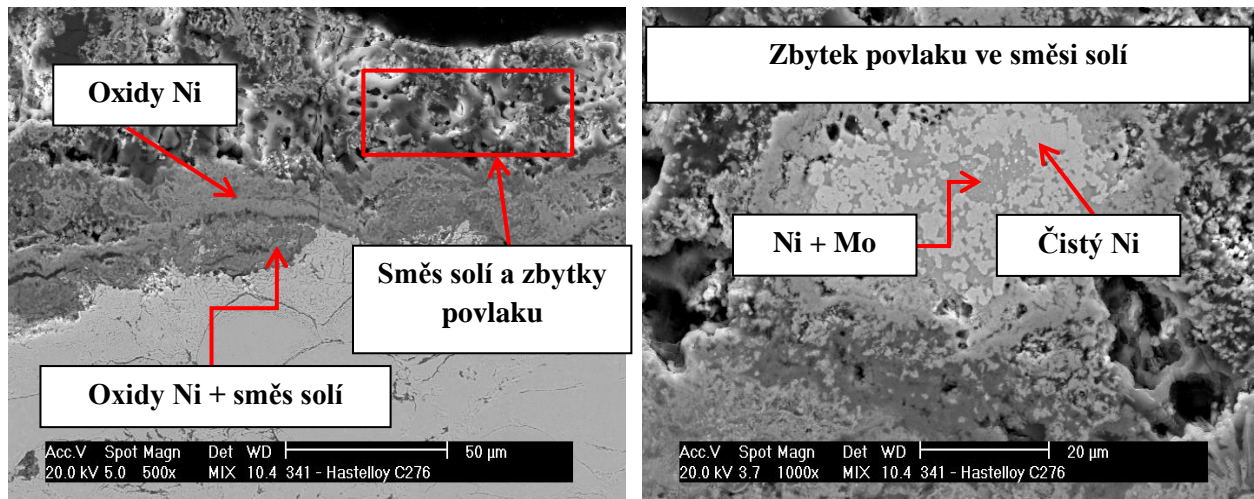
Zde uvedené fotografie ze skenovací elektronové mikroskopie byly vytvořené ve spolupráci s Technickou univerzitou v Tampere ve spolupráci s Ing. Janem Schubertem a Ville Matikainenem. Obr. 81 ukazuje strukturu v řezu povlaku **Hastelloy C-276** před expozicí, dále pak po expozici při teplotě 525 °C a při teplotě 575 °C. Z těchto fotografií je patrný výskyt tenkého nejspíše oxidického filmu na povrchu tohoto povlaku, který vznikl v průběhu korozních testů. Dále lze z těchto fotografií usoudit, že s rostoucí teplotou roste i tloušťka oxidické vrstvy, což je patrné z Obr. 82 a Obr. 83. Na Obr. 83 je také možné vidět, že zvýšení teploty vedlo k vzniku kompaktní oxidické vrstvy, která již pokryla celý povrch vzorku. Díky vytvoření této oxidické vrstvy došlo k zabránění průniku agresivního korozního prostředí a povlak byl touto vrstvou ochráněn po celou dobu testu.



Obr. 81 Povlak Hastelloy C-276; zleva před expozicí, uprostřed po expozici při teplotě 525 °C a zprava při teplotě 575 °C

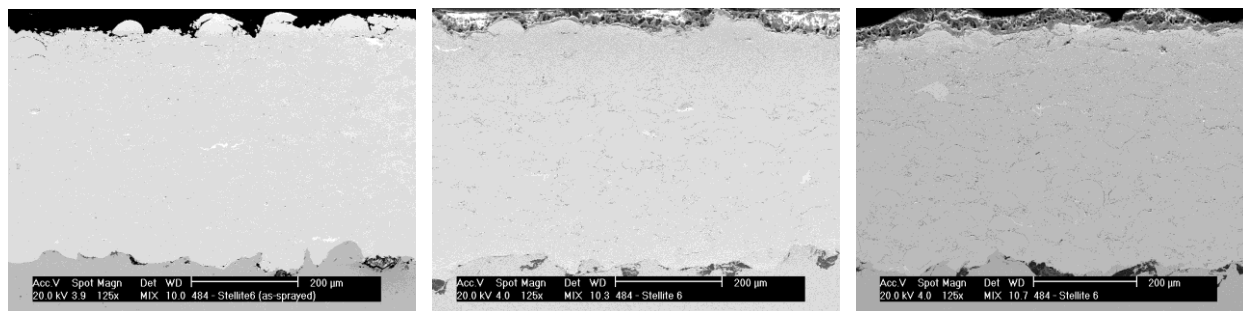


Obr. 82 Povlak Hastelloy C-276 po expozici za teploty 525 °C

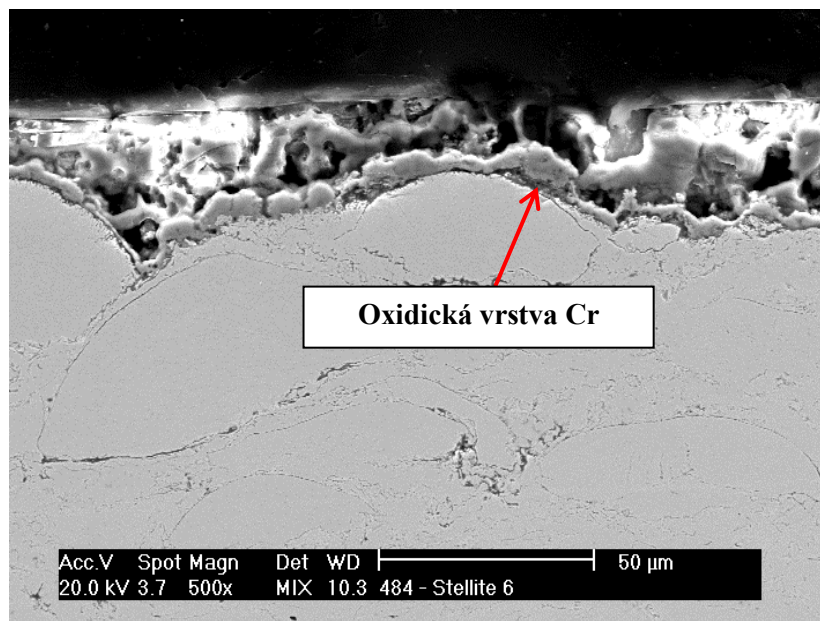


Obr. 83 Povlak Hastelloy C-276 po expozici za teploty 575 °C

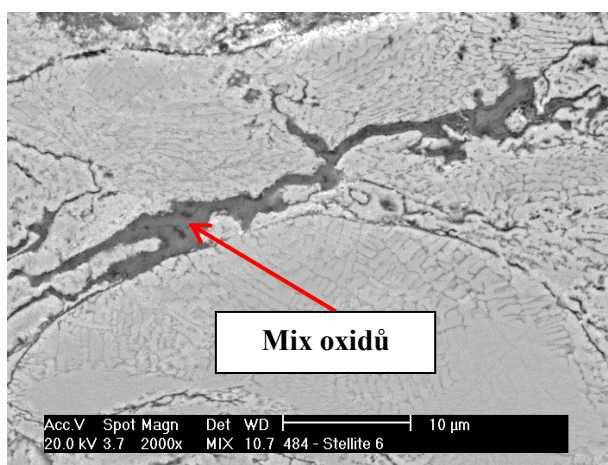
Fotografie na Obr. 84 ukazují povlak **Stellite 6** ve stavu před expozicí a po expozici v korozním prostředí při teplotě 525 °C a 575 °C. Na fotografiích po korozním testování je dále viditelná tenká oxidická vrstva, která se ovšem vlivem teploty nikterak nezvětšila jako v případě povlaku Hastelloy C-276. Podle výsledků EDX analýzy lze tvrdit, že ochranná oxidická vrstva na povrchu povlaku byla složena převážně z oxidů Cr, viz Obr. 85. Při teplotě 575 °C došlo nejspíše podle výsledků EDX analýzy k průniku oxidů a zbytků solí až do vzdálenosti 150 μm pod povrch. Tyto zbytky solí a oxidů do povlaku pronikly podél splatů, viz Obr. 87.



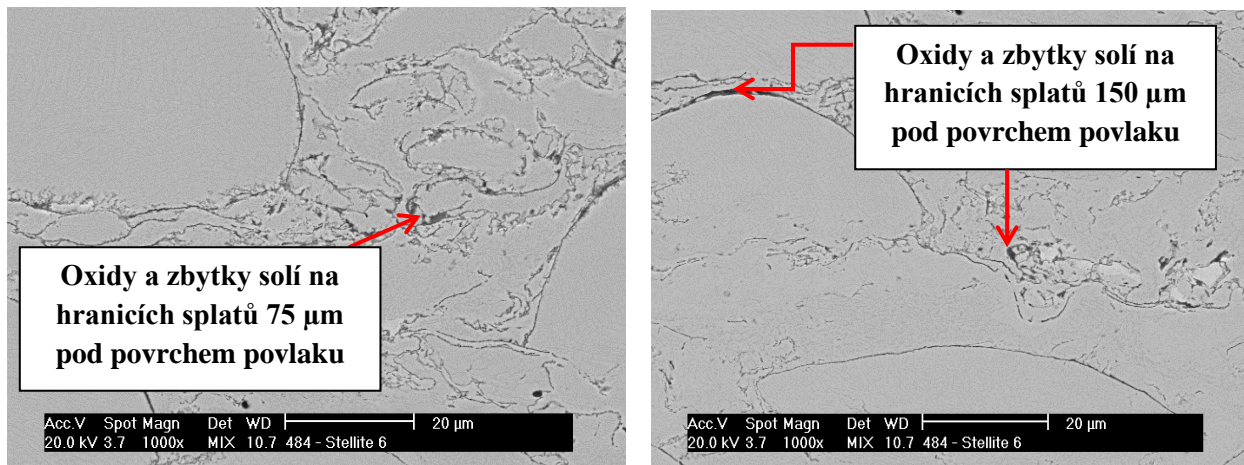
Obr. 84 Povlak Stellite 6; zleva před expozicí, uprostřed po expozici při teplotě 525 °C a zprava při teplotě 575 °C



Obr. 85 Povlak Stellite 6 po expozici za teploty 525 °C

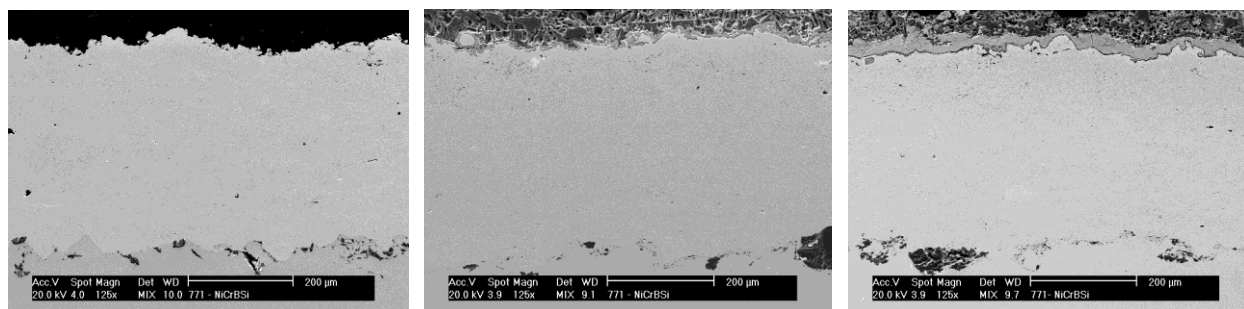


Obr. 86 Povlak Stellite 6 po expozici za teploty 575 °C

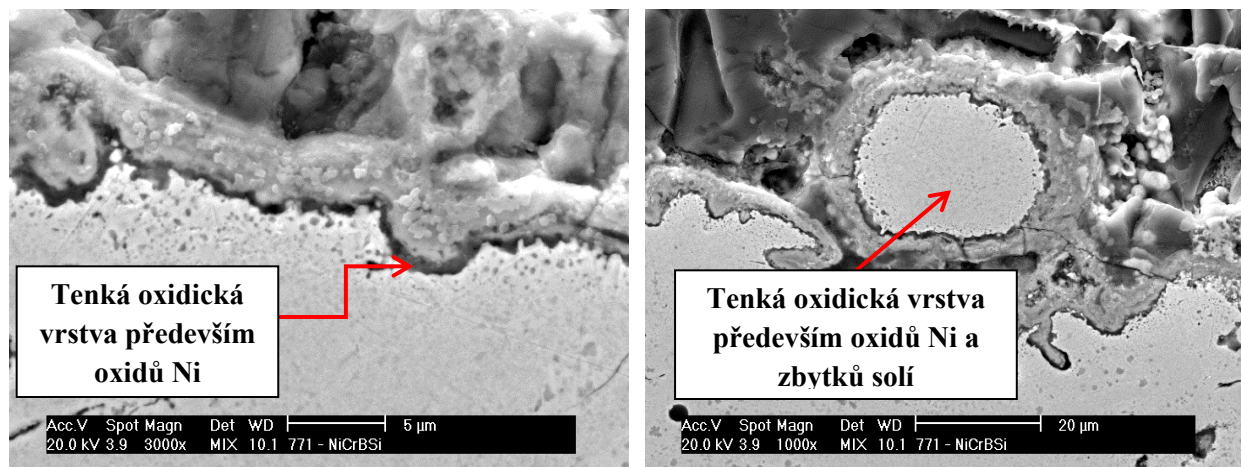


Obr. 87 Povlak Stellite 6 po expozici za teploty 575 °C

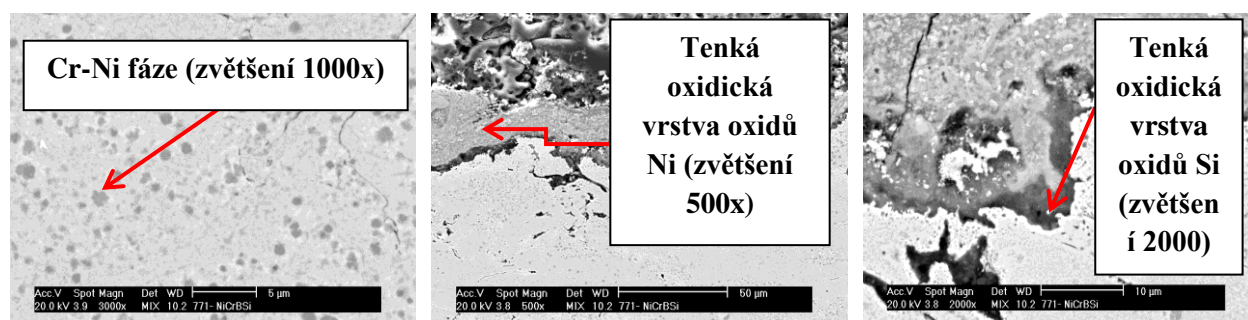
Povlak **NiCrBSi** se v korozním prostředí směsi solí choval obdobným způsobem jako zde hodnocené slitinové povlaky Hastelloy C-276 a Stellite 6. Z fotografie na Obr. 88 je ovšem vidět, že při vyšší teplotě je oxidická vrstva výrazně silnější. Dle fotografií na Obr. 89 je vidět mechanismus koroze, kdy docházelo k vytvoření tenké oxidické vrstvy, a to především oxidů Ni na povrchu povlaku a dále docházelo k postupnému oddělování matrice povlaku od jeho povrchu. Při teplotě 575 °C byla prokázána dle analýzy EDX tenká oxidická vrstva Ni a také Si. Dále došlo k růstu a zhrubnutí fáze Cr-Ni, jež vznikla důsledkem vystavení povlaku zvýšené teplotě. Zjištění se shoduje s výsledky práce autora (Schubert, J.) [81], který uvádí, že při zvýšené teplotě dochází k progresivnímu růstu této fáze až do podoby jehlicovitých struktur.



Obr. 88 Povlak NiCrBSi; zleva před expozicí, uprostřed po expozici při teplotě 525 °C a zprava při teplotě 575 °C

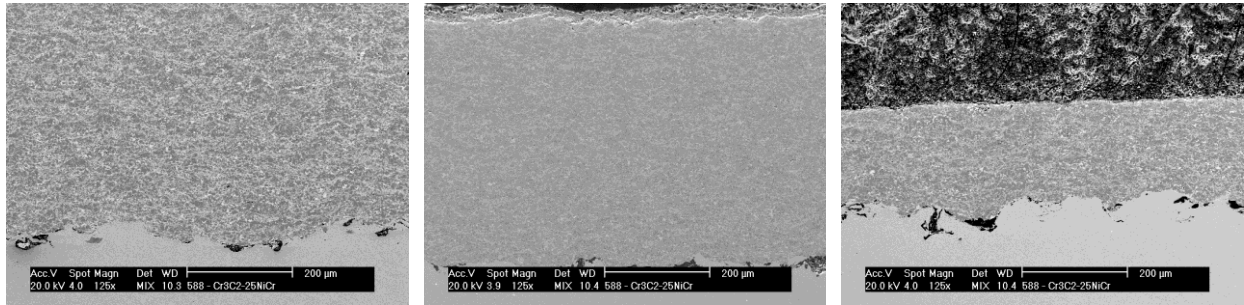


Obr. 89 Povlak NiCrBSi po expozici za teploty 525 °C

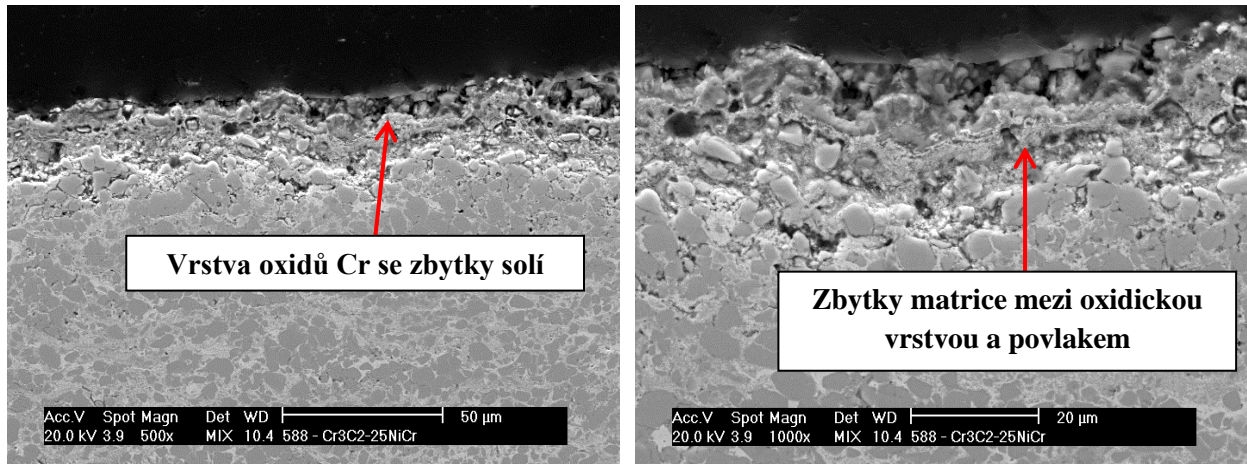


Obr. 90 Povlak NiCrBSi po expozici za teploty 575 °C

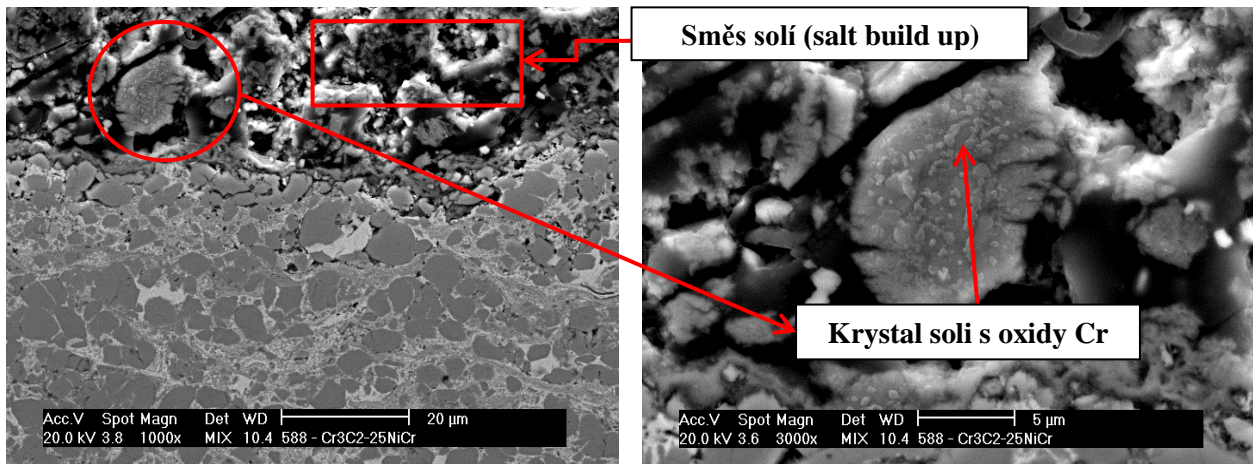
V případě karbidických povlaků, vykazoval povlak $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%NiCr}$ při teplotě expozice 525 °C relativně dobré antikorozi vlastnosti, což je patrné z Obr. 91. Ovšem soustředíme-li se na teplotu 575 °C, došlo u povlaku k velice rapidnímu snížení jeho tloušťky, což značí jeho výraznou degradaci. Na Obr. 92 je patrná vrstva, která je složena z oxidů Cr a zbytků solí na povrchu povlaku. Mechanismem korozního napadení zde exponovaného povlaku je evidentně dle Obr. 92 korozní napadení matrice a vylamování jednotlivých karbidů na povrchu povlaku. Je velice zajímavé, že u teploty expozice 525 °C není toto korozní napadení tak výrazné jako u teploty expozice 575 °C, což je teplota „jen“ o 50 °C vyšší. V současné době zatím nebyly provedeny žádné zkoušky, které by toto chování povlaku objasnily. Z tohoto důvodu by bylo dobré v tomto výzkumu dobré pokračovat.



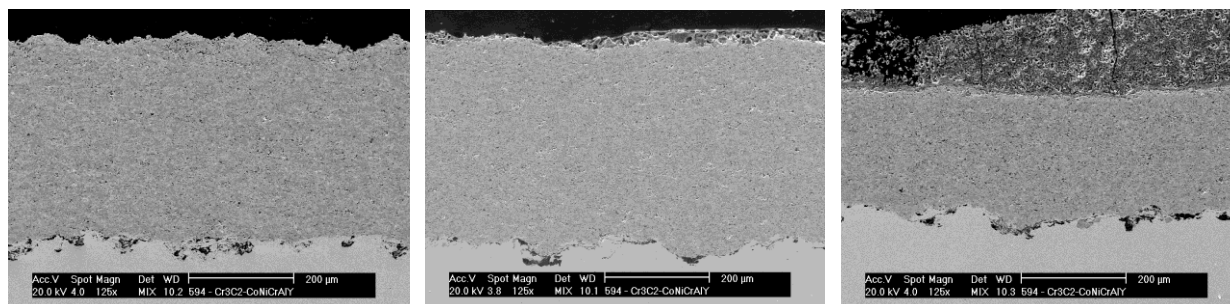
Obr. 91 Povlak $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%NiCr}$; zleva před expozicí, uprostřed po expozici při teplotě $525\text{ }^\circ\text{C}$ a zprava při teplotě $575\text{ }^\circ\text{C}$



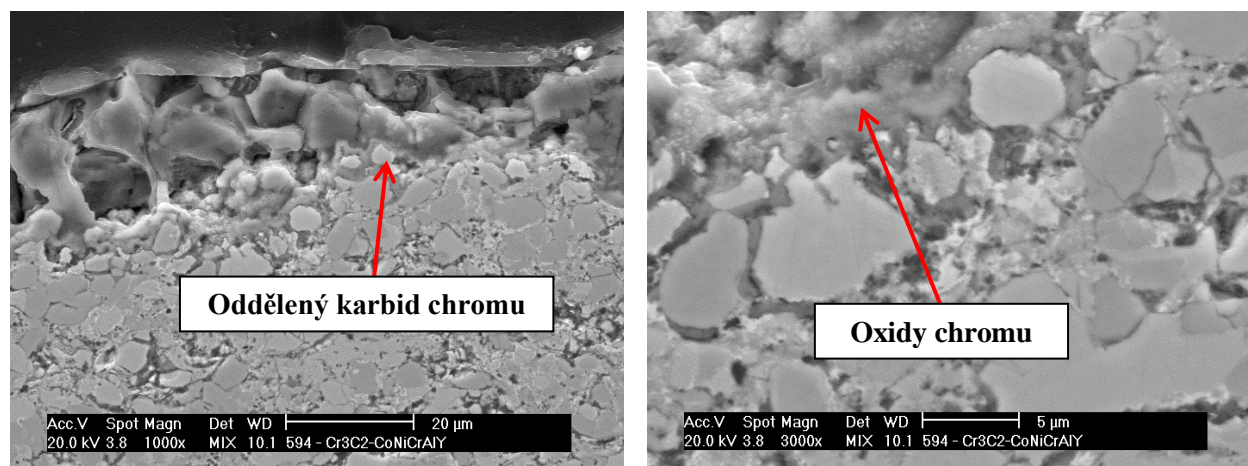
Obr. 92 Povlak $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%NiCr}$ po expozici za teploty $525\text{ }^\circ\text{C}$



Obr. 93 Povlak $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%NiCr}$ po expozici za teploty $575\text{ }^\circ\text{C}$

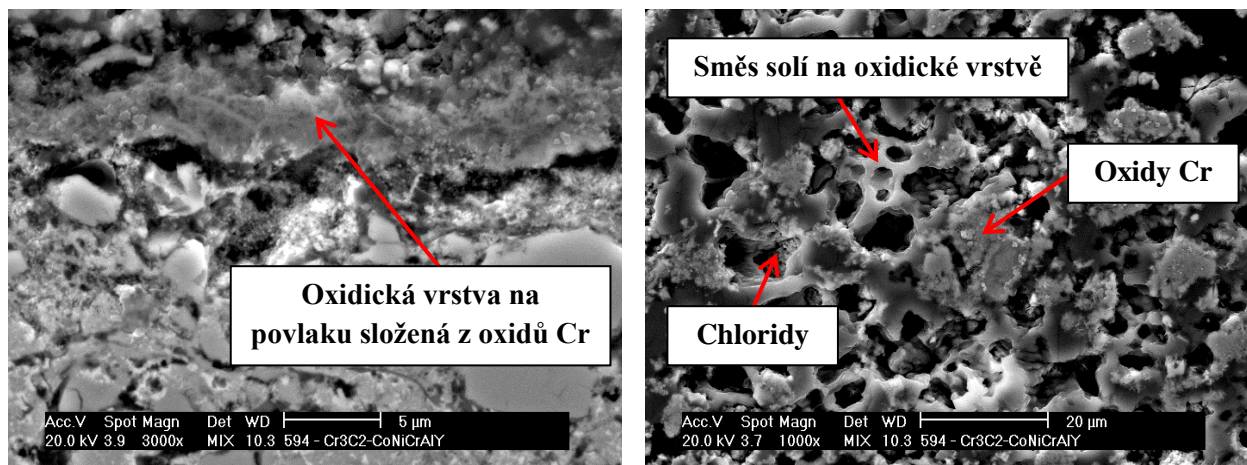


Obr. 94 Povlak Cr_3C_2 -25%CoNiCrAlY; zleva před expozicí, uprostřed po expozici při teplotě 525 °C a zprava při teplotě 575 °C

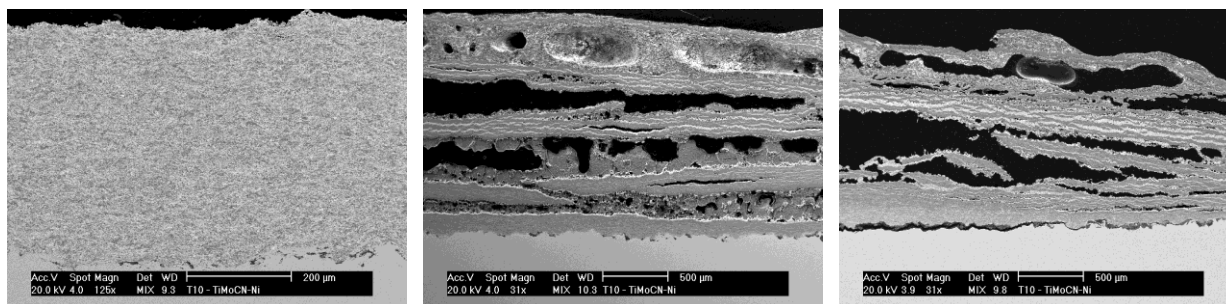


Obr. 95 Povlak Cr_3C_2 -25%CoNiCrAlY po expozici za teploty 525 °C

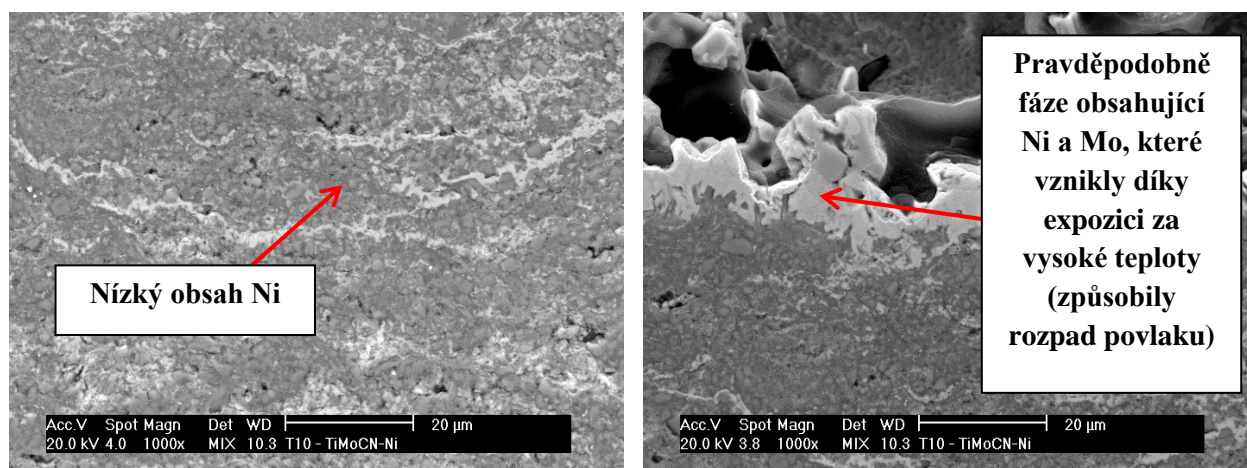
Karbidický povlak Cr_3C_2 -25%CoNiCrAlY se choval velice obdobně jako předchozí zde hodnocený karbidický povlak Cr_3C_2 -25%NiCr, kdy při teplotě expozice 525 °C také nedošlo k téměř žádnému koroznímu napadení. Při teplotě expozice 575 °C došlo k prudkému nárůstu rychlosti korozní reakce a destrukci téměř poloviny tloušťky povlaku (Obr. 94). Na Obr. 95 je opět dobře viditelný mechanismus korozního poškození povlaku, kdy dochází k postupné korozi matrice a vylamování jednotlivých karbidů. Tento děj probíhá směrem od povrchu. Jak už zde bylo několikrát zmíněno, tento děj byl mnohem výraznější při teplotě expozice 575 °C.



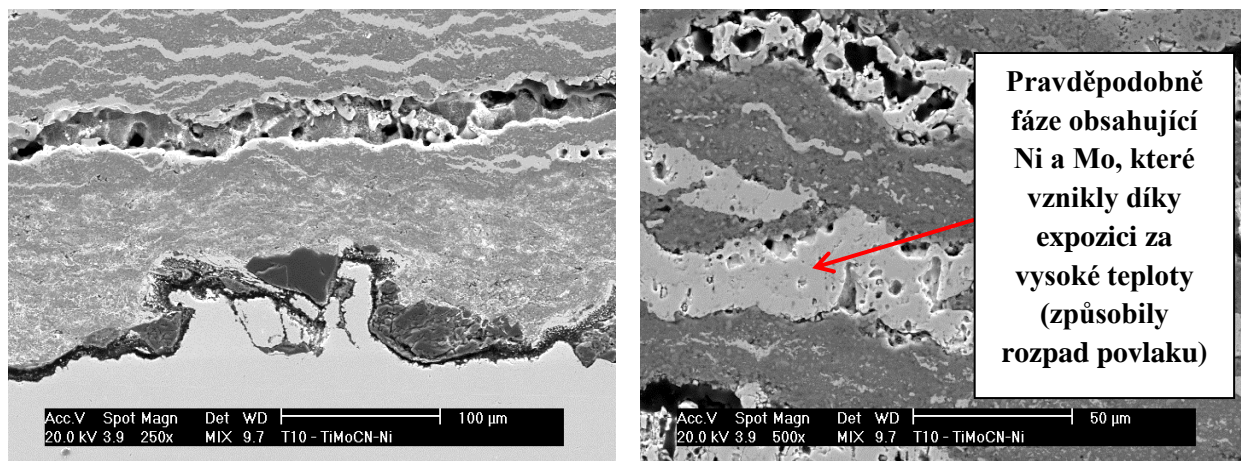
Obr. 96 Povlak Cr_3C_2 -25%CoNiCrAlY po expozici za teploty 575 °C



Obr. 97 Povlak TiMoCN-29%Ni; zleva před expozicí, uprostřed po expozici při teplotě 525 °C a zprava při teplotě 575 °C



Obr. 98 Povlak TiMoCN-29%Ni po expozici za teploty 525 °C



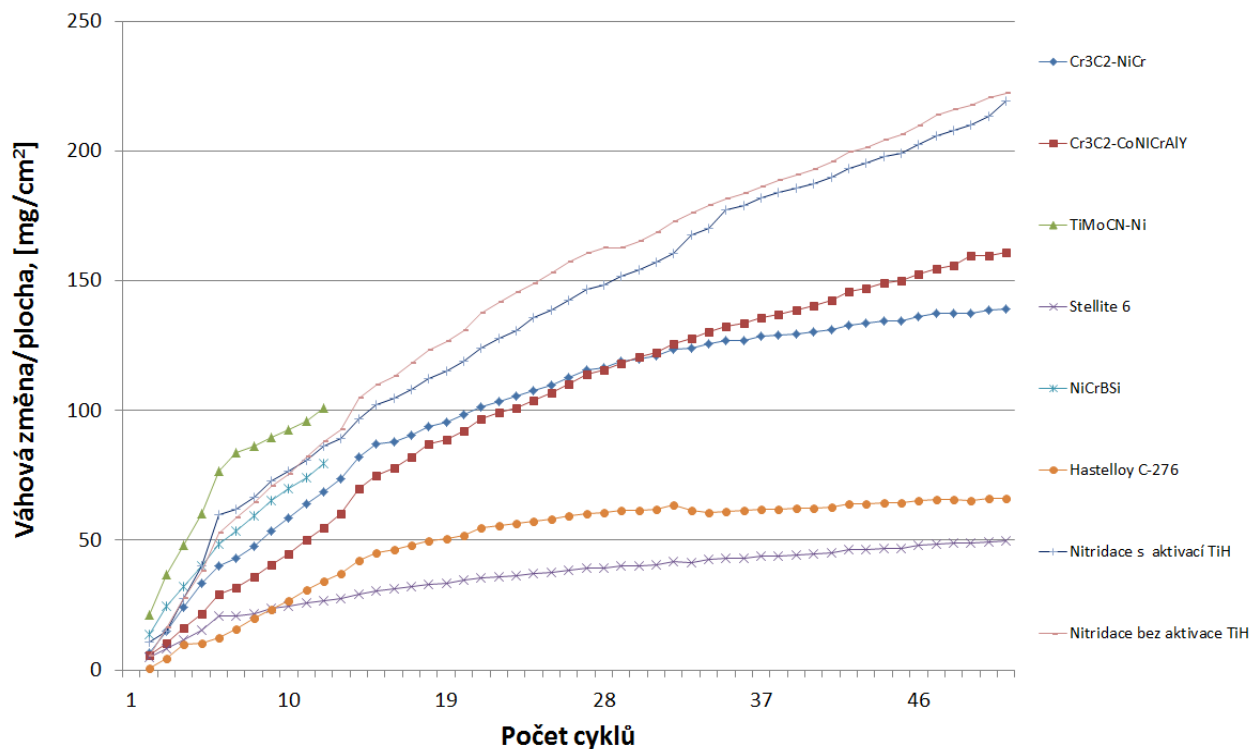
Obr. 99 Povlak TiMoCN-29%Ni po expozici za teploty 575 °C

Posledním zde hodnoceným povlakem byl povlak **TiMoCN-29%Ni**. Testováním vysokoteplotní koroze bylo zjištěno, že tento povlak je absolutně nevhodný pro použití za vysokých teplot. Toto tvrzení se opírá o zde uvedené výsledky, viz Obr. 97. Z těchto výsledků je patrné, že při vyšších teplotách dochází k jeho totální destrukci, což je nejspíše zapříčiněno vznikem nových fází mezi jednotlivými splaty. V tomto případě se jedná o fáze obsahující Ni, které mají větší objem a při jejich vzniku tak dochází k nárůstu vnitřního napětí a následné relaxaci v podobě delaminace povlaku. Tento jev byl pozorován u obou zvolených expozičních teplot. Přesné příčiny tohoto chování povlaku jsou stále předmětem výzkumu.

2) Vysokoteplotní koroze směsi solí (40% Na₂SO₄ a 60% V₂O₅)

Jedním z nejdůležitějších výsledků tohoto korozního testu by graf váhových přírůstků pro jednotlivé zde hodnocené povlaky, který je uvedený na Obr. 100. Ukazuje, jak povlaky reagovaly na agresivní prostředí při vysokoteplotní korozi. U povlaků NiCrBSi a TiMoCN-Ni došlo již v jedenáctém cyklu k totální destrukci povlaku, a proto zde nejsou uváděny další výsledky. Z grafu vyplývá, že nejvyšší hmotnostní přírůstky vykazovala povrchová úprava nitridace. Dále dosahovaly nejvyšších váhových přírůstků oba karbidické povlaky a nejnižší váhové přírůstky vykazovaly povlaky na bázi slitin; jmenovitě povlak Hastelloy C-276 a povlak Stellite 6. Na základě těchto výsledků lze tvrdit, že nejlépe zde zvolenému koroznímu prostředí odolaly povlaky na bázi slitin a nejhůře dopadla povrchová úprava nitridace. Tyto výsledky byly z velké části shodné s jinými experimenty, které se již v minulosti uskutečnily za velmi obdobných

podmínek. Dále jsou zde uvedeny fotografie z řádkovacího elektronového mikroskopu a v rámečcích u těchto fotografií je uvedeno prvkové složení zjištěné pomocí analýzy EDAX.



Obr. 100 Váhová změna/plocha v závislosti na počtu cyklů pro všechny zde hodnocené povrchové úpravy v agresivním prostředí roztavených solí ($\text{Na}_2(\text{SO})_4 - 60\% \text{V}_2\text{O}_5$) při teplotě $750\text{ }^\circ\text{C}$ po 50-ti cyklech.

Na Obr. 101 je znázorněna mikrostruktura povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-CoNiCrAlY}$ v řezu po expozici v korozním prostředí. Z fotografie je patrný mechanismus korozního poškození, kdy došlo k narušení povlaku od povrchu. Vytvořila se oxidická vrstva, která byla degradována roztavenými solemi. Tímto povlak ztratil ochrannou vrstvu a docházelo k jeho postupnému rozrušování směrem od povrchu.

Na Obr. 102 je znázorněna mikrostruktura povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ v řezu po expozici v korozním prostředí. Z fotografie je patrný mechanismus korozního poškození, kdy došlo k narušení povlaku od povrchu jako u předchozího karbidického povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-CoNiCrAlY}$. Vytvořila se oxidická vrstva, která reagovala s roztavenými solemi, a tímto došlo ke koroznímu napadení povlaku.

Na Obr. 103 je znázorněna mikrostruktura povlaku TiMoCN-Ni v řezu po expozici v korozním prostředí. Z fotografie je patrný mechanismus korozního poškození, kdy došlo k totální destrukci povlaku nejspíše vlivem vysoké teploty. S největší pravděpodobností došlo k vytvoření

nových fází a oxidů, které mají vyšší objem, a touto změnou došlo k destrukci povlaku. Lze konstatovat, že tento povlak není v žádném případě vhodný pro vysokoteplotní aplikace.

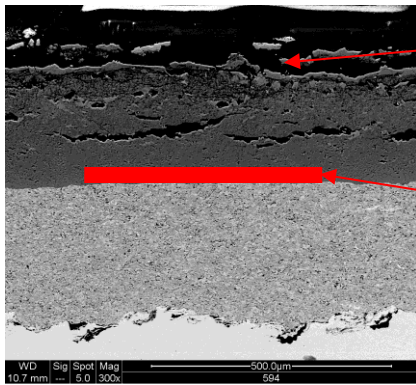
Na Obr. 104 je znázorněna mikrostruktura povlaku Stellite 6 v řezu po expozici v korozním prostředí. Z fotografie je patrný mechanismus korozního poškození, kdy došlo k vytvořením oxidů na jeho povrchu. Tyto oxidy reagovaly se směsí solí, a tím došlo k napadení jednotlivých splatek na povrchu povlaku. Korozní napadení je u tohoto povlaku zanedbatelné.

Na Obr. 105 je znázorněna mikrostruktura povlaku Hastelloy C-276 v řezu po expozici v korozním prostředí. Z fotografie je patrný totožný mechanismus korozního poškození jako u povlaku Stellite 6. Lze tvrdit, že tyto povlaky vykazují velice podobný mechanismus korozního napadení.

Na Obr. 106 je znázorněna mikrostruktura povlaku NiCrBSi v řezu po expozici v korozním prostředí. U tohoto povlaku došlo k velice agresivnímu napadení. Došlo k poškození tenké oxidické vrstvy a destrukci povlaku. Na základě zde dosažených výsledků lze tvrdit, že tento povlak není vhodný pro tento typ korozního prostředí.

Na Obr. 107 jsou ukázány řezy nitridovanou ocelí. Jak v případě aktivace povrchu pomocí TiH, tak i bez aktivace povrchu před samotnou nitridací, nedokázala nitridovaná vrstva ochránit podkladový materiál před korozním napadením.

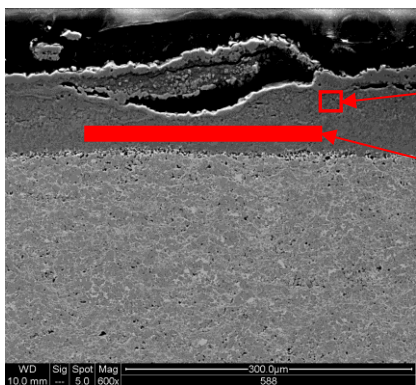
V tabulkách u jednotlivých fotografií povrchových ochranných vrstev jsou uvedena jejich prvková složení a místa, ze kterých byla data snímána, jsou označena na těchto fotografiích. Červenou barvou jsou vyznačeny ty prvky, které mají nejvyšší procentuální zastoupení v měřených oblastech.



C = 1,91%
O = 31,41%
Na = 2,52%
Al = 1,26%
Si = 0,46%
S = 0,76%
V = 8,98%
Cr = 46,53%
Co = 3,19%
Ni = 2,35%
Y = 0,63%

C = 44,55%
O = 33,59%
Na = 0,57%
Al = 0,5%
Cl = 0,23%
V = 6,57%
Cr = 2,75%
Co = 2,14%
Ni = 9,1%

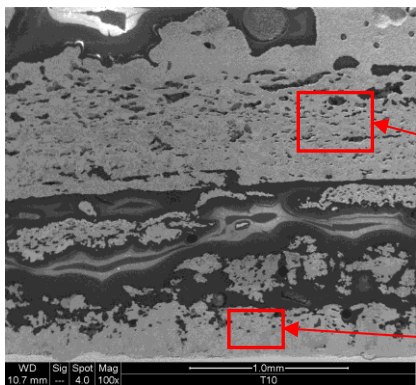
Obr. 101 Povlak Cr₃C₂-CoNiCrAlY po expozici při teplotě 750 °C v korozním prostředí roztavených solí Na₂SO₄ – 60% V₂O₅ po 50-ti cyklech



C = 1,43%
O = 31,54%
Na = 2,62%
Al = 0,37%
Si = 0,58%
S = 1,25%
V = 4,31%
Cr = 51,44%
Ni = 6,45%

C = 2,17%
O = 25,58%
V = 25,78%
Cr = 0,96%
Ni = 45,51%

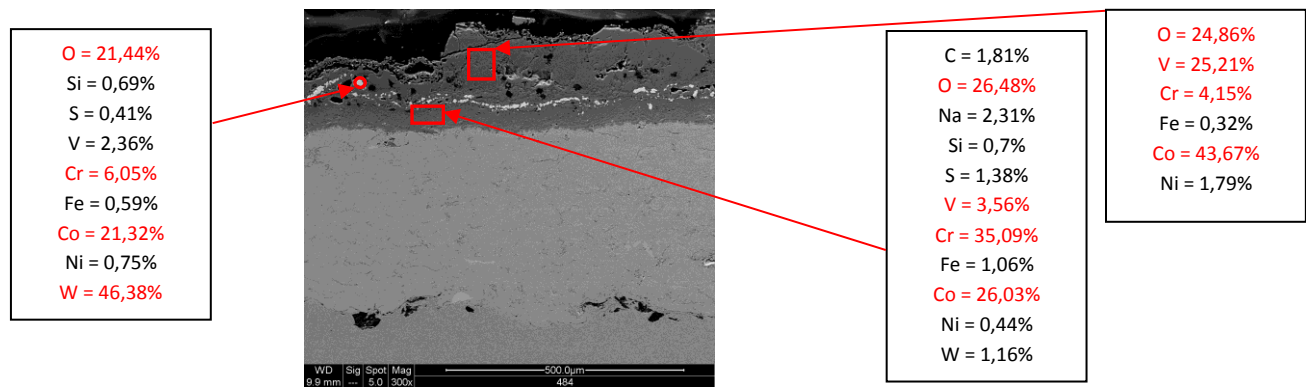
Obr. 102 Povlak Cr₃C₂-NiCr po expozici při teplotě 750 °C v korozním prostředí roztavených solí Na₂SO₄ – 60% V₂O₅ po 50-ti cyklech



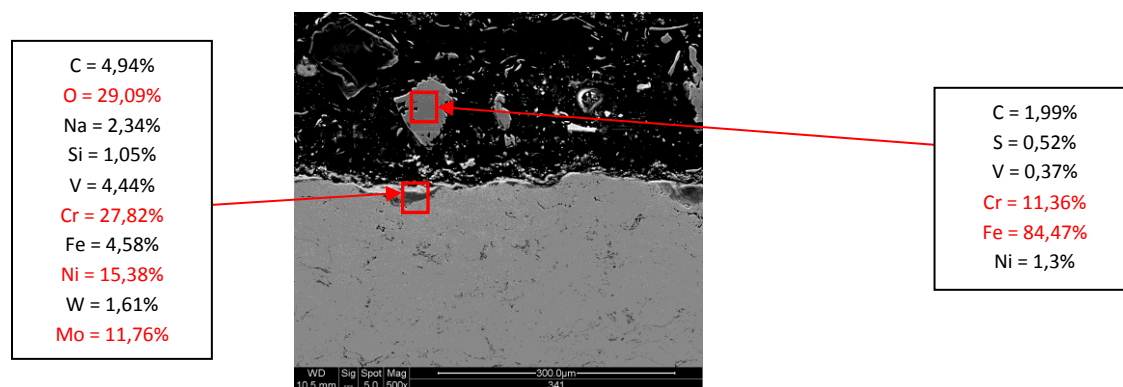
C = 8,95%
O = 26,96%
Na = 4,2%
Si = 0,7%
S = 1,22%
Ti = 20,75%
V = 14,81%
Fe = 1,56%
Mo = 6,79%
Ni = 6,79%

C = 4,88%
O = 27,28%
Na = 4,95%
Al = 0,94%
Si = 0,54%
S = 1,09%
Ti = 25,25%
V = 6,42%
Cr = 4,08%
Mn = 0,21%
Mo = 9,41%
Ni = 14,95%

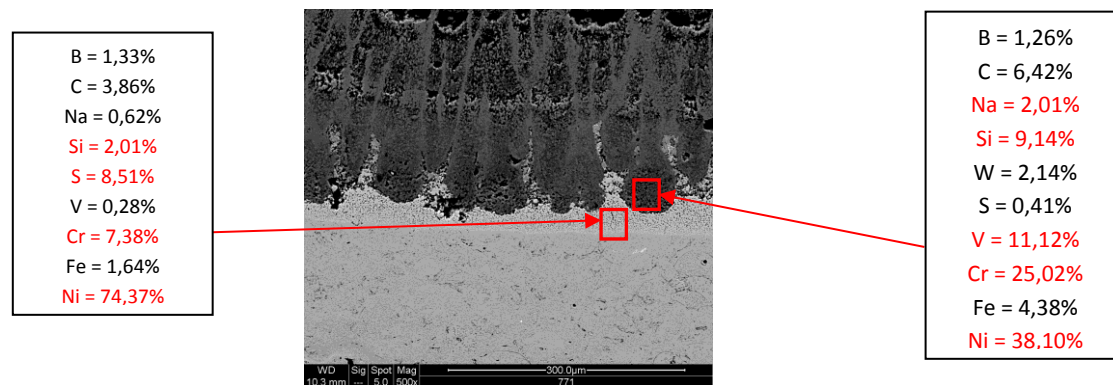
Obr. 103 Povlak TiMoCN-Ni po expozici při teplotě 750 °C v korozním prostředí roztavených solí Na₂SO₄ – 60% V₂O₅ po 50-ti cyklech



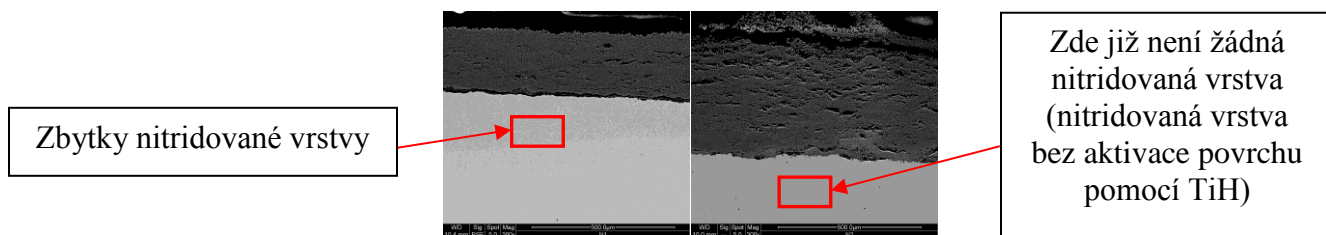
Obr. 104 Povlak Stellite 6 (CoCrW) po expozici při teplotě 750 °C v korozním prostředí roztavených solí Na₂SO₄ – 60% V₂O₅ po 50-ti cyklech



Obr. 105 Povlak Hastelloy C-276 (NiCrMoW) po expozici při teplotě 750 °C v korozním prostředí roztavených solí Na₂SO₄ – 60% V₂O₅ po 50-ti cyklech



Obr. 106 Povlak NiCrBSi po expozici při teplotě 750 °C v korozním prostředí roztavených solí Na₂SO₄ – 60% V₂O₅ po 50-ti cyklech



Obr. 107 Nitridovaná nerezová ocel po expozici při teplotě 750 °C v korozním prostředí roztavených solí Na₂SO₄ – 60% V₂O₅ po 50-ti cyklech

4.9.3 Ponorné testy „Immersion test“ – agresivní prostředí

1) Ponorný test v 5% vodném roztoku H₂SO₄

Na grafech na Obr. 108 a Obr. 109 jsou znázorněny hmotnostní úbytky pro jednotlivé zde hodnocené povrchové úpravy v agresivním prostředí 5% H₂SO₄ při pokojové teplotě. Pro lepší přehlednost jsou výsledky hmotnostních úbytků v prostředí 5% H₂SO₄ rozděleny do dvou grafů. Z Obr. 108 je patrné, že nejnižší korozní odolnost ze všech čtyř hodnocených povlaků vykazoval povlak TiMoCN-29%Ni. Povlaky Cr₃C₂-25%NiCr, Stellite 6 a Hastelloy C-276 měly dle grafu Obr. 108 nejvyšší korozní odolnost ze všech zde hodnocených povlaků. Zbývající čtyři typy povrchové úpravy, viz Obr. 109, vykazovaly nejmenší korozní odolnost ze všech zde hodnocených povrchových úprav, která vycházela z jejich vysokých korozních úbytků a přírůstků.

Kyselina sírová je velice agresivní látka a je velmi často využívána v mnoha průmyslových odvětvích. Z tohoto důvodu je velmi důležité nalézt povrchovou úpravu, která bude odolávat tomuto agresivnímu prostředí po nezbytně dlouhou dobu provozu. První zde hodnoceným povlakem byl povlak Cr₃C₂-25%NiCr, kde je na Obr. 110 vidět, jak agresivní prostředí vodného roztoku kyseliny sírové působilo na exponovaný povlak. Došlo k odleptání matrice NiCr, kdy s největší pravděpodobností došlo dle grafu Obr. 108 k vytvoření korozních produktů mezi jednotlivými sploty v povlaku, které zvýšily jeho hmotnost. Tyto korozní produkty v první fázi nejprve zabránily dalšímu průniku agresivního prostředí, ale postupně docházelo k jejich šíření hlouběji a nejspíše i jejich rozpouštění do prostředí, což je opět zachyceno na Obr. 108 a dokazuje to také provedená AAS, viz Tab. 28 (množství Cr a Ni v roztoku).

U druhého zde hodnoceného povlaku se s největší pravděpodobností jednalo o velice obdobný korozní mechanismus, což ukazuje Obr. 111. Korozní prostředí se u tohoto povlaku

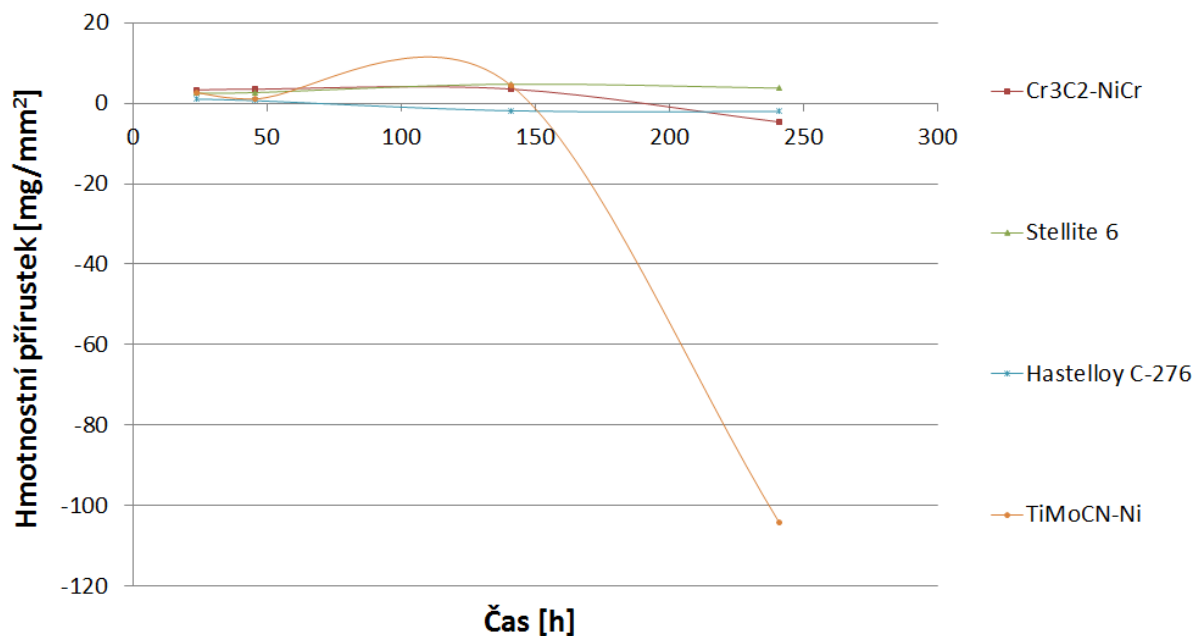
dostalo do hloubky cca 150 μm , což bylo méně než u povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%NiCr}$. Tuto skutečnost dokazuje i graf na Obr. 108, kdy váhové změny nebyly u tohoto povlaku tak výrazné. Z těchto výsledků lze říci, že povlak Hastelloy C-276 je v agresivním prostředí vodného roztoku kyseliny sírové odolnější než povlak $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%NiCr}$. Povlak Stellite 6 (Obr. 112) vykazoval nejlepší korozní odolnost ze všech zde hodnocených povrchových úprav. Dle grafu na Obr. 108 je vidět, že s největší pravděpodobností došlo k vytvoření vrstvy korozních produktů, které zabránily dalšímu průniku koroze do povlaku. Při popisu váhových změn došlo nejprve k nárůstu hmotnosti a tento nárůst se v průběhu zkoušky zastavil a vykazoval relativně konstantní hodnoty.

Povlak TiMoCN-29\%Ni , viz Obr. 113, vykazoval obdobný korozní mechanismu v první polovině testů jako předchozí povlaky. Ve druhé polovině testu však došlo k průniku korozního prostředí k podkladovému materiálu a k rychlému nástupu degradace povlaku i podkladového materiálu, s čímž související hmotnostní úbytky, viz Obr. 108.

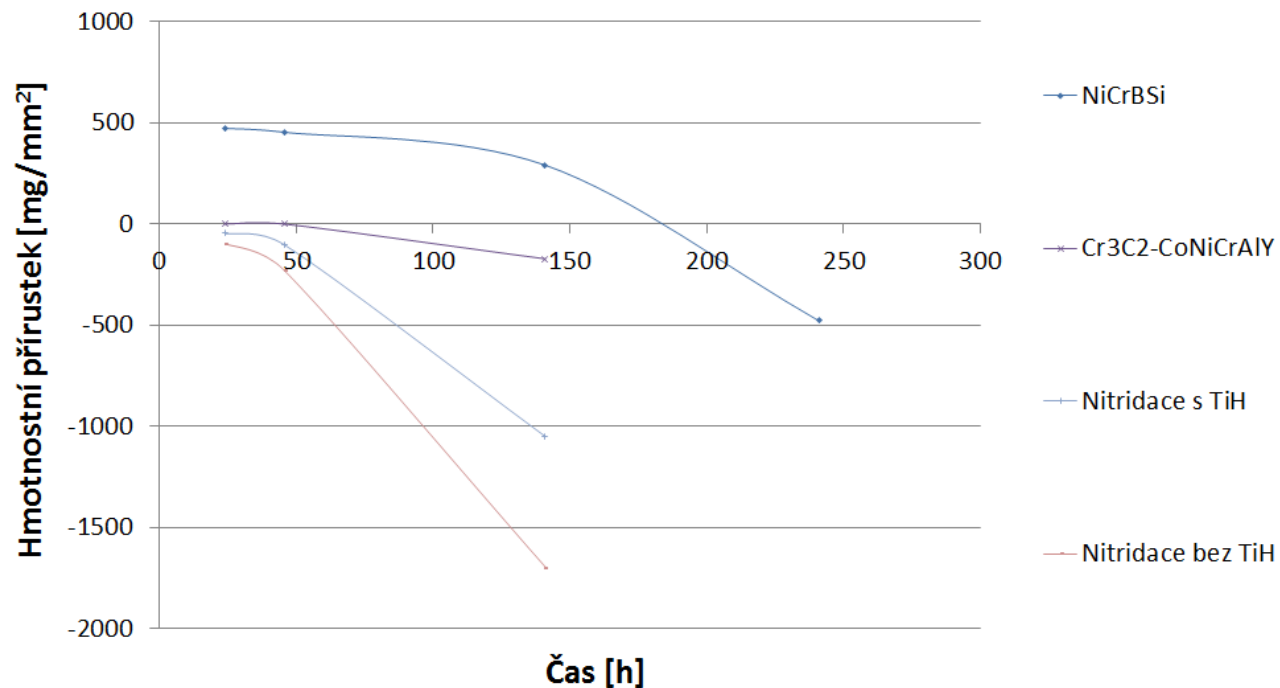
Povlak $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%CoNiCrAlY}$ měl velice podobný průběh korozního poškození jako povlak TiMoCN-29\%Ni . Test pro tento povlak ale musel být přerušen o jeden cyklus dříve z důvodu rozsáhlé degradace povlaku (Obr. 114). Toto dokazuje i graf na Obr. 109. Povlak NiCrBSi se choval v agresivním prostředí vodného roztoku H_2SO_4 odlišně od zbylých zde hodnocených povlaků. Tento povlak se choval jako anodická ochrana podkladového materiálu. Dle Obr. 115 je patrné, že docházelo k postupnému rozpouštění povlaku až na podkladový materiál. Z grafu na Obr. 109 vyplývá, že povlak v první části testu reagoval s agresivním prostředím vytvořením korozních produktů na jeho povrchu a jejich postupným rozpouštěním do prostředí společně s povlakem. V druhé části testu již došlo k rozpouštění podkladového materiálu do prostředí, což dokazuje provedená ASS analýza finálního roztoku po korozních testech viz, Tab. 28. Dle zde uvedených výsledků, viz Obr. 115 a Obr. 109, je možné říci, že tento povlak není vhodný jako ochrana součástí v prostředí 5% vodného roztoku H_2SO_4 .

Nerezová nitridovaná ocel se v tomto agresivním prostředí chovala velice nestabilně a lze konstatovat, že je ze všech zde hodnocených povrchových úprav velice nevhodná pro ochranu funkčních částí součástí v tomto daném korozním prostředí. Vykazovala rovnoměrnou korozi (odleptání) po celé exponované ploše, viz Obr. 116 a Obr. 117. Dle grafu na Obr. 109 nejspíše došlo jak u nitridace s aktivací povrchu pomocí TiH , tak bez ní k postupnému rozpouštění materiálu do roztoku po celé ploše, která byla vystavena koroznímu prostředí.

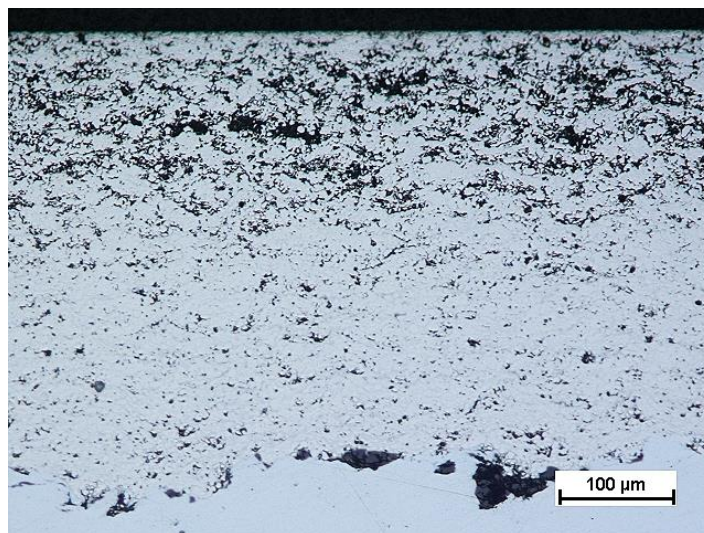
V Tab. 28 udává obsah jednotlivých prvků v roztoku po ponorných testech v daném korozním prostředí. Tab. 29 udává váhové úbytky [mg] pro jednotlivé povrchové úpravy v průběhu ponorných testů. Tab. 30 zachycuje celkové součty hmotnostních úbytků uvedených v předchozích dvou tabulkách. Tento test byl proveden třikrát (důvodem je ověření správnosti měření) s dosažením velice podobných výsledků. Zde jsou uvedeny jen výsledky jednoho testu, jelikož lze tvrdit, že ostatní dvě měření vykazují totožné výsledky.



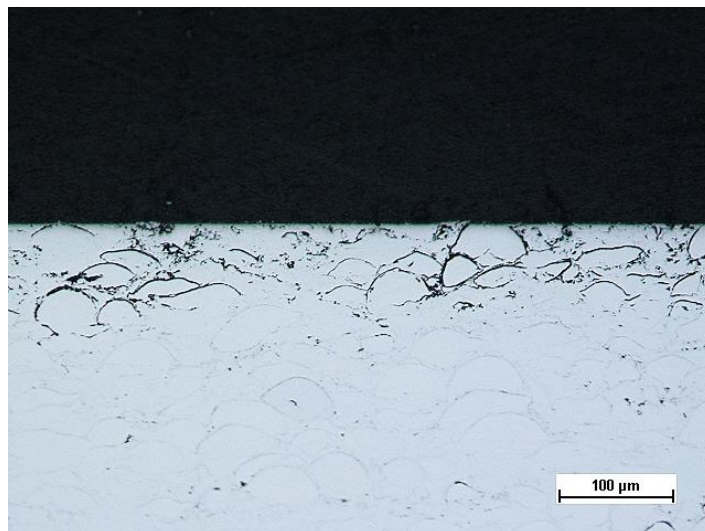
Obr. 108 Hmotnostní úbytky hodnocených povrchových úprav v průběhu ponorné korozní zkoušky v roztoku 5% H₂SO₄ při pokojové teplotě



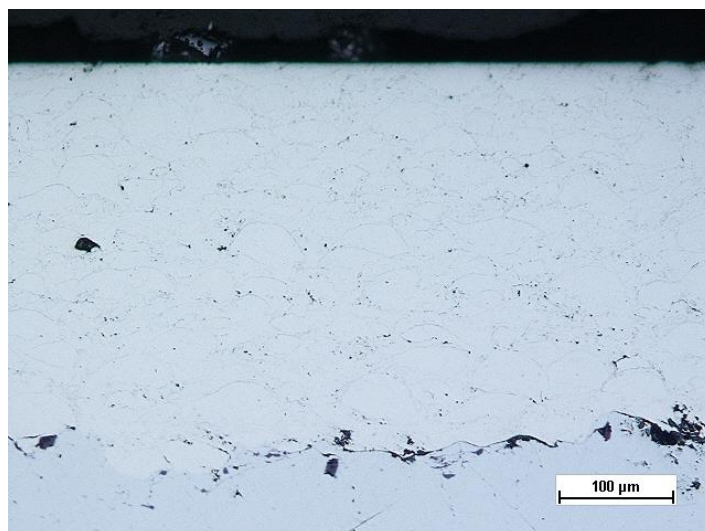
Obr. 109 Hmotnostní úbytky hodnocených povrchových úprav v průběhu ponorné korozní zkoušky v roztoku 5% H_2SO_4 při pokojové teplotě



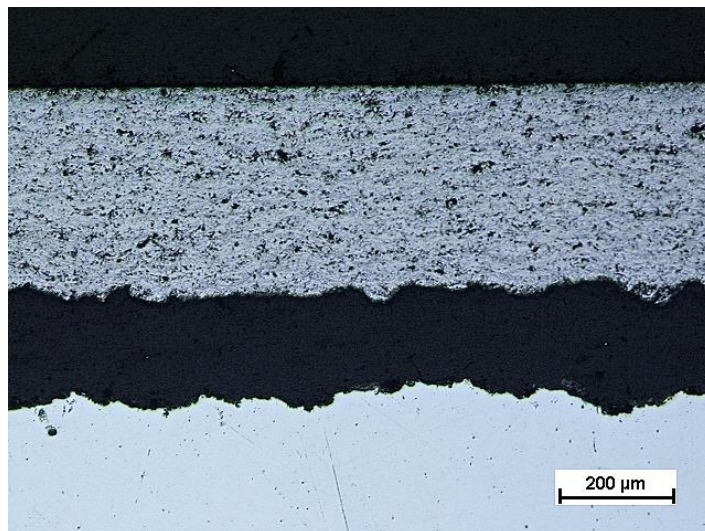
Obr. 110 Řez povlakem Cr_3C_2 -25%NiCr po expozici ve vodném roztoku 5% H_2SO_4



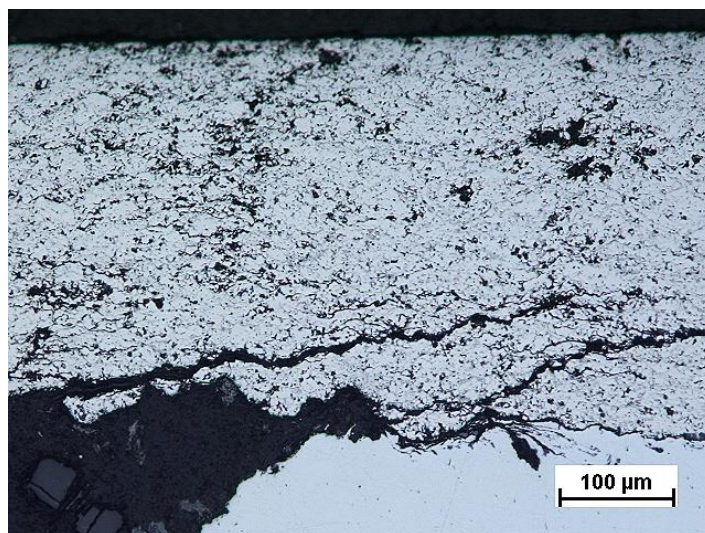
Obr. 111 Řez povlakem Hastelloy C-276 po expozici ve vodném roztoku 5% H₂SO₄



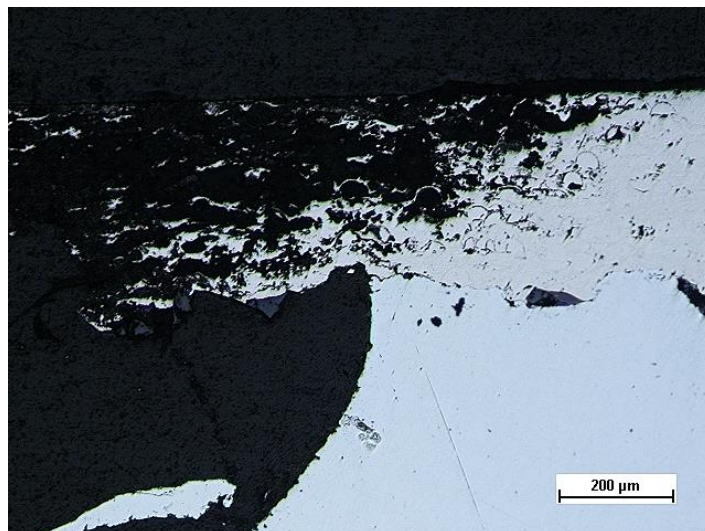
Obr. 112 Řez povlakem Stellite 6 po expozici ve vodném roztoku 5% H₂SO₄



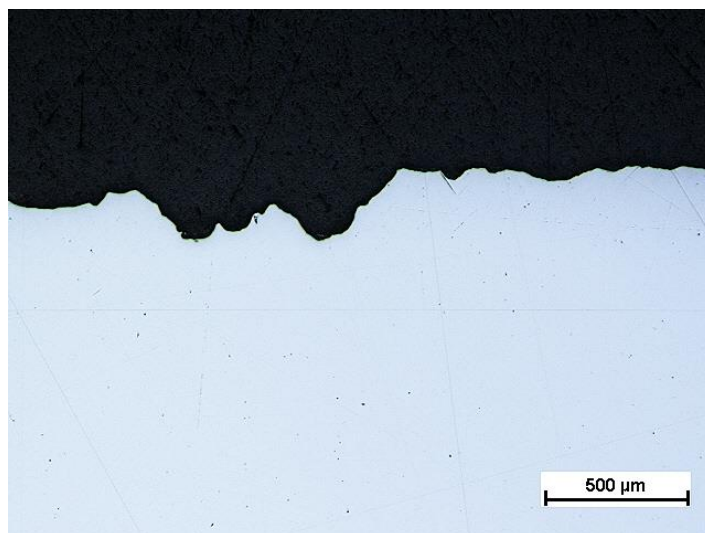
Obr. 113 Řez povlakem TiMoCN-29%NiCo expozici ve vodném roztoku 5% H₂SO₄



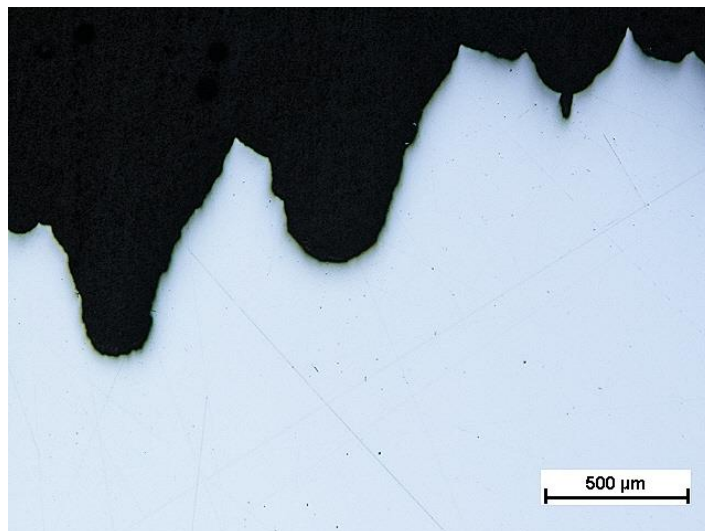
Obr. 114 Řez povlakem Cr₃C₂-25%CoNiCrAlY po expozici ve vodném roztoku 5% H₂SO₄



Obr. 115 Řez povlakem NiCrBSi po expozici ve vodném roztoku 5% H₂SO₄



Obr. 116 Řez nerezovou nitridovanou ocelí s aktivací povrchu TiH po expozici ve vodném roztoku 5% H₂SO₄



Obr. 117 Řez nerezovou nitridovanou ocelí bez aktivace povrchu TiH po expozici ve vodném roztoku 5% H_2SO_4

Tab. 28 Obsah jednotlivých prvků v roztoku po ponorných testech

Prvky	Al	B	Co	Cr	Mo	Ni	Si	Ti	V	W
[mg]	0,6	16,3	12,4	639	55	405	22,2	<1	7	6

Tab. 29 Tabulka váhových úbytků[mg] pro jednotlivé povrchové úpravy v průběhu ponorných testů

Pořadí	Označení vzorku (materiál)	Čas [h]			
		24	74	168	239,5
1	NiCrBSi	474,7	455,1	291,9	-477,3
2	Cr ₃ C ₂ -25%NiCr	3,3	3,5	3,5	-4,6
3	Stellite 6	2,5	2,7	4,8	3,8
4	Cr ₃ C ₂ -Co25%NiCrAlY	1,1	1,3	-170,9	-
5	Hastelloy C-276	1,1	0,7	-1,9	-2,1
6	TiMoCN-Ni	2,6	1,1	4,4	-104,3
7	Nitridace s TiH	-45,7	-100,6	-1048,6	-
8	Nitridace bez TiH	-96,2	-226,7	-1693,2	-

Tab. 30 Celkové hodnoty úbytků

Naměřené úbytky všech zde hodnocených povrchových úprav (6x žárový nástřik a 2x nitridace)	Celková hmotnost všech prvků, které byly rozpuštěny v daném agresivním prostředí pomocí AAS	Fe+C
-3497,2 mg	1164,5 mg	2332,7 mg

2) Ponorný test v prostředí 0,1 M HCl

V grafech na Obr. 118 a Obr. 119 jsou znázorněny hmotnostní úbytky pro hodnocené povrchové úpravy v agresivním prostředí 0,1M HCl při pokojové teplotě. Pro lepší přehlednost jsou výsledky hmotnostních úbytků v prostředí 0,1M HCl rozděleny do dvou grafů. Z Obr. 118 je patrné, že nejnižší korozní odolnost ze všech pěti hodnocených povlaků vykazoval povlak Cr_3C_2 -25%CoNiCrAlY. Dále nízké korozní odolnosti dosáhl také povlak TiMoCN-29%Ni (experimentální povlak). Tyto dva povlaky byly ze zkoušky vyřazeny ještě před její ukončením z důvodu jejich značného poškození. Povlaky Cr_3C_2 -25%NiCr, Stellite 6 a Hastelloy C-276 měly dle grafu Obr. 118 nejvyšší korozní odolnost ze všech hodnocených povlaků. Zbývající tři typy povrchové úpravy, viz Obr. 119, vykazovaly dle grafu nejmenší korozní odolnost ze všech hodnocených povrchových úprav. Ovšem při pohledu na fotografie v řezu u jednotlivých povrchových vrstev se dají výsledky interpretovat i jiným způsobem. U povlaku Cr_3C_2 -25%NiCr na Obr. 120 lze konstatovat, že povlak nebyl nikterak výrazně poškozen agresivním prostředím 0,1M HCl. Po uplynutí 435,5 h v korozním prostředí ovšem došlo k proniknutí korozního prostředí pod povlak, nejspíše vlivem otevřené pórovitosti, a k porušení adhezivní pevnosti mezi tímto povlakem a podkladovým materiálem vlivem vytvoření korozních produktů. Z údajů v Tab. 32 je možné usoudit, že nejspíše k tomuto proniknutí a napadení podkladového materiálu došlo až v časovém intervalu mezi 335,5 h a 435,5 h. Je jasné vidět, že došlo ke snížení hmotnostního úbytku v této etapě testování, a to naznačuje vytvoření korozních produktů pod povrchem tohoto povlaku (vyšší hmotnost korozních produktů), a tím k finální změně jeho hmotnostního úbytku. Tyto korozní zplodiny totiž nelze postupem několikanásobného oplachu, který byl zde proveden, nikterak odstranit, a proto se jejich hmotnost promítne na finálním vážení. Za těchto okolností lze konstatovat, že je povlak Cr_3C_2 -25%NiCr odolný vůči koroznímu prostředí 0,1M HCl, ovšem k přihlédnutí k době a intenzitě jeho vystavení tomuto koroznímu prostředí.

Povlak Hastelloy C-276 vykazuje dle Obr. 121 také známky poškození podkladového materiálu, které je nejspíše způsobeno proniknutím agresivního korozního prostředí pod povlak vlivem otevřené pórovitosti. Zde ovšem nelze říci, kdy se korozní prostředí pod povlak dostalo. Dle rozsahu poškození, se lze domnívat, že to bylo nejspíše ke konci korozního testu, ale na základě zde uvedených výsledků to s určitostí říci nelze. Povlak Hastelloy C-276 je podle

Obr. 121 odolný vůči koroznímu prostředí 0,1M HCl. Nedošlo u něj k žádnému viditelnému poškození. Ovšem jeho ochranné vlastnosti v tomto prostředí jsou na uvážení.

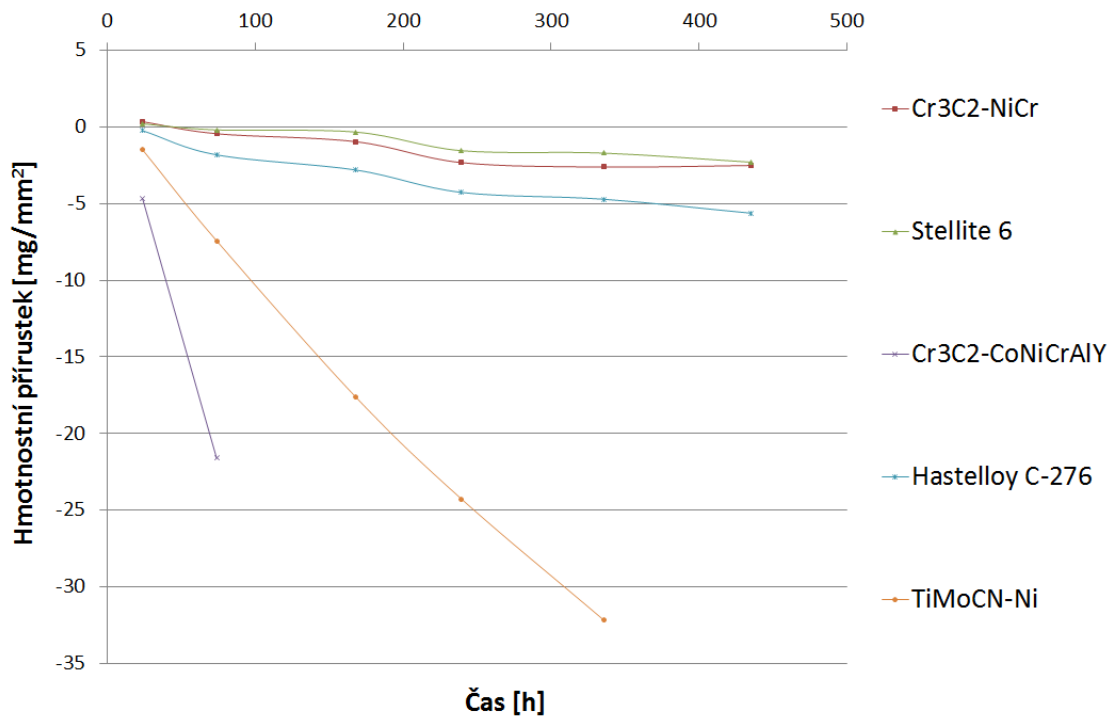
Povlak Stellite 6 vykazoval dle Obr. 118 nejmenší hmotnostní úbytky a tedy i nejvyšší odolnost proti použitému koroznímu prostředí, ale i tento povlak po určité době propustil korozní prostředí k podkladovému materiálu, nejspíše vlivem otevřené pórovitosti. Na Obr. 122 je velice názorně ukázán mechanismus průniku korozního prostředí otevřenou pórovitostí, kdy se korozní prostředí dostává postupně hlouběji do povlaku mezi jednotlivými sploty, až pronikne k podkladovému materiálu, kde dojde k jeho destrukci.

Povlak $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%CoNiCrAlY}$ vykazoval značné poškození už na úplném začátku testu, kdy došlo k průniku korozního prostředí k podkladovému materiálu díky vysoké míře pórovitosti, a tím došlo jeho oddělení od podkladového materiálu (Obr. 123).

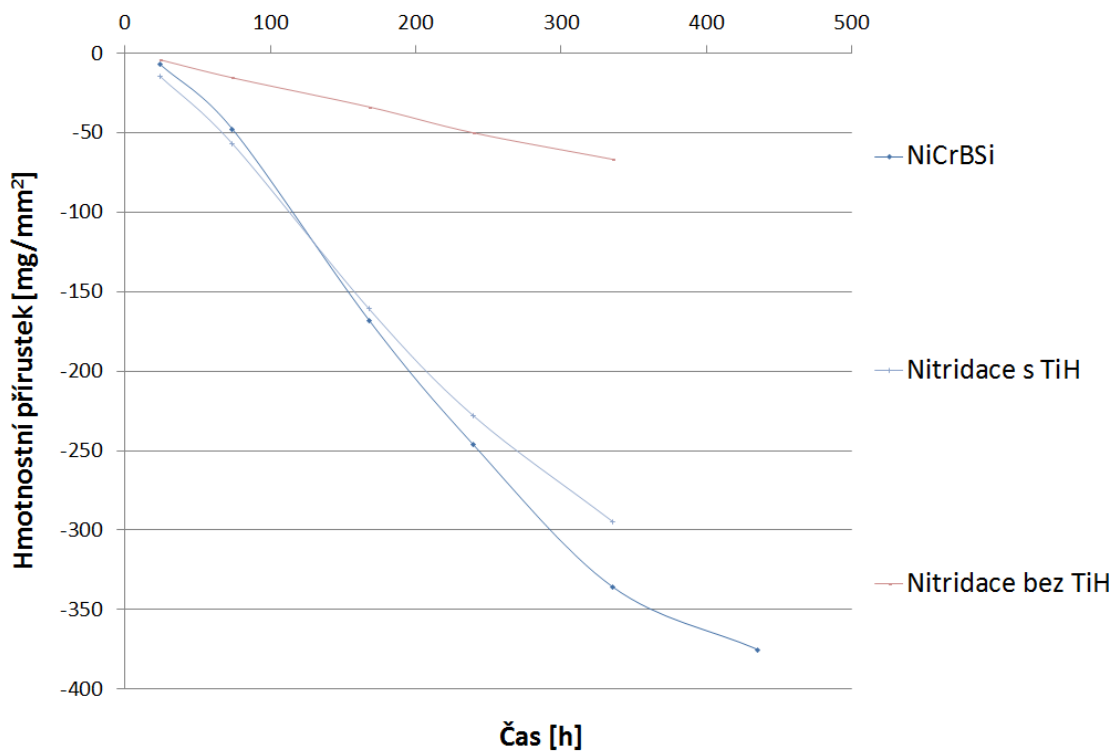
Povlak TiMoCN-29\%Ni vykazoval po 335,5 h testování v agresivním prostředí 0,1M HCl, také značné poškození. V porovnání s povlakem $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%CoNiCrAlY}$ měl vyšší korozní odolnost, ale celkově lze konstatovat, že díky vysoké pórovitosti je tento povlak nevhodný, pro ochranu součástí v tomto typu agresivního prostředí (Obr. 124).

Povlak NiCrBSi se choval v agresivním prostředí 0,1M HCl odlišně od zbylých zde hodnocených povlaků vytvořených technologií HVOF. Tento povlak sloužil jako anodická ochrana podkladového materiálu. Dle Obr. 125 je patrné, že docházelo k postupnému rozpouštění povlaku až na podkladový materiál. Dle zde uvedených výsledků je možné říci, že tento povlak není vhodný jako ochrana součástí v prostředí 0,1M HCl.

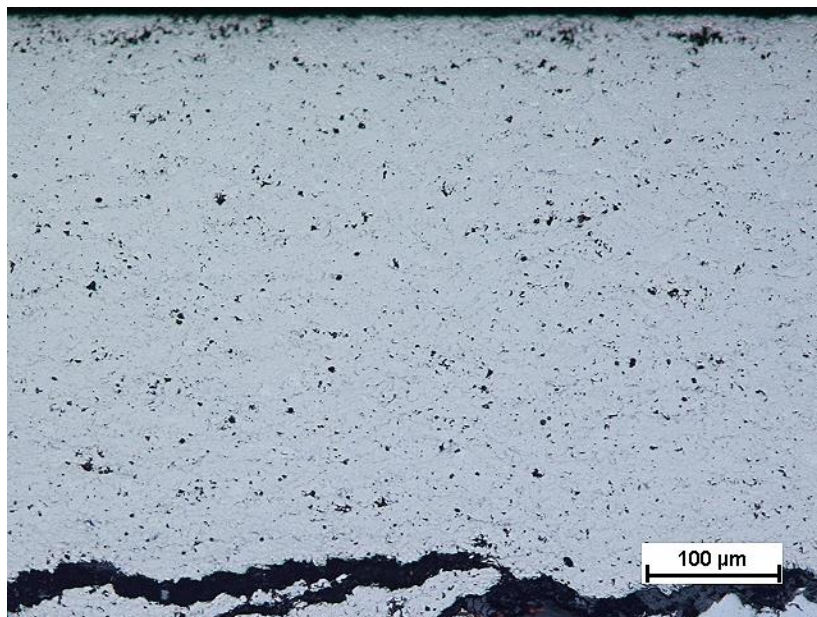
U nerezové nitridované oceli s a bez aktivace povrchu byly výsledky velice odlišné. U nerezové nitridované oceli s aktivací povrchu došlo k odleptání celé ochranné nitridované vrstvy (Obr. 126), kdy koroze probíhala rovnoměrně po celé exponované ploše. U nerezové nitridované oceli bez nitridace povrchu došlo ovšem k velice malému koroznímu napadení, kdy koroze probíhala nerovnoměrně (Obr. 127). V tomto kontextu lze říci, že ačkoliv hmotnostní úbytky u této nitridované oceli byly vyšší, než u některých povlaků, tak pro dlouhodobější expozice se tato povrchová úprava jeví jako nejlepší volba pro ochranu součástí v prostředí 0,1M HCl. Mechanismus koroze a rozdílné odolnosti jednotlivých zde hodnocených nitridovaných ocelí nejsou předmětem tohoto výzkumu, proto se tato kapitola nebude snažit o vysvětlení, ale jen o porovnání jejich korozní odolnosti se zde hodnocenými povlaky.



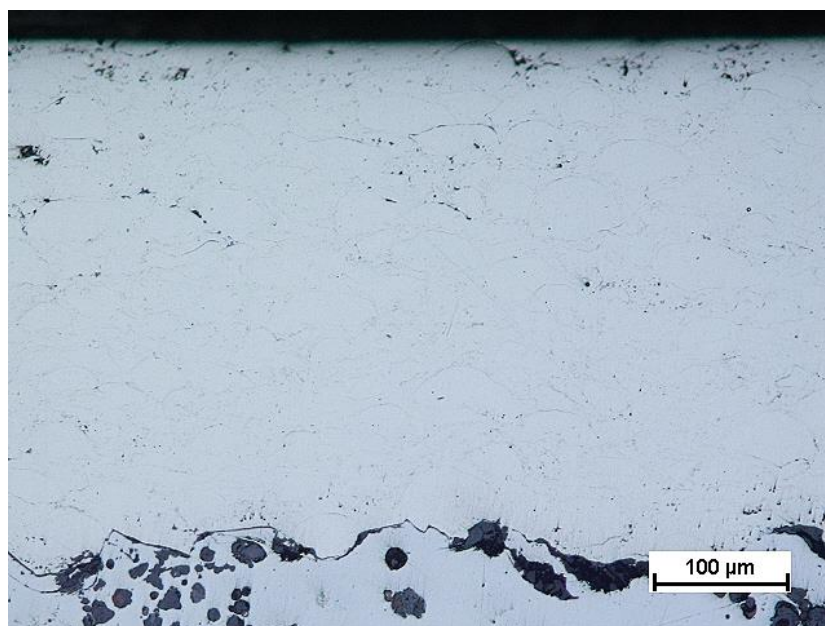
Obr. 118 Hmotnostní úbytky povrchových úprav v průběhu ponorné korozní zkoušky v 0,1M HCl při pokojové teplotě



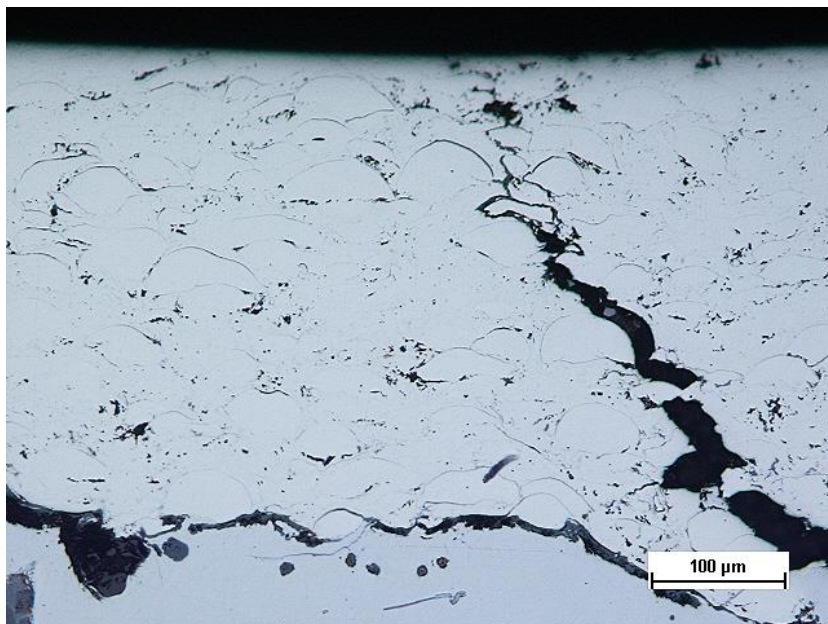
Obr. 119 Hmotnostní úbytky povrchových úprav v průběhu ponorné korozní zkoušky v 0,1M HCl při pokojové teplotě



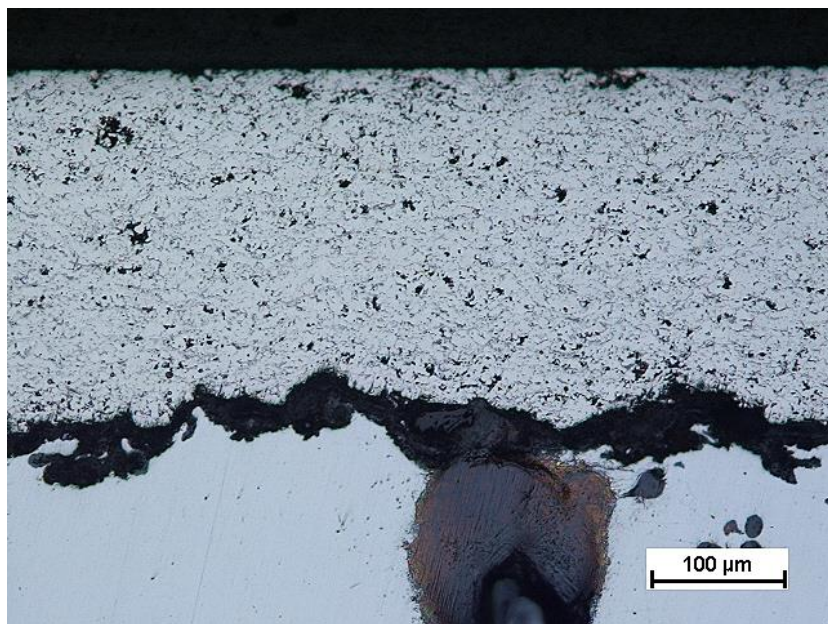
Obr. 120 Řez povlakem Cr₃C₂-25%NiCr po expozici v 0,1M HCl



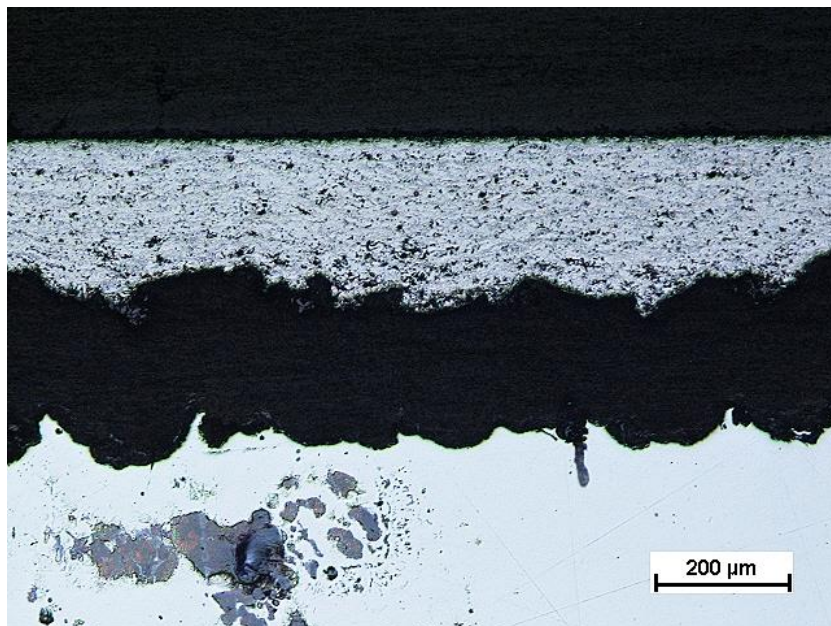
Obr. 121 Řez povlakem Hastelloy C-276 po expozici v 0,1M HCl



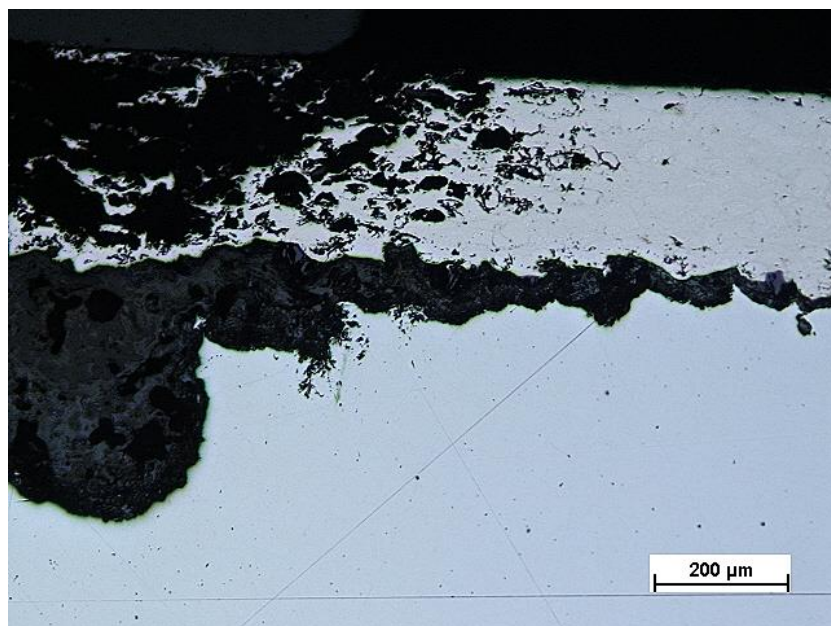
Obr. 122 Řez povlakem Stellite 6 po expozici v 0,1M HCl



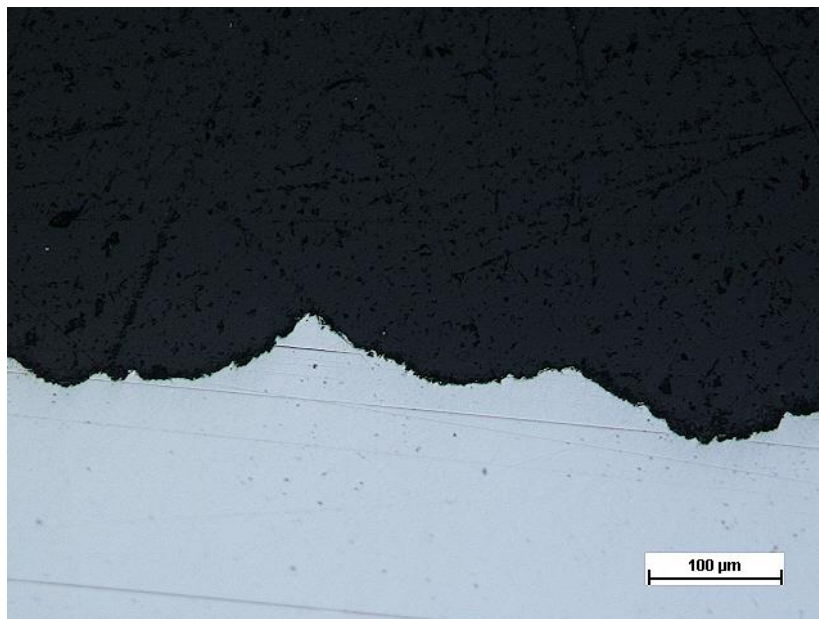
Obr. 123 Řez povlakem Cr₃C₂-25%CoNiCrAlY po expozici v 0,1M HCl



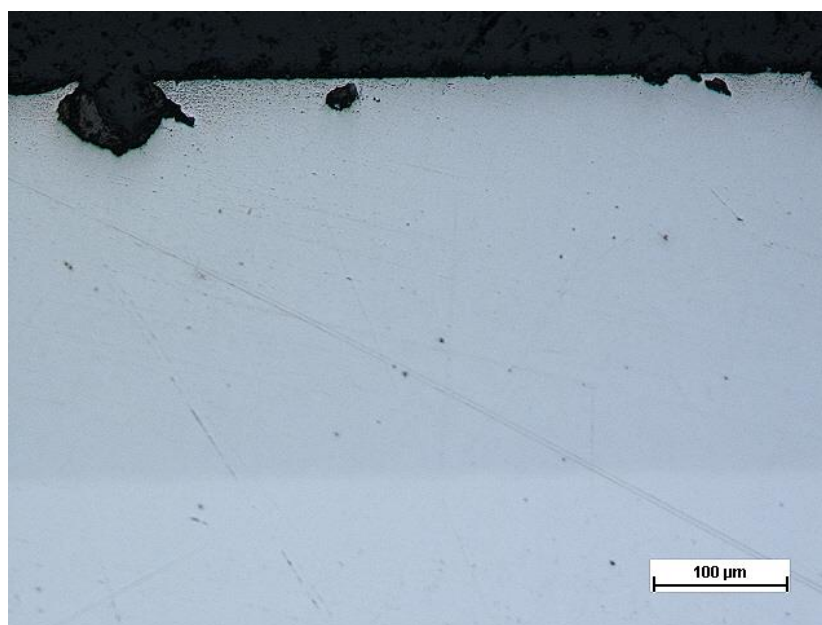
Obr. 124 Řez povlakem TiMoCN-29%Ni po expozici v 0,1M HCl



Obr. 125 Řez povlakem NiCrBSi po expozici v 0,1M HCl



Obr. 126 Řez nerezovou nitridovanou ocelí s aktivací povrchu TiH po expozici v 0,1M HCl



Obr. 127 Řez nerezovou nitridovanou ocelí bez aktivace povrchu TiH po expozici v 0,1M HCl

Obecně je známo, že v roztocích dochází ke korozním úbytkům vlivem rozpouštění materiálů v agresivním prostředí. Jako důkaz tohoto faktu byl roztok po korozních testech podroben AAS, která potvrdila přítomnost prvků, které se vyskytovaly v povlácích a v nitridované nerezové oceli. Množství jednotlivých prvků je uvedeno v

Tab. 31. V průběhu ponorných testů byly zaznamenávány hmotnostní úbytky všech zde hodnocených povrchových úprav Tab. 32. Celkové součty hmotnostních úbytků jsou zaznamenány v Tab. 33.

Tab. 31 Obsah jednotlivých prvků v roztoku po ponorných testech

Prvky	Al	B	Co	Cr	Mo	Ni	Si	Ti	V	W
[mg]	< 0,2	14,8	1,48	104	0,85	346	26,9	< 0,1	2,3	< 2

Tab. 32 Tabulka váhových úbytků[mg] pro jednotlivé povrchové úpravy v průběhu ponorných testů

Pořadí	Označení vzorku (materiál)	Čas [h]					
		24	74	168	239,5	335,5	435,5
1	NiCrBSi	-6,7	-47,6	-167,9	-245,9	-335,7	-375,2
2	Cr ₃ C ₂ -NiCr	0,3	-0,4	-0,9	-2,3	-2,6	-2,5
3	Stellite 6	0,2	-0,2	-0,3	-1,6	-1,7	-2,3
4	Cr ₃ C ₂ - CoNiCrAlY	-4,7	-21,6	-	-	-	-
5	Hastelloy C-276	-0,3	-1,8	-2,8	-4,3	-4,7	-5,6
6	TiMoCN-Ni	-1,5	-7,4	-17,6	-24,3	-32,1	-
7	Nitridace s TiH	-14,2	-56,9	-160,8	-227,8	-294,6	-
8	Nitridace bez TiH	-3,9	-15,3	-33,6	-49,9	-66,6	-

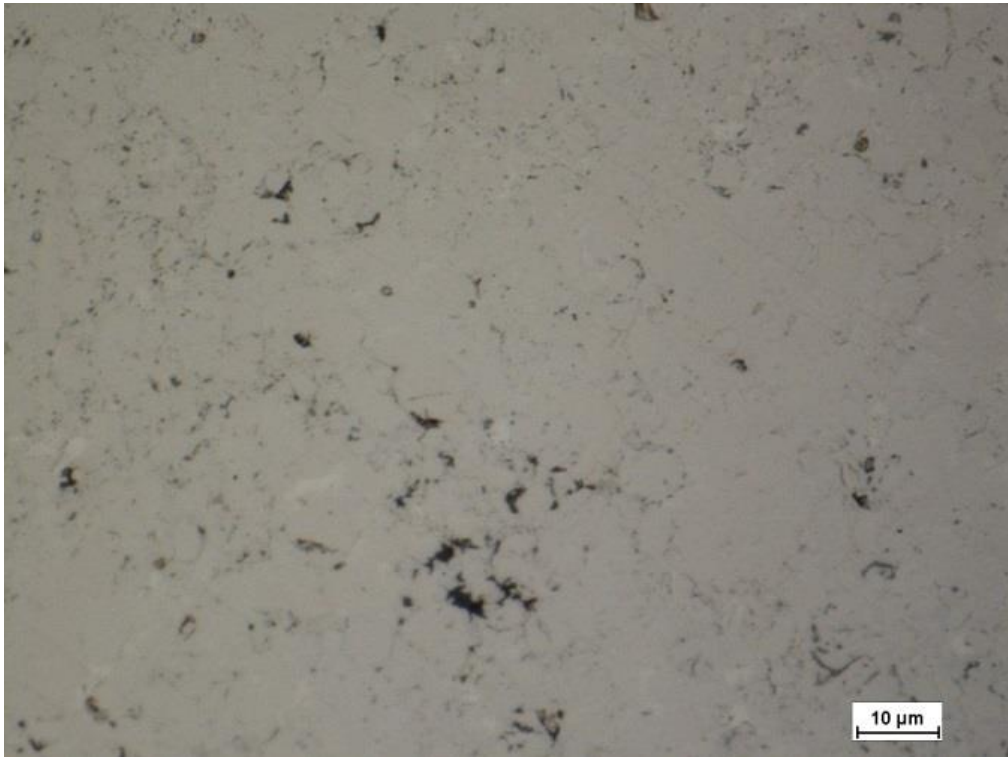
Tab. 33 Celkové hodnoty úbytků

Naměřené úbytky všech zde hodnocených povrchových úprav (6x žárový nástřik a 2x nitridace)	Celková hmotnost všech prvků, které byly rozpuštěny v daném agresivním prostředí pomocí AAS	Fe+C
-800,6 mg	499,5 mg	301,1 mg

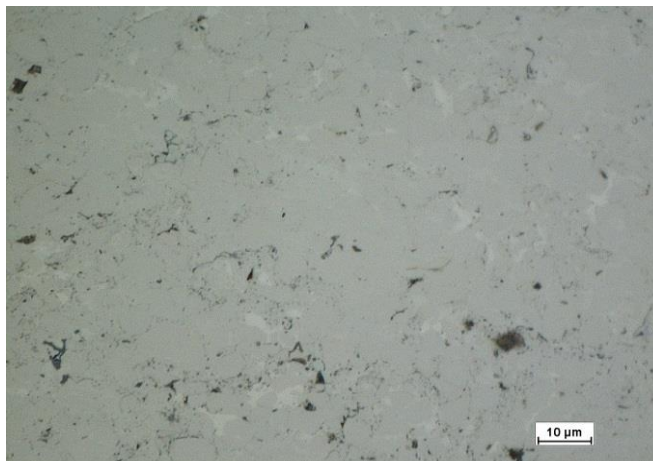
Tento test byl proveden třikrát (důvodem je ověření správnosti měření) s dosažením velice podobných výsledků. Zde jsou uvedeny jen výsledky jednoho testu, jelikož lze tvrdit, že ostatní dvě měření vykazují totožné výsledky.

3) Mořící prostředí 1% HF + 0,2% Armohib, 1% EDTA, 3% kyselina citronová a 3% kyselina citronová + 0,2% Armohib

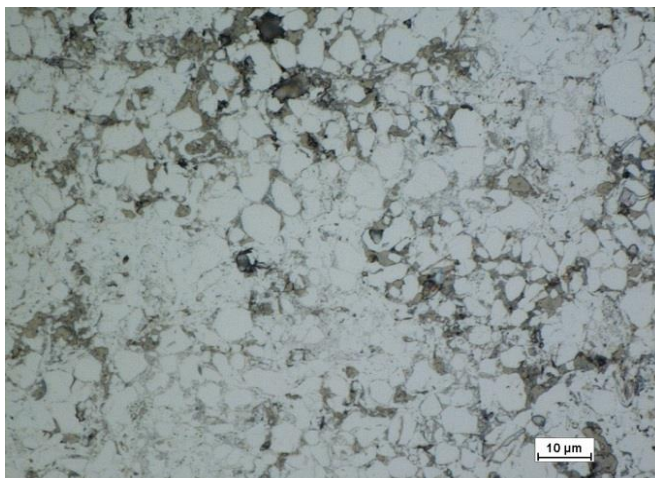
Na snímcích Obr. 128 až Obr. 132 je zaznamenám vzhled povrchu povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ před a po expozici v různých typech korozních médií. Z těchto snímků je patrné, že k největšímu koroznímu napadení došlo v případě expozice v roztoku 1% HF + 0,2% Armohib (Obr. 130). Naopak 1% EDTA nezpůsobil žádné ovlivnění. Negativní vliv roztoku 3% kyseliny citronové se s přidáním + 0,2% Armohib pravděpodobně zvětšil. Žádné z hodnocených médií však nezpůsobilo katastrofickou degradaci povrchu povlaku.



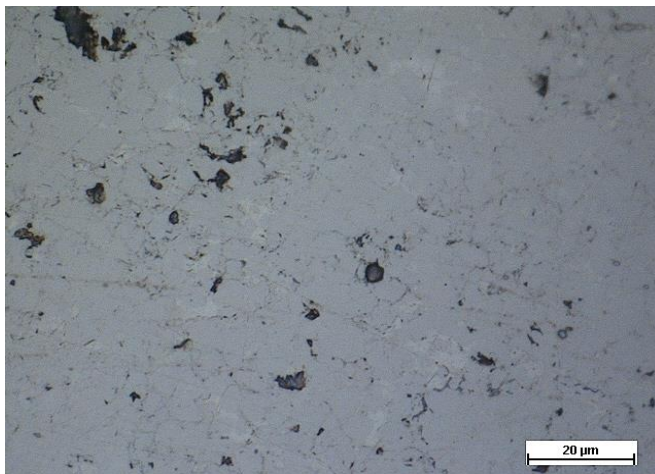
Obr. 128 Povrch povlaku Cr₃C₂-25%NiCr před expozicí



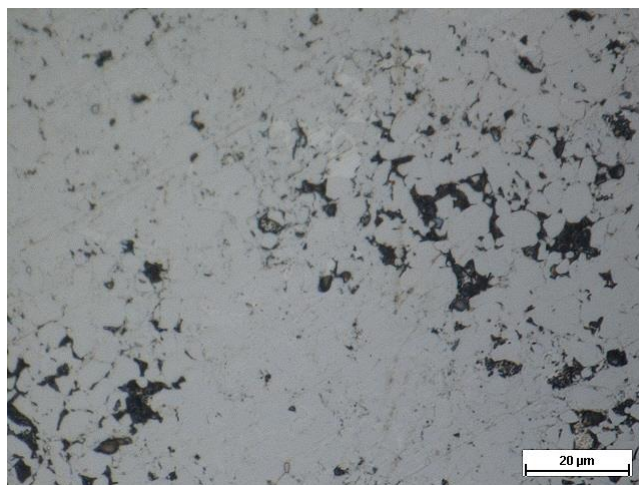
Obr. 129 Povrch povlaku Cr₃C₂-25%NiCr po expozici v 1% EDTA



Obr. 130 Povrch povlaku Cr₃C₂-25%NiCr po expozici v 1% HF + 0,2% Armohib (inhibitor koroze)

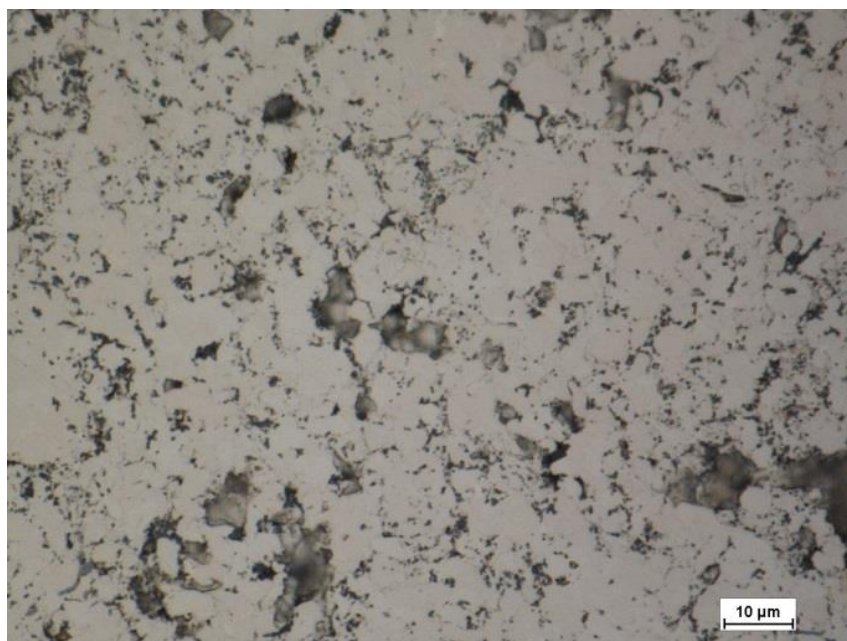


Obr. 131 Povrch povlaku Cr₃C₂-25%NiCr po expozici v 3% kyselině citronové

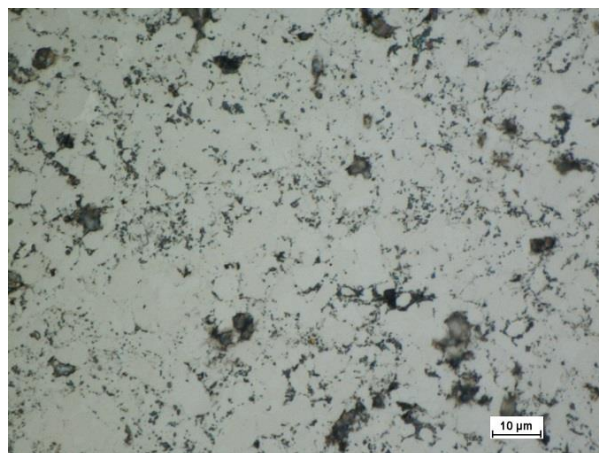


Obr. 132 Povrch povlaku Cr₃C₂-25%NiCr po expozici v 3% kyselině citronové + 0,2% Armohib

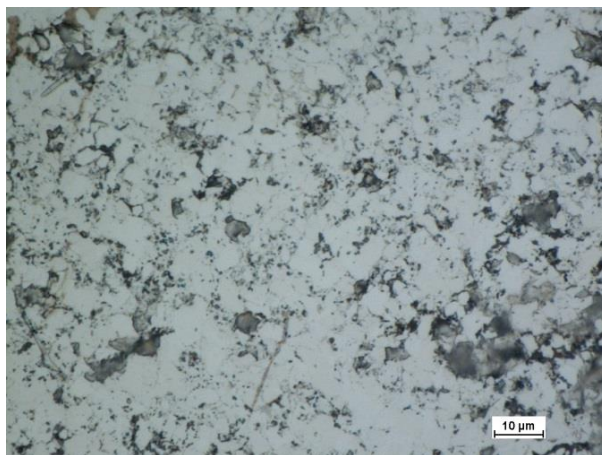
Na snímcích Obr. 133 až Obr. 137 je zaznamenám vzhled povrchu povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-CoNiCrAlY}$ před a po expozici v různých typech korozních médií. Z těchto snímků je patrné, že k největšímu koroznímu napadení došlo v případě expozice v roztoku v 3% kyselině citronové + 0,2% Armohib (Obr. 137). Naopak 1% EDTA nezpůsobil žádné ovlivnění. Negativní vliv roztoku 1% HF s přidáním + 0,2% Armohib se nejspíše zvýšil, ovšem nikterak markantně. Co se týká roztoku 3% kyseliny citronové, tak zde je evidentní její negativní vliv na tento povlak. S přidáním látky o objemu 0,2% Armohib se negativní korozní efekt ještě zvyšuje. Tento fakt by měl být podroben dalšímu testování, jelikož z podstaty věci by měl být jev přesně opačný.



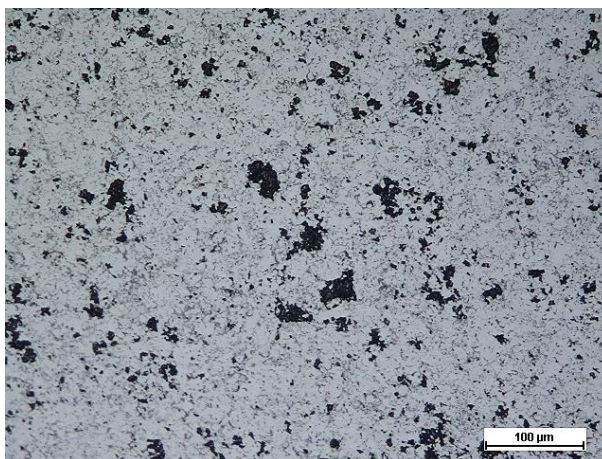
Obr. 133 Povrch povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25%CoNiCrAlY}$ před expozicí



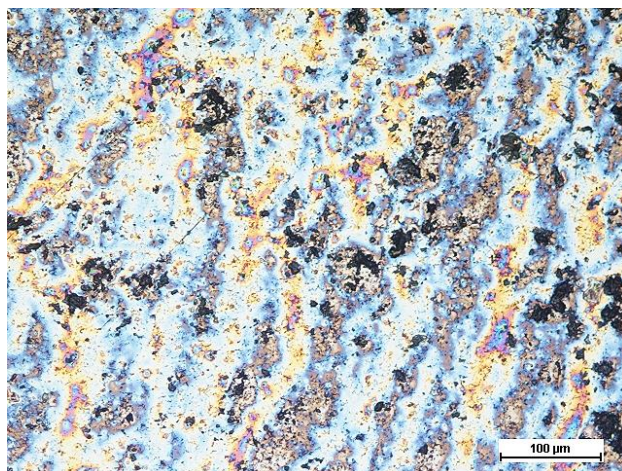
Obr. 134 Povrch povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25%CoNiCrAlY}$ po expozici v 1% EDTA



Obr. 135 Povrch povlaku Cr₃C₂-25%CoNiCrAlY po expozici v 1% HF + 0,2% Armohib

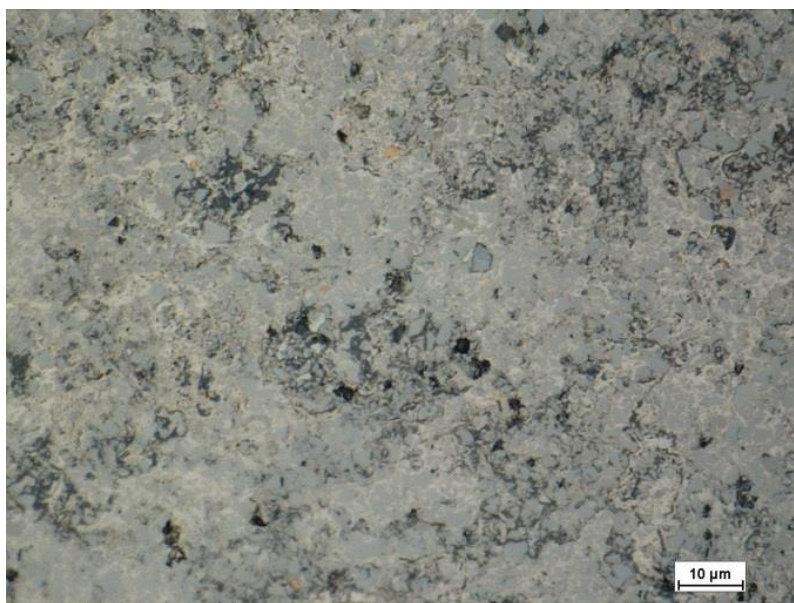


Obr. 136 Povrch povlaku Cr₃C₂-25%CoNiCrAlY po expozici v 3% kyselině citronové

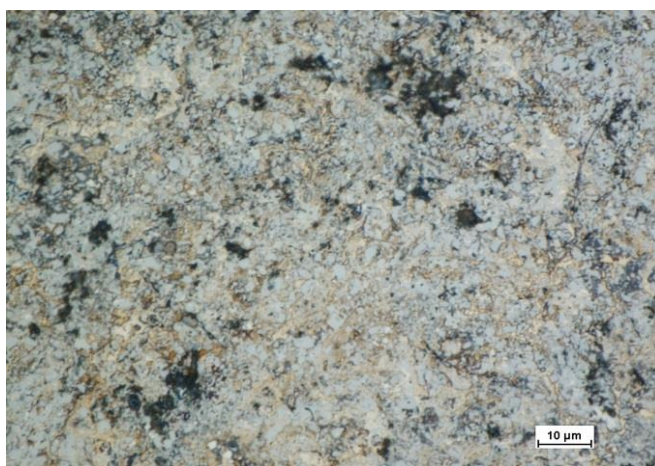


Obr. 137 Povrch povlaku Cr₃C₂-25%CoNiCrAlY po expozici v 3% kyselině citronové + 0,2% Armohib

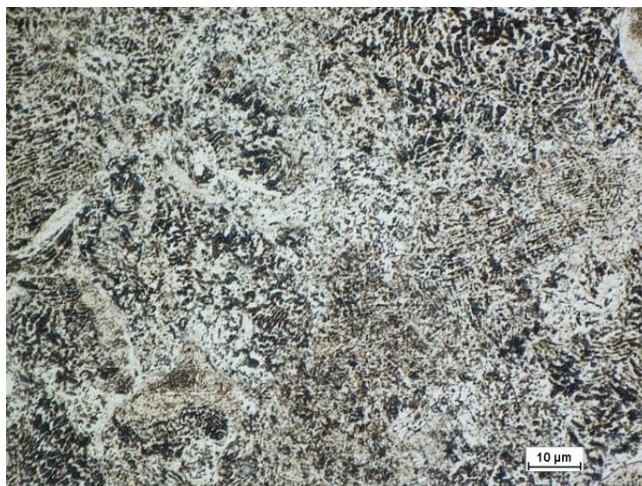
Zde uvedené výsledky korozní ponorné zkoušky v podobě fotografií Obr. 138 až Obr. 142 ukazují vzhled povrchu povlaku TiMoCN-Ni před a po expozici v různých typech korozních médií, která jak již bylo výše zmíněno, se využívají pro moření součástí v energetickém průmyslu. Lze konstatovat, že tento povlak reagoval více na korozní médium, kde byl přidán Armohib o objemovém množství 0,2%. V prostředí 1% EDTA ani v prostředí čisté 3% kyseliny citronové nevykazoval tento povlak nikterak výrazné ovlivnění povrchu. Nejvyšší stupeň ovlivnění povrchu vykazoval povlak TiMoCN-29%Ni při jeho vystavení prostředí 1% HF + 0,2% Armohib viz Obr. 140.



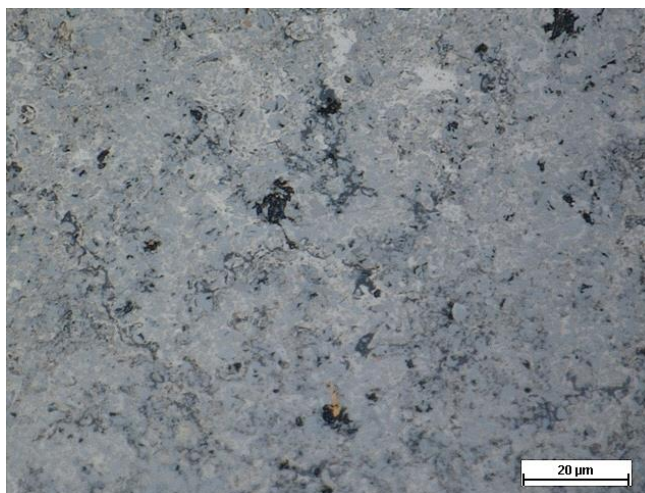
Obr. 138 Povrch povlaku TiMoCN-29%Ni před expozicí



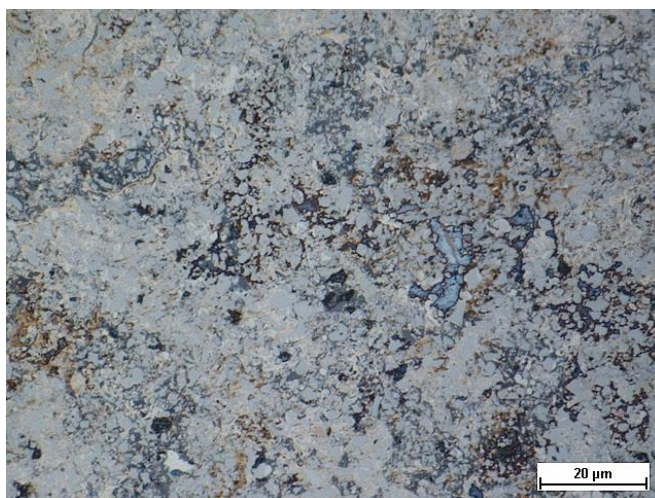
Obr. 139 Povrch povlaku TiMoCN-29%Ni po expozici v 1% EDTA



Obr. 140 Povrch povlaku TiMoCN-29%Ni po expozici v 1% HF + 0,2% Armohib

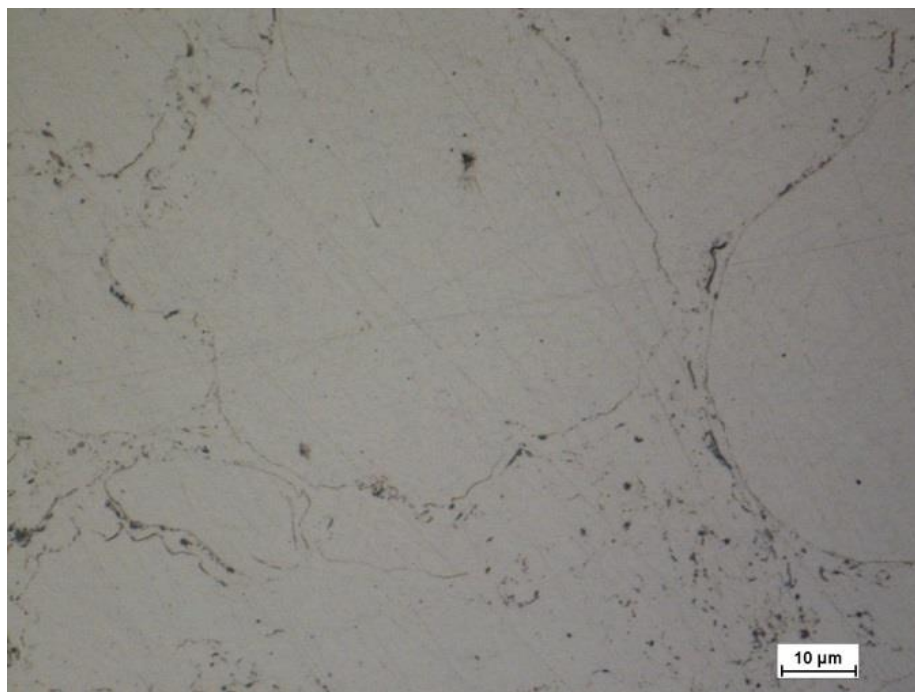


Obr. 141 Povrch povlaku TiMoCN-29%Ni po expozici v 3% kyselině citronové

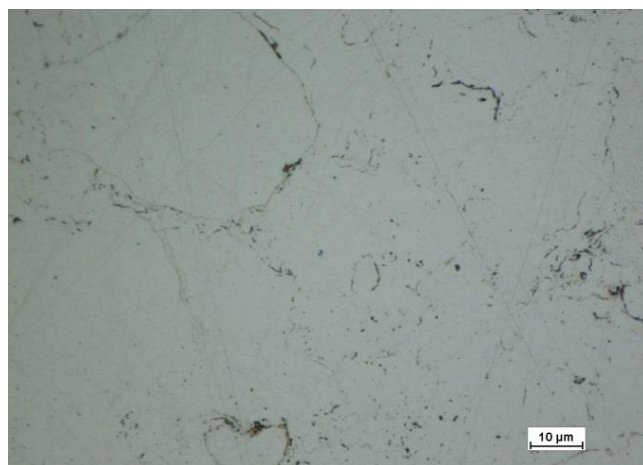


Obr. 142 Povrch povlaku TiMoCN-29%Ni po expozici v 3% kyselině citronové + 0,2% Armohib

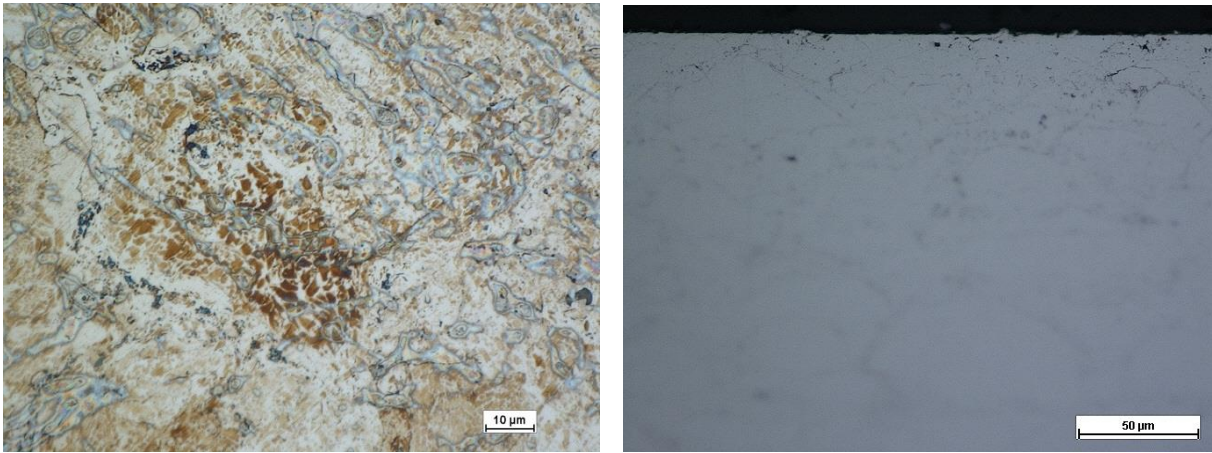
Na snímcích Obr. 143 až Obr. 147 je zaznamenám vzhled povrchu povlaku Hastelloy C-276 před a po expozici v různých typech korozních médií. Z dosažených výsledků vyplývá, že povlak je zcela odolný proti všem použitým médiím kromě 1% HF + 0,2% Armohib (Obr. 145), ve kterém došlo k jeho naleptání. Na příčném řezu je patrné, že došlo k porušení povlaku na hranicích splateů do hloubky cca 20 μm .



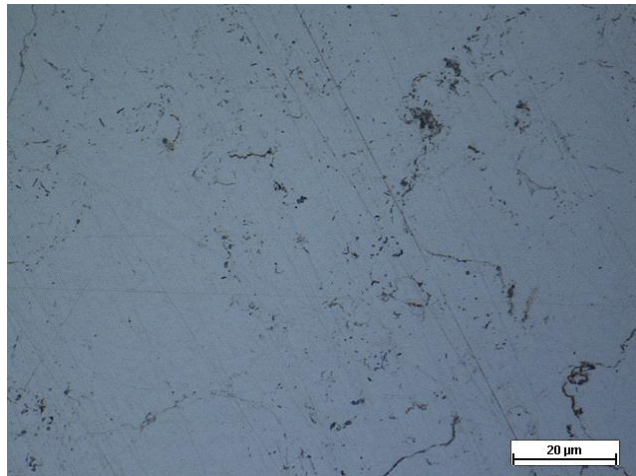
Obr. 143 Povrch povlaku Hastelloy C-276 před expozicí



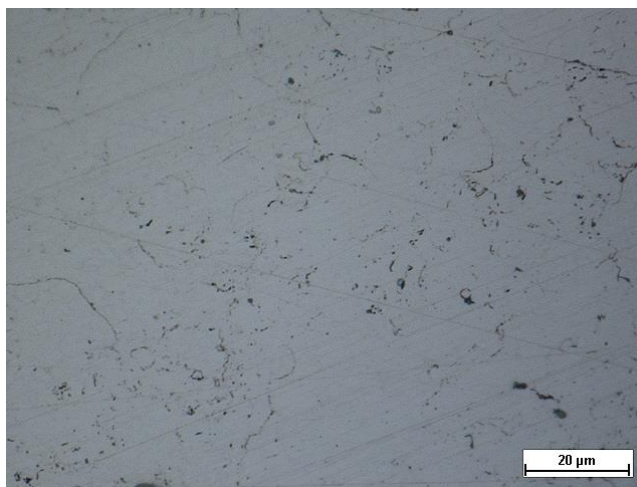
Obr. 144 Povrch povlaku Hastelloy C-276 po expozici v 1% EDTA



Obr. 145 Povrch a řez povlaku Hastelloy C-276 po expozici v 1% HF + 0,2% Armohib



Obr. 146 Povrch povlaku Hastelloy C-276 po expozici v 3% kyselině citronové



Obr. 147 Povrch povlaku Hastelloy C-276 po expozici v 3% kyselině citronové + 0,2% Armohib

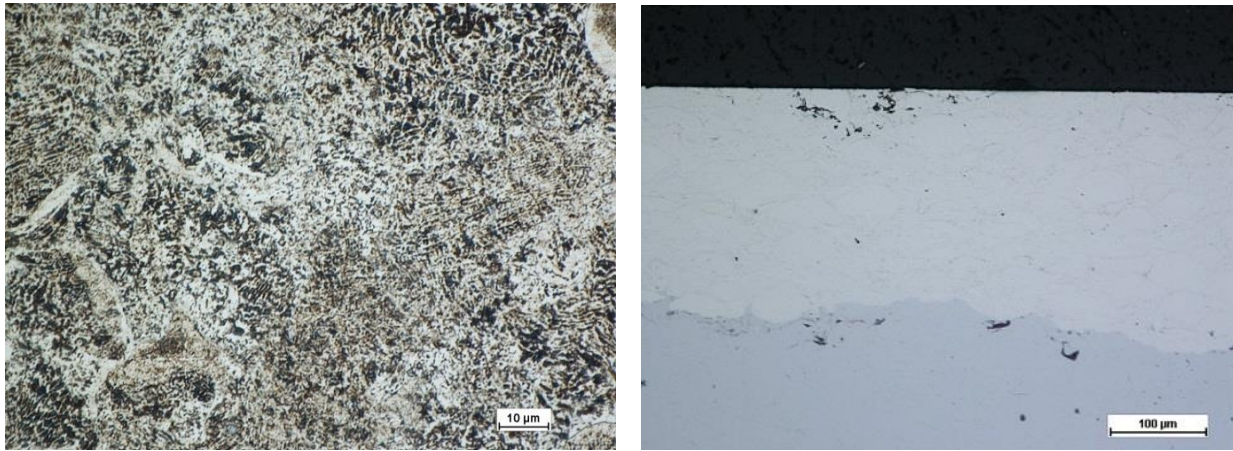
Na snímcích Obr. 148 až Obr. 152 je zaznamenám vzhled povrchu povlaku Stellite 6 před a po expozici v různých typech korozních médií. Povlak je zcela odolný proti všem použitým médiím kromě 1% HF + 0,2% Armohib (Obr. 150), ve kterém došlo k jeho naleptání. Na příčném řezu je patrné, že došlo k porušení povlaku na hranicích splateů až do hloubky 80 μm .



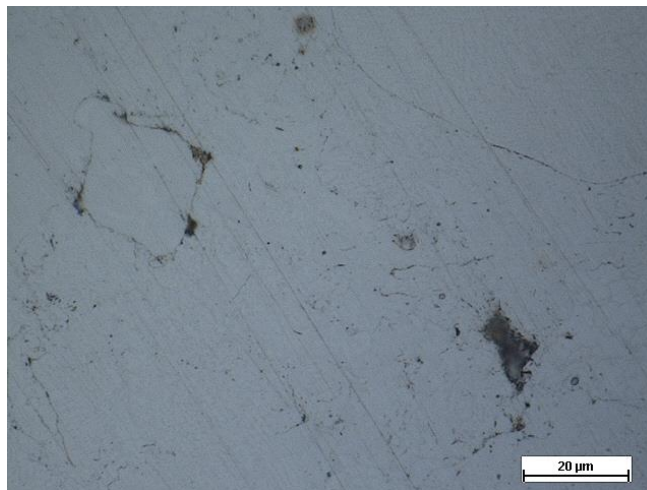
Obr. 148 Povrch povlaku Stellite 6 před expozicí



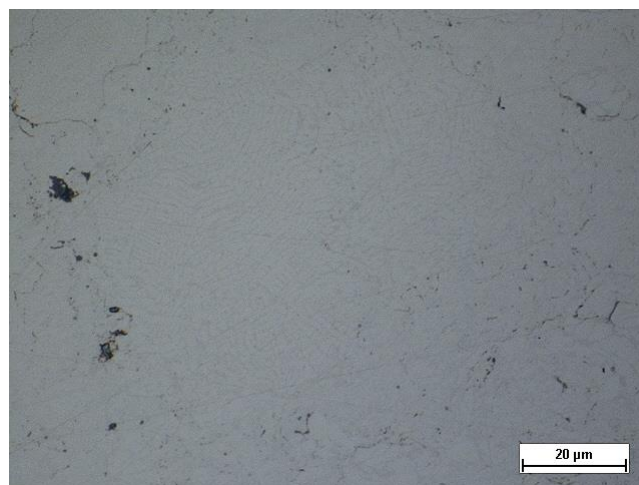
Obr. 149 Povrch povlaku Stellite 6 po expozici v 1% EDTA



Obr. 150 Povrch a řez povlaku Stellite 6 po expozici v 1% HF + 0,2% Armohib



Obr. 151 Povrch povlaku Stellite 6 po expozici v 3% kyselině citronové

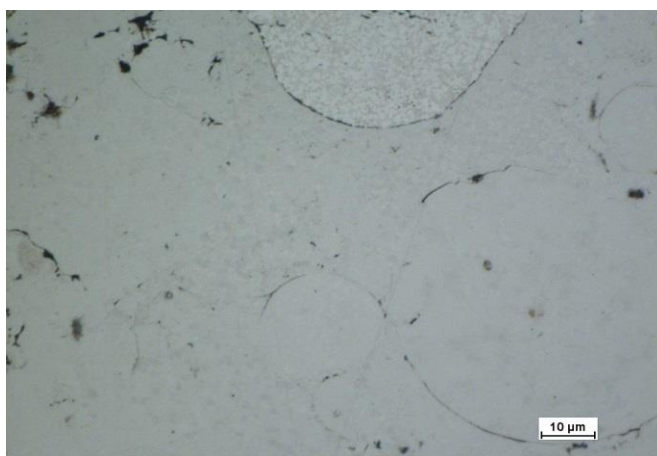


Obr. 152 Povrch povlaku Stellite 6 po expozici v 3% kyselině citronové + 0,2% Armohib

Na snímcích Obr. 153 až Obr. 157 je zaznamenám vzhled povrchu povlaku NiCrBSi před a po expozici v různých typech korozních médií. Povlak je zcela odolný proti všem použitým médiím kromě 3% kyseliny citronové, viz Obr. 156, ve kterém došlo k jeho naleptání. Při přidání 0,2% Armohib se intenzita tohoto naleptání mírně snížila. Ovšem je důležité podotknout, že ani jedno ze čtyř zde zvolených médií není pro tento povlak nikterak nebezpečné z hlediska ochrany součástí.



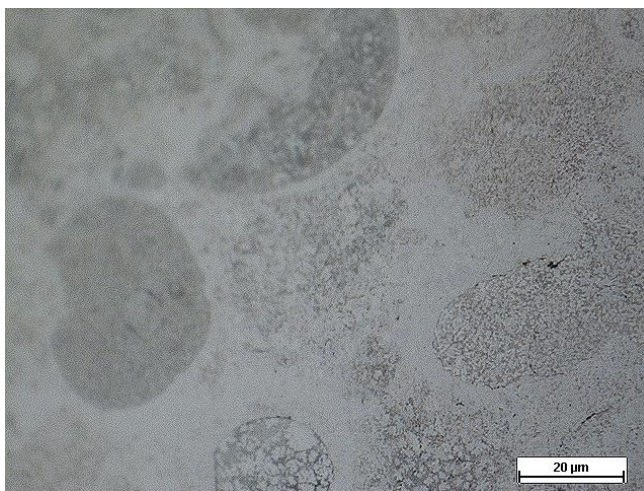
Obr. 153 Povrch povlaku NiCrBSi před expozicí



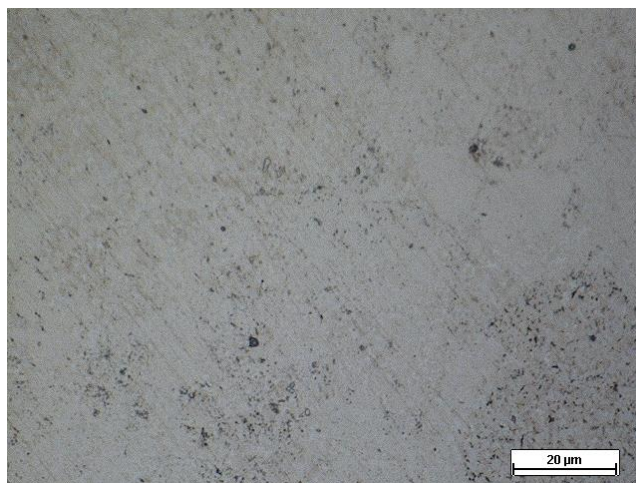
Obr. 154 Povrch povlaku NiCrBSi po expozici v 1% EDTA



Obr. 155 Povrch a řez povlaku NiCrBSi po expozici v 1% HF + 0,2% Armohib



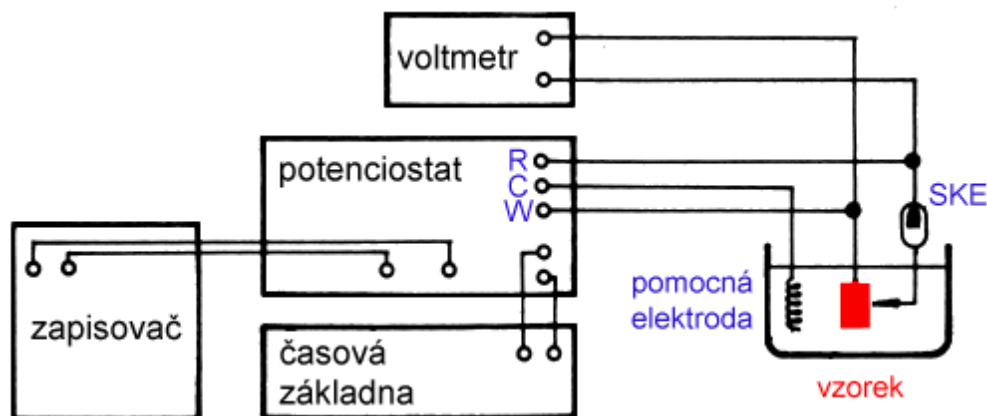
Obr. 156 Povrch povlaku NiCrBSi po expozici v 3% kyselině citronové



Obr. 157 Povrch povlaku NiCrBSi po expozici v 3% kyselině citronové + 0,2% Armohib

4.9.4 Potenciodynamická korozní zkouška

Pro toto měření byl použit potenciostat Reference 600TM firmy Gamry na oddělení Chemie ve Výzkumném a zkušebním ústavu v Plzni s.r.o. Obsluha pro tohoto zařízení byla Ing. Jana Zdvořáková. Postup pro tuto zkoušku byl následující: Nejprve se provedl metalografický výbrus, poté se vzorek opláchnul destilovanou vodou, vysušil se a připevnil do držáku. Korozní cela se vypláchla také destilovanou vodou a roztokem, který je k tomu určen. Korozní cela se naplnila elektrolytem 5% roztok H_2SO_4 o určené teplotě ($40\text{ }^\circ\text{C}$) a vložil se do ní etanolem odmaštěný a osušený vzorek v držáku spolu s pomocnou elektrodou a skleněným můstkem referenční elektrody. Schéma zapojení je znázorněno na Obr. 158.

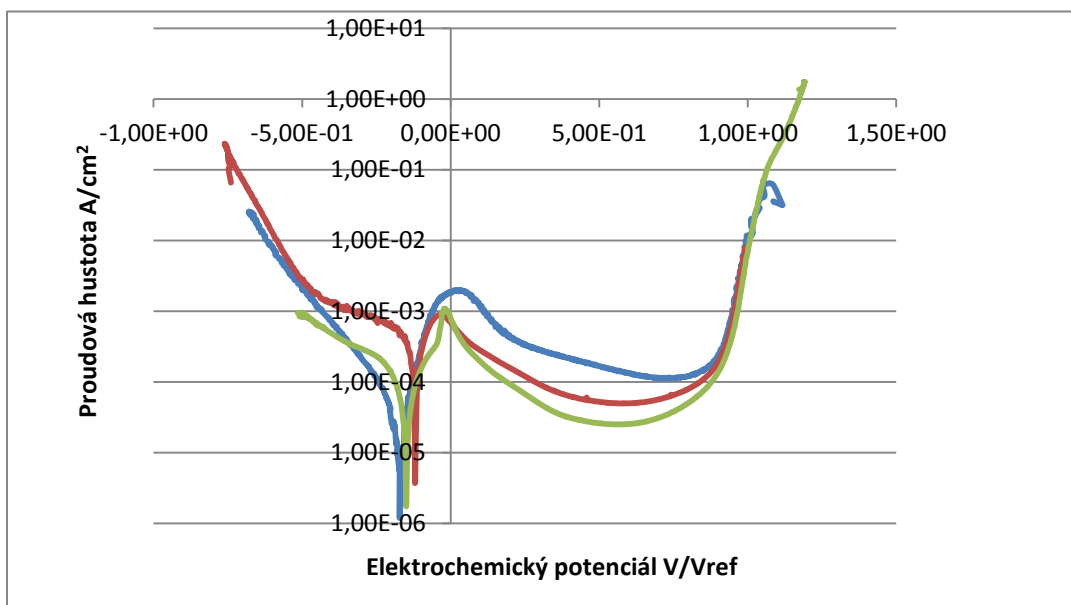


Obr. 158 Zapojení přístrojů pro potenciodynamické měření

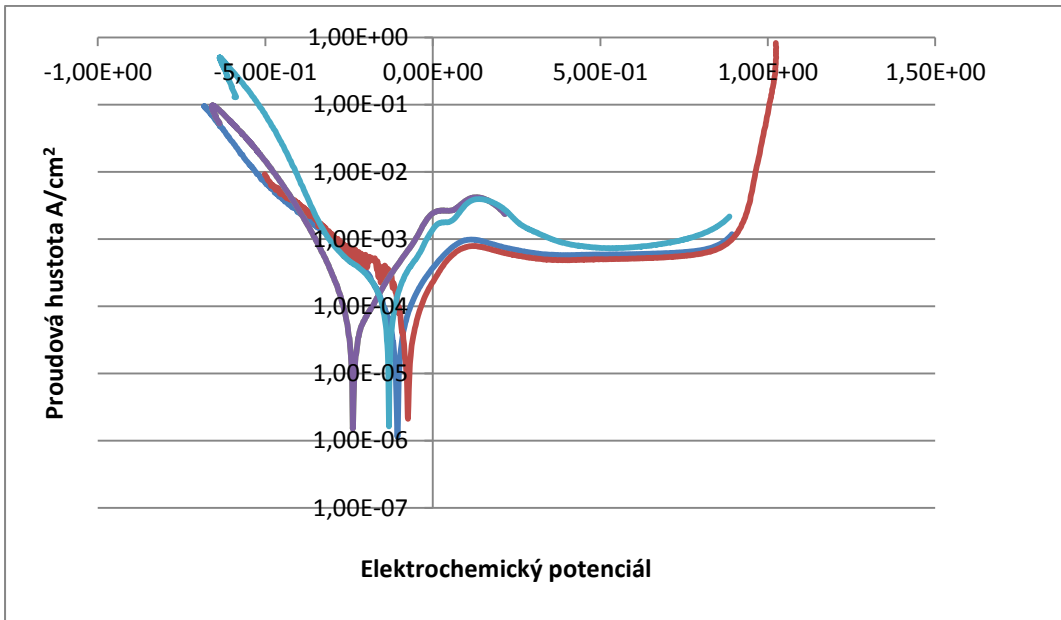
Na časové základně se nastavila výchozí hodnota potenciálu, šířka intervalu měřených potenciálů včetně polariry a rychlosti změny potenciálu. Výchozím potenciálem byla hodnota samovolného korozního potenciálu snižená o 100 mV, šířka intervalu potenciálu se nastavila tak, aby snímání polarizační křivky bylo ukončeno na hodnotě 1 V proti referenční elektrodě. Polarizační rychlost byla 100 mV za minutu.

Po nastavení hodnot na zapisovači (rychlost posunu papíru 10 mm za minutu) a na potenciostatu se začala snímat potenciodynamická křivka od záporných ke kladným potenciálům. V roztoku, který obsahuje i chloridové ionty se musela změřit také křivka v opačném směru polarizace, od kladných do záporných potenciálů po dosažení hodnoty $j_2 = 10\text{ A m}^{-2}$.

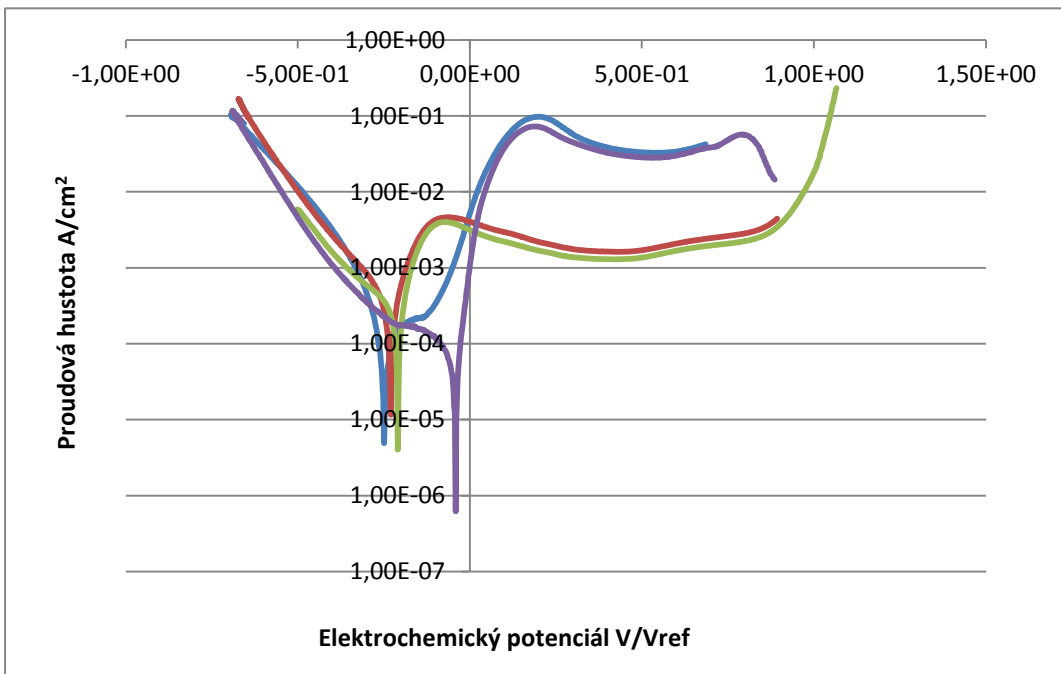
Po změření křivek se elektroda vyjmula a vložila do destilované vody. Cela se vypustila a po vypláchnutí naplnila dalším roztokem. Elektroda se osušila a po rozebrání držáku se vyhodnotilo pod stereomikroskopem korozní napadení. Křivky pro jednotlivé povlaky jsou uvedeny na Obr. 159 až Obr. 164. Výsledné polarizační křivky jsou zobrazeny Obr. 165. U každé zde hodnocené povrchové úpravy bylo provedeno několik měření. Jejich počet se různí a je závislý na počtu, kdy lze konstatovat, že měření vykazuje správné hodnoty. Výsledná křivka pro každý povlak vycházela ze všech měření pro jednotlivé povlaky výpočtem aritmetického průměru z jednotlivých naměřených hodnot.



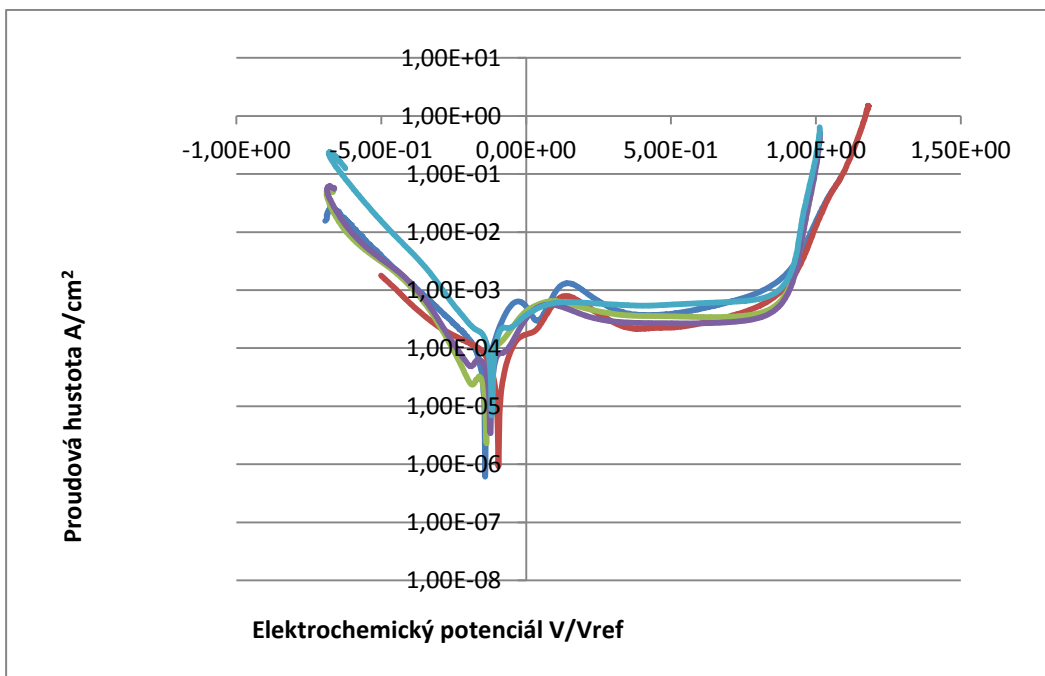
Obr. 159 Tři křivky pro jednotlivá měření u povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%NiCr}$



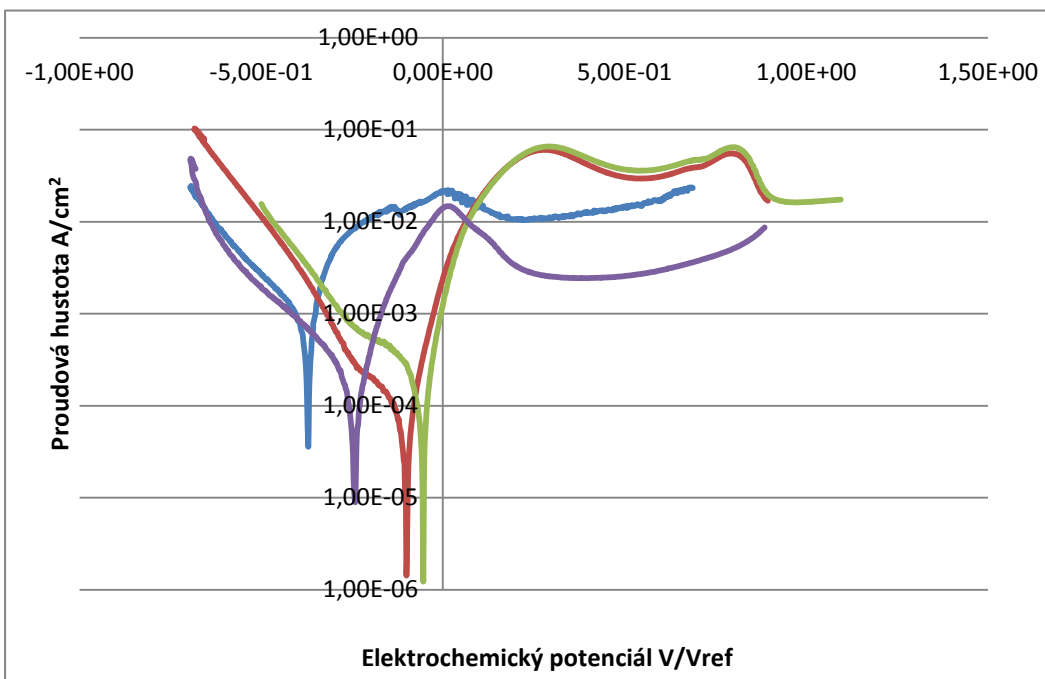
Obr. 160 Čtyři křivky pro jednotlivá měření u povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%CoNiCrAlY}$



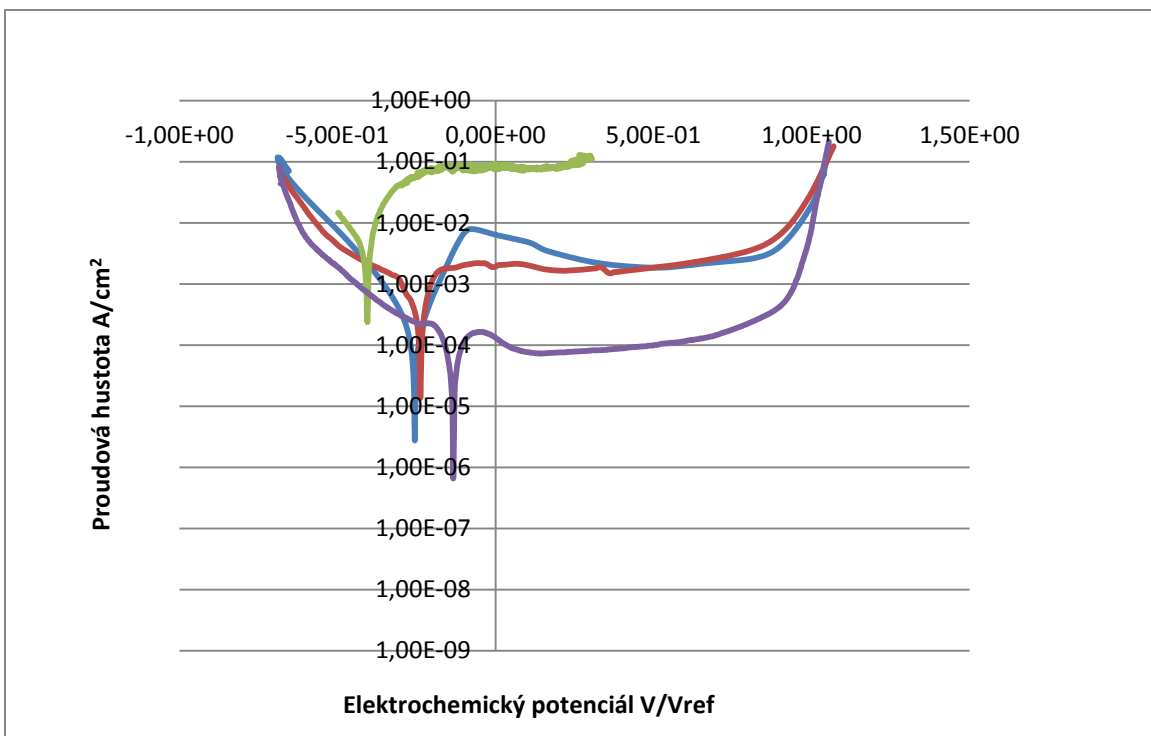
Obr. 161 Čtyři křivky pro jednotlivá měření u povlaku TiMoCN-29\%Ni



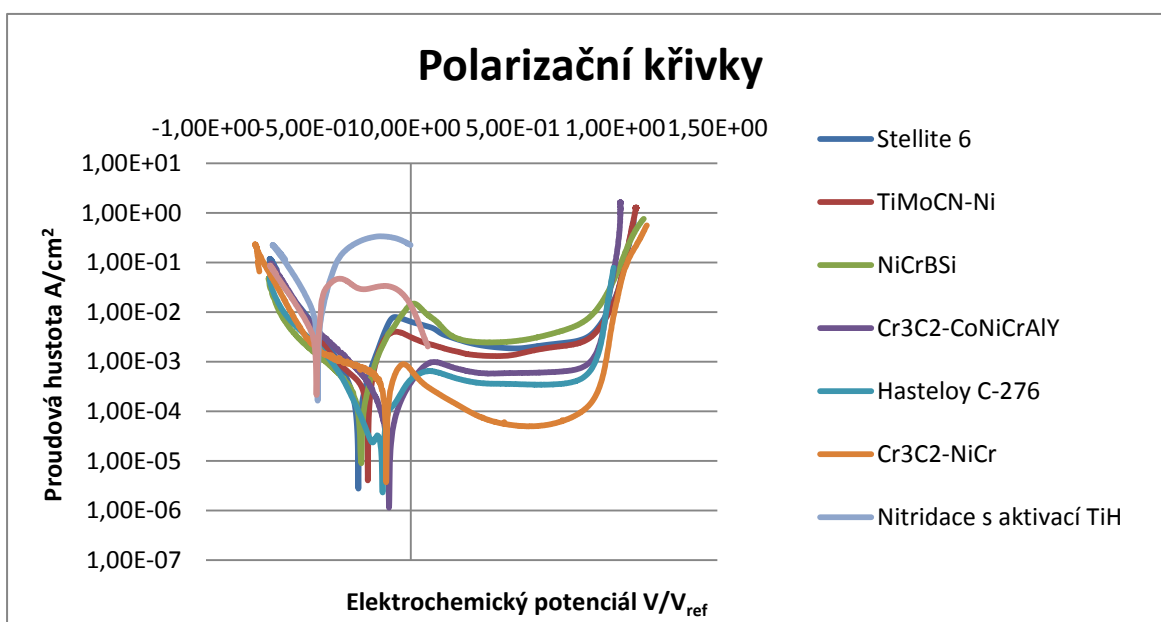
Obr. 162 Pět křivek pro jednotlivá měření u povlaku Hastelloy C-276



Obr. 163 Čtyři křivky pro jednotlivá měření u povlaku NiCrBSi



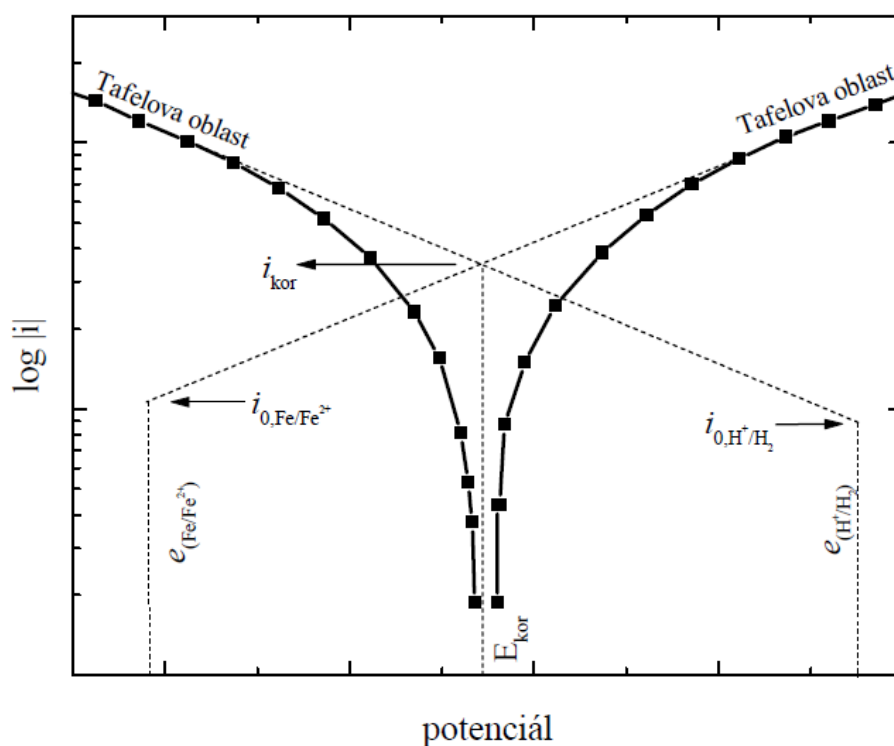
Obr. 164 Čtyři křivky pro jednotlivá měření u povlaku Stellite 6



Obr. 165 Srovnání výsledných křivek pro jednotlivé zde hodnocené povlaky doplněné o srovnání s nitridovanou ocelí s označením X22

Korozní rychlost byla určena pomocí Tafelovy extrapolace. Vyhodnocování jednotlivých křivek bylo prováděno v programu Echem Analyst. Tento program umožňuje určit korozní rychlost na základě Tafelovy extrapolace. Na křivce se určí Tafelovy směrnic a a b . Následně je provedena extrapolace polarizační křivky ke koroznímu potenciálu E_{kor} . Poté je již určena korozní rychlost při proudové hustotě i_{kor} [82]. Tafelova oblast včetně směrnic je zobrazena na Obr. 166. V Tab. 34 jsou uvedeny naměřené korozní rychlosti pro všechny zde hodnocené povrchové úpravy, a to v jednotkách jednotky mpy (mils per year, tisícina palce za rok) a její vyjádření v mm/rok.

Určení korozní rychlosti



Obr. 166 Polarizační křivka s vyznačenými Tafelovými oblastmi [82]

Tab. 34 Korozní rychlost všech hodnocených povrchových úprav

Povlak	mpy	mm/rok
Cr ₃ C ₂ -25%NiCr	42,83	1,087
Cr ₃ C ₂ -25%CoNiCrAlY	197,8	5,021
T10 (TiMoCN-29%Ni)	794,7	20,171
Hastelloy C-276	273,1	6,931
NiCrBSi	888,9	22,561
Stellite 6	458,7	11,642
Nitridace s aktivací TiH	7708	195,635
Nitridace bez aktivace TiH	2138	54,264

Makroskopické pozorování

Výchozí stav povrchu a také povrchu po zkoušce je zachycen na Obr. 196 - Obr. 203 v příloze 7. Jedná se o fotografie vymezené plochy při 40x zvětšení. Všechny fotografie pořízené pomocí stereolupy Nikon na oddělení Metalografie ve společnosti VZÚ Plzeň s.r.o. Zde uvedené zvětšení povrchů po zkoušce není dostatečně velké pro adekvátní hodnocení z hlediska koroze, ovšem již z těchto fotografií je patrné určité korozní napadení povrchu, které se u jednotlivých povrchových ochran liší.

Světelná mikroskopie

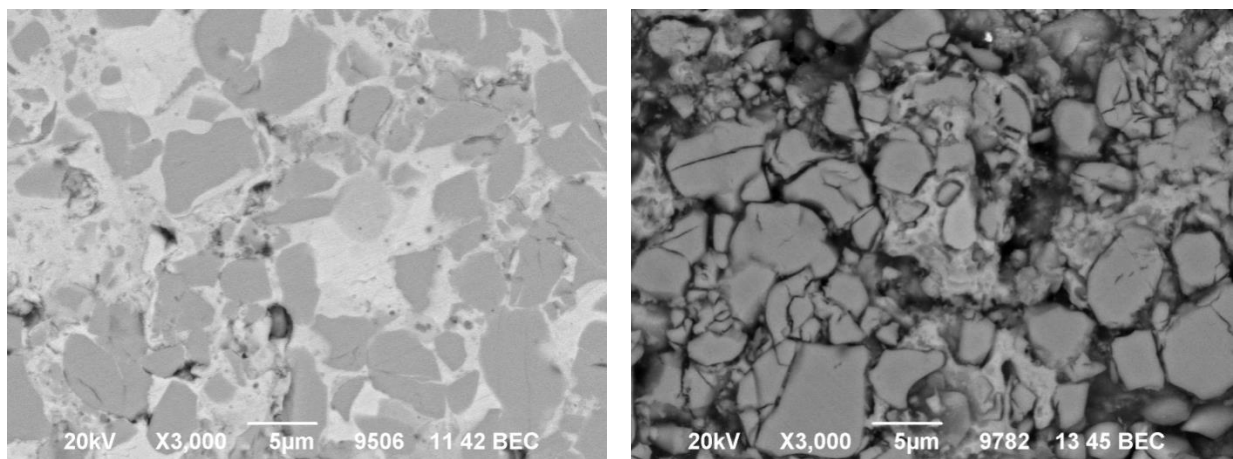
Pro další pozorování stavu výchozího povrchu byl zvolen světelný mikroskop Nikon Epiphot 200, který umožňuje detailnější pozorování než stereolupa. Veškeré zde prezentované fotografie byly pořízeny na oddělení Metalografie ve společnosti VZÚ Plzeň s.r.o. Z fotografií stavu povrchu jednotlivých povrchových úprav před provedením korozní zkoušky nejsou patrné výrazné defekty, kromě pórů, které vznikly vlivem výroby žárových nástřiků. Dále jsou v této kapitole shrnuty fotografie z optického mikroskopu pořízené po proběhlé elektrochemické zkoušce měření polarizačních křivek. Jedná se o výsledný zkorodovaný povrch. Typ koroze se nedá ve většině případů určit, jelikož zvětšení není dostatečné. S jistotou lze pouze tvrdit, že se ve

většinou případů jedná o nerovnoměrnou korozi. Tento předpoklad by měl být potvrzen pomocí elektronové mikroskopie. Samozřejmě lze tvrdit, že již v tomto stádiu pozorování je patrné korozní napadení jednotlivých zde hodnocených povrchových ochranných vrstev. Veškeré fotografie, které tyto výroky potvrzují, jsou uvedeny v příloze 8 na Obr. 204 až Obr. 211.

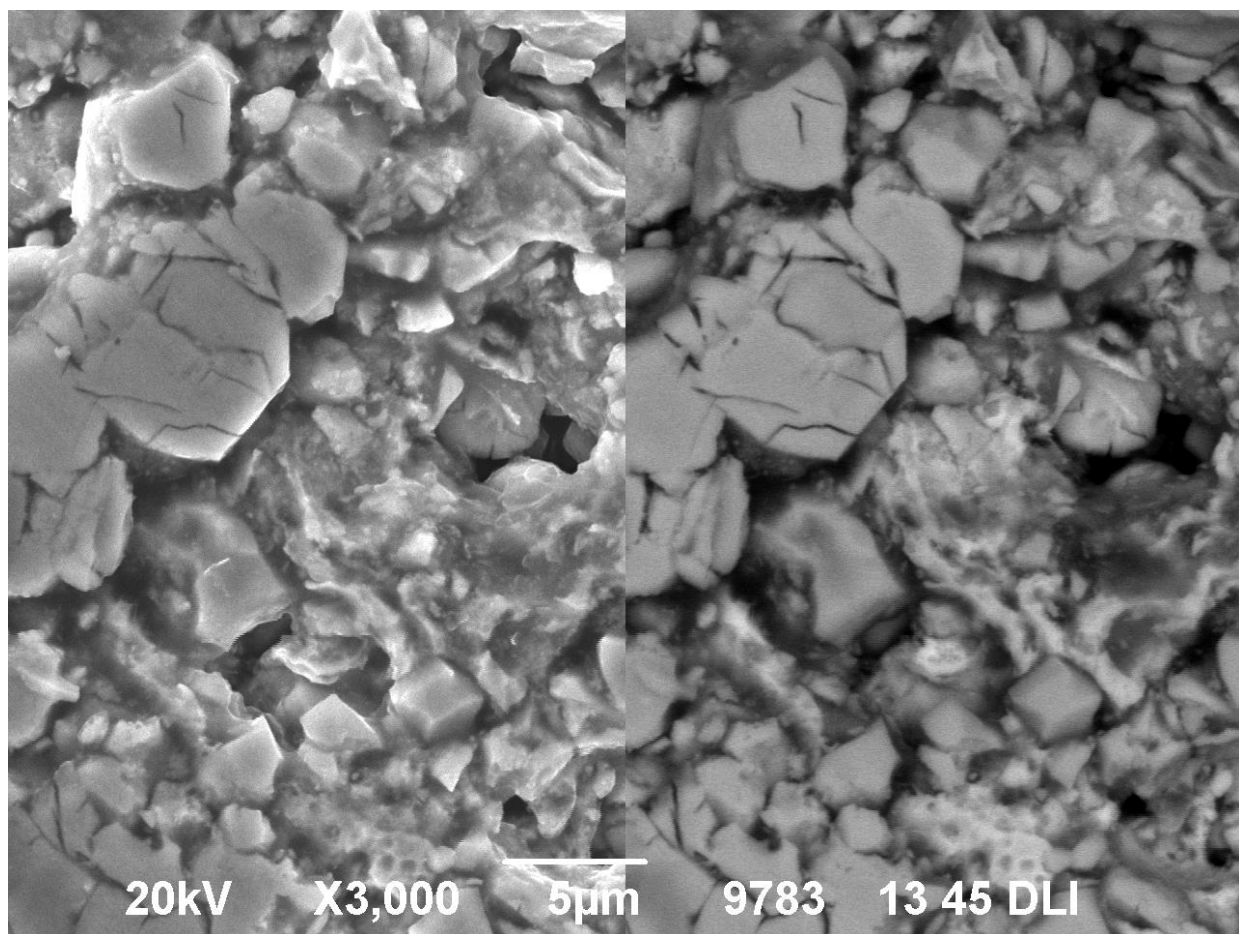
Elektronová mikroskopie

Byly pořízeny fotografie ve dvou režimech: v sekundárních (SE) a zpětně odražených (BSE) elektronech na oddělení Metalografie ve společnosti VZÚ Plzeň s.r.o. pomocí elektronového řádkovacího mikroskopu JEOL doc. Ing. Josefem Kaslem, CSc. V režimu sekundárních elektronů je zvýrazněná topografie povrchu a režim zpětně odražených elektronů zobrazuje změny rozložení chemického složení na povrchu vzorku. Vzorky byly foceny v režimu BSE, pokud byly patrné změny chemického složení. Koroze u zde hodnocených povrchových úprav probíhala během elektrochemické zkoušky v 5% roztoku kyseliny sírové. Jelikož se jednalo o velmi agresivní prostředí, předpokládalo se, že dojde k výskytu velice výrazného korozního napadení.

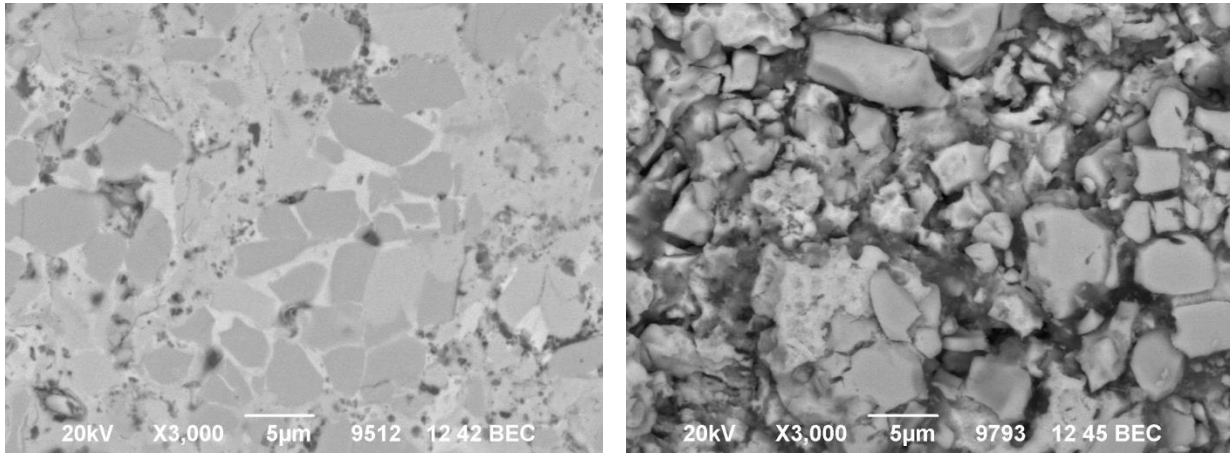
U povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\%\text{NiCr}$ se jednalo o nerovnoměrnou selektivní korozi. Během působení korozního prostředí docházelo k praskání karbidických částic, viz. Obr. 168. U povlaku Hastelloy C-276 na Obr. 177 lze pozorovat výskyt nerovnoměrné koroze, přičemž okolí výskytu vměstků koroduje rychleji. Povlak $\text{Cr}_2\text{C}_3\text{-CoNiCrAlY}$ na Obr. 169 dle zde dosažených výsledků koroduje nerovnoměrně. S největší pravděpodobností se u něj jedná o selektivní korozi. Intenzita korozního napadení je u tohoto povlaku vyšší, než u povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\%\text{NiCr}$. NiCrBSi je povlak, který při této korozní zkoušce vykazoval nerovnoměrnou korozi s velmi heterogenním povrchem. Jeho struktura je zachycena na Obr. 173. U povlaku TiMoCN-Ni na Obr. 171 došlo při korozním napadení k odleptání matrice a k popraskání zbylých částic na povrchu povlaku. U povlaku Stellite 6 na Obr. 174 došlo při tomto druhu korozního napadení k postupnému odleptání. Na Obr. 175 je zachycena dendritická struktura. U nitridované nerezové oceli s aktivací povrchu došlo k odleptání celé nitridované vrstvy až na mezivrstvu, která vznikla aktivací povrchu pomocí TiH před samotnou nitridací. Na Obr. 178 je tedy zachycena nerovnoměrná koroze mezivrstvy. U nitridované nerezové oceli bez aktivace povrchu došlo k odleptání celé nitridované vrstvy a na Obr. 179 je zachycena rovnoměrná koroze nerezové oceli, již bez nitridované vrstvy.



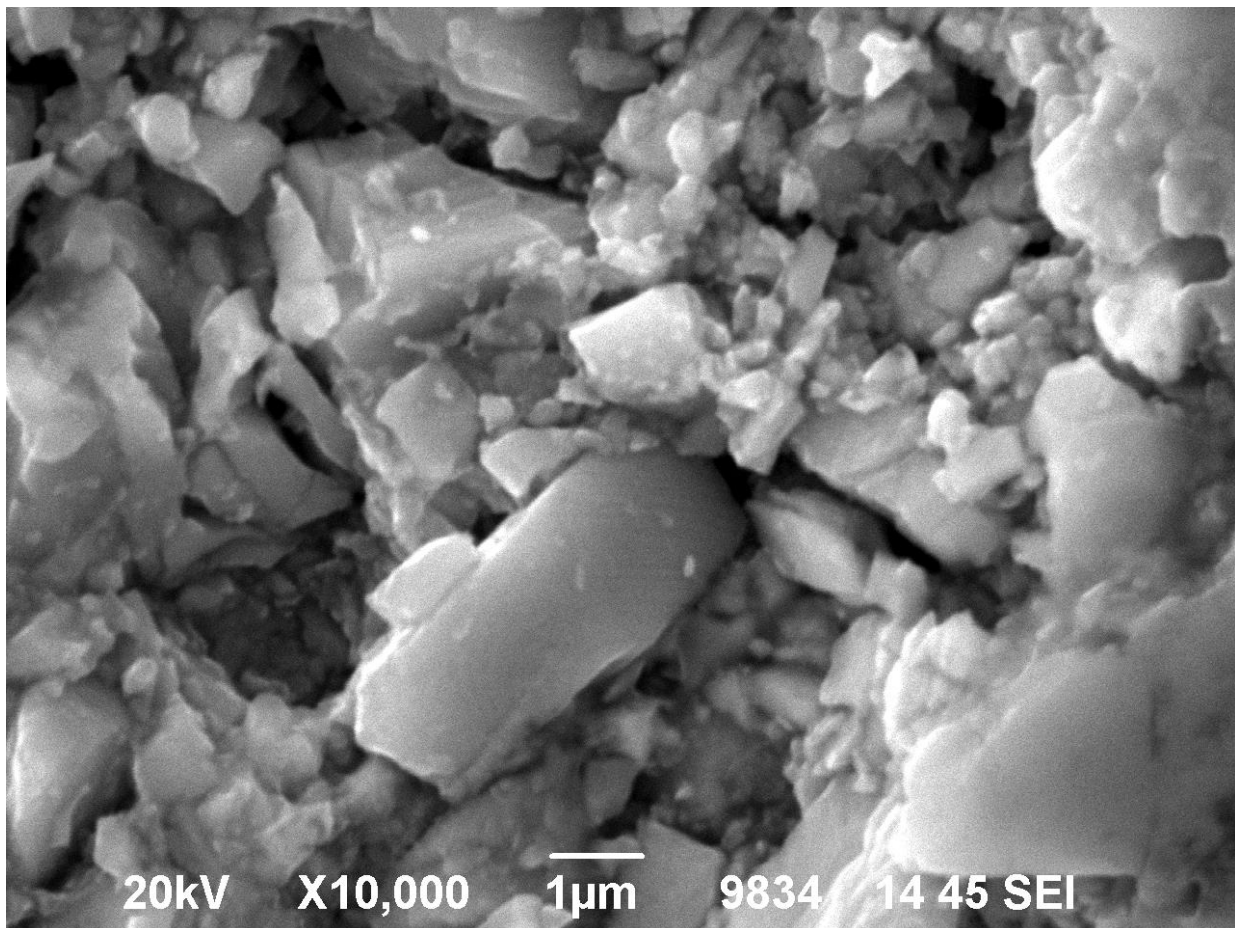
Obr. 167 Vlevo stav povrchu před zkouškou a vpravo stav povrchu po zkoušce u povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ (zvětšení 3000x)



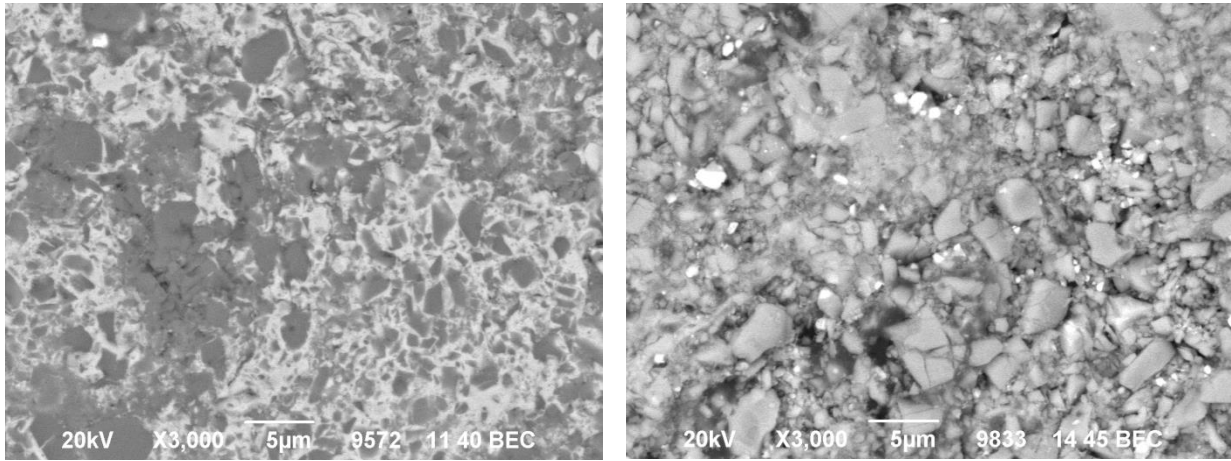
Obr. 168 Porovnání režimu SE a BEC u povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ (zvětšení 3000x)



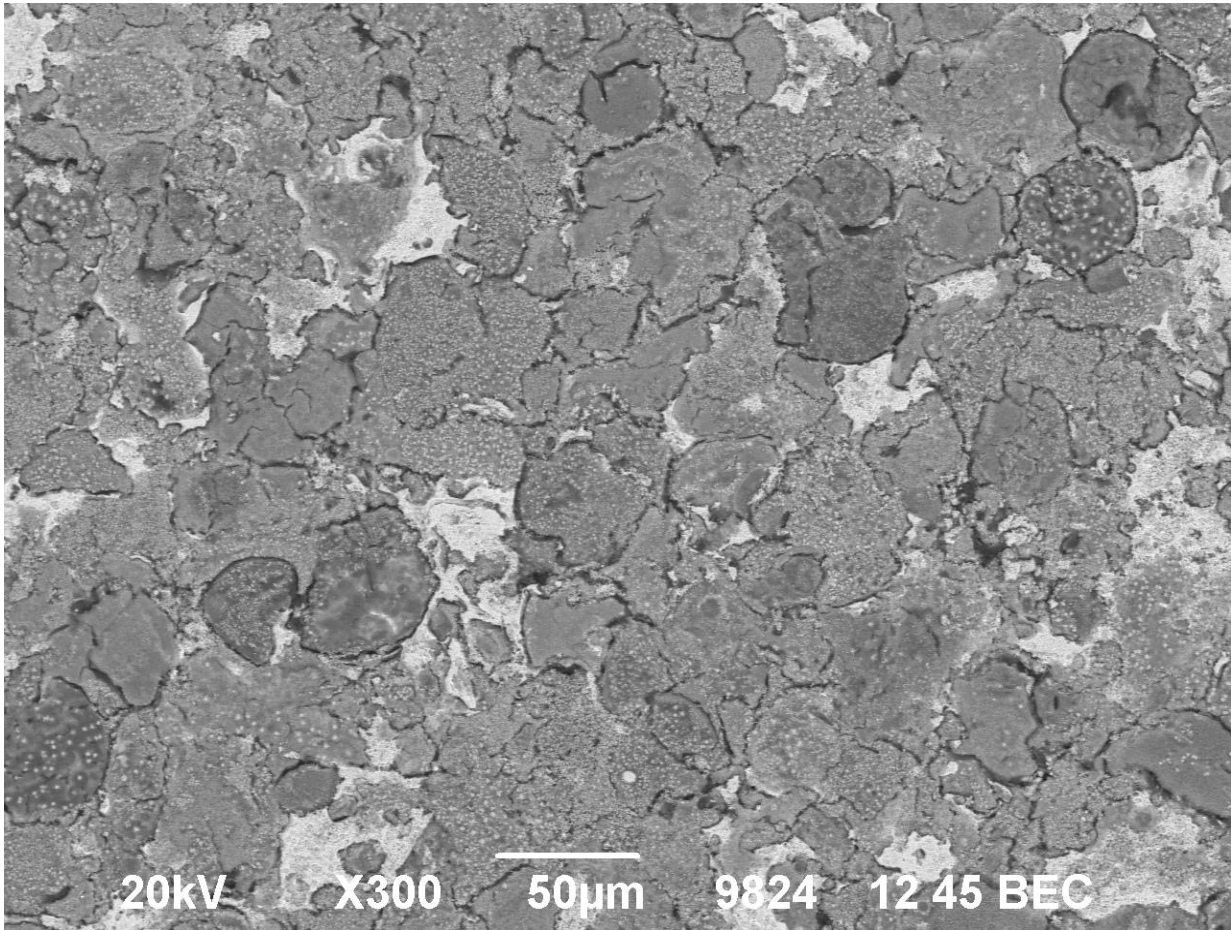
Obr. 169 Vlevo stav povrchu před zkouškou a vpravo stav povrchu po zkoušce u povlaku $\text{Cr}_2\text{C}_3\text{-CoNiCrAlY}$ (zvětšení 3000x)



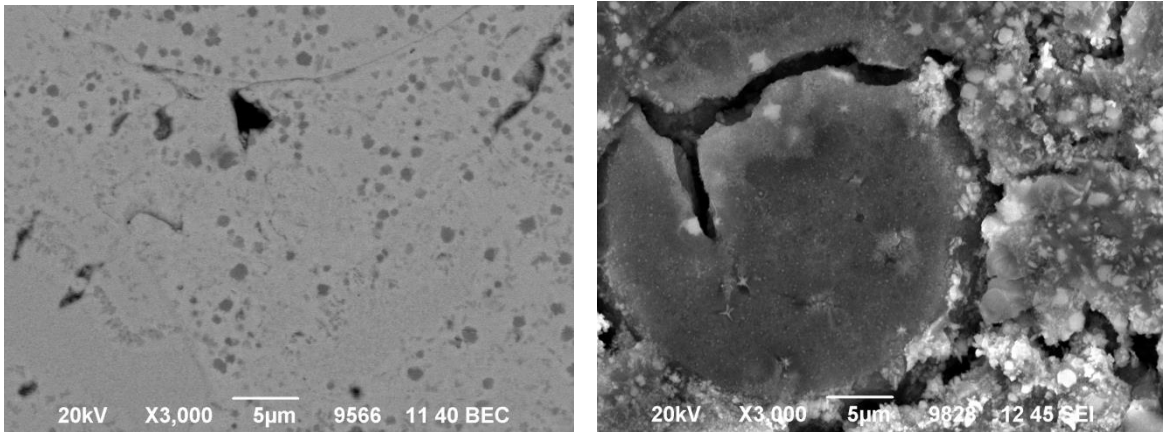
Obr. 170 Povlak TiMoCN-Ni po korozní potenciodynamické zkoušce (zvětšení 10000x)



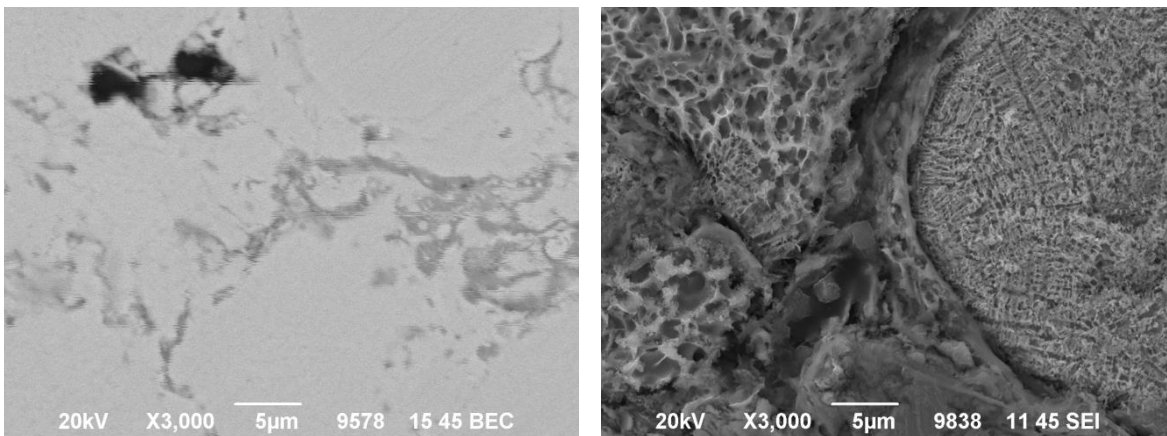
Obr. 171 Vlevo stav povrchu před zkouškou a vpravo stav povrchu po zkoušce u povlaku TiMoCN-Ni (zvětšení 3000x)



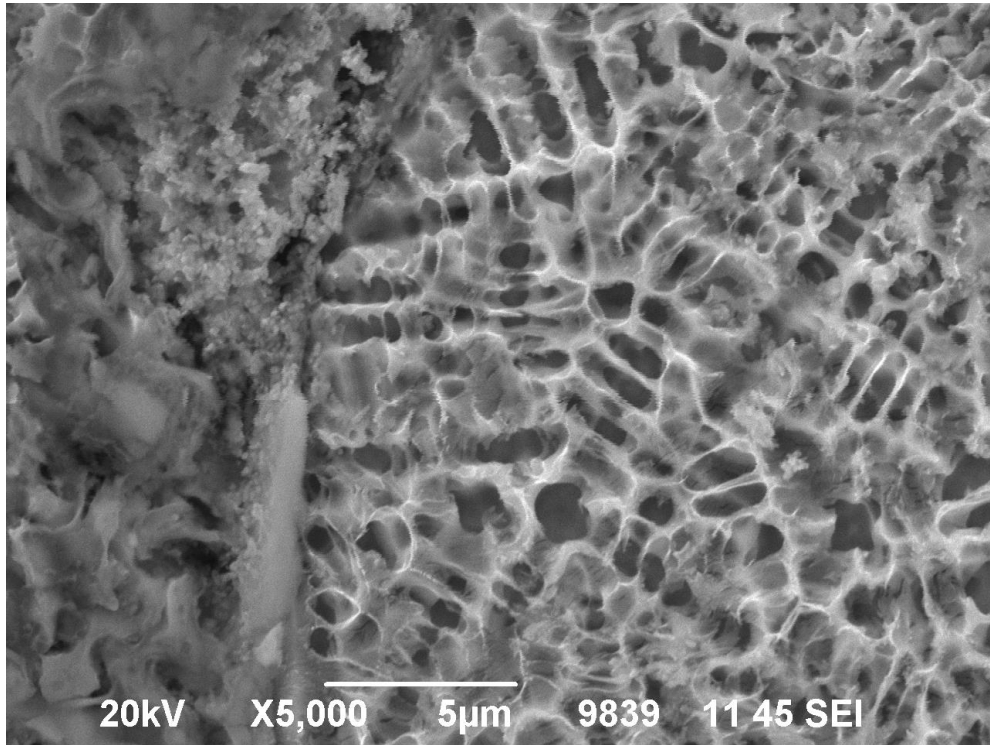
Obr. 172 Povlak NiCrBSi po korozní potenciodynamické zkoušce (zvětšení 300x)



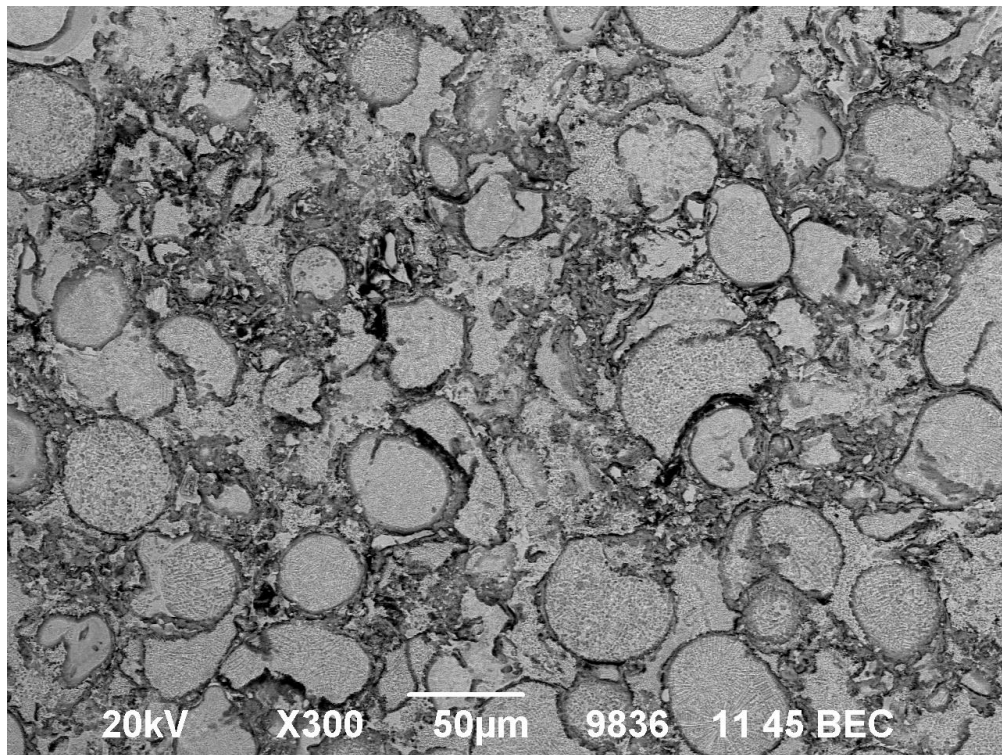
Obr. 173 Vlevo stav povrchu před zkouškou a vpravo stav povrchu po zkoušce u povlaku NiCrBSi (zvětšení 3000x)



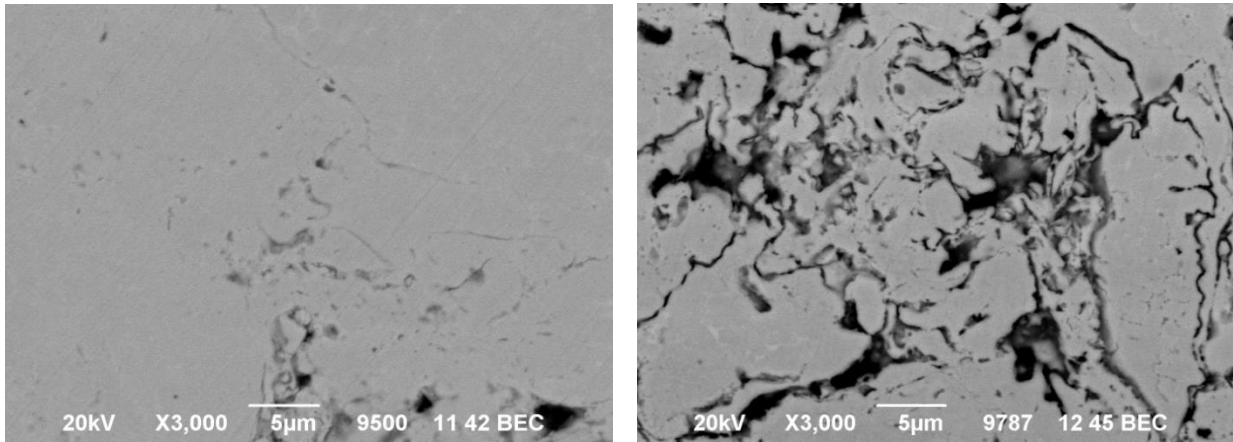
Obr. 174 Vlevo stav povrchu před zkouškou a vpravo stav povrchu po zkoušce u povlaku Stellite 6 (zvětšení 3000x)



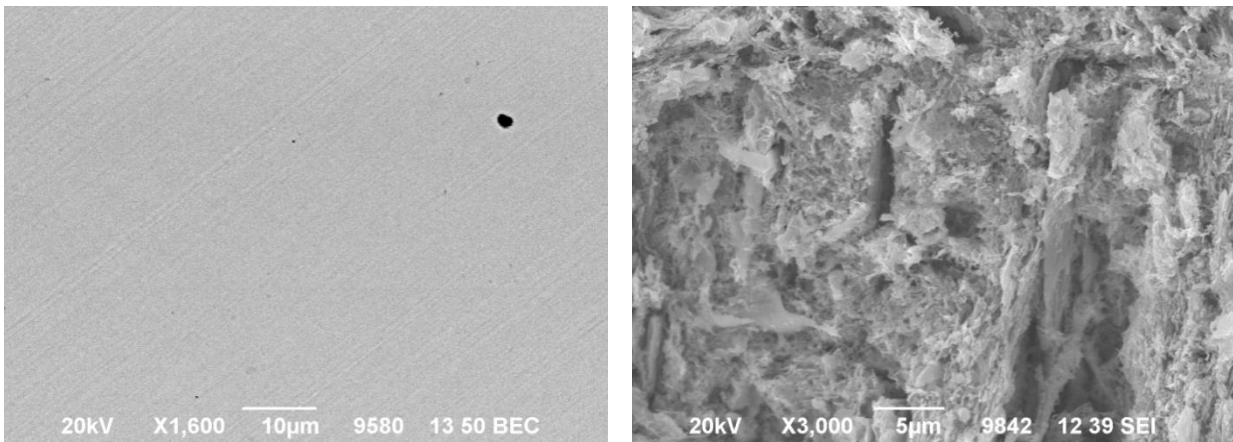
Obr. 175 Výrazná dendritická struktura u povlaku Stellite 6 po potenciodynamických korozních testech (zvětšení 5000x)



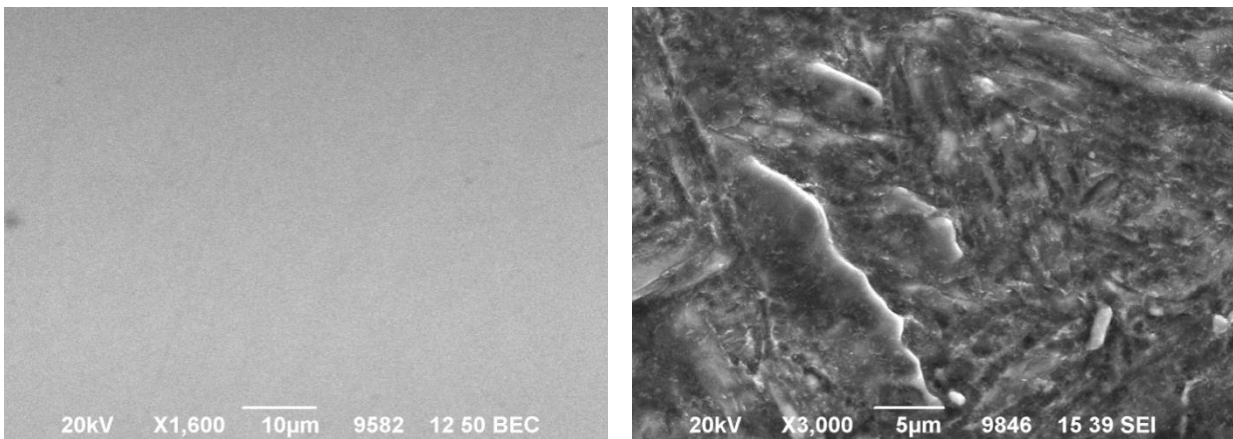
Obr. 176 Struktura povlaku Stellite 6 po korozním potenciodynamickém testování



Obr. 177 Vlevo stav povrchu před zkouškou a vpravo stav povrchu po zkoušce u povlaku Hastelloy C-276 (zvětšení 3000x)



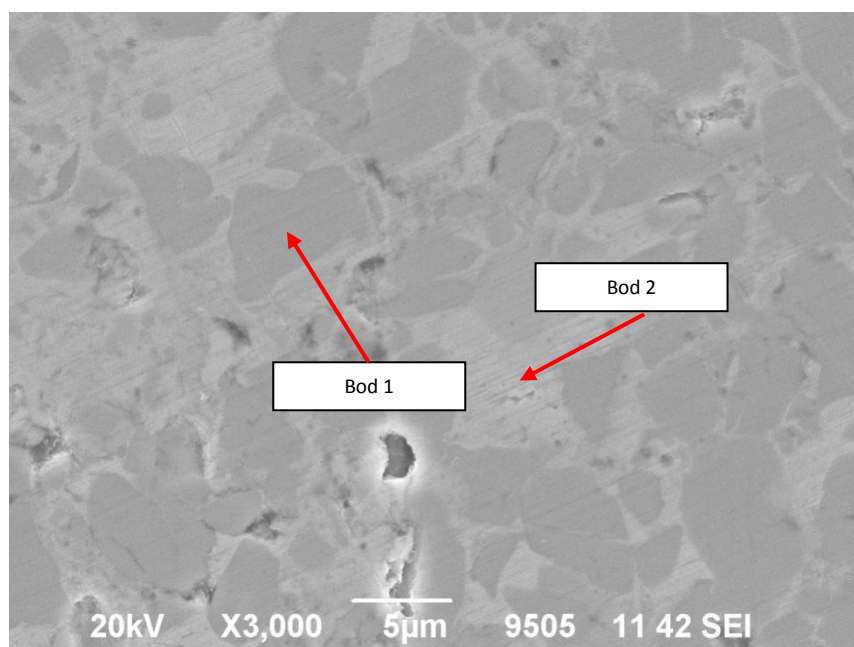
Obr. 178 Vlevo stav povrchu před zkouškou a vpravo stav povrchu po zkoušce u nitridované oceli X22 s aktivací povrchu pomocí TiH (zvětšení 1600x, 3000x)



Obr. 179 Vlevo stav povrchu před zkouškou a vpravo stav povrchu po zkoušce u nitridované oceli X22 bez aktivace povrchu pomocí TiH (zvětšení 1600x, 3000x)

EDX mikroanalýza

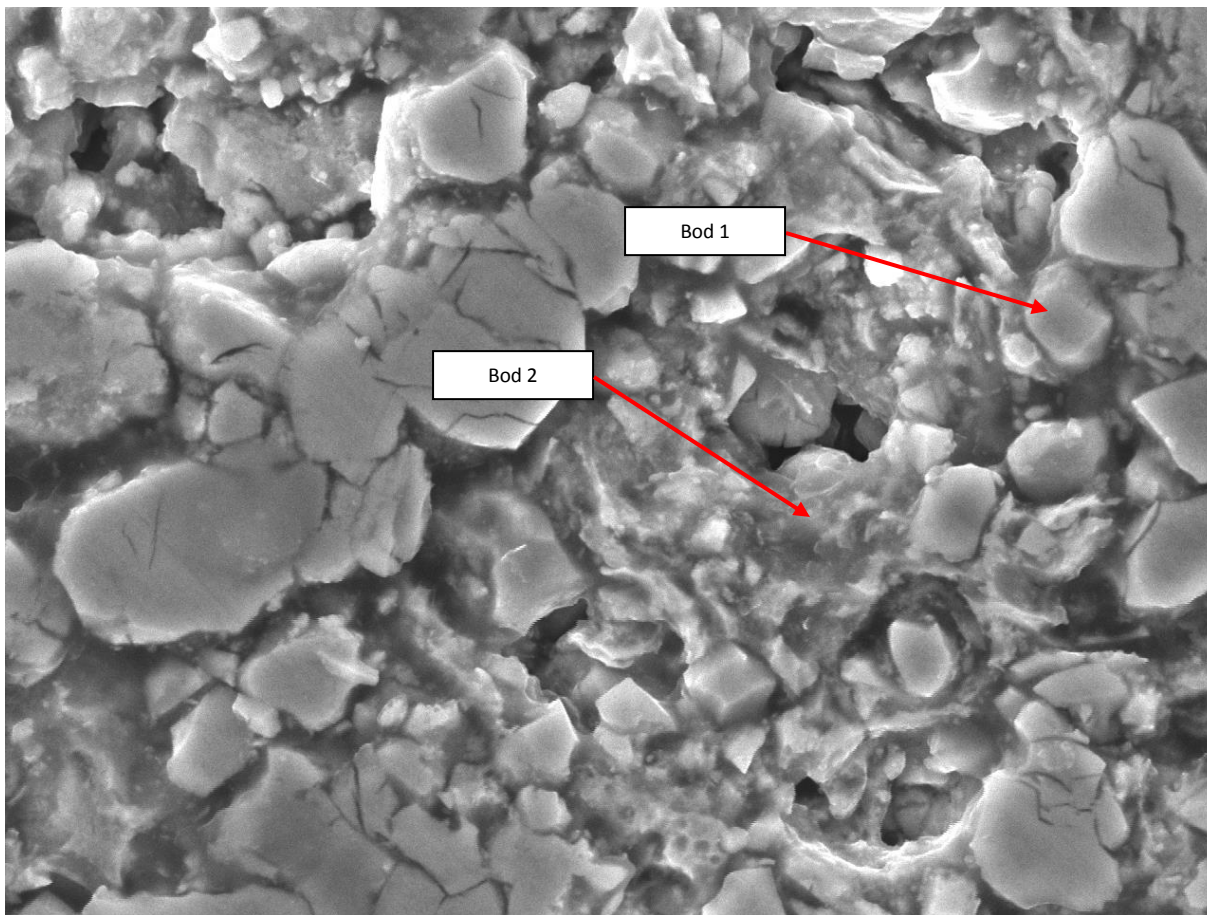
EDX mikroanalýza zde hodnocených povrchových ochran byla provedena doc. Kaslem na oddělení Metalografie ve společnosti VZÚ Plzeň s.r.o. pomocí elektronového řádkovacího mikroskopu JEOL. EDX mikroanalýza se využívá k určení lokálního chemického složení povrchové vrstvy. Tabulky uvedené v této kapitole, viz. Tab. 35 až Tab. 50, shrnují výsledky analýz jednotlivých zkoumaných povrchů před a po potenciodynamické korozní zkoušce. Tato analýza byla zvolena z důvodu možnosti porovnání vlivu koroze na změny v lokálním chemickém složení. Pokud není označeno místo pro odběr spektra (např. Bod 1) v jednotlivých obrázcích jedná se o spektrum přehledové, tedy z celého obrázku (plochy). Závěry z těchto výsledků včetně diskuze jsou uvedeny v kapitolách Diskuze výsledků a Závěry.



Obr. 180 Místa pro EDX mikroanalýzu povlaku Cr₃C₂-NiCr před korozním testováním (zvětšení 3000x)

Tab. 35 EDX mikroanalýza vzorku Cr₃C₂-NiCr před korozním testováním

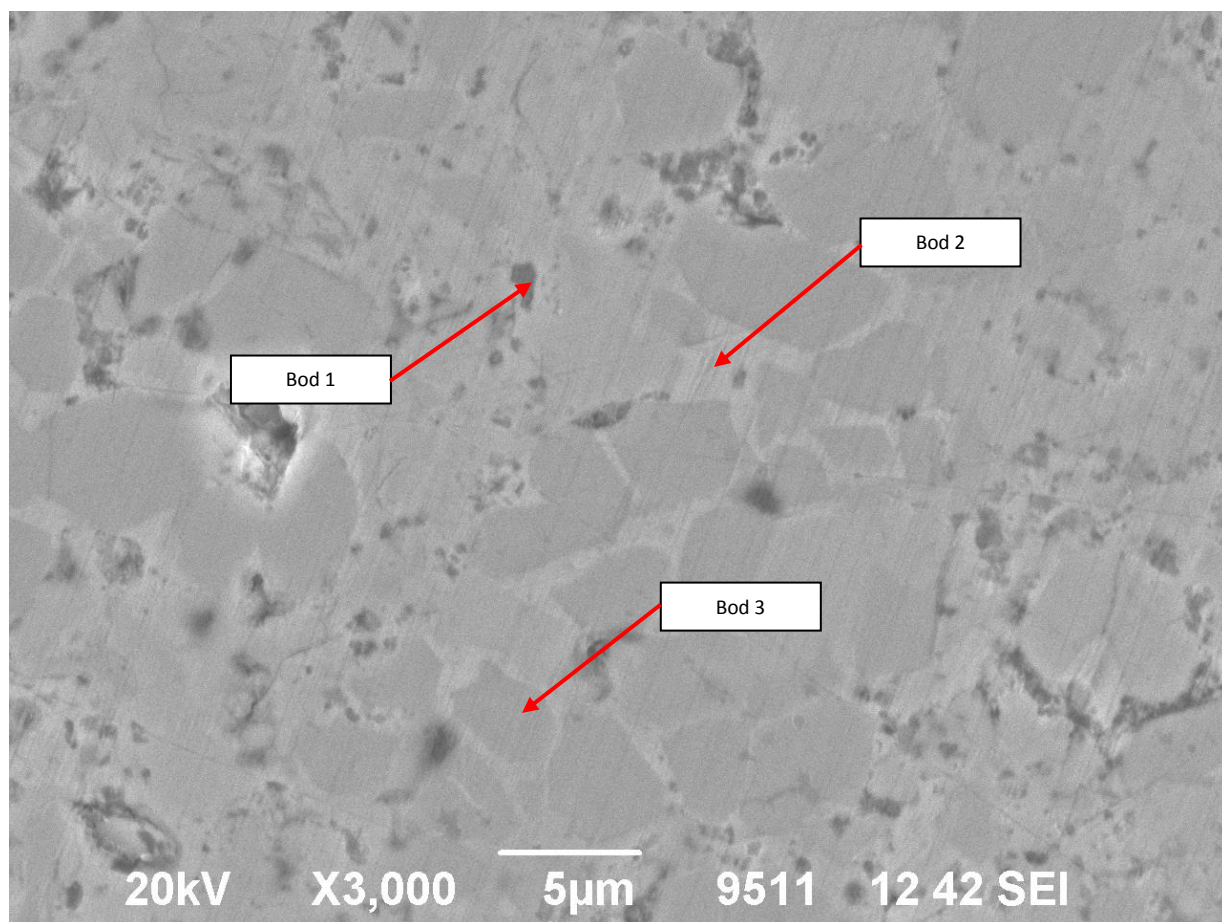
Prvky	C	O	Cr	Ni
Plocha	7,06	2,44	61,13	29,37
Bod 1	10,14	1,96	87,32	0,57
Bod 2	4,05	1,85	35,22	58,88



Obr. 181 Místa pro EDX mikroanalýzu povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ po korozním testování (zvětšení 3000x)

Tab. 36 EDX mikroanalýza vzorku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ po korozním testování

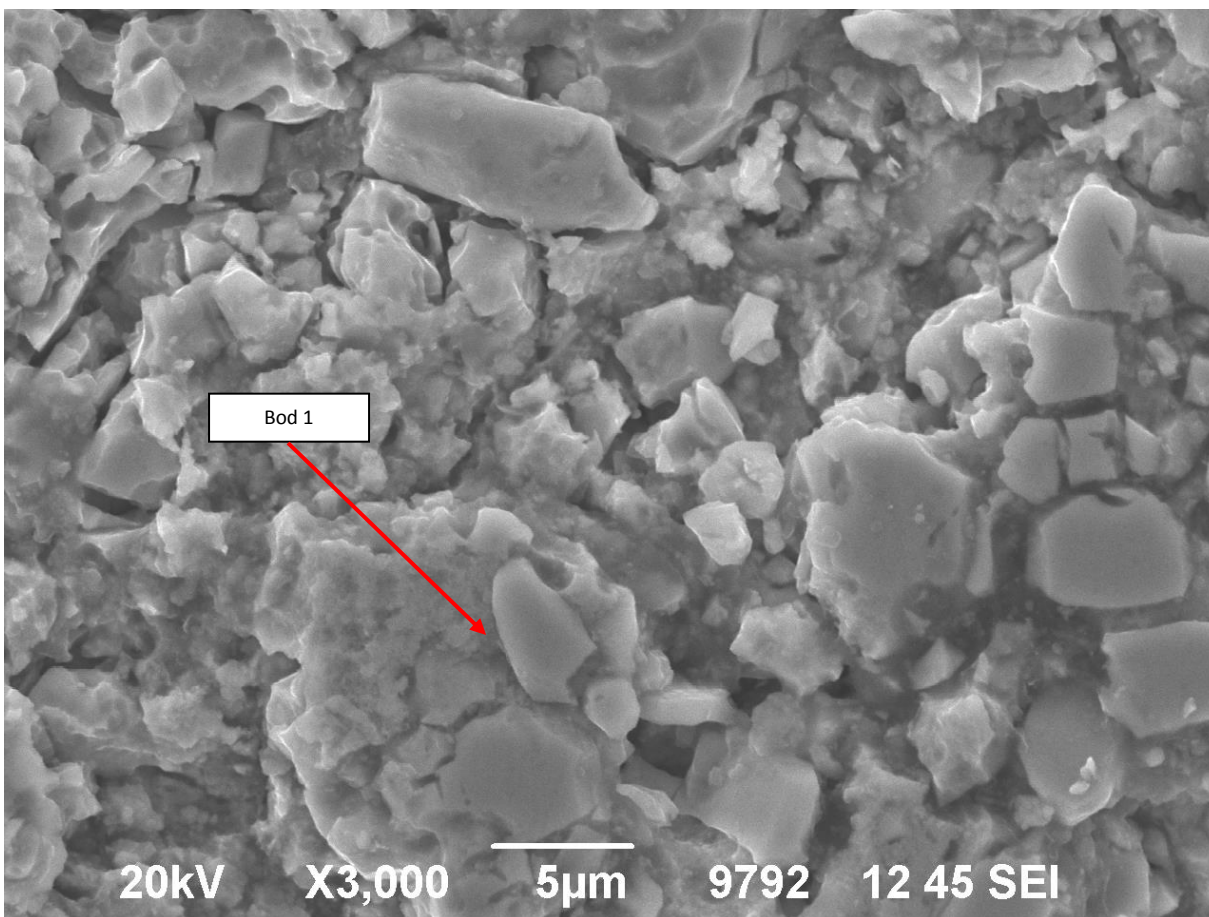
Prvek	O	Si	K	Cr	Ni	W
Bod 1	3,2	1,55	-	47,39	47,87	-
Bod 2	8,12	7,24	1,36	62,42	14,21	6,65



Obr. 182 Místa pro EDX mikroanalýzu povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-CoNiCrAlY}$ před korozním testováním (zvětšení 3000x)

Tab. 37 EDX mikroanalýza vzorku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-CoNiCrAlY}$ před korozním testováním

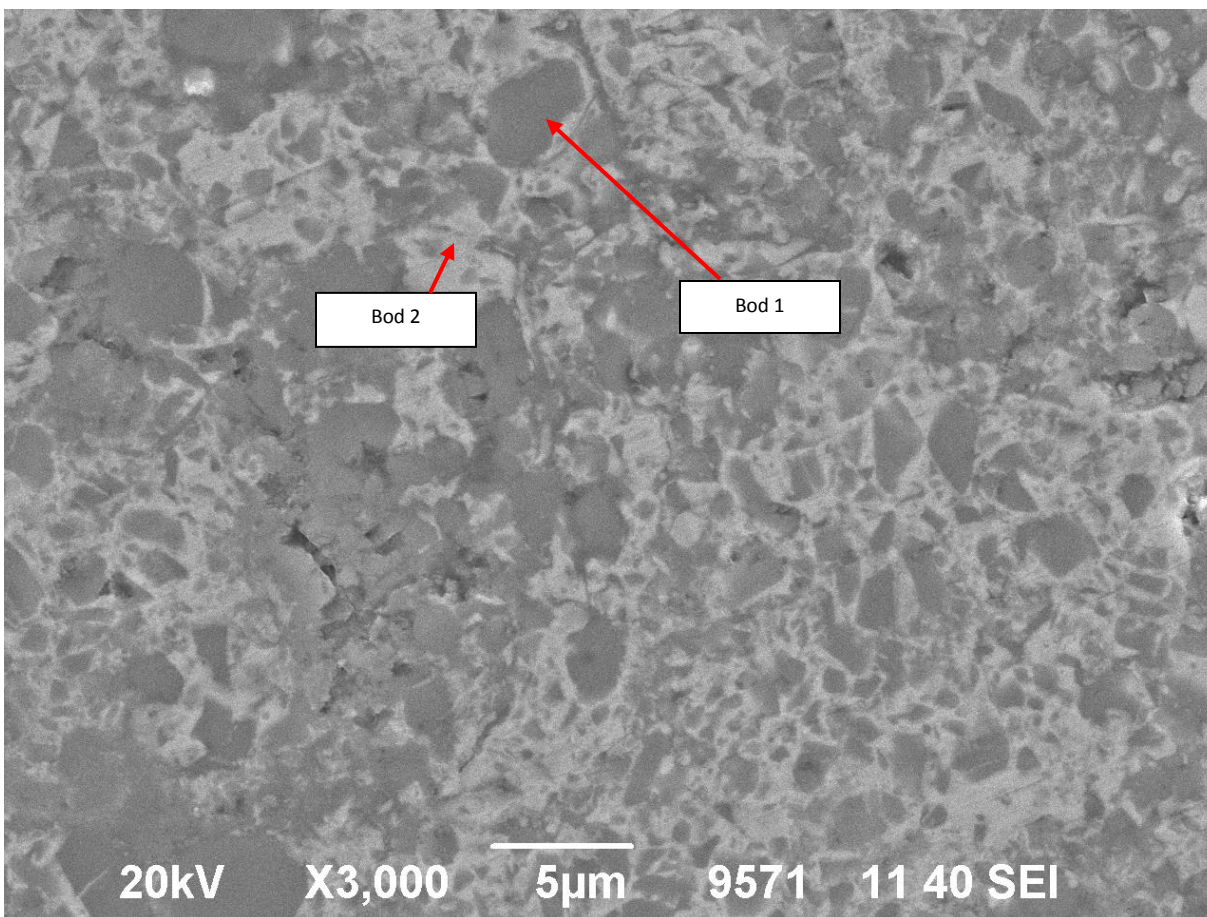
Prvek	O	Al	Cr	Co	Ni
Plocha	2,99	3,35	65,38	10,96	11,67
Bod 1	1,48	0,91	86,7	-	-
Bod 2	0,62	3,18	13,48	23,95	51,11
Bod 3	2,03	0,84	65,03	15,29	5,93



Obr. 183 Místa pro EDX mikroanalýzu povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-CoNiCrAlY}$ po korozním testování (zvětšení 3000x)

Tab. 38 EDX mikroanalýza vzorku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-CoNiCrAlY}$ po korozním testování

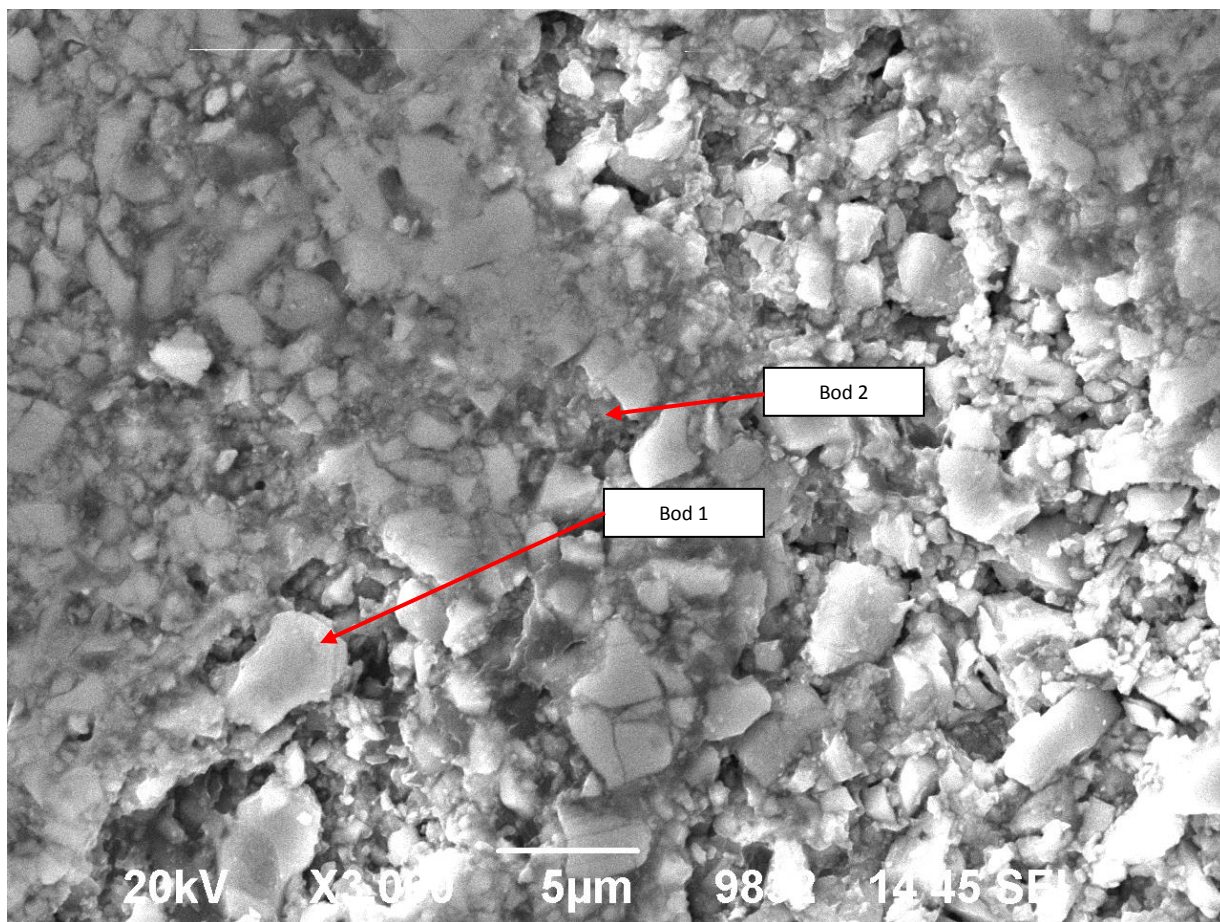
Prvek	O	Al	Si	Cr	Co	Ni	Y
Plocha	4,78	5,14	2,54	77,14	7,12	3,29	0
Bod 1	3,16	2,94	1,31	69,61	13,75	9,24	0



Obr. 184 Místa pro EDX mikroanalýzu povlaku TiMoCN-Ni před korozním testováním (zvětšení 3000x)

Tab. 39 EDX mikroanalýza vzorku TiMoCN-Ni před korozním testováním

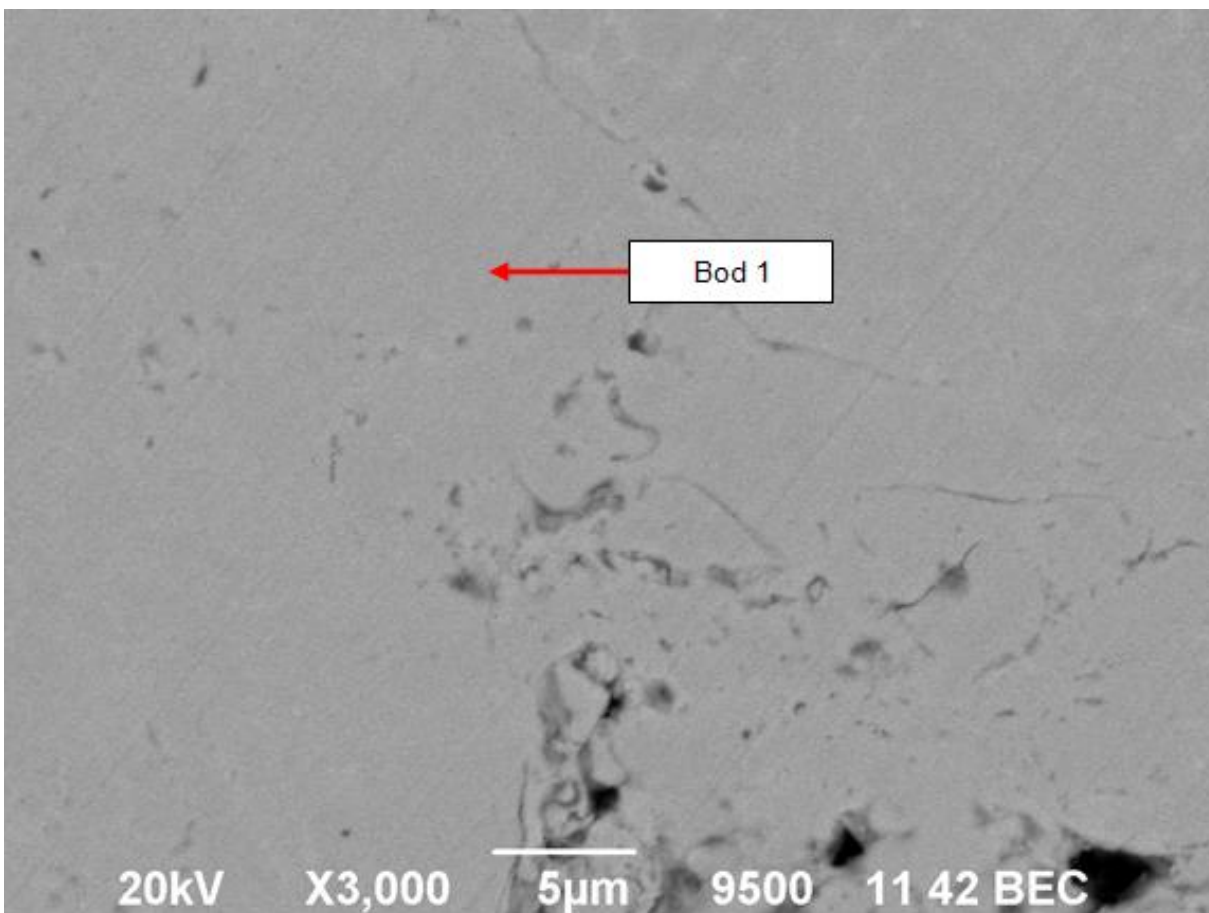
Prvek	C	N	O	Si	Ti	Ni	Mo
Plocha	7,68	-	5,14	0,24	39,97	34,73	12,24
Bod 1	9,34	3,21	3,95	-	78,67	2,2	2,63
Bod 2	6,43	-	0,93	0,37	17,68	64,24	10,34



Obr. 185 Místa pro EDX mikroanalýzu povlaku TiMoCN-Ni po korozním testování (zvětšení 3000x)

Tab. 40 EDX mikroanalýza vzorku TiMoCN-Ni po korozním testování

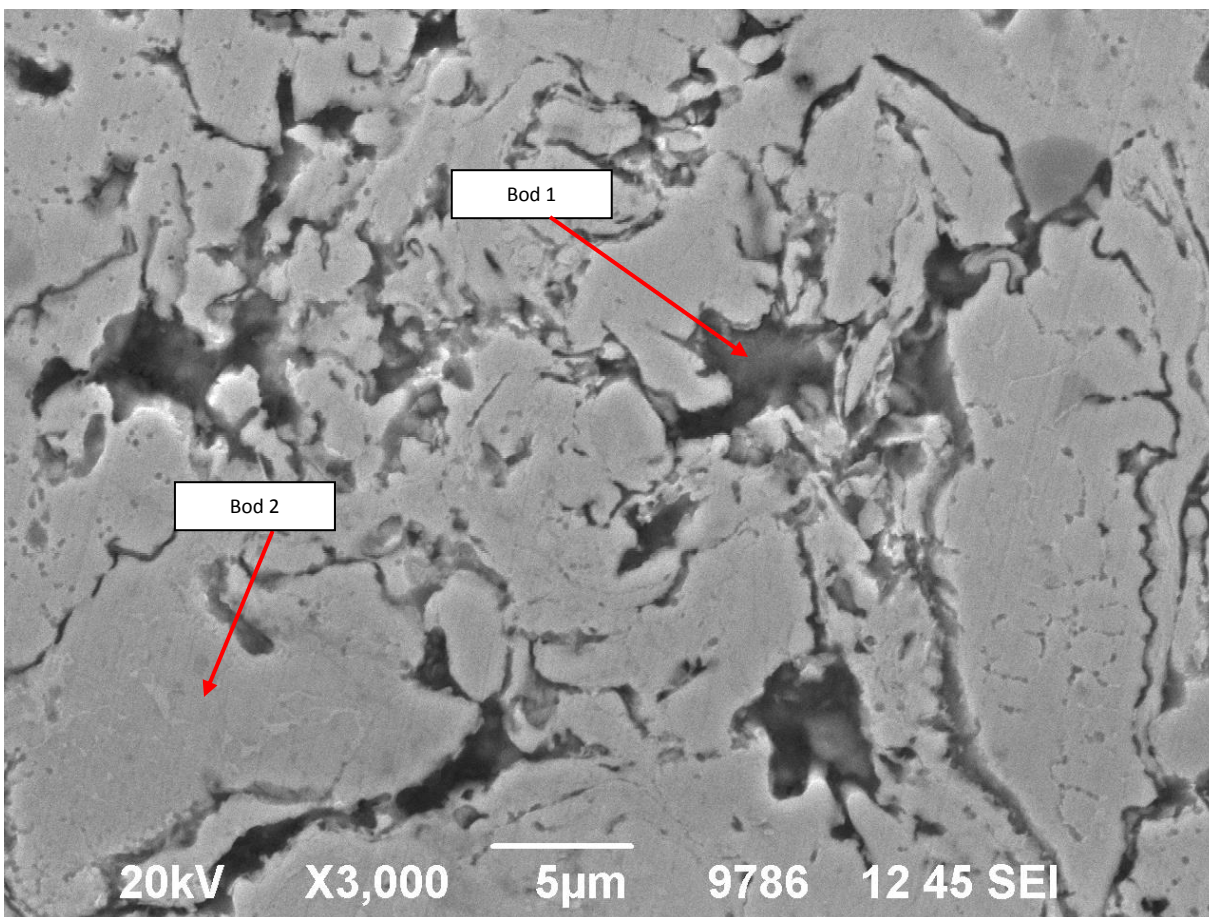
Prvek	O	Si	Ti	Ni	Mo
Plocha	18,81	3,34	70,33		7,51
Bod 1			100	0	0
Bod 2	17,65	3,8	75,64		2,91



Obr. 186 Místa pro EDX mikroanalýzu povlaku Hastelloy C-276 před korozním testováním
(zvětšení 3000x)

Tab. 41 EDX mikroanalýza vzorku Hastelloy C-276 před korozním testováním

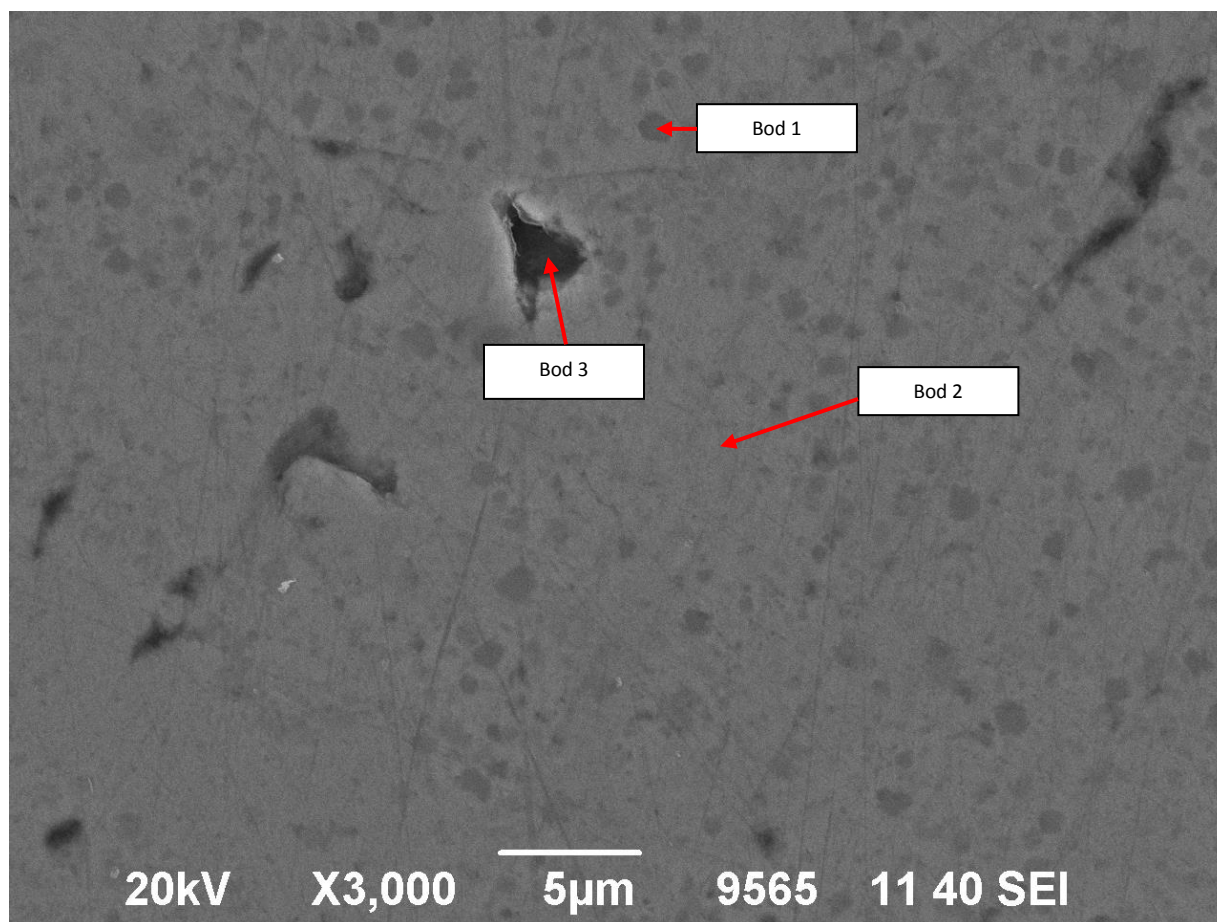
Prvek	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	W
Bod 1	0,59	14,85	1,08	3,13	56,65	18,53	5,17



Obr. 187 Místa pro EDX mikroanalýzu povlaku Hastelloy C-276 po korozním testování (zvětšení 3000x)

Tab. 42 EDX mikroanalýza vzorku Hastelloy C-276 po korozním testování

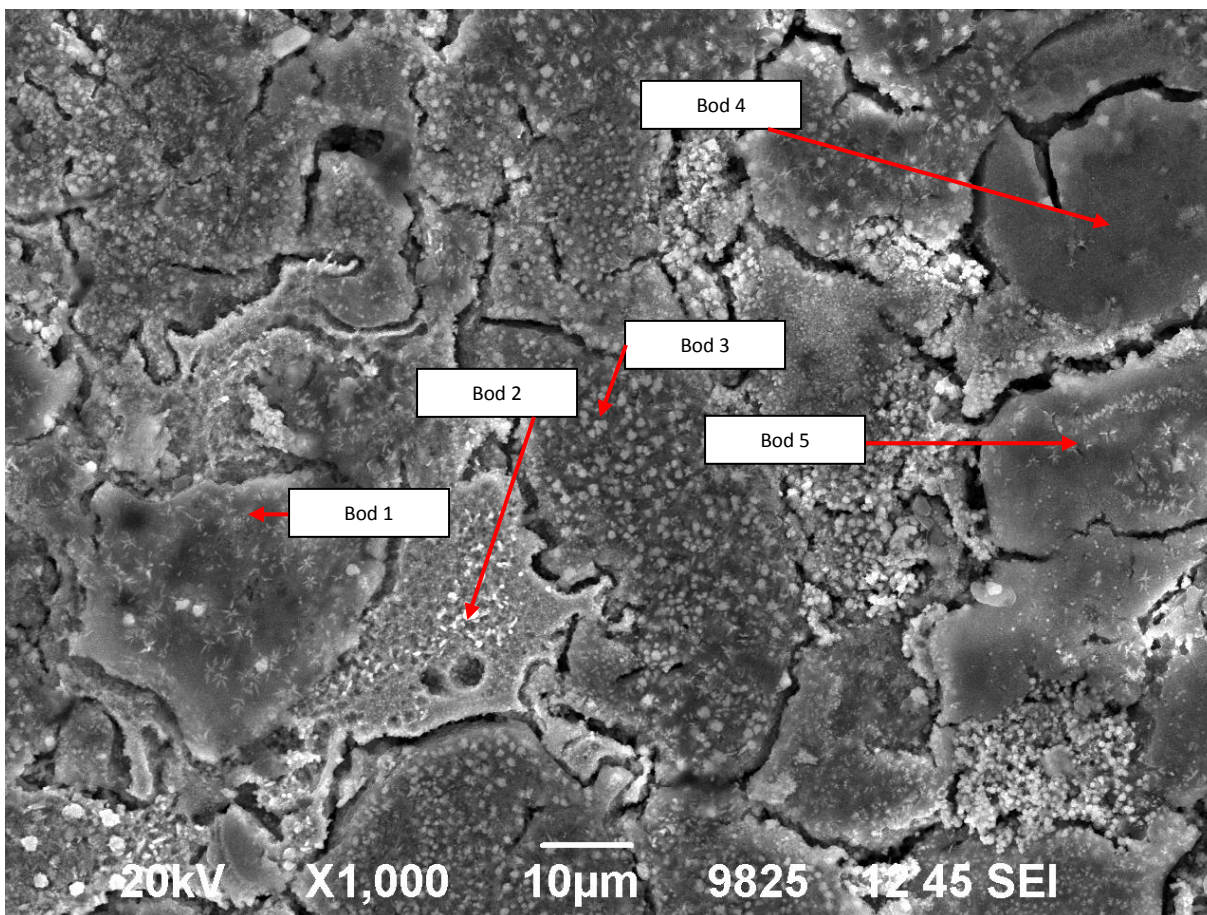
Prvek	O	Si	K	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	W
Bod 1	7,21	2,04	2,06	0,79	14,16	1,14	2,52	49,35	18,05	2,68
Bod 2					14,01	1,31	4,03	59,35	17,04	4,25



Obr. 188 Místa pro EDX mikroanalýzu povlaku NiCrBSi před korozním testováním (zvětšení 3000x)

Tab. 43 EDX mikroanalýza vzorku NiCrBSi před korozním testováním

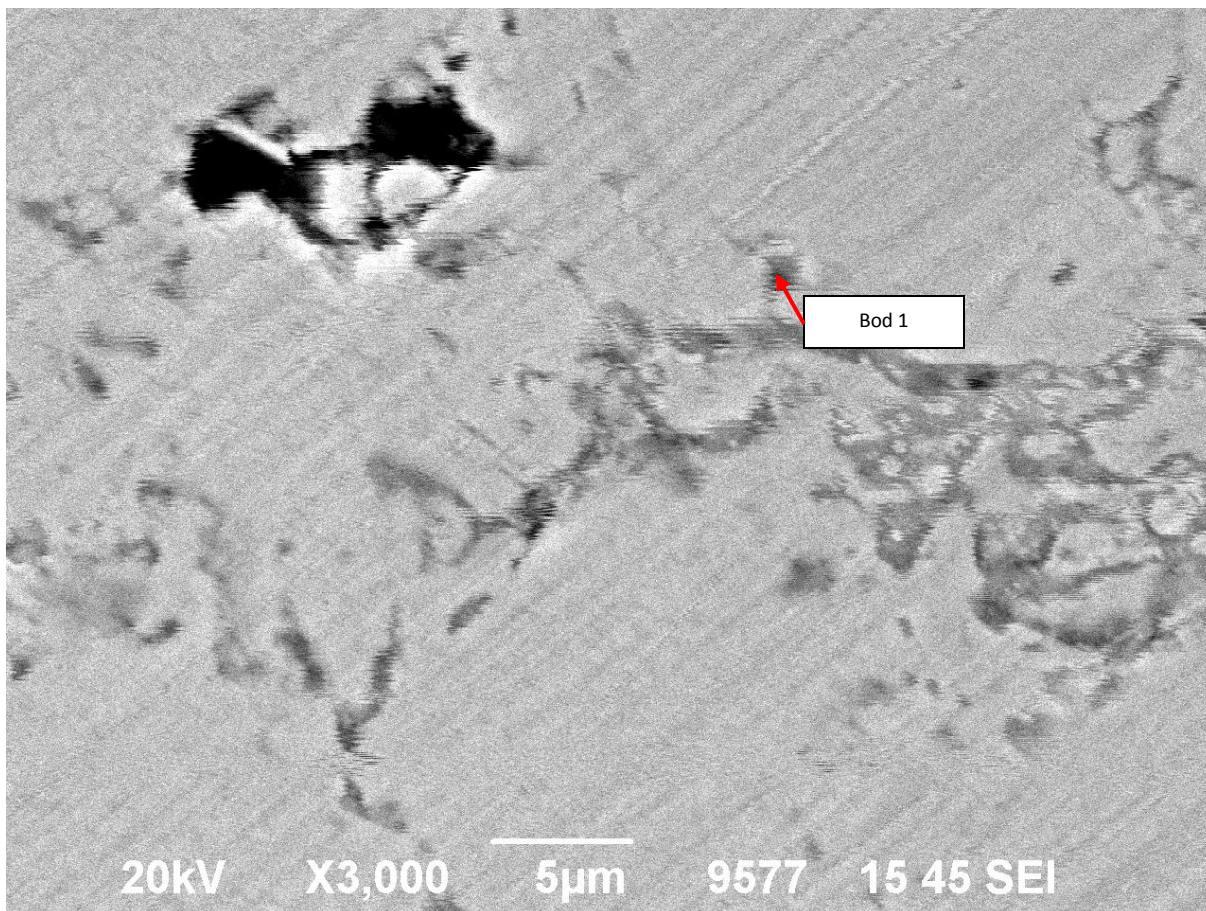
Prvek	B	C	O	Si	Cr	Fe	Ni
Bod 1	8,83	2,74	1,64	1,06	62,86	2,46	20,42
Bod 2	7,13	4,59	0,78	3,38	15,26	3,93	64,92
Bod 3	15,52	39,57	5,38	0,93	6,96	2,86	28,78



Obr. 189 Místa pro EDX mikroanalýzu povlaku NiCrBSi po korozním testování (zvětšení 3000x)

Tab. 44 EDX mikroanalýza vzorku NiCrBSi po korozním testování

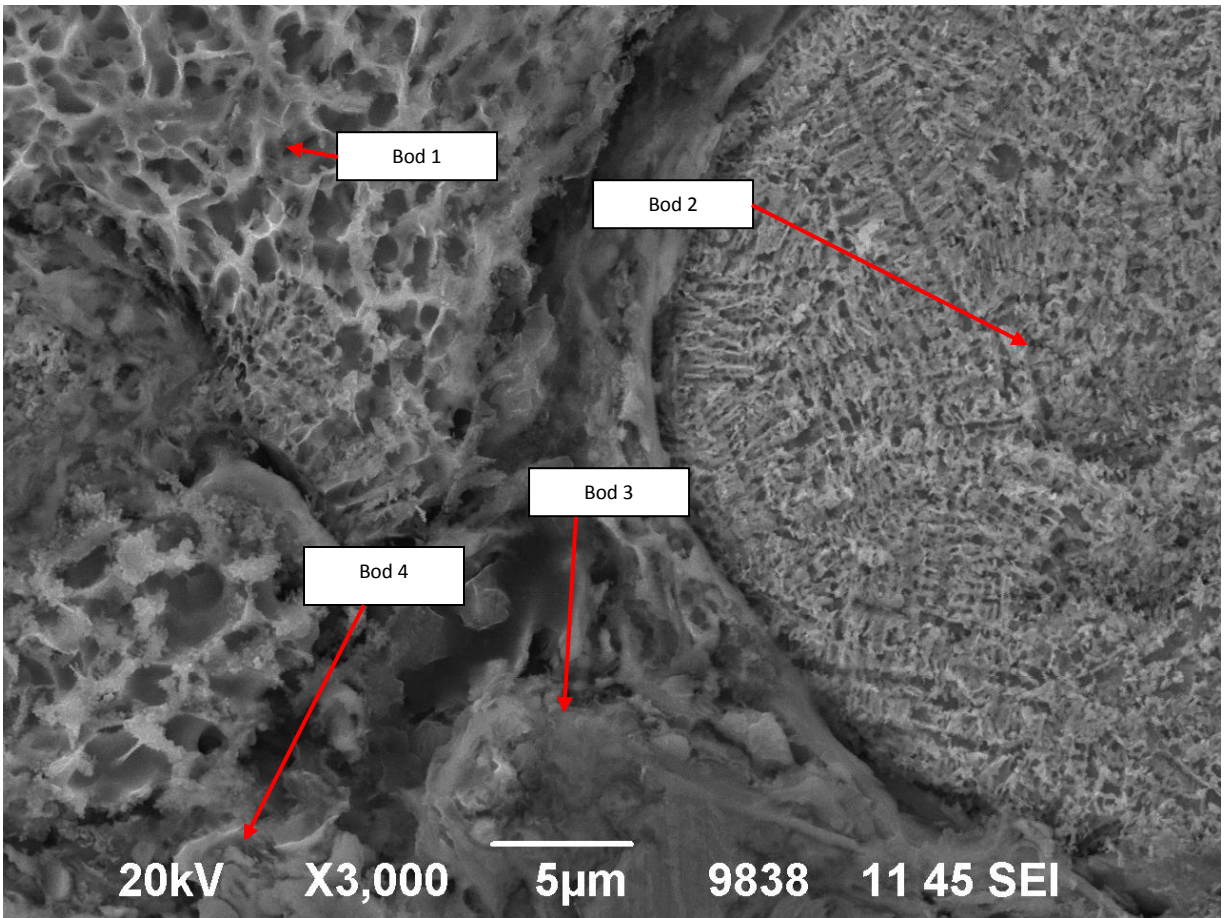
Prvek	Cr	Fe	Ni
Bod 1	39,07	4,79	56,14
Bod 2	14,27	3,69	82,04
Bod 3	43,42	2,48	54,1
Bod 4	26,45	2,1	71,45
Bod 5	17,27	2,61	80,12



Obr. 190 Místa pro EDX mikroanalýzu povlaku Stellite 6 před korozním testováním (zvětšení 3000x)

Tab. 45 EDX mikroanalýza vzorku Stellite 6 před korozním testováním

Prvek	C	O	Cr	Co	W
Plocha	3,47	0	29,2	59,76	7,57
Bod 1	4,09	15,37	34,63	40,96	4,95



Obr. 191 Místa pro EDX mikroanalýzu povlaku Stellite 6 po korozním testování (zvětšení 3000x)

Tab. 46 EDX mikroanalýza vzorku Stellite 6 po korozním testování

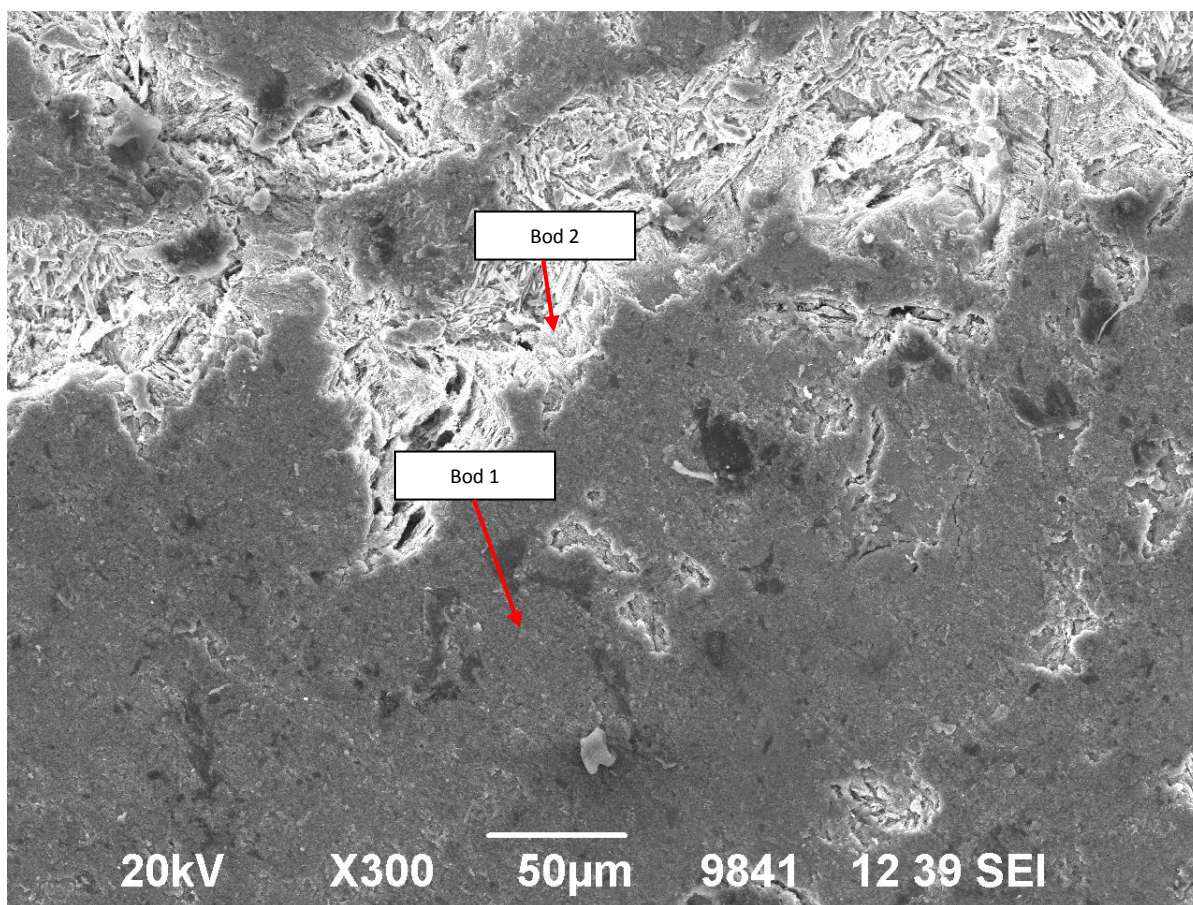
Prvek	Cr	Fe	Co
Bod 1	22,72	0,95	76,33
Bod 2	33,76		66,24
Bod 3	22,49		77,51
Bod 4	26,37		73,63

Tab. 47 EDX mikroanalýza nitridované oceli s aktivací povrchu pomocí TiH před korozním testováním

Prvek	N	V	Cr	Mn	Fe	Mo
Plocha	1,23	0,42	11,58	0,58	85,3	0,89

Tab. 48 EDX mikroanalýza nitridované oceli bez aktivace povrchu pomocí TiH před korozním testováním

Prvek	N	O	Si	Cr	Mn	Fe	Mo
Plocha	0	1,13	0,13	11,48	0,57	85,88	0,81



Obr. 192 Místa pro EDX mikroanalýzu nitridované oceli s aktivací povrchu pomocí TiH po korozním testování (zvětšení 300x)

Tab. 49 EDX mikroanalýza nitridované oceli s aktivací povrchu pomocí TiH po korozním testování

Prvek	O	Si	V	Cr	Mn	Fe	Mo
Plocha				70,58	0	29,42	
Bod 1				67,53	11,27	21,2	
Bod 2	4,5	1,48	1,33	36,25	0	50,81	5,63

Tab. 50 EDX mikroanalýza nitridované oceli bez aktivace povrchu pomocí TiH po korozním testování

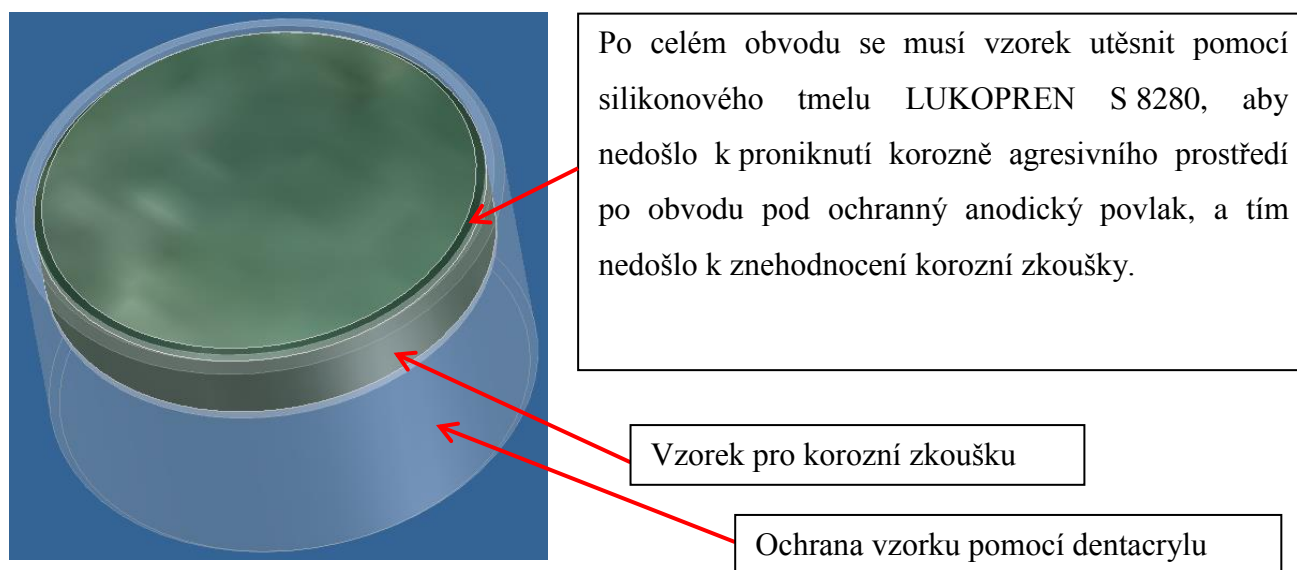
Prvek	O	Si	Cr	Mn	Fe	Mo
Plocha	4,52	1,26	12,8	0	79,66	1,76

4.9.5 Zkouška solnou mlhou

Pro korozní zkoušku byly vytvořeny vzorky válcového tvaru o rozměrech Ø25x5 mm, viz Obr. 193. Tyto vzorky byly na povrchu ochráněny proti vniknutí korozního prostředí po celém obvodu silikonovým tmelem s označením LUKOPREN S 8280. Test solnou mlhou probíhal za podmínek zkoušky dle normy ČSN ISO 9227 [74] a zvolených parametrů, které jsou uvedeny v Tab. 51. Testování bylo provedeno v korozní komoře Q-FOG – CCT 600, která je provozována Katedrou materiálu a strojírenské metalurgie na ZČU v Plzni, viz Obr. 194. Obsluhu tohoto zařízení provedl Ing. Ondřej Chocholatý, Ph.D.

Tab. 51 Zvolené parametry zkoušky solnou mlhou dle ČSN ISO 9227 [74]

Parametr	Hodnota
Koncentrace solného roztoku	5±1%
Hodnota pH solného roztoku	6,5 – 7,2
Teplota ve zkušební komoře	35±2 °C
Spad roztoku (sběrač 80 cm ²)	1,6 ml/h
Celková doba testu	240 h

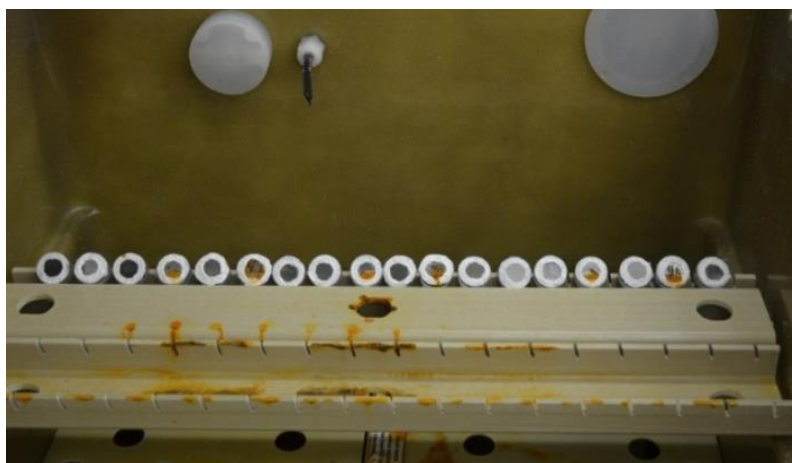


Obr. 193 Vzorek pro korozní testy



Obr. 194 Korozní komora Q-FOG-CCT 600

Vzorky byly umístěny v korozní komoře. Každých 24 h byla provedena kontrola korozního napadení. Po 240 h bylo korozní napadení dostatečné pro porovnání jednotlivých povrchových ochranných (vzorků) mezi sebou. Umístění výrobků v komoře je zdokumentováno na Obr. 195. Pro identifikaci byl každý vzorek označen číslem a značkou, která značila jeho horní plochu. Hodnocení korozního napadení probíhalo po vyjmutí vzorků ze zařízení a bylo provedeno dle normy „ČSN EN ISO 10289 Metody korozních zkoušek kovových a jiných anorganických povlaků na kovových podkladech – Hodnocení vzorků a výrobků podrobených korozním zkouškám“ [83]. Hodnocení bylo prováděno vizuálně dle normy. Hodnoceno bylo procentuální napadení exponované plochy koroze. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 52.



Obr. 195 Umístění všech hodnocených vzorků jednotlivých povlaků v komoře

Tab. 52 Výsledky procentuálního napadení exponovaných vrstev povlaků

Označení	Číslo vzorku	Dle ČSN EN ISO 10289 [%]	Průměr [%]	Stupeň ochrany R _p
Cr ₃ C ₂ -25%NiCr	1	0,1	0,1	9
	2	0,1		
	3	0,1		
Cr ₃ C ₂ -25%CoNiCrAlY	1	2,5	3,33	5
	2	2,5		
	3	5		
TiMoCN-29%Ni	1	0,25	0,2	8
	2	0,25		
	3	0,1		
NiCrBSi	1	0,1	0,15	9
	2	0,1		
	3	0,25		
Hastelloy C-276	1	0,1	0,1	9
	2	0,1		
	3	0,1		
Stellite 6	1	0,25	0,15	9
	2	0,1		
	3	0,1		
Nitridace X22 s TiH	1	25	41,7	2
	2	50		
	3	50		
Nitridace X22 bez aktivace pomocí TiH	1	50	50	2
	2	50		
	3	50		

Metoda hodnocení povlaků pomocí normy ČSN EN ISO 10289 [83] vychází z toho, že dekorativní a ochranné kovové a jiné anorganické povlaky na kovových podkladech mohou být buď anodické, nebo katodické vůči podkladovému materiálu. Při hodnocení z hlediska materiálu se sledují dvě funkce:

- Schopnost povlaku chránit podkladový materiál proti korozi a zabránit tak znehodnocení podkladového materiálu
- Schopnost povlaku ponechat si celistvost a udržet si tak uspokojivý vzhled

Tyto dvě schopnosti se překrývají, ale dají se vyhodnocovat odděleně:

- Stupeň ochrany (R_p) vztahující se na korozi podkladového kovu
- Stupeň ochrany (R_A) vztahující se k znehodnocení povlaku

Stupeň ochrany (R_p) je vyjádřen číslem charakterizujícím schopnost povlaku chránit podkladový kov proti korozi (čím je číslo vyšší, tím je povrchová ochrana efektivnější). Stupeň ochrany (R_A) je vyjádřen řadou písmen a čísel charakterizujících celkový vzhled vzorku včetně jeho znehodnocení způsobeného korozní zkouškou nebo prostředím.

Z Tab. 52 vyplývá, že se většina povlaků ukázala jako odolná vůči korozi v solné mlze. Oproti tomu nitridovaná ocel Wr.Nr. 1.4923 (X22) dopadla nejhůře ze všech zde hodnocených povrchových ochran. Nejlépe ze všech hodnocených povlaků dopadl povlak Cr_3C_2 -25%NiCr. Nejhůře dopadl povlak Cr_3C_2 -25%CoNiCrAlY, ale nejspíše ne proto, že by vykazoval nízkou odolnost proti korozi v solné mlze, ale hlavně proto, že má tento povlak vysokou míru otevřené pórovitosti. V příloze 10 jsou uvedeny obrazové standardy pro povlaky anodické vůči podkladovému kovu, podle kterých bylo hodnocení provedeno. Bohužel je toto hodnocení subjektivní záležitostí, a proto jsou zde pro ilustraci uvedeny fotografie všech hodnocených povlaků po zkoušce v solné mlze, viz Obr. 212 - Obr. 214. v příloze 11. Na Obr. 215 - Obr. 238 v příloze 12 je znázorněna mikrostruktura jednotlivých povrchových ochran v jejich řezu. Vyhodnocení a závěry z těchto výsledků vyplývající budou uvedeny v kapitolách Diskuze výsledků a Závěry.

5 DISKUZE VÝSLEKŮ

V dnešní době se zvyšuje poptávka po nových účinných ochranách funkčních povrchu součástí. Dochází ke zvyšování pracovních teplot a agresivity korozního prostředí z důvodů zvýšení výkonu jednotlivých zařízení. HVOF žárově stříkané povlaky jsou jednou z možných alternativ, které dokáží tyto čím dál tím vyšší nároky uspokojit. Hlavním cílem této práce bylo zmapovat současný stav a na základě toho vybrat konkrétní povlaky z řad cermetových i slitinových povlaků vytvořených technologií žárového nástřiku HVOF, které by mohly v některých aplikacích nahradit stávající povrchovou úpravu, kterou je v tomto případě nitridace nerezové oceli. Z hlediska zvyšujících se požadavků, a to především na pracovní teplotu, lze konstatovat, že nitridace ztrácí své využití, protože pracovní teploty se v některých případech šplhají k teplotám, za kterých nitridovaný povrch degraduje. Tato práce naznačuje, že neexistuje “super“ materiál (povlak), který by dokázal obstát v těch nejnáročnějších pracovních podmínkách. Lze říci, že každá povrchová ochrana je vhodná na určitý typ aplikací a není tím myšleno jen z funkčního hlediska, ale jedná se například i o hledisko ekonomické anebo ekologické. Ovšem, jak již bylo řečeno výše, v dnešní době se veškeré nároky (pracovní teplota, tlak a agresivita prostředí) zvyšují a úkolem materiálového výzkumu a vývoje je nahrazení stávajících nedostačujících povrchových ochran novými materiály, které budou lépe splňovat náročné požadavky. Tato práce se zaměřuje na hodnocení vybraných povlaků z hlediska jejich korozní odolnosti, která je doplněna o hodnocení abrazivní a erozivní odolnosti a adhezi systému povlak – podkladový materiál, které v různých aplikacích s korozí úzce souvisí. Jedním z hlavních cílů této práce bylo vyvinout jak nové metodiky korozního testování povrchových ochran, tak způsob jejich vyhodnocení, aby došlo k přesnější interpretaci informací plynoucích z jednotlivých testů.

Nástřikové parametry, mechanické a fyzikální vlastnosti

Optimalizace nástřikových parametrů stejně jako finální nástřik a některé zkoušky včetně jejich následného vyhodnocení proběhly ve společnosti Výzkumný a zkušební ústav Plzeň s.r.o. V této práci nejsou uvedeny výsledky získané při optimalizaci pro jednotlivé povlaky z důvodu velkého množství údajů, které úplně nesouvisí s tématem práce, ale jsou pro provedení práce velice důležité. Postup optimalizace pro povlaky vytvořené technologií žárového nástřiku HVOF jsou uvedeny v pracích [84] a [1]. Z provedené optimalizace byly zvoleny parametry nástřiku pro jednotlivé povlaky uvedené v kapitole 4. Výsledky v

Tab. 7. Struktura žárově stříkaných povlaků je složena z jednotlivých splatů. Její morfologie se ovšem u jednotlivých povlaků liší. Cermetové povlaky vykazují strukturu složenou z tvrdých karbidických fází, které dodávají povlakům jejich specifické vlastnosti určující i jejich využití. Slitinové povlaky mají obecně nižší pórovitost než cermetové povlaky, ale na druhou stranu jsou zase méně odolné proti mechanickému poškození. Je velice důležité zvolit povlak, který bude svými vlastnostmi vyhovovat dané aplikaci. V této práci byly hodnoceny dva cermetové povlaky: povlak $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%NiCr}$ a $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%CoNiCrAlY}$. Z výsledků hodnocení mikrostruktury je možné říci, že povlak $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%NiCr}$ má nižší pórovitost, což je hlavní parametr jeho odolnosti vůči korozi. Jejich struktura je velice obdobná a oba mají předpoklady ochránit podkladový materiál v agresivním korozním prostředí.

Další povlak vytvořený z prášku, který byl dodaný od firmy Fujimi vizuálně vykazuje vyšší míru pórovitosti, která je nerovnoměrně rozložena v hodnocené ploše povlaku na Obr. 45 a výskyt dalších defektů, které se obecně vyskytují v žárových nástřicích. Všechny zde hodnocené slitinové povlaky vykazovaly velice obdobnou strukturu složenou z jednotlivých splatů. Na hranicích těchto splatů se vyskytovaly u všech zde hodnocených slitinových povlaků defekty. Nejvyšší počet defektů se vyskytoval u povlaku NiCrBSi a nejnižší množství defektů vykazoval povlak Hastelloy C-276. Viditelné množství defektů je ve své podstatě jediný relevantní ukazatel, který umožňuje predikovat za pomoci hodnocení mikrostruktury povlaků jejich možnou schopnost ochrany součástí před agresivním korozním prostředím.

Všechny výsledky zkoušek povrchové tvrdosti uvedené v této práci mají velice podobnou směrodatnou odchylku, a proto je lze mezi sebou porovnávat. Dle očekávání dosahovaly karbidické povlaky vyšší tvrdosti v porovnání se slitinovými. Z karbidických povlaků měl

nejvyšší tvrdost povlak $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ a ze slitinových NiCrBSi . Nejvyšší tvrdost ze všech hodnocených povrchových úprav, sic nepatrně, ale přesto dosáhla nitridovaná nerezová ocel. Dle literatury [85] lze říci, že je její hodnota odpovídající.

Měření mikrotvrdosti na řezu povrchových úprav vykazovalo poněkud jiné výsledky, než povrchová tvrdost, viz Obr. 52 a Obr. 53. Nejvyšší mikrotvrdosti dosáhl karbidický povlak $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%CoNiCrAlY}$ a o něco nižší povlak $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%NiCr}$. Nitridovaná ocel dosáhla vyšší mikrotvrdosti než všechny zde hodnocené slitinové povlaky, ale nižší než karbidické povlaky. Výsledky měření tvrdosti v porovnání s mikrotvrdostí povrchových úprav na řezu se na první pohled zdají být sporné. V tomto případě jde v první řadě o mikrostrukturu těchto povrchových úprav. Karbidické povlaky mají mikrostrukturu složenou z tvrdých karbidů a měkčí matrice. Toto složení dle mého názoru zapříčinilo to, že mikrotvrdost těchto povlaků dosáhla nejvyšších hodnot. Je totiž velice pravděpodobné, že indenter někdy změřil hodnotu mikrotvrdosti matrice a někdy hodnotu mikrotvrdosti karbidů. Po provedení aritmetického průměru se mohla výsledná hodnota mikrotvrdosti karbidických povlaků lišit v důsledku vyšších hodnot mikrotvrdosti karbidických částic, které jsou v povlaku více zastoupeny.

Dále byla u všech zde hodnocených povlaků vytvořených technologií HVOF provedena zkouška přilnavosti povlaků k podkladovému materiálu. Z dosažených výsledků nelze říci, jaká je hodnota adhezivní pevnosti v systému povlak - podkladový materiál pro jednotlivé povlaky (drtivá většina lomů proběhla v lepidle), ale s určitostí lze říci, že jejich adhezivní pevnost (R_H) je vyšší, než hodnoty R_H , které jsou uvedeny v Tab. 11

Toto tvrzení by se nedalo považovat za příliš přesné pouze v případě povlaku TiMoCN-29\%Ni , kdy s odkazem na zde dosažené výsledky lze říci, že se přilnavost u tohoto povlaku pohybuje někde blízko zde uvedených hodnot, viz Tab. 11.

Hodnoty abrazivní odolnosti pro jednotlivé hodnocené povrchové úpravy jsou výsledkem několikaletého studia této odolnosti, kdy ve společnosti VZÚ Plzeň s.r.o. byl vyvinut přístroj dle normy ASTM G-65, viz literatura [60]. Na základě tohoto vývoje došlo k zjištění abrazivní odolnosti pro jednotlivé povrchové úpravy. Tato zkouška je pouze porovnávací (kvalitativní). Bylo zjištěno, že nejvyšší abrazivní odolnost vykazoval karbidický povlak $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%NiCr}$. Další vysoké hodnoty abrazivní odolnosti vykazovaly povlaky $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%CoNiCrAlY}$ a TiMoCN-29\%Ni . Oproti tomu nejnižší hodnoty abrazivní odolnosti vykazovaly povrchové úpravy nitridace

(s aktivací povrchu) a povlak NiCrBSi. Zajímavý výsledek vykazoval povlak Stellite 6, který se na první pohled jeví jako povlak s nejmenší odolností proti abrazivnímu opotřebení, avšak není tomu tak. Tento povlak sice vykazuje vyšší objemové úbytky, ale trend stoupání jednotlivých kumulativních přírůstků je klesající, takže lze konstatovat, že pokud by bylo provedeno dostatečné množství dalších měření, tak by s největší pravděpodobností došlo k tomu, že by tento povlak vykazoval nižší objemové úbytky než povrchové úpravy nitridace a povlak NiCrBSi. Toto tvrzení dokládá i uvedená hodnota rychlosti opotřebení w_r , která je u povlaku Stellite 6 nižší než u nitridované nerezové oceli a povlaku NiCrBSi. Výsledky této studie byly prezentovány na konferenci Metal 2013 [86].

V další fázi hodnocení mechanických vlastností se řešilo, zda je nějaký vztah mezi hodnotou abrazivní odolnosti a naměřenými hodnotami povrchové tvrdosti a mikrotvrdosti na řezu. V principu se zkoumal následující předpoklad: Pokud je získána u jedné povrchové ochrany vyšší hodnota tvrdosti (mikrotvrdosti) než u druhé povrchové ochrany, tak bude mít daná povrchová úprava i vyšší odolnost proti abrazivnímu opotřebení. Bylo zjištěno, že tento předpoklad neplatí ve všech případech. U zde hodnocených slitinových povlaků a u nerezové nitridované oceli se tento předpoklad potvrdil, ale u karbidických povlaků nikoliv. Problém, proč daný předpoklad neplatí je s největší pravděpodobností v mechanismu opotřebení, který je spojen s mikrostrukturou jednotlivých povlaků. U slitinových povlaků a u nerezové oceli je mechanismem abrazivního opotřebení rýhování, kdy dochází k úběru materiálu za pomoci abrazivních částic vytvářejících na povrchu těchto materiálů rýhy, a tím dochází k objemovým úbytkům materiálu. U cermetových povlaků je mechanismus abrazivního opotřebení rozdílný. Jde o postupné odebírání matrice a po určité době k vylomení již špatně držících tvrdých karbidických částic. Tyto výsledky byly prezentovány na konferenci Comat 2014 [87] a v periodiku Zváranie [88]. Měření průběhu mikrotvrdosti od povrchu do středu materiálu v celém pásu nitridace ukázal, že povrch aktivovaný před samotnou nitridací vykazuje nižší hodnoty mikrotvrdosti, než povlak, který nebyl aktivován. Tento fakt je v rozporu s teorií, a proto by mohl být námětem pro budoucí výzkum. Dále je ale z výsledků patrné, že hlouběji pod povrchem se naměřené hodnoty mikrotvrdosti stabilizují, viz Obr. 56.

Erozivní odolnost všech zde hodnocených povrchových úprav je velice závislá na úhlu dopadu erodentu, proto je důležité všechny zde uvedené výsledky erozivní odolnosti povrchových úprav hodnotit podle úhlu jejich dopadu. Byly zvoleny čtyři úhly dopadu erodentu.

Těmito úhly byly 90°, 60°, 30° a 15°. Pro úhel dopadu erodentu 90° vykazovala nejvyšší erozivní odolnost nerezová nitridovaná ocel společně se slitinovým povlakem Hastelloy C-276. Nejvyšší hodnoty objemových úbytků vykazovaly karbidické povlaky a slitinový povlak NiCrBSi. Tyto výsledky nejsou až tak moc překvapivé, protože zde opět hraje důležitou roli mechanismus erozivního opotřebení, který není závislý na jejich tvrdosti, ale na jejich mikrostruktuře. Dle dosažených výsledků, viz Obr. 57, lze predikovat, že čím má úhel dopadu vyšší hodnotu, tím je znát větší vliv mikrostruktury u karbidických povlaků. S největší pravděpodobností u nich dochází k vylamování velkého množství tvrdých částic (karbidů), a tím dochází k výrazné ztrátě hmotnosti. U ostatních povrchových úprav je možné říci, že trend je podobný. Čím má úhel vyšší hodnotu, tím dochází k vyšším úbytkům, které však nejsou tak výrazné, jelikož nedochází k odstraňování velkého množství materiálu jako u karbidických povlaků vlivem jejich odlišné mikrostruktury. Pro úhel dopadu erodentu 60° je trend totožný s úhlem dopadu 90°. Pro úhel dopadu 30° se rozdíly u většiny hodnocených povrchových úprav vyrovnávají a pro nejostřejší zde zvolený úhel dopadu 15° se najednou situace lehce změnila. Zde dosáhl nejvyšší erozivní odolnost karbidický povlak Cr₃C₂-25%NiCr, který měl tvrdé částice pevně ukotvené v matrici. Na základě zde dosažených výsledků je možné říci, že ostatní zde hodnocené karbidické povlaky nemají tak dobře ukotvené tvrdé částice v matrici jako právě povlak Cr₃C₂-25%NiCr. U povlaku NiCrBSi je jeho nízká odolnost proti erozivnímu namáhání s největší pravděpodobností ovlivněna jeho nižší tvrdostí v porovnání s ostatními.

Dále byla v této práci provedena optimalizace broušení žárových nástřiků firmou Ospol, která má v této oblasti dlouholeté zkušenosti. Výsledky optimalizace broušení jsou zde uvedeny jen pro úplnost, stejně jako u optimalizace nástřikových parametrů, aby tato práce zahrnula veškeré výsledky postupů, které přímo či nepřímo přispěly k vyřešení jednotlivých cílů této práce, a tím bylo dosaženo splnění jejího účelu.

Korozní zkoušky

Hlavním cílem této práce bylo zhodnotit všechny vzorky z hlediska korozní odolnosti v různých typech korozního prostředí. Prvním typem korozního prostředí byla přehřátá pára. Parametry prostředí korozní zkoušky byly teplota: 608 °C a tlak 23,8 MPa. Byly provedeny dvě expozice, které se lišily pouze v časovém intervalu vystavení koroznímu prostředí. První expozice proběhla za dobu cca 55 h a druhá expozice probíhala po dobu cca 127 h 30 min. Touto zkouškou byly hodnoceny jen tři ze všech zde hodnocených povlaků. Těmito povlaky byly Cr₃C₂-25%NiCr, Stellite 6 a Hastelloy C-276. U ostatních povrchových úprav nebyla tato zkouška provedena. Návrhem na další výzkum je tyto zkoušky dodělat pro zbylé povrchové úpravy a na základě získaných výsledků provést jejich srovnání z hlediska odolnosti v horké páře.

Prvním hodnoceným povlakem byl povlak Cr₃C₂-25%NiCr. Jeho vzhled se nezměnil ani po 55 h a ani po 55 h + 77 h. Na povrchu nedošlo kromě změny barvy k žádným výrazným změnám typu odloupení nebo odprýskání vrstvy oxidů. Na řádkovacím elektronovém mikroskopu byly těsně pod povrchem zaznamenány známky oxidace; ve vyšší míře po delší expozici. Výskyt rovnoměrné oxidické vrstvy po celém exponovaném povrchu nelze tímto měřením potvrdit, ale lze ho přičíst její malé tloušťce. Velmi nízká povrchová oxidace je s největší pravděpodobností způsobená opracováním povrchu broušením. Po broušení má povrch menší plochu, která je vystavena koroznímu prostředí, a tedy dochází k nižší interakci mezi povrchem a okolním agresivním prostředím.

Dle provedené prvkové analýzy pomocí EDAX lze predikovat, že se na povrchu tohoto povlaku vytvořily oxidy, nejspíše Cr a Ni, a to samozřejmě při obou expozicích. Pomocí Rietveldovy analýzy byla kromě základních fází Cr₃C₂ a Ni matrice detekována také přítomnost oxidů Cr₂O₃ a NiCr₂O₄, a u vzorku exponovaného po dobu 55 h také NiCrO₄, který při delší expozici vymizel. Pro tento jev bohužel zatím není žádné vysvětlení.

U povlaku Stellite 6 byla situace korozního napadení obdobná jako u povlaku Cr₃C₂-25%NiCr. Na exponovaném povrchu tohoto povlaku nebylo pozorováno žádné poškození. Řádkovací elektronovou mikroskopií byl pozorován nárůst množství zoxidovaných hranic splatů v povlaku. Tento jev byl potvrzen i analýzou prvkového složení EDAX. Výsledky Rietveldovy analýzy odhalily přítomnost malého množství oxidů CoO (cca 1%).

U posledního zde hodnoceného povlaku Hastelloy C-276 nebyla zjištěna žádná změna mikrostruktury ani při jedné z expozic. Na řádkovacím elektronovém mikroskopu se objevily místa na povrchu povlaku s výskytem oxidických fází, ovšem tyto změny nezasáhly hlouběji pod povrch. Rietveldovou analýzou fázového složení byla zjištěna přítomnost NiO, Mo₃O, Cr₂O₃ a Fe₃(Mo, W)₃C. Fáze Fe₂Mo₄ byla registrována pouze na povrchu vzorku s delší dobou expozice. Podrobnější rozbor zde uvedených výsledků pro jednotlivé povlaky je uveden v diplomové práci [89].

Nitridovaná nerezová ocel jevila známky korozního napadení, které se opticky jevily několikanásobně vyšší, než u žárových nástříků. Nitridovaná vrstva však nebyla ani u jedné z expozic kompletně poškozena a lze tedy konstatovat, že ochránila materiál před degradací agresivního prostředí; otázkou ale zůstává, po jak dlouhou dobu.

Ze zde uvedených výsledků vyplývá, že povlaky Cr₃C₂-25%NiCr, Stellite 6 a Hastelloy C-276 jsou schopny po určitou dobu obstát v těchto náročných podmínkách, které se vyskytují v některých částech parní turbíny.

Jedním z úkolů této práce bylo nahrazení nitridovaných součástí povlaky vytvořenými technologií HVOF a na základě zde uvedených výsledků toho bylo dosaženo. Dále byla hodnocena vysokoteplotní koroze ve dvou korozních prostředích.

První zvolené korozní prostředí bylo konzultováno s předními odborníky na korozi žárových nástříků na technické univerzitě v Tampere. Bylo zvoleno korozní prostředí směsi solí, která měla složení 59% Na₂SO₄, 34,5% KCl a 6,5% NaCl. Tato směs solí byla nanesena na povrch vzorků a takto připravené vzorky byly vloženy do autoklávu, který se nacházel na technické univerzitě v Tampere. Byly zvoleny dvě teploty - první teplota byla 525 °C a druhá teplota byla 575 °C. Každá sada vzorků byla ponechána v autoklávu po dobu 168 h. Po uplynutí této doby byly vzorky vyjmuty a vyhodnoceny řádkovacím elektronovým mikroskopem a analýzou prvkového složení EDAX.

Prvním hodnoceným povlakem byl slitinový povlak Hastelloy C-276. Tento povlak se vyznačoval odolností proti tomuto typu korozního napadení. Na jeho povrchu se při obou expozičních teplotách vytvořila vrstva oxidů, která s největší pravděpodobností zabránila dalšímu průchodu korozně agresivního prostředí a plnila ochrannou funkci. Dále se prokázala skutečnost, že při vyšší teplotě dochází u tohoto povlaku k vyšší degradaci, která se projevila větší tloušťkou

oxidické vrstvy. Oxidická vrstva byla identifikována za pomoci analýzy EDAX. V budoucím výzkumu by se mělo toto testování rozšířit i o analýzu fázového složení XRD, a tím potvrdit a pojmenovat výskyt této vrstvy.

Povlak Stellite 6 vykazoval velice podobné chování jako povlak Hastelloy C-276, ale bylo zde i několik drobných odlišností. Tloušťka oxidické vrstvy nevykazovala žádnou změnu ani při vyšší teplotě expozice. Další rozdíl prokázala analýza prvkového složení EDAX, díky které bylo možno detekovat nejspíše oxidy (přítomnost většího množství O), které se nacházely až v hloubce 150 μm pod povrchem. Na základě tohoto zjištění lze usuzovat, že mechanismus korozní ochrany povlaku Stellite 6 je založený na vytváření oxidů na hranicích splatek. Tyto oxidy brání dalšímu průchodu korozního prostředí otevřenou pórovitostí, která v povlaku nejspíše existuje až k podkladovému materiálu. Tento fakt je také popsán v literatuře [69].

Povlak NiCrBSi se v korozním prostředí směsi solí choval velice obdobně jako dva výše hodnocené slitinové povlaky. Z fotografií z řádkovacího elektronového mikroskopu Obr. 88 je patrné, že tento povlak vykazoval při vyšší teplotě tvorbu oxidické vrstvy na svém povrchu. To dokazuje, že při vyšší teplotě dochází k vyšší degradaci nezávisle na agresivním prostředí směsi solí. V souvislé oxidické vrstvě vytvořené na povrchu tohoto povlaku se v průběhu korozní zkoušky vyskytoval dle prvkové analýzy EDAX oxid Ni. Korozní mechanismus byl v tomto případě realizován uvolňováním jednotlivých částic povlaku přes oxidickou vrstvu směrem od povrchu, což je názorně ukázáno na Obr. 89. Také byl detekován růst a zhrubnutí fáze Cr-Ni, jež vznikla důsledkem vystavení povlaku zvýšené teplotě. Tento výsledek je také potvrzen v literatuře [81].

Prvním zde hodnoceným karbidickým povlakem byl povlak Cr_3C_2 -25%NiCr. Tento povlak vykazoval při teplotě 525 $^\circ\text{C}$ velice dobré ochranné vlastnosti. Korozní prostředí neproniklo pod povrch povlaku, ale došlo k vytvoření ochranné vrstvy složené ze směsi solí, oddělených částic povrchu povlaku a nově vytvořených oxidických fází, které nebyly identifikovány XRD analýzou, což je námět pro další pokračování výzkumu. Avšak při teplotě expozice 575 $^\circ\text{C}$ došlo k masivní degradaci povlaku za stejnou dobu expozice. Teplotní změna o pouhých 50 $^\circ\text{C}$ vyvolala v tomto povlaku fatální poškození. Z Obr. 91 je jasně patrné, že během expozice došlo k degradaci asi poloviny tloušťky tohoto povlaku. Jedním z možných vysvětlení může být fakt, že zde využitá solná směs reaguje při překročení teploty 525 $^\circ\text{C}$ o poznání agresivněji, než je

tomu pod touto teplotou. Ovšem potvrzení nebo vyvrácení této hypotézy je zatím jen ve fázi návrhu na další pokračování tohoto výzkumu.

Dle dosažených výsledků, korozní mechanismus u tohoto povlaku probíhal následujícím způsobem. U obou expozičních teplot docházelo k degradaci NiCr matrice, která vyústila k uvolnění jednotlivých tvrdých částic z povrchu povlaku. Koroze takto prostupovala povlakem směrem k podkladovému materiálu. Velice důležitým parametrem, který tato zkouška prokázala, je teplota. Lze konstatovat, že v tomto konkrétním prostředí při teplotě okolo 525 °C je povlak Cr₃C₂-25%NiCr schopný ochránit podkladový materiál po relativně dlouhou dobu. Avšak při nepatrném překročení této teploty by byly důsledky působení koroze pro podkladový materiál fatální.

Povlak Cr₃C₂-25%CoNiCrAlY je druhým zde hodnoceným karbidickým povlakem. Jelikož je jeho složení velice podobné předchozímu hodnocenému povlaku, bylo pozorováno téměř totožné chování při obou expozičních. Povlak opět vykazoval relativně dobrou korozní odolnost při nižší teplotě, ale po zvýšení teploty o 50 °C došlo k masivní degradaci povlaku, která po 168 h expozice způsobila 50%ní redukci tloušťky povlaku. Mechanismus korozního chování tohoto povlaku byl totožný s povlakem Cr₃C₂-25%NiCr. Docházelo k rozrušování matrice CoNiCrAlY a následnému uvolňování tvrdých karbidických částic z jeho povrchu.

Posledním zde hodnoceným povlakem je povlak TiMoCN-29%Ni. Tento povlak měl být vhodným doplněním zde hodnocených povlaků, ale konkrétně v tomto korozním testu se jeho kvality nepotvrdily. Je důležité vyzdvihnout fakt, že i podle dalších zde provedených korozních testů za vysokých teplot se tento povlak prokázal jako krajně nevhodný pro veškeré vysokoteplotní aplikace. V obou případech expozice se tento povlak choval totožně. Došlo u něj vlivem teploty nejspíše k vytvoření nových fází mezi jednotlivými sploty. Tyto nově vytvořené fáze měly vyšší objem a vyvolaly delaminaci po celé tloušťce tohoto povlaku. Návrhem pro další výzkum by mělo být rozpoznání těchto fází a objasnění příčiny jejich vzniku. Dle prvkové analýzy EDAX byla zjištěna přítomnost prvků Ni a Mo, což by mohly být základní stavební prvky nově vytvořených fází. Výsledky této studie byly prezentovány v literatuře [90] a na konferenci Kotle a energetická zařízení 2015 [91].

Druhým korozním prostředím, které zde bylo hodnoceno, je prostředí směsi solí 40% Na₂SO₄ a 60% V₂O₅. Tato zvolená korozní solná směs by měla za určitých podmínek simulovat

prostředí, které vzniká u kotlů, rafinérských pecí, plynových turbín a v přehřívákových trubkách. Z ekonomických důvodů se jako palivo pro tyto zařízení používají zbytkové topné oleje, které obsahují jako nečistoty Na, V a S. Tyto nečistoty vytvářejí díky reakci s kyslíkem soli, které mají relativně nízký bod tání. Pokud ještě dojde k vytvoření solných směsí, bod tání se ještě sníží. Tyto solné směsi se ukládají na povrchu součástí za teplot, které jsou vyšší než teplota tavení těchto směsí, čímž dojde k reakci, která se nazývá vysokoteplotní koroze [44].

Tato zkouška byla vyvinuta a odzkoušena na oddělení Žárových nástřiků v kooperaci s oddělením Metalurgie ve firmě VZÚ Plzeň. Jednalo se o simulaci korozních podmínek v určitých typech zařízení. Zkouška se skládala s nanesení daného množství solí na povrch vzorků a provedení 50-ti cyklů po jedné hodině ve vytvořeném autoklávu.

Výsledkem tohoto testu byly hmotnostní přírůstky zaznamenané v grafu na Obr. 100, které transparentně ukazují, jak se daná povrchová ochrana chovala v tomto korozně agresivním prostředí při teplotě 750 °C. Z grafu je jasně patrné, že povlaky TiMoCN-29%Ni a NiCrBSi nejsou vhodnou ochranou v takovémto typu korozního prostředí.

Oproti tomu, slitinové povlaky Hastelloy C-276 a Stellite 6 jsou dle dosažených výsledků schopny ochránit podkladový materiál v tomto typu korozního prostředí. Tyto výsledky potvrzuje i autor T.S. Sidhu ve svých publikacích [16], [36], [44], [49], [68], [69], [70].

Dle zde uvedených výsledků lze konstatovat, že u povlaku Cr_3C_2 -25%CoNiCrAlY došlo nejprve k vytvoření oxidické vrstvy, která začala reagovat se směsí solí uloženou na povrchu povlaku. Tento korozní mechanismus je blíže popsán v publikaci autora Khanna A. S. [23]. Tato reakce vyústila v postupné rozrušování ochranného povlaku směrem od povrchu. Velice obdobné chování bylo zaznamenáno u povlaku Cr_3C_2 -25%NiCr. Tento povlak se jeví jako vhodná alternativa k ochraně funkčních povrchů součástí v tomto typu korozního prostředí.

Povlak TiMoCN-29%Ni se ukázal být velice nevhodným pro korozní prostředí, které je spojeno s vysokými teplotami. U povlaků Hastelloy C-276 a Stellite 6 je korozní mechanismus velice obdobný. Docházelo k napadání hranic jednotlivých splatek na jejich povrchu, ale degradace těchto povlaků byla v porovnání s ostatními hodnocenými povrchovými ochranami zanedbatelná.

Povlak NiCrBSi není dle dosažených výsledků vhodný jako ochrana před takovýmto typem korozního prostředí. Nitridovaná nerezová ocel sice vydržela všech 50 cyklů, ale došlo k její degradaci.

Nitridace s aktivací povrchu pomocí TiH relativně obstála, protože po zkoušce se ještě na povrchu materiálu nacházel tenký zbytek ochranné nitridované vrstvy. Avšak ocel, kde nedošlo k aktivaci povrchu před samotnou nitridací, přišla po ukončení této korozní zkoušky o veškerou svoji ochrannou vrstvu.

Na základě těchto výsledků je možné říci, že nitridovaná nerezová ocel není příliš vhodná pro ochranu součástí v tomto typu korozního prostředí. Obecně při nitridaci obecně dochází k úbytku Cr z povrchu materiálu. Zde hodnocená nerezová ocel má nižší obsah Cr, a proto je nutné říci, že na základě této teorie není příliš vhodná pro využití v korozním prostředí. Výsledky byly prezentovány na konferenci Metal 2015 [92].

V této práci je dále zaznamenán postup provedení ponorných korozních testů, který byl vytvořen a odzkoušen ve firmě VZÚ Plzeň na oddělení Žárových nástřiků v kooperaci s oddělením Chemie. Vytvořený postup ponorných korozních testů byl použit pro dvě zvolená agresivní prostředí - H_2SO_4 a 0,1M HCl, která byla zvolena s ohledem na jejich porovnávací schopnost zde uvedených výsledků se zahraniční literaturou [73], [93] a [94].

Dále byl tento postup aplikován pro další čtyři zvolená prostředí, která se využívají pro moření částí parních elektráren. Mořící podmínky byly upraveny pro potřeby dané zkoušky a výsledkem bylo zjištění působení různých reakcí těchto mořících prostředí na jednotlivé vzorky.

Kyselina sírová je agresivní látka a je velmi často využívána v mnoha průmyslových odvětvích. Z tohoto důvodu je velmi důležité nalézt povrchovou úpravu, která bude odolávat tomuto agresivnímu prostředí po nezbytně dlouhou dobu provozu. U povlaku Cr_3C_2 -25%NiCr došlo dle Obr. 110 k odleptání matrice do vzdálenosti cca 200 μm . Když si tento výsledek spojíme s grafem hmotnostních přírůstků a úbytků na Obr. 108, tak se nám nabízí pravděpodobná teorie korozního mechanismu.

V první fázi korozního napadení došlo k reakci povlaku s kyselinou, která se soustředila hlavně na matici NiCr. Tímto došlo k vytvoření korozních produktů, které mají obecně vyšší hmotnost. Tyto produkty se v důsledku polohy jejich výskytu nepodařilo odstranit (póry, atd.)

a tím ovlivnily váhové hodnoty. V dalším průběhu došlo k masivnějšímu napadení (rozpuštění) povlaku (převážně matrice NiCr), což se při dalším vážení projevilo ve změně hmotnostních úbytků.

Slitinové povlaky Hastelloy C-276 a Stellite 6 vykazovaly nejlepší odolnost proti působení kyseliny. U povlaku Hastelloy C-276 došlo k určitému průniku korozního prostředí, převážně podél hranic splatek do hloubky cca 100 μm . V této vzdálenosti se šíření korozního prostředí zastavilo a tyto produkty fungovaly jako difuzní bariéra pro další průchod agresivního prostředí k podkladovému materiálu, což je patrné z grafu na Obr. 108.

U povlaku Stellite 6 je mechanismus koroze velice podobný, ovšem jeho intenzita byla zanedbatelná. Lze tedy konstatovat, že tento povlak je velice vhodný pro využití jako ochrana funkčních součástí v prostředí kyseliny sírové.

Další dva povlaky, TiMoCN-29%Ni a Cr_3C_2 -25%CoNiCrAlY, vykazovaly podobný mechanismus korozního napadení jen s tím rozdílem, že průnik kyseliny byl velice rychlý a jejich relativně vysoká pórovitost nedokázala tomuto jevu nikterak zabránit. U těchto povlaků lze předpokládat, že možnou úpravou jejich nástřikových parametrů pro dosažení nižší pórovitosti by se pravděpodobně tyto povlaky daly také využít jako ochrana součástí v prostředí H_2SO_4 .

Poslední zde hodnocený povlak NiCrBSi je naprosto nevhodný pro využití v tomto korozní prostředí. Kyselina napadala tento povlak od povrchu a výsledkem bylo jeho rozpuštění do výsledného roztoku, což odhalila i analýza pomocí AAS.

Nerezová nitridovaná ocel se v tomto agresivním prostředí chovala velice nestabilně a lze konstatovat, že je ze všech zde hodnocených povrchových úprav velice nevhodná pro ochranu funkčních částí součástí v daném korozním prostředí. Nerezová nitridovaná ocel vykazovala rovnoměrnou korozi (odleptání) po celé exponované ploše, viz Obr. 116 a Obr. 117. Dle grafu na Obr. 109 nejspíše došlo jak u nitridace s aktivací povrchu pomocí TiH, tak bez ní, k postupnému rozpouštění materiálu do roztoku po celé ploše.

V agresivním prostředí 0,1M HCl vykazoval povlak Cr_3C_2 -25%NiCr rozporuplné chování. V první fázi testu dosahoval uspokojivé odolnosti vůči koroznímu prostředí, ale ve druhé fázi došlo k proniknutí korozního prostředí k podkladovému materiálu a k jeho nevratnému poškození. Z těchto výsledků je patrné, že tento povlak je sám o sobě odolný vůči agresivnímu

prostředí 0,1M HCl, ale z dlouhodobějšího hlediska je nevhodný jako ochrana povrchu součástí. Podrobněji je tento fakt popsán v kapitole 4. Výsledky.

U povlaku Hastelloy C-276 došlo s největší pravděpodobností až na konci testu také k proniknutí korozních produktů k podkladovému materiálu. Povlak jako takový je dle zde uvedených výsledků relativně odolný vůči tomuto koroznímu prostředí, ale je nutné přihlédnout k době jeho vystavení agresivnímu prostředí. To samé platí i pro povlak Stellite 6. U těchto dvou povlaků je možno říci, že jsou relativně vhodné pro ochranu podkladového materiálu. Je jen velice důležité určit dobu jejich vystavení tomuto prostředí.

Chování dalších dvou zde hodnocených povlaků $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%CoNiCrAlY}$ a TiMoCN-29\%Ni , je velice podobné jejich chování v 5% roztoku H_2SO_4 . Došlo u nich k průniku agresivního prostředí pod povrch povlaku k podkladovému materiálu, a jsou tedy nevhodné pro využití jako ochrana funkčních ploch součástí v tomto typu korozního prostředí.

Povlak NiCrBSi je dle dosažených výsledků naprosto nevhodný jako ochrana funkčních ploch součástí v prostředí 0,1M HCl. Korozní mechanismus byl založen na rozpouštění tohoto povlaku a došlo až k jeho úplnému rozpuštění do výsledného roztoku, kde se jeho přítomnost potvrdila analýzou AAS, jako v předchozím korozním prostředí 5% roztoku H_2SO_4 .

U nerezové nitridované oceli s aktivací pomocí TiH došlo k výskytu rovnoměrné koroze. Tato koroze působila po celé exponované ploše a došlo k její kompletní degradaci. Tento způsob ochrany tedy není vhodný pro dané prostředí.

U nitridované oceli bez aktivace povrchu pomocí TiH byla situace odlišná. Zde došlo k nerovnoměrné korozi a velmi malému koroznímu napadení. I když byly hmotnostní úbytky v průběhu testování vyšší než u některých povlaků, výsledky ukazují, že pro dlouhodobější využití se jeví právě tento typ korozní ochrany jako nejlepší ze všech zde hodnocených možností.

Další čtyři korozní prostředí byla speciálně zvolena z důvodu zjištění reakcí zde hodnocených povrchových úprav na vystavení po dobu 24 h. U povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%NiCr}$ došlo k reakci pouze v prostředí 1% HF + 0,2% Armohib. Žádné z těchto čtyř prostředí nezpůsobilo tomuto povlaku po dobu 24 h fatální degradaci.

U povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%CoNiCrAlY}$ došlo k největšímu ovlivnění v prostředí 3% kyselina citronová + 0,2% Armohib. Výsledky ukázaly, že přidáním tohoto korozního inhibitoru dochází v prostředí k nevyššímu ovlivnění povrchu povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%CoNiCrAlY}$.

U povlaku TiMoCN-29\%Ni je situace velice obdobná. Také platí, že při přidání 0,2% Armohibu docházelo k vyššímu optickému ovlivnění povrchu tohoto povlaku.

U povlaků Hastelloy C-276 a Stellite 6 proběhla pouze reakce na mořící prostředí 1% HF + 0,2% Armohib. U povlaku NiCrBSi byla reakce nejhorší pro prostředí 3% kyseliny citronové, ale přidáním 0,2% Armohibu se reakce mírně zlepšila. Z těchto výsledků vyplývá, že nejvíce agresivní médium se jeví 1% HF + 0,2% Armohib, který je následovaný 3% kyselinou citronovou + 0,2% Armohib. Lze předpokládat, že zvýšením teploty dojde ještě k intenzivnější reakci u jednotlivých prostředí. Moření se provádí cca 2 až 3 h, a proto zde dosažené výsledky neodpovídají skutečné realitě moření parní turbíny. Výsledky ale měly za úkol zhodnotit odolnost těchto povlaků v mořících prostředích a porovnat tuto odolnost mezi sebou, což je výše uvedeno. Mořící prostředí 1% HF + 0,2% Armohib se nejčastěji využívá v Německu a západní Evropě, 1% EDTA spíše v USA.

Dále byla provedena potenciodynamická korozní zkouška. Jako elektrolyt byl využit vodný roztok 5% H_2SO_4 . Díky této zkoušce lze popsat průběh koroze v daném elektrolytu. V rámci této zkoušky byly změřeny potenciodynamické korozní křivky. Jejich počet závisel na jejich shodném či rozdílném průběhu. Tyto křivky se zprůměrovaly a vždy pro každou povrchovou úpravu byla vytvořena jedna, která byla považována za výslednou. Všechny výsledné křivky pro jednotlivé zde hodnocené povrchové úpravy jsou zaznamenány v grafu na Obr. 165. Korozní rychlost byla určena pomocí Tafelovy extrapolace programem Echem Analyst. Korozní rychlost je velice důležitý ukazatel, který nám říká, po jak dlouhou dobu je hodnocená povrchová ochrana schopna chránit materiál před tímto korozním prostředím. Z dosažených výsledků vyplývá, že nejlepší ochranu v H_2SO_4 za podmínek zkoušky vykazují karbidické povlaky $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ a $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-CoNiCrAlY}$.

Ze slitinových povlaků je z hlediska korozní rychlosti nejodolnější povlak Hastelloy C-276 a poté Stellite 6. Tyto výsledky byly potvrzeny pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu. Dále byl na základě výsledků získaných pomocí SEM a EDAX určen pravděpodobný korozní mechanismus pro jednotlivé povrchové úpravy.

U povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ se dle Obr. 168 jednalo o nerovnoměrnou selektivní korozi. Tato koroze se soustředila na NiCr matici a díky jejímu vlivu docházelo k praskání karbidů.

U povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-CoNiCrAlY}$ je intenzita korozního napadení matrice vyšší, než u povlaku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$. Mechanismus koroze je ovšem velice podobný jako u výše zmíněného karbidického povlaku. Na základě těchto výsledků lze říci, že matrice NiCr je v tomto korozním prostředí odolnější než CoNiCrAlY. Prokázání této skutečnosti je ovšem námětem pro další výzkum. Působení koroze na povrch povlaku bylo nerovnoměrné.

Koroze u povlaku Hastelloy C-276 probíhala nerovnoměrně, kdy nejvyšší intenzitu dosahovala na hranicích splatů a na heterogenitách, které se v povlaku vyskytují.

Povlak NiCrBSi je naprosto nevhodný pro využití v tomto korozním prostředí. Koroze probíhala nerovnoměrně, kdy nejprve působila na hranicích jednotlivých splatů, ale postupně začala působit i na jednotlivé splaty a způsobila degradaci celého povrchu.

Mechanismus korozního napadení u povlaku TiMoCN-29%Ni vykazuje známky napadení Ni matrice s následným popraskáním tvrdých částic. Dle rychlosti koroze, která u něj byla určena, lze říci, že je nevhodný pro využití jako ochrana v prostředí 5% roztoku kyseliny sírové.

U povlaku Stellite 6 je koroze povrchu pravděpodobně způsobena degradací hranic mezi splaty a jeho postupným odleptáním. U nerezové nitridované oceli probíhala koroze nerovnoměrně. U nitridace s aktivací povrchu zbyla po ukončení zkoušky ještě mezivrstva, která byla utvořena samotnou aktivací. Nitridace bez aktivace vykazovala známky degradace celé nitridované vrstvy. Při hodnocení těchto povrchových úprav pouze za pomoci chemického působení H_2SO_4 bylo zjištěno, že se tyto povrchové úpravy chovaly velice obdobně, jako tomu bylo v případě elektrochemického působení H_2SO_4 .

Z výsledků analýzy prvkového složení EDAX jsou patrné rozdíly v prvkovém složení před a po korozní zkoušce. Tyto výsledky jsou uvedeny v kapitole 4. Výsledky, ale dále zde popisovány nejsou, protože jejich vypovídající hodnota není v tomto případě vysoká. Dalo by se tvrdit, že pouze dokreslují celkové hodnocení korozního mechanismu pro jednotlivé povrchové úpravy.

Posledním testem, který je v této práci uveden je test založený na hodnocení korozní odolnosti za pomoci zkoušky v solné mlze. Tato zkouška není vůbec typická pro hodnocení

korozní odolnosti žárově stříkaných povlaků, ale oproti tomu je hojně využívána pro nitridovaný materiál. U žádného povlaku nedošlo k napadení. Ovšem u jednotlivých povlaků byla touto zkouškou zjištěna přítomnost otevřené pórovitosti jejich struktury.

Nejlépe ochránil podkladový materiál povlak Hastelloy C-276 a byla potvrzena domněnka o velice malém množství otevřených pórů v jeho struktuře. U povlaku NiCrBSi se otevřená pórovitost vyskytuje jen v marginálním množství. Ovšem u ostatních povlaků ukazují výsledky na výskyt otevřené pórovitosti v takovém měřítku, že tyto povlaky nedokáží ochránit podkladový materiál v tomto typu korozního prostředí. Důvodem je výskyt jiného korozního mechanismu, než např. u H_2SO_4 a jiných korozně agresivních prostředích.

Závěrem této diskuze je důležité zmínit, že všechny zde diskutované výsledky ukazují na velice složitou metodiku vyhodnocení jednotlivých korozních testů. Dále ukazují na to, že každý materiál se chová zcela odlišně v rozdílných korozních prostředích. Z těchto skutečností vyplývá, že je dobré pro každé korozně agresivní prostředí provést specifickou korozní zkoušku, která bude toto prostředí přesně popisovat a vyhodnocovat jednotlivé korozní mechanismy u hodnocených povlaků. Na základě těchto výsledků lze zvolit materiál, který bude nejvíce vyhovovat danému prostředí. Idea materiálu, který ochrání součásti v každém korozně agresivním prostředí je na základě zde uvedených informací naprosto nereálná.

6 ZÁVĚRY

Předkládaná práce přispívá k rozvoji poznání v oblasti chování žárově stříkaných povlaků v korozně agresivním prostředí. Jedním ze základních cílů této práce bylo nalezení vhodného povlaku, který by byl schopný nahradit stávající povrchovou úpravu vybraných součástí energetických zařízení, především parních turbín. Konkrétně se jednalo o regulační systém parní turbíny (vřetenou ventilu pro VT, ST a NT, kuželka Z ventilu, příruba kuželky Z ventilu, pouzdro pro přední a zadní regulační systém a těsnící kroužky), kde by se měla stávající povrchová ochrana (nitridace) nahradit vhodným žárově stříkaným povlakem. Samozřejmě díky provedení různých typů korozních zkoušek se otevřely možnosti pro další využití žárových nástřiků ve strojírenství, potravinářství a v chemickém průmyslu. Neexistuje prostředí, které by se vyznačovalo čistě jen korozním napadením. Vždy se v konkrétním reálném prostředí nachází minimálně i sekundární namáhání (mechanické, chemické, atd.). Proto byly zde uvedené korozní zkoušky ještě doplněny o měření tvrdosti, abrazivní odolnosti, erozivní odolnosti a přilnavosti povlaků k jejich podkladovému materiálu. Tyto zkoušky měly za cíl doplnit hodnocení vlastností těchto povrchových úprav ještě z dalších pohledů než jen z korozního, a tím lépe určit, který typ povrchové úpravy je vhodný pro konkrétní prostředí.

Hodnocení proběhlo u šesti vybraných korozně odolných povlaků (viz kapitola 2. Literární rešerše). Pět povlaků je běžně komerčně dostupných a jeden je experimentální povlak od japonské firmy Fujimi. Vlastnosti těchto šesti zvolených povlaků (Cr_3C_2 -25%NiCr, Cr_3C_2 -25%CoNiCrAlY, TiMoCN-29%Ni, NiCrBSi, Hastelloy C-276 a Stellite 6) byly porovnány s nitridovanou nerezovou ocelí s označení Wr.Nr. 1.4923 (běžně využívanou ve firmě Škoda Power s.r.o.). Nitridace této oceli proběhla na oddělení Metalurgie ve firmě VZÚ Plzeň s.r.o. ve dvou režimech. V prvním šlo o nitridaci bez aktivace povrchu pomocí TiH a v druhém o aktivaci povrchu TiH. Aktivace povrchu by měla odstranit oxidickou vrstvu, která se na oceli vytvořila při skladování, a tím by mělo u nitridované oceli dojít k lepší difuzi a následně k vytvoření kvalitní nitridované vrstvy, která by měla být teoreticky lepší než nitridace bez aktivace povrchu. U nitridovaných ocelí je nejdůležitější jejich termomechanické zpracování před samotnou nitridací (velikost zrna). Nevýhoda nitridace nerezových ocelí nastane, pokud dojde ke snížení obsahu Cr v nitridované vrstvě. Konkrétně u této nitridované oceli s minimálním obsahem Cr 12% došlo během nitridace k jeho snížení o cca 1-2 % Cr. Teoreticky by měla

nitridovaná ocel vykazovat špatnou korozní odolnost, což se ve většině zde uvedených korozních testů potvrdilo.

V této práci byly provedeny následující testy mechanických vlastností: tvrdost a mikrotvrdost, erozivní a abrazivní odolnosti, adheze systému povlak - podkladový materiál. Jejich cílem bylo doplnění vlastností zde hodnocených povrchových vrstev pro lepší predikci jejich možného budoucího využití. Dále byly provedeny korozní testy: oxidace v páře, vysokoteplotní koroze, ponorné testy ("Immersion test"), potenciodynamická korozní zkouška v H_2SO_4 a zkouška solnou mlhou. Jejich cílem bylo zjištění různých možností využití žárových nástřiků v korozně agresivním prostředí.

Pro řešení disertační práce byly vyvinuty a odzkoušeny metody testování a vyhodnocení žárově stříkaných povlaků v korozně agresivních prostředích:

- Ponorné testy (Immersion test)
- Vysokoteplotní koroze (Nanášení známého množství soli na povrch vzorků s následným měřením hmotnostních úbytků nebo přírůstků)
- Metalografická příprava žárově stříkaných povlaků po korozních testech

Závěry, vyplývající z hodnocení mikrostruktury, mechanických a fyzikálních vlastností:

- Z hlediska hodnocení mikrostruktury vykazovaly slitinové povlaky nižší míru pórovitosti a dalších defektů ve struktuře, než karbidické povlaky. Množství pórů ve struktuře žárově stříkaných povlaků je klíčový parametr pro dobrou ochranu podkladového materiálu v korozně agresivním prostředí.
- Dle očekávání vykazovaly karbidické povlaky vyšší povrchovou tvrdost, než povlaky slitinové. Z karbidických povlaků měl nejvyšší tvrdost povlak Cr_3C_2 -NiCr a ze slitinových povlaků NiCrBSi. Nejvyšší tvrdost ze všech hodnocených povrchových úprav, sice nepatrně, ale přesto dosáhla nitridovaná nerezová ocel.
- Nejvyšších hodnot mikrotvrdosti dosáhl karbidický povlak Cr_3C_2 -25%CoNiCrAlY a o něco nižší povlak Cr_3C_2 -25%NiCr. Nitridovaná ocel dosáhla vyšší mikrotvrdosti než všechny zde hodnocené slitinové povlaky, ale nižší než karbidické povlaky.

- Výsledky zkoušek adheze u systému povlak - podkladový materiál uvádějí jen hodnotu adhezivní pevnosti lepidla. Z toho vyplývá, že adhezivní odolnost hodnocených povlaků je vyšší než výsledky R_H , které jsou v této práci uvedeny.
- Nejvyšší abrazivní odolnost vykazoval karbidický povlak $Cr_3C_2-25\%NiCr$. Další vysoké hodnoty abrazivní odolnosti vykazovaly povlaky $Cr_3C_2-25\%CoNiCrAlY$ a $TiMoCN-29\%Ni$. Oproti tomu nejnižší hodnoty abrazivní odolnosti vykazovaly povrchové úpravy nitridace a povlak $NiCrBSi$.
- Bylo zjištěno, že u karbidických povlaků neexistuje korelace povrchové tvrdosti a mikrotvrdosti s hodnotami jejich abrazivní odolnosti. U slitinových povlaků a nitridované oceli byla tato závislost prokázána. Čím vyšší mají tvrdost a mikrotvrdost, tím jsou odolnější vůči abrazivnímu namáhání. Bylo prokázáno, že vše závisí na jednotlivých mechanizmech abrazního opotřebení.
- Pro úhel dopadu erodentu 90° vykazovala nejvyšší erozivní odolnost nerezová nitridovaná ocel společně se slitinovým povlakem Hastelloy C-276. Nejvyšší hodnoty objemových úbytků vykazovaly karbidické povlaky a slitinový povlak $NiCrBSi$. Bylo zjištěno, že čím je úhel dopadu erodentu vyšší, tím je vyšší vliv mikrostruktury u karbidických povlaků. Pro úhel dopadu erodentu 60° je trend totožný s úhlem dopadu erodentu 90° . Pro úhel dopadu erodentu 30° se rozdíl u většiny hodnocených povrchových úprav vyrovnávají, a pro nejnižší úhel dopadu erodentu 15° se najednou situace lehce změnila. Zde dosáhl nejvyšší erozivní odolnost karbidický povlak $Cr_3C_2-25\%NiCr$, který měl tvrdé částice pevně ukotvené v matrici.

Závěry vyplývající z korozních zkoušek:

- Při oxidaci v páře nedošlo u povlaku Cr_3C_2 -25%NiCr, Stellite 6 ani Hastelloy C-276 k žádnému ovlivnění struktury. Došlo jen ke změně barvy na jejich povrchu, která je nejspíše způsobena vytvořením velice tenké oxidické vrstvy, která nebyla detekována ani řádkovací elektronovou mikroskopií. Této nízké povrchové oxidace se nejspíše docílilo vlivem broušení před expozicí. Pomocí Rietveldovi analýzy byla u povlaku Cr_3C_2 -25%NiCr krom základních fází Cr_3C_2 a Ni matrice detekována také přítomnost oxidů Cr_2O_3 a NiCr_2O_4 a u vzorku exponovaného jen po dobu 55 h byl detekován NiCrO_4 , který po delší expozici vymizel. U povlaku Stellite 6 bylo kromě základních fází Co-fcc a Co-hcp detekováno ještě malé množství CoO (do 1%). U povlaku Hastelloy C-276 byl detekován výskyt základních fází a přítomnost NiO; Mo_3O ; $\text{Fe}_3(\text{Mo}, \text{W})_3\text{C}$; Cr_2O_3 a u delší expozice ještě Fe_2MoO_4 . Z těchto výsledků se dá tvrdit, že kromě již využívaného povlaku Cr_3C_2 -25%NiCr se dají pro různé součásti regulačních systémů parních turbín využít i slitinové povlaky Stellite 6 a Hastelloy C-276 nastříkané technologií žárového nástřiku HVOF.
- V korozním prostředí za přítomnosti směsi solí 59% Na_2SO_4 , 34,5% KCl a 6,5% NaCl při teplotách 525 °C a 575 °C po dobu 168 h vykazovaly dobré ochranné vlastnosti slitinové povlaky Hastelloy C-276, Stellite 6 a NiCrBSi. Karbidické povlaky vykazovaly dobrou ochranu podkladového materiálu pouze při teplotě 525 °C. U teploty pouze o 50 °C vyšší se jejich odolnost vůči výše jmenovanému prostředí rapidně zhoršila. Experimentální povlak TiMoCN-29%Ni se dle této zkoušky jeví jako nevhodný pro využití jako ochrana funkčních ploch při vysokých teplotách.
- V korozním prostředí za přítomnosti směsi solí 40% Na_2SO_4 , 60% V_2O_5 při teplotě 750 °C pro 50 cyklů s dobou expozice 1 h a ochlazení na volném vzduchu vykazovaly nejlepší korozní odolnost opět slitinové povlaky Hastelloy C-276 a Stellite 6. Nejméně vhodnými se jeví povlaky TiMoCN-29%Ni a NiCrBSi. Hodnocené karbidické povlaky se také jeví v tomto prostředí jako vhodná alternativa pro ochranu funkčních ploch součástí. U nitridace s aktivací povrchu TiH byl potvrzen kladný vliv aktivace povrchu, kdy její ochrana relativně obstála v tomto prostředí po dobu 50 cyklů. U nitridované oceli bez aktivace povrchu došlo k úplnému rozpadu vrstvy.

- Výsledky ponorného testu v 5% roztoku H_2SO_4 při pokojové teplotě ukazují, že nejlepší odolnost vykazují slitinové povlaky Hastelloy C-276 a Stellite 6. Obstojnou ochranu v tomto prostředí nabízí i karbidický povlak $Cr_3C_2-25\%NiCr$. Naprosto nevhodným povlakem pro tento typ prostředí se jeví povlak NiCrBSi, který podléhá rozpouštění do roztoku. Povlaky TiMoCN-29%Ni a $Cr_3C_2-25\%CoNiCrAlY$ nejsou vhodné z důvodu vysoké míry pórovitosti v jejich mikrostrukturách.
- V prostředí 0,1M HCl při pokojové teplotě vykazují nejlepší korozní odolnost opět povlaky Hastelloy C-276 a Stellite 6. Vlivem velice dlouhé doby expozice však nedokázaly ochránit podkladový materiál před účinky koroze, ale po velice dlouhou dobu fungovaly jako kvalitní ochrana funkčního povrchu. Jako nejnevhodnější se jeví opět povlak NiCrBSi, který stejně jako v prostředí H_2SO_4 vykazoval známky rozpouštění povlaku do roztoku.
- U všech čtyř typů zde zvoleného mořícího prostředí bylo zjištěno, že nejagresivnější prostředí je 1% HF + 0,2% Armohib. Ovšem ani toto prostředí nemá i po delší dobu expozice destruktivní účinky na hodnocené povrchové úpravy.
- Potenciodynamická korozní zkouška ukazuje, že nejlepší odolnost v H_2SO_4 za podmínek zkoušky vykazují karbidické povlaky Cr_3C_2-NiCr a $Cr_3C_2-CoNiCrAlY$. Ze slitinových je z hlediska korozní rychlosti nejodolnější povlak Hastelloy C-276 a poté Stellite 6.
- U zkoušky solnou mlhou bylo zjištěno, že podkladový materiál nejlépe ochránil povlak Hastelloy C-276, kdy byla potvrzena domněnka o velice malém množství otevřených pórů v jeho struktuře. O povlaku NiCrBSi je také možné říci, že otevřená pórovitost se zde vyskytuje jen v marginálním množství. Ovšem u ostatních povlaků ukazují výsledky na výskyt otevřené pórovitosti v takovém měřítku, že tyto povlaky nedokážou ochránit podkladový materiál v tomto typu korozního prostředí. Důvodem je výskyt jiného korozního mechanismu, než např. u H_2SO_4 a jiných korozně agresivních prostředích, viz výše.

Návrhy pro další výzkum:

- Zjištění, proč nitridovaná nerezová ocel s aktivací povrchu TiH vykazuje nižší hodnoty mikrotvrdomosti, než povrch, kde nebyla aktivace povrchu provedena. Dle teoretických poznatků by měly být výsledky obráceně. Díky aktivaci povrchu by mělo dojít k lepší difúzi dusíku, a tím dojít k vytvoření nitridované vrstvy s vyšší tvrdostí, než bez aktivace povrchu. Jednou z možných teorií je vliv velikosti zrna před samotnou nitridací.
- Návrhem na další výzkum je provést zkoušky oxidace v páře pro zbylé povrchové úpravy, a na základě získaných výsledků provést jejich srovnání z hlediska odolnosti jednotlivých povrchových úprav v horké páře.
- U povlaku Cr_3C_2 -25%NiCr exponovaného jen po dobu 55 h byl detekován NiCrO_4 , který při delší expozici vymizel. Pro tento jev bohužel zatím není žádné vysvětlení. Proto je tento jev vhodným námětem pro další výzkum.
- U povlaků vystavených vysokoteplotní korozi za přítomnosti směsi solí 59% $\text{Na}_2(\text{SO})_4$, 34,5% KCl a 6,5% NaCl by mělo dojít k doplnění informací, potvrzení výskytu a pojmenování jednotlivých oxidických vrstev pomocí XRD analýzy.
- U karbidických povlaků vystavených vysokoteplotní korozi za přítomnosti směsi solí (59% Na_2SO_4 , 34,5% KCl a 6,5% NaCl) by bylo dobré zjistit, proč při nepatrné změně teploty u nich dojde k výrazné degradaci.
- U experimentálního povlaku TiMoCN-29%Ni by se mělo dále zjistit, proč je nevhodný pro vysokoteplotní aplikace a konkrétně jaké fáze se u něj vytvářejí při vystavení vysoké teplotě.
- Bylo by velice vhodné využít zde odzkoušený postup pro hodnocení vysokoteplotní koroze i pro jiné teploty a jiná agresivní prostředí. Například pro teplotu 650 °C nebo 900 °C. Tyto teploty se vyskytují v různých částech tepelných kotlů, u kterých by se nové technologie ochrany funkčních ploch daly velice dobře využít.

7 BIBLIOGRAFIE

- [1] ENŽL, R., Vysokorychlostní nástřík povlaků na bázi karbidu wolframu, [disertační práce], Plzeň: Západočeská univerzita, 2001.
- [2] HOUDKOVÁ, Š., ENŽL, R., BLÁHOVÁ, O., „<http://www.kmm.zcu.cz/CD/>“, Západočeská univerzita, 2003. [Online]. Available: <http://www.kmm.zcu.cz/CD/content/index.html>. [Přístup získán 30 duben 2014].
- [3] DAVIS, J.R., Handbook of Thermal Spray Technology, ASM International, 2004.
- [4] NOVÁK, P., BYSTRIANSKÝ, J., PROŠEK, T., „Korozní inženýrství“, 1. leden 2002. [Online]. Available: http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/index.htm. [Přístup získán 17 červen 2014].
- [5] DUCHEK, P., BLÁHOVÁ, O., DVOŘÁK, M., HOUDKOVÁ, Š., KASL, J., ENŽL, R., „Korozní odolnost žárových nástříků“, v *Metal*, Brno, 2002.
- [6] NOVÁK, P., „Druhy koroze kovů“, v *Portikorozi ochrana a její provázanost v průmyslu*, Jihlava, 2012.
- [7] WASSERMAN, C., „Development of the Thermal Spray Industry into year 2000 from a Spray Shop Point of View“, *Proceedings of the United Thermal Spray Conference*, pp. 1-4, 1999.
- [8] KREYE, H., KIRSTEN, A., SCHWETZKE, R., „New developments for Thermal Spray Systems“, *Materials and Applications*, pp. 90-94, 1999.
- [9] FAUCHALS, P., VARDELLE, A., DUSSOUBS, B., „Quo Vadis Thermal Spraying?“, *New Surfaces for a new Millennium*, pp. 1-32, 2001.
- [10] ROGNE, T., BJORDAL, M., SOLEM, T., BARDAL, E., „The Importance of Corrosion on the Erosion-Corrosion Performance of Thermal Spray Metallic-Ceramic Coatings“, *Proceedings of the National Thermal Spray Conference*, pp. 207-215, 1996.
- [11] GUILMANY, J. M., CABOT, P.L., FERNÁNDEZ, J., „Electrochemical Corrosion of Cermet Coatings in Artificial Marine Water“, *Materials Science Forum*, pp. 667-678, 1998.
- [12] TOBE, S., „A Review on Protection from Corrosion“, *Proceeding of the 15 International Thermal Spray Conference*, pp. 3-12, 1998.

- [13] GUILMANY, J.M., FERNÁNDEZ, J., DELGADO, J., BENEDETTI, A.V., „Influence of Thermal Treatments in the Corrosion Behaviour of HVOF Cr₃C₂-NiCr Coatings,“ *Proceedings of the International Thermal Spray Conference*, pp. 1165-1170, 2001.
- [14] GUILMANY, J.M., FERNÁNDEZ, J., DELGADO, J., BENEDETTI, A.V., „Electrochemical Measurements and Characterization of the Thermal Sprayed Cr₃C₂-NiCr Coating in a Corrosive Environment,“ *Proceedings of the United Thermal Spray Conference*, pp. 474-478, 1997.
- [15] GUILMANY, J.R., FERNÁNDEZ, J., DELGADO, J., BENEDETTI, A.V., „Use of Electrochemical Techniques to Follow the Behaviour of Thermal Spray Coatings in Aqueous Aggressive Media,“ *Materials Week Proceedings*, 2000.
- [16] SIDHU, T.S., AGRAWAL, R.D., PRAKASH, S., „Hot Corrosion of some Superalloys and Role of High Velocity Oxygen Fuel Spray Coatings a Review,“ *Surfaces Coatings Technology*, pp. 441-446, 2005.
- [17] „E-learning Koroze,“ [Online]. Available: <http://www.koroze.wbs.cz/Rozdeleni-korozi.html>. [Přístup získán 22 říjen 2014].
- [18] ČÍHAL, V., *Mezikrystalová koroze ocelí a slitin*, Praha: SNTL, 1984.
- [19] BARTONÍČEK, R., *Navrhování protikorozi ochrany*, Praha: SNTL, 1980.
- [20] ČESÁNEK, Z., SCHUBERT, J., „Potentiodynamic Evaluation of Corrosion Resistant Coatings,“ v *Metal 2014*, Brno, 2014.
- [21] TSUI, Y.C., CLYNE, R.C., „On the Change in Stress State Associated with Bond Coat Oxidation during Heat Treatment of a Thermal Barrier Coating System,“ *Proceedings of The United Thermal Spray Conference*, p. 267, 1997.
- [22] RAVICHANDRAN, K.S., AN, K., „Assessment of Thermal Barrier Coatings by Plasma Deposition,“ *Proceedings of The United Thermal Spray Conference*, p. 291, 1997.
- [23] KHANNA, A.S., *High Temperature oxidation and Corrosion*, Delhi: ASM International, 2002.
- [24] WIELAGE, B., WALK, A., POKHMURSKA, H., GRUND, T., RUPPRECHT, C., REISEL, G., FRIESEN, E., „Development and Trend in HVOF Spraying Technology,“ *Surface and Coatings Technology*, pp. 2032-2037, 2006.
- [25] VZÚ Plzeň, „Žárové nástřiky,“ [Online]. Available: <http://www.vzuplzen.cz/zarove-nastriky/technologie.php>. [Přístup získán 27 listopad 2014].
- [26] ČESÁNEK, Z., *Využití žárových nástřiků pro zvyšování účinnosti a spolehlivosti energetických zařízení*, Plzeň: Západočeská univerzita, 2011.

- [27] HOUDKOVÁ, Š., *Nová generace motorů se zvýšeným dopadem na životní prostředí přizpůsobených pro práci s nekonvenčními palivy a mazivy*, OE 09001, 2009.
- [28] BURAKOWSKI, T., WIERZCHON, T., *Surface Engineering of Metals*, New York: CRC Press LLC, 1999.
- [29] RACKOVÁ, Š., *Tribologické charakteristiky žárově stříkaných povlaků za vysokých teplot*, Plzeň: Západočeská univerzita, 2007.
- [30] KRAUS, V., *Povrchy a jejich úpravy*, Plzeň: Západočeská univerzita, 2000.
- [31] HOUDKOVÁ, Š., *Hodnocení mechanických vlastností žárových nástřiků*, Plzeň: Západočeská univerzita, 2004.
- [32] NOVOTNÁ, K., *Tribologické vlastnosti žárově stříkaných povlaků*, Plzeň: Západočeská univerzita, 2004.
- [33] HOLMEG, K., MATTHEWS, A., *Coating Tribology - Properties, techniques and Applications in Surface Engineering*, Amsterdam: Elsevier, 1998.
- [34] BAYER, R.G., *Mechanical Wear Prediction and Prevention*, New York: Marcel Decker Inc., 1994.
- [35] JURČI, P., HALÁSEK, J., STOLAŘ, P., VRÁBLÍK, F., „Nitridace a karbonitridace,“ Praha, 2010.
- [36] SIDHU, T. S., PRAKASH, S., AGRAWAL, R. D., *Charakterization and Hot Corrosion Resistance of Cr₃C₂-NiCr Coating on Ni-base Superalloys in an Aggressive Enviroment*, Journal of Thermal Spray Technology, vol. 15, 2006.
- [37] MAGNANI, M., SUEGAMA, H., BENEDETTI, V., ESPALLARGAS, S., GUILMANY, J.M., DOSTA, S., FUGIVARA, C., *Corrosion and Wear Studies of Cr₃C₂-NiCr HVOF Coating Sprayed on AA7050 T7 under Cooling*, Journal of Thermal Spray Technology, vol. 18, 2009.
- [38] MAGNANI, M., SUEGAMA, H., BENEDETTI, V., ESPALLARGAS, S., GUILMANY, J.M., „Application of Cr₃C₂-NiCr Coatings for Improved Anticorrosion Properties and Wear resistance to AA7050 Alloys,“ International Thermal Spray Conference, 2011, pp. 1368-1373.
- [39] GUILMANY, J.M., ESPALLARGAS, N., SUEGAMA, P.H., BENEDETTI, A.V. FERNANDÉZ, J., *High Velocity Oxygen Fuel Cr₃C₂-NiCr Replacing Hard Chromium Coatings*, Journal of Thermal Spray Technology, vpl. 14, 2005.
- [40] KAUR, M., SINGH, H., PRAKASH, S., *High Temperature Corrosion Studies of HVOF Sprayed Cr₃C₂-NiCr Coating on SAE-347H Boiler Steel*, Journal of Thermal Spray Technology, 2009.

- [41] CHATHA, S., SIDHU, H., SIDHU, B., „High Temperature Hot Corrosion Behaviour of NiCr and Cr₃C₂-NiCr Coatings on T91 Boiler Steel in an Aggressive Environmental 750 °C,“ *Surface and Coating Technology*, vol. 206, 2012, pp. 3839-3850.
- [42] CHATHA, S., SIDHU, H., SIDHU, B., „The Effects of Post-Treatment on the Hot Corrosion Behaviour of the HVOF Sprayed Cr₃C₂-NiCr Coating,“ *Surface and Coating Technology*, 2012, pp. 4212-4224.
- [43] Flame Spray Technologies, „Powders,“ [Online]. Available: <http://www.fst.nl/products/materials-and-supplies/powders>. [Přístup získán 27 listopad 2014].
- [44] SIDHU, T.S., PRAKASH, S., AGRAWAL, R.D., „A Comparative Study of Hot Corrosion Resistance of HVOF Sprayed NiCrBSi and Stellite 6 Coated Ni-Base Superalloy at 900 °C,“ *Journal of Thermal Spray Technology*, 2006, pp. 210-218.
- [45] WANG, Q.M., WU, Y.U., KE, P.L. CAO, H.T. GONG, J., SUN, C., WEN, L.S., „Hot Corrosion Behaviour of AIP NiCoCrAlY (SiB) Coatings on Nickel Base Superalloys,“ *Surface and Coating Technology*, vol. 186 (3), 2004, pp. 389-397.
- [46] GARCIA-ALONSO, M.C., ESCUDERO, M.L., POLEZ, V., MACIAS, A., „Characterization and Corrosion Behaviour of Laser Surface Alloyed Ni-Cr-W-Mo-Cu-C-B coatings,“ *International Journal (ISIJ)*, 1997, pp. 161-168.
- [47] SHRESTHA, S., STURGEON A., HODGKIESS, T., SEVILLE, A., „The Corrosion Behaviour of High Velocity Oxygen Fuel (HVOF) Sprayed Ni-Cr-Si-B Coatings,“ *Proceedings of the International Thermal Spray Conference*, 2002.
- [48] Wikipedia, „Wikipedia the Free Encyclopedia,“ [Online]. Available: <http://en.wikipedia.org/wiki/Stellite>. [Přístup získán 11 prosinec 2014].
- [49] SIDHU, T.S., PRAKASH, S., AGRAWAL, R.D., „Hot Corrosion Studies of HVOF NiCrBSi and Stellite 6 Coatings on a Ni-based Superalloys in an Actual Industrial Environment of a Coal Fired Boiler,“ v *Vol. 201*, *Surface and Coatings Technology*, 2006, pp. 1602-1612.
- [50] ZHANG, D., HARTUS, J.S., MCCARTNEY, G.D., „An Investigation of the Corrosion Behaviour of Ni- and Co- Based Alloys Sprayed with Gas and Liquid Fuel HVOF Guns,“ *Proceedings of the International Thermal Spray Conference*, 2002.
- [51] KURODA, S., FUKUSHIMA, T., KAWAKITA, J., KODAMA, T., „Marine Corrosion Performance of HVOF Sprayed Alloy Coatings: Comparison of Field Exposure Test and Laboratory Test,“ *Proceedings of the International Thermal Spray Conference*, 2002.

- [52] KURODA, S., FUKUSHIMA, T., KAWAKITA, J., KODAMA, T., „Development of Dense Corrosion Resistant Coatings by an Improved HVOF Spraying Process,“ Proceedings of the International Thermal Spray Conference, 2003.
- [53] LISTER, T.E., WRIGHT, R.N., PINHERO, P.J., SWANK, W.D., „Corrosion of Thermal Spray Hastelloy C-22 Coatings in Dilute HCl,“ v *Vol. 11*, Proceedings of the Journal of Thermal Spray Technology, 2002.
- [54] MOSKOWITZ, L.N., „Application of HVOF Spraying to Solve Corrosion Problems in the Petroleum Industry,“ Thermal Spray: International Advances in Coatings Technology, 1992, pp. 611-618.
- [55] PERSHIN, V., MOSTAGHIMI, J., CHANDRA, S., COYLE, T., „A Gas Shroud Nozzle for HVOF Spray Deposition,“ Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st. Century , 1998, pp. 1305-1308.
- [56] HACKET, C.M., SETTLES, G.S., „Research on HVOF Gas Shrouding for Coating Oxidation Control,“ Houston, Advances in Thermal Spray Science and Technology, 1995, pp. 21-29.
- [57] VGB-R513e, *Internal Cleaning of Water-Tube Steam Generating Plants and Associated Pipework*, Fachverband Dampfkessel - Behälter und Rohrleitungsbau e.V. Dusseldorf (FDBR), 2002.
- [58] GLANCY, S.D., „How Metallographic Preparation Affects the Mikrostruktüre of WC-Co Thermal Spray Coatings,“ Boston , 7th National Thermal Spray Conference , 1994, pp. 771-777.
- [59] ASTM E18 - 08b, *Standart Test Methods for Rockwell Hardness of Metallic Materials ASTM International*, West Conshohocken: ASTM, 2008.
- [60] ASTM Standard G65 - 04, *Standard Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus*, West Conshohocken: ASTM International , 2010.
- [61] ČSN EN 582, *Žárové stříkání - stanovení přilnavosti v tahu*, Praha: Český normalizační institut, 1995.
- [62] ČESÁNEK, Z., HOUDKOVÁ, Š., „Hodnocení přilnavosti povlaků,“ Výzkumný a zkušební ústav Plzeň s.r.o., Plzeň, 2013.
- [63] IFAM, *Reproduzierbare und vergleichbare Ermittlung von Haftfestigkeitswerten für thermische Spritzschichten – Untersuchung und Bewertung der Fehlergrößen im Haftzugversuch nach DIN EN 582*, Fraunhofer: Institut Oberfachentechnik , 2008.
- [64] HJORNHEDE, A., NYLUND, A., „Adhesion Testing of Thermally Sprayed and Laser Deposition Coatings,“ Surface and Coating Technology 184, 2004, pp. 208-218.

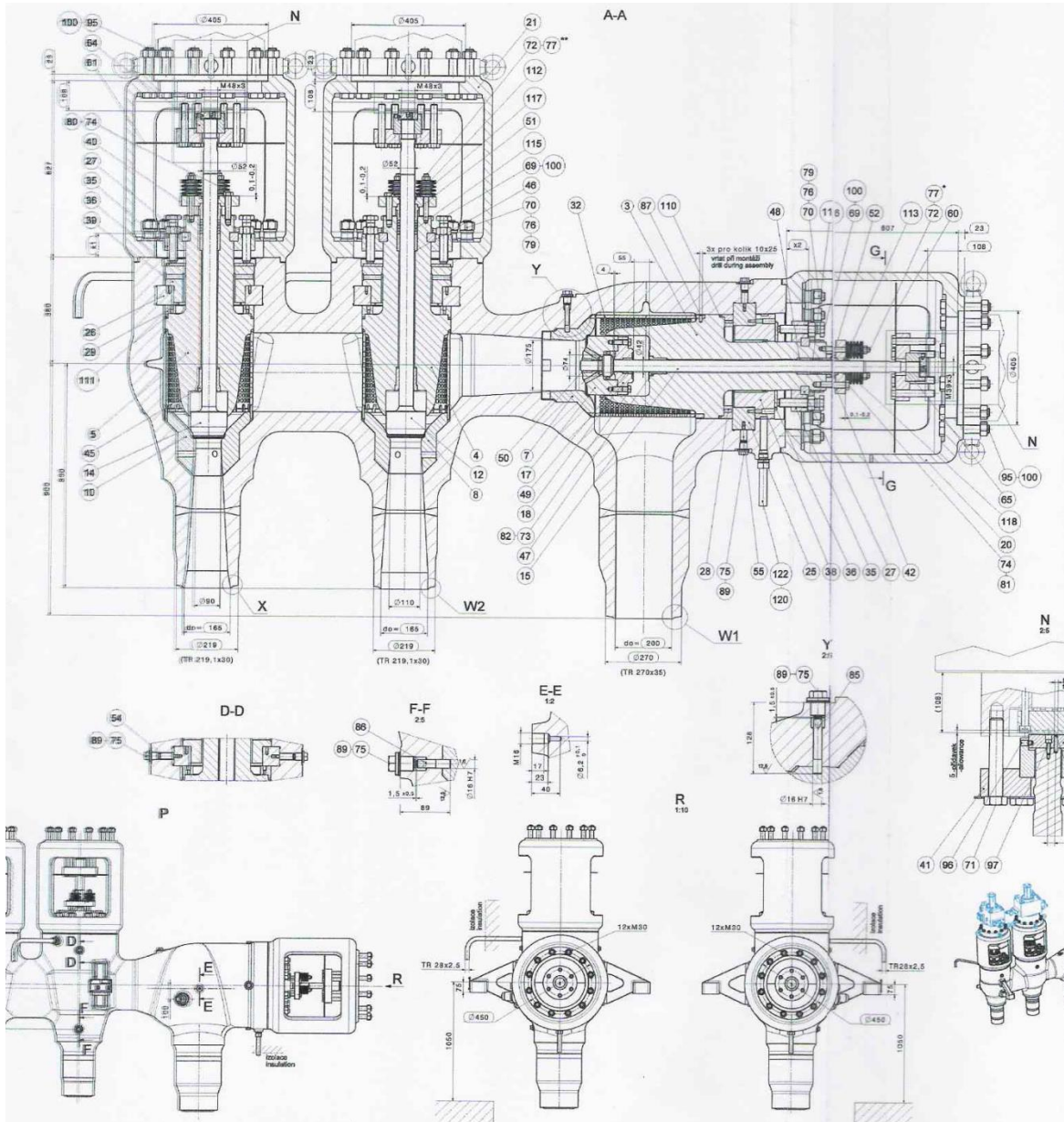
- [65] DAY, J., HUANG, X., RICHARDS, N.L., „Examination of a Grit-Blasting Process for Thermal Spraying Using Statistical Methods,“ *Journal of Thermal Spray Technology* 14 (4), 2005, pp. 471-479.
- [66] ČESÁNEK, Z. HOUDKOVÁ, Š., „Hodnocení erozivní odolnosti vybraných žárově stříkaných povlaků,“ Výzkumný a zkušební ústav Plzeň s.r.o., Plzeň, 2013.
- [67] HOUDKOVÁ, Š., ČESÁNEK, Z., „Vysokoteplotní oxidace a odolnost proti působení korozně agresivních látek vybraných HVOF nástřiků,“ Výzkumný a zkušební ústav Plzeň s.r.o., Plzeň, 2014.
- [68] SIDHU, T. S., MALIK, A., PRAKASH, S., AGRAWAL R. D., „Oxidation and Hot Corrosion of HVOF WC-NiCrFeSiB Coating on Ni- and Fe based Superalloys at 800 °C,“ v *Global Coating Solutions, Thermal Spray 2007*, 2007, pp. 538-542.
- [69] SIDHU, H. S., SIDHU, S. B., PRAKASH, S., „Hot Corrosion Behaviour of HVOF Sprayed Coatngs on ASTM SA213-T11 Steel,“ *Thermal Spray Conference*, 2006.
- [70] SIDHU, T. S., PRAKASH, S., AGRAWAL, R. D., „A Comparative Study of Hot Corrosion Resistance of HVOF Sprayed NiCrBSi and Stellite 6 Coated Ni-Based Superalloy at 900 °C,“ *Materials Science and Engineering A* 445-446, 2007, pp. 210-218.
- [71] „Corrosionpedia,“ [Online]. Available: <http://www.corrosionpedia.com/definition/1243/immersion-test>. [Přístup získán 7 červenec 2015].
- [72] ARMADA, S., ESPALLARGAS, N., TILSET, B.G., PILZ, M., LILTVEDT, R., BRATLAND, H., „Densifying Method of Corrosion and Wear Resistant Coatings by Using Nanoparticles,“ *International Thermal Spray Conference*, 2009, pp. 663-668.
- [73] CHO, J.E., HWANG, S.Y., KIM, K.Y., „Corrosion Behavior of Thermal Sprayed WC Cermet Coating Having Various Metallic Binders in Strong Acidic Environment,“ *Surface & Coating Technology*, 2004, pp. 1-10.
- [74] ISO 9227:2012, *Korozní zkoušky v umělých atmosférách - zkoušky solnou mlhou*, Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012.
- [75] REID W.T., „External Corrosion and Deposits - Boilers and Gas Turbines,“ New York, Elsevier, 1971, p. 115.
- [76] ALEXANDER, P.A., MARSDEN, R.A., , London, *Conference on Mechanism of Corrosion by Fuel Impurities*, 1963, p. 542.
- [77] LUTHRA, K.L., SPACIL, H.S., , *Elektorchem. Soc.*, 1982, p. 649.

- [78] NATESAN, K., *Corrosion* 32 (9), 1976, p. 364.
- [79] STEVENSON, A.N.J., HUTCHINGS, I., „Development of the Dry Sand/Rubber Wheel Abrasion Test,“ *Wear* 195, 1996, pp. 232-240.
- [80] HOUDKOVÁ, Š., ČESÁNEK, Z., *Vysokoteplotní oxidace v různých prostředích a odolnost proti působení vybraných korozně agresivních látek HVOF nástřiků Cr₃C₂-NiCr, Stellite 6 a Hastelloy C-276*, Plzeň: Výzkumný a zkušební ústav Plzeň s.r.o., 2014.
- [81] SCHUBERT, J., SMAZALOVÁ, E., HOUDKOVÁ, Š., ČESÁNEK, Z., PRANTNEROVÁ, M., „Standard Remelting Methods of Thermally Sprayed NiCrBSi based Coatings,“ v *Metal 2014*, Brno, Thomson Reuters, 2014, p. 137.
- [82] VŠCHT, „Elektrochemické metody stanovení korozní rychlosti,“ VŠCHT, 24 listopad 2014. [Online]. Available: http://old.vscht.cz/ktt/studium/predmety/lae/elektro_metody.pdf. [Přístup získán 21 leden 2015].
- [83] Český normalizační institut, *Metody korozních zkoušek kovových a jiných anorganických povlaků na kovových podkladech - Hodnocení vzorků a výrobků podrobených korozním zkouškám*, Praha: Český normalizační institut, 2001.
- [84] ZAHÁLKA F., *Studium vlastností vybraných HP/HVOF nástřiků*, Plzeň: Západočeská univerzita Plzeň, 2012.
- [85] ŠAŠINKA, R., „Měření tvrdosti kovů,“ 2010. [Online]. Available: http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/14152/%C5%A1a%C5%A1inka_2010_bp.pdf?sequence=1. [Přístup získán 24 červenec 2015].
- [86] ČESÁNEK, Z., HOUDKOVÁ, Š., SCHUBERT, J., KAŠPAROVÁ, M., „Comparison of Abrasive Wear Resistance between HVOF Thermally Sprayed Alloy-Based and Cermet Coatings,“ v *Metal 2013*, Brno, 2013.
- [87] ČESÁNEK, Z., SCHUBERT, J., „Abrasive Resistance of HVOF Thermally Sprayed Coatings Based on Alloys and Cermets Compared to Nitrided Stainless Steel,“ v *Comat*, Plzeň, 2014.
- [88] ČESÁNEK, Z., SCHUBERT, J., PRANTNEROVÁ, M., SHORNÝ, A., HOUDKOVÁ, Š., „Opotřebení žárově stříkyných povlaků a nitridovaných ocelí,“ *Zváranie*, sv. 63, pp. 213-217, 9 říjen 2014.
- [89] ČERNÝ, J., *Degradace vybraných HVOF nástřiků vlivem působení vysoké teploty a v prostředí horké tlakové páry*, Praha: Česká vysoké učení technické, 2015.

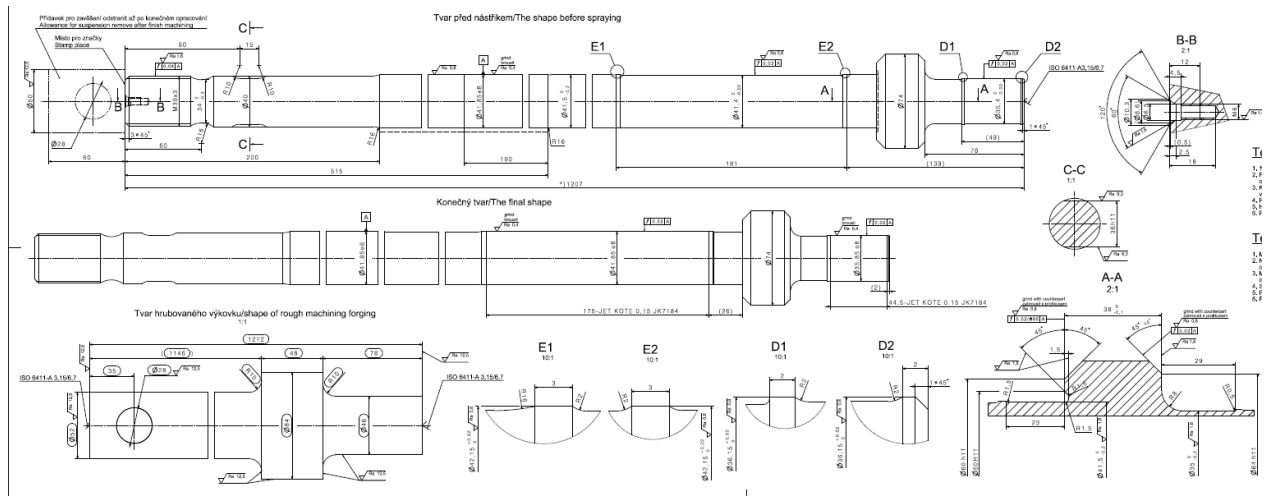
- [90] ČESÁNEK, Z., SCHUBERT, J., HOUDKOVÁ, Š., PRANTNEROVÁ, M., „Vysokoteplotní koroze vybraných žárově stříkaných povlaků vytvořených technologií HVOF,“ *All for Power*, sv. 9, č. ISSN 1802-8535, pp. 30-36, 2015.
- [91] ČESÁNEK, Z., SCHUBERT, J., HOUDKOVÁ, Š., PRANTNEROVÁ, M., „Vysokoteplotní koroze vybraných žárově stříkaných povlaků vytvořených technologií HVOF,“ v *Kotle a energetická zařízení*, Brno, 2015.
- [92] ČESÁNEK, Z., SMAZALOVÁ, E., SCHUBERT, J., HOUDKOVÁ, Š., PRANTNEROVÁ, M., „High Temperature Hot Corrosion Behavior of Selected Thermally Sprayed Coatings on X22 Stainless Steel in an aggressive Environment at 750 °C,“ v *Metal*, Brno, 2015.
- [93] TOMA, F.-L., STAHR, C.C., BERGER, L.-M., HERMANN, M., DESKA, D., MICHAEL, G., *Corrosion of APS- and HVOF-Sprayed Coatings of the Al₂O₃-TiO₂ System*, International Thermal Spray Conference, 2009.
- [94] TOMA, F.-L., STAHR, C.C., BERGER, L.-M., SAARO, M., HERRMANN, M., DESKA, D., MICHAEL, G., *Corrosion Resistance of APS- and HVOF- Sprayed Coating in the Al₂O₃-TiO₂ System*, ASM International, 2009.
- [95] „<http://www.bodycote.cz/>,“ [Online]. Available: <http://www.bodycote.cz/cs-CZ/services/heat-treatment/case-hardening-without-subsequent-hardening-operation/gas-nitriding.aspx>. [Přístup získán 22 červenec 2014].
- [96] GUILMANY, J.M., LORENZANA, C., MIGUEL, J.M., DELGADO, J., „A Study of the Microstructure Wear and Corrosion Behaviour of High Velocity Oxygen Fuel (HVOF) Thermally Sprayed Coatings and Self-Standing Forms Obtained with Blends of Cr₃C₂-NiCr - NiCrSiB,“ Proceedings of the International Thermal Spray Conference, 2002.
- [97] ZAHÁLKA, F., *Studium vlastností vybraných HP/HVOF nástřiků*, Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2012.

8 PŘÍLOHY

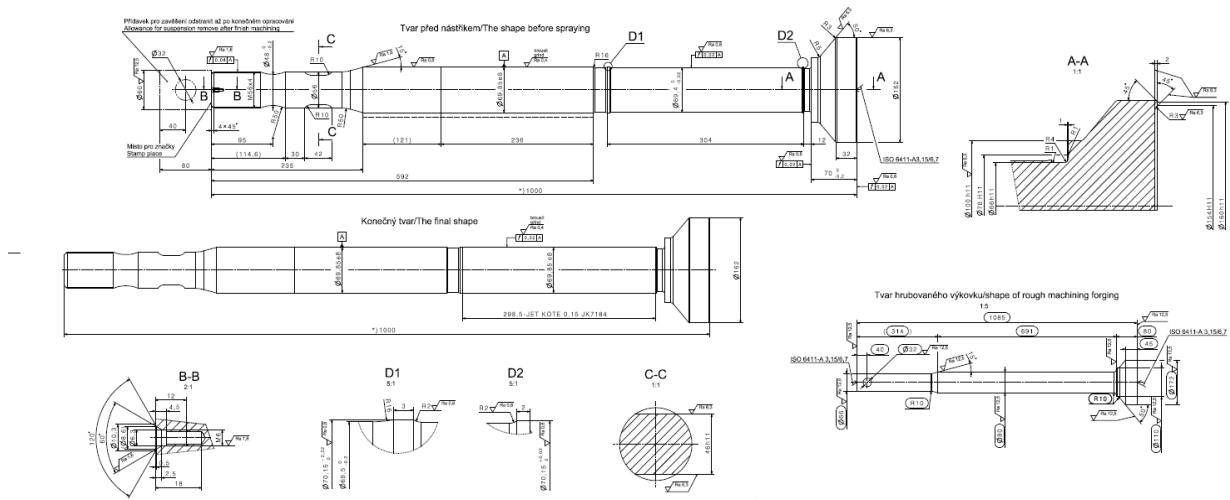
Příloha 1: Sestava regulačního systému parní turbíny, průřez ventilem



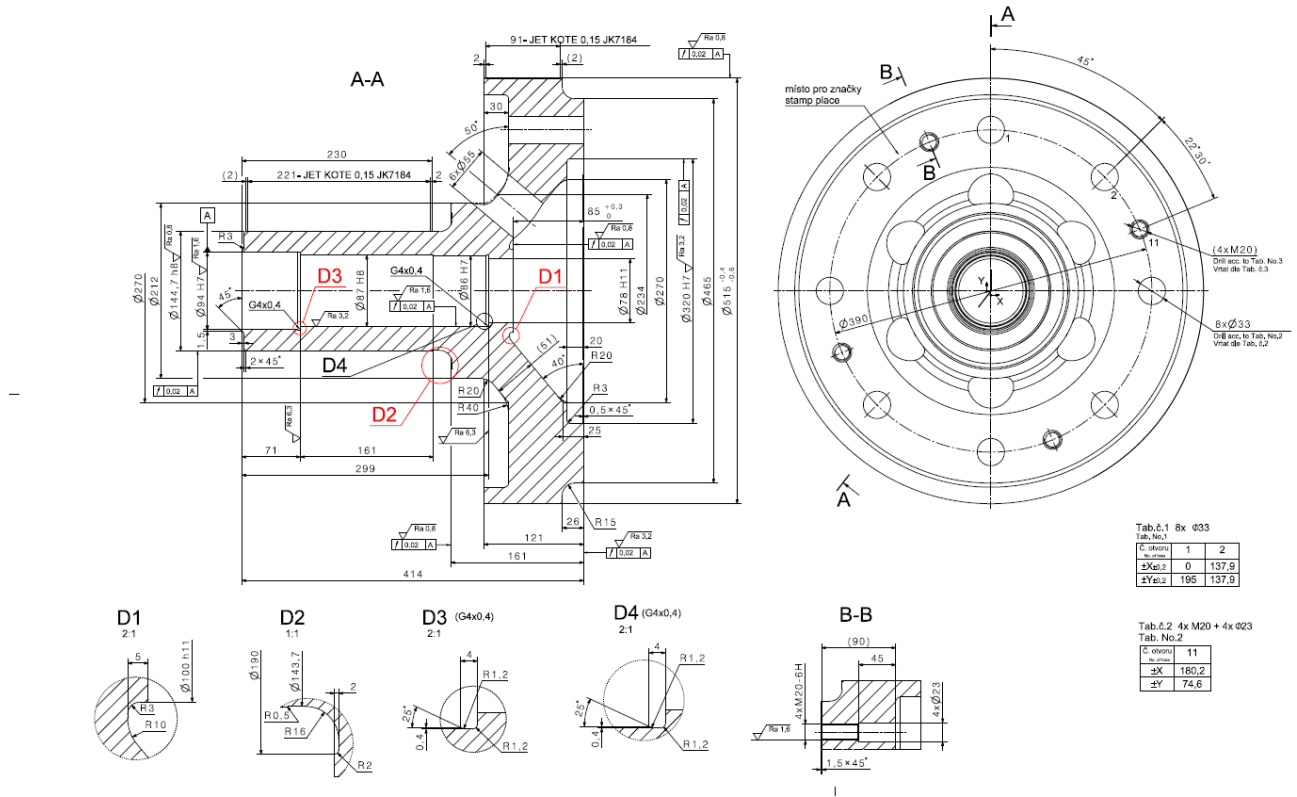
Příloha 2a: Regulační vřetena pro VT ventily, regulační systém parní turbíny, technická dokumentace



Příloha 2b: Regulační vřetena pro ST ventily, regulační systém parní turbíny, technická dokumentace



Příloha 4: Příruba kuželky Z ventilu pro regulační systém parní turbíny, technická dokumentace



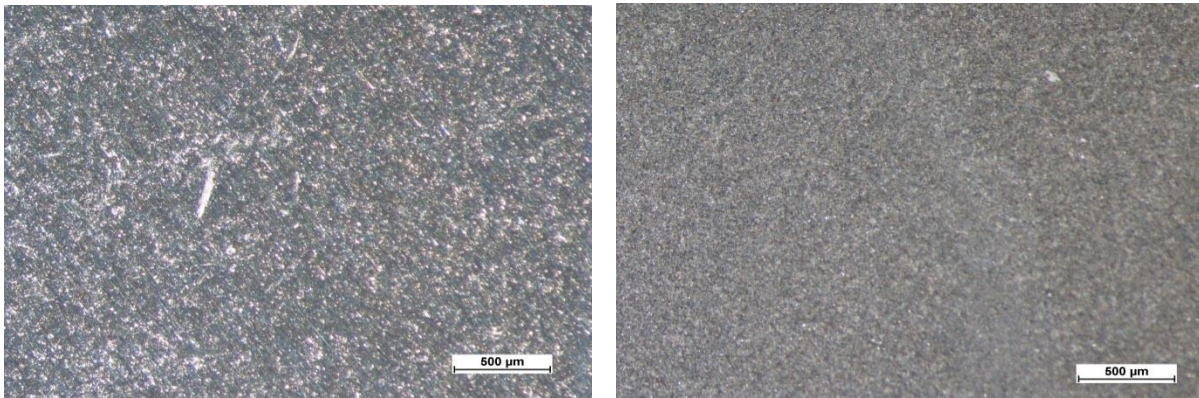
Tab. 5.1 8x Ø33
Tab. No.1

C okružní	1	2
±X _{okř.}	0	137,9
±Y _{okř.}	195	137,9

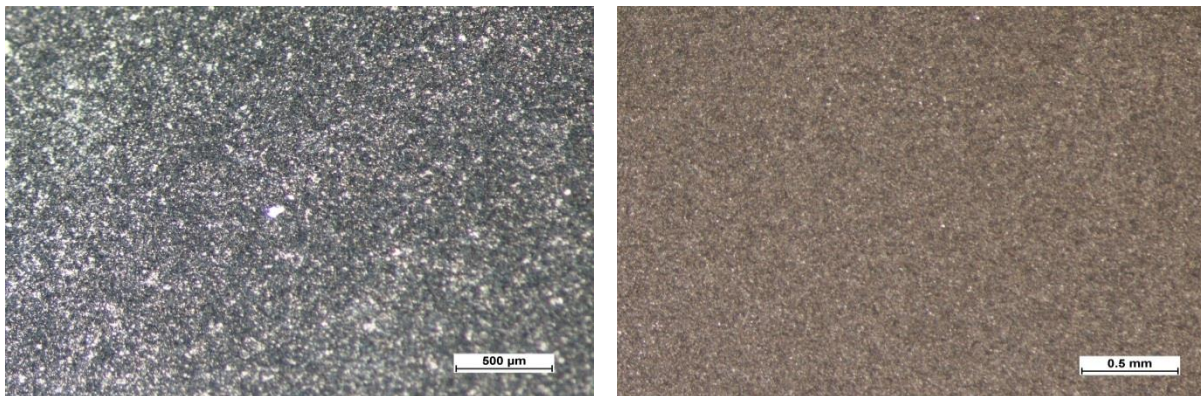
Tab. 5.2 4x M20 + 4x Ø23
Tab. No.2

C okružní	11
±X	180,2
±Y	74,6

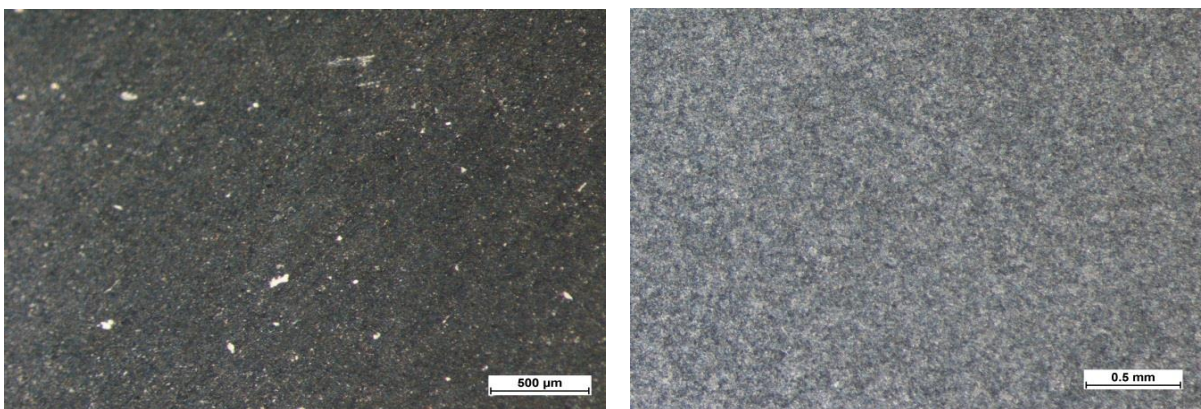
Příloha 7: Makroskopické pozorování



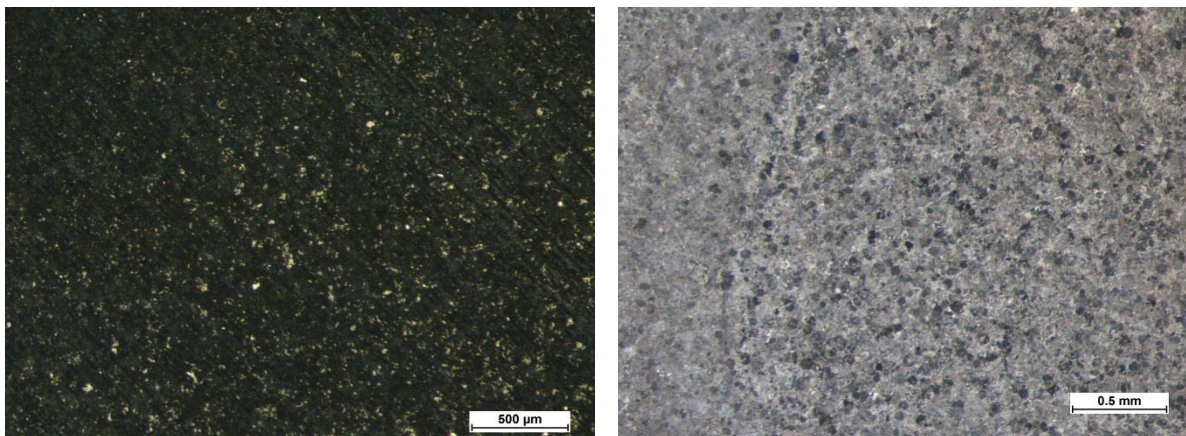
Obr. 196 Vlevo stav povrchu před zkouškou a vpravo stav povrchu po zkoušce u povlaku Cr_2C_3 -NiCr (zvětšení 40x)



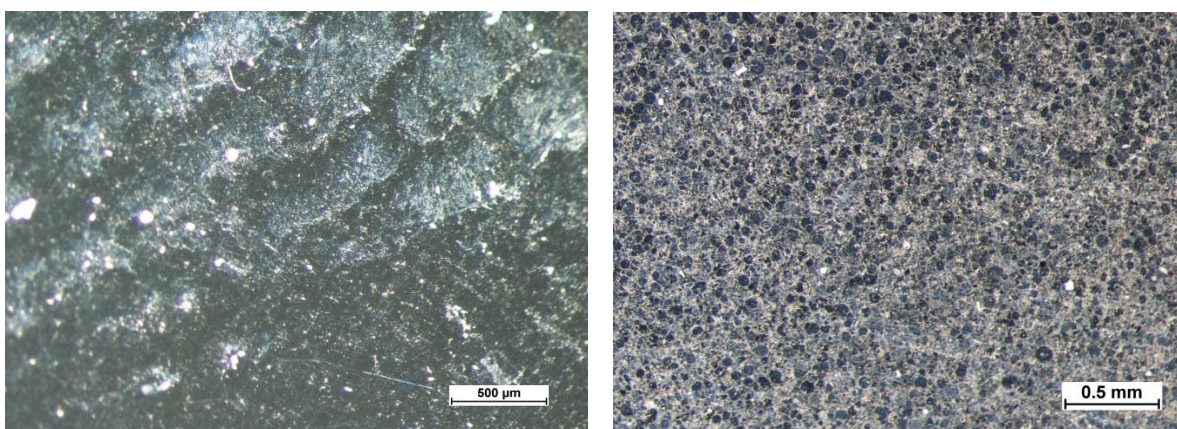
Obr. 197 Vlevo stav povrchu před zkouškou a vpravo stav povrchu po zkoušce u povlaku Cr_2C_3 -CoNiCrAlY (zvětšení 40x)



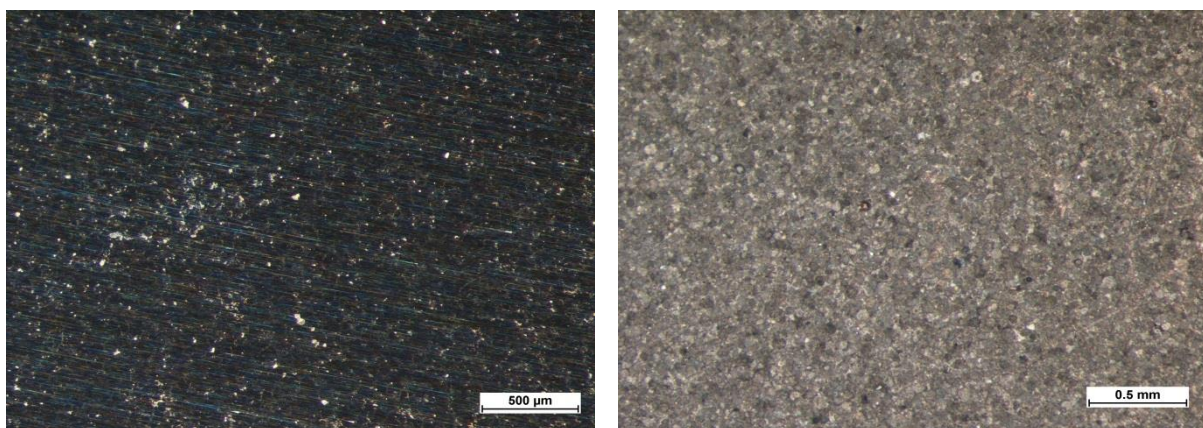
Obr. 198 Vlevo stav povrchu před zkouškou a vpravo stav povrchu po zkoušce u povlaku TiMoCN-Ni (zvětšení 40x)



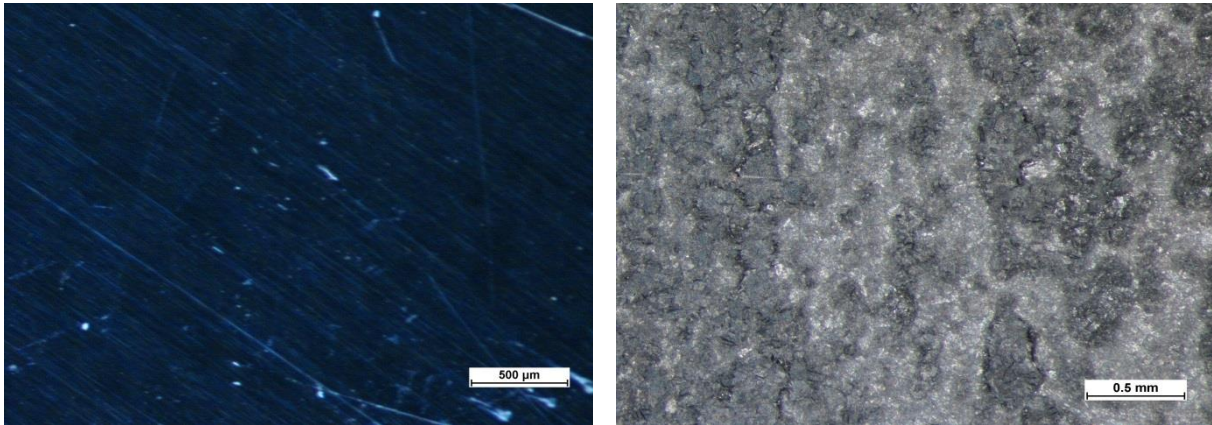
Obr. 199 Vlevo stav povrchu před zkouškou a vpravo stav povrchu po zkoušce u povlaku NiCrBSi (zvětšení 40x)



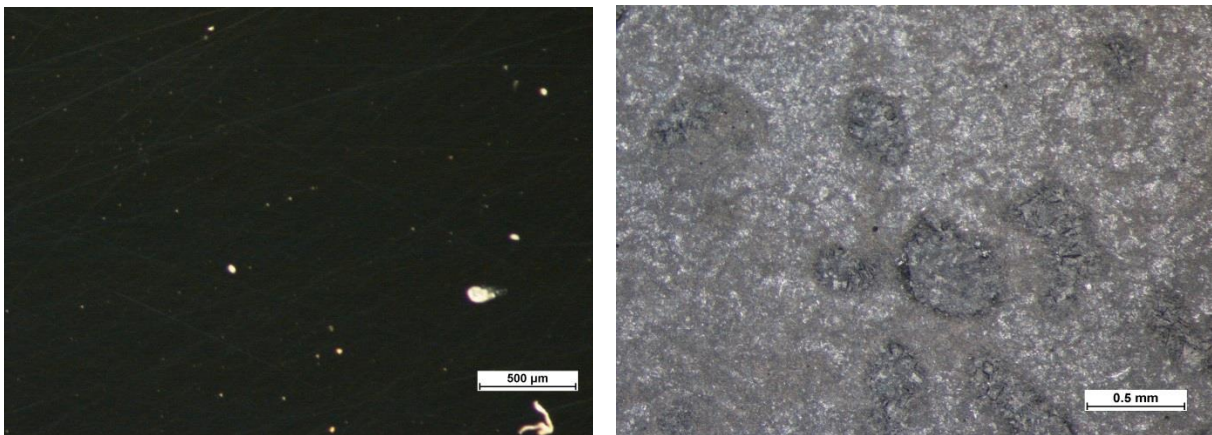
Obr. 200 Vlevo stav povrchu před zkouškou a vpravo stav povrchu po zkoušce u povlaku Hastelloy C-276 (zvětšení 40x)



Obr. 201 Vlevo stav povrchu před zkouškou a vpravo stav povrchu po zkoušce u povlaku Stellite 6 (zvětšení 40x)

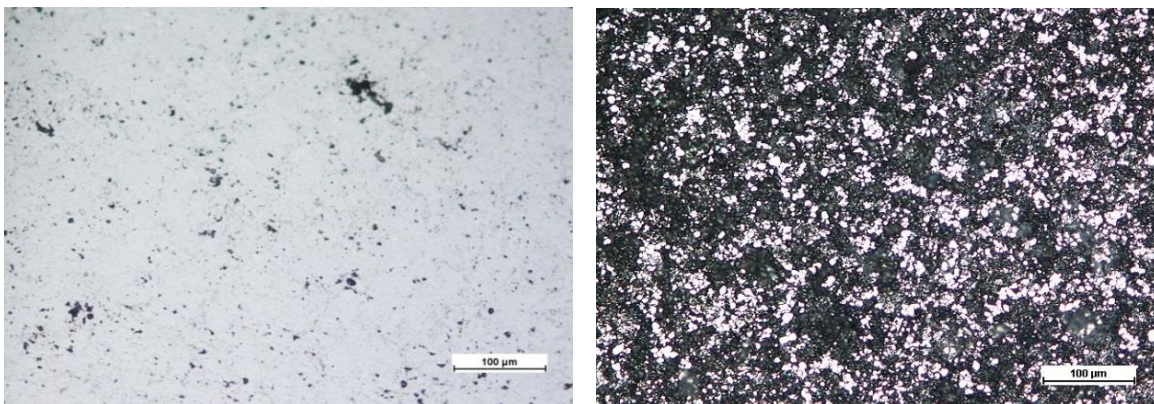


Obr. 202 Vlevo stav povrchu před zkouškou a vpravo stav povrchu po zkoušce u nitridované oceli X22 s aktivací povrchu pomocí TiH (zvětšení 40x)

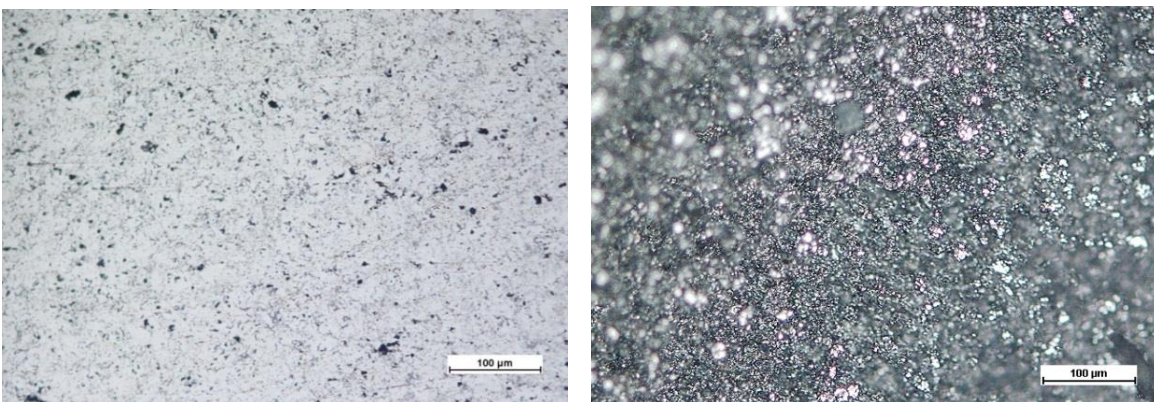


Obr. 203 Vlevo stav povrchu před zkouškou a vpravo stav povrchu po zkoušce u nitridované oceli X22 bez aktivace povrchu pomocí TiH (zvětšení 40x)

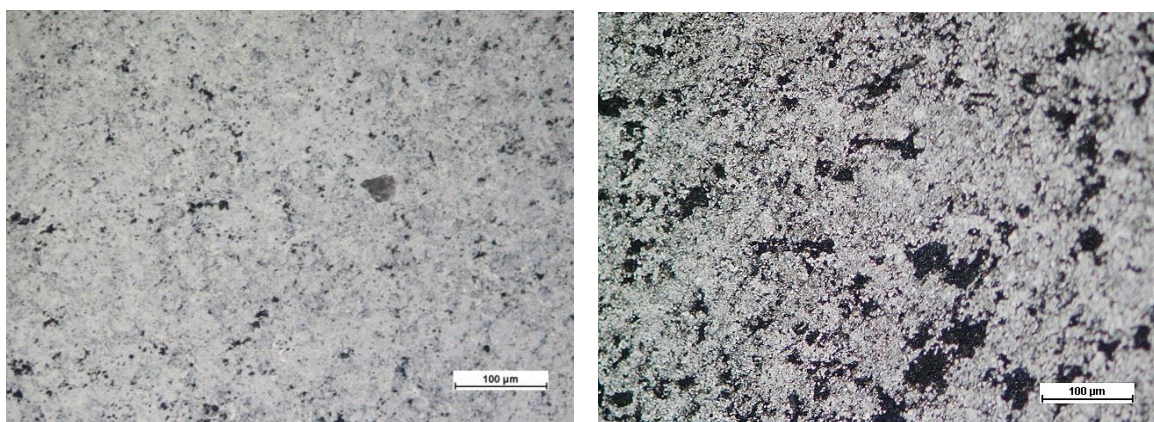
Příloha 8: Metalografická struktura zachycená světelnou mikroskopií



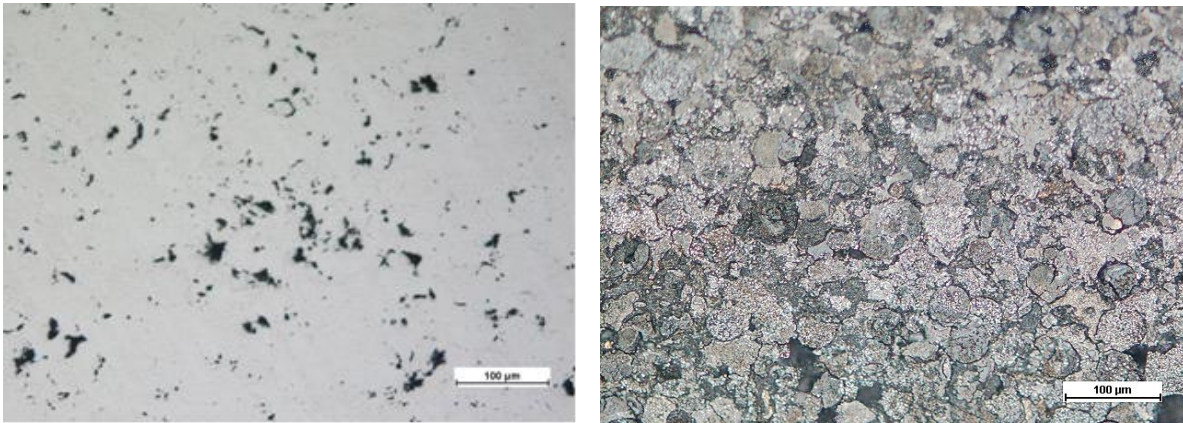
Obr. 204 Vlevo stav povrchu před zkouškou a vpravo stav povrchu po zkoušce u povlaku Cr_2C_3 -NiCr (zvětšení 200x)



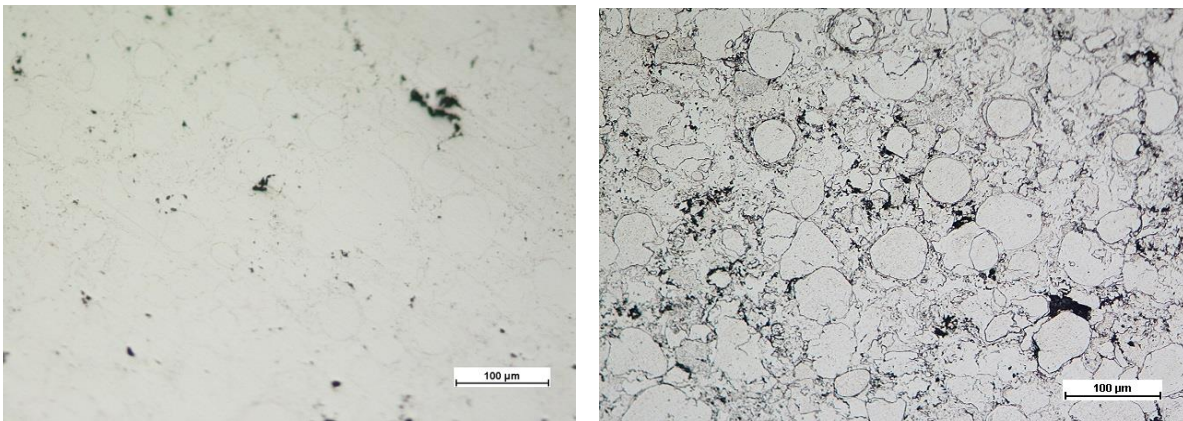
Obr. 205 Vlevo stav povrchu před zkouškou a vpravo stav povrchu po zkoušce u povlaku Cr_2C_3 -CoNiCrAlY (zvětšení 200x)



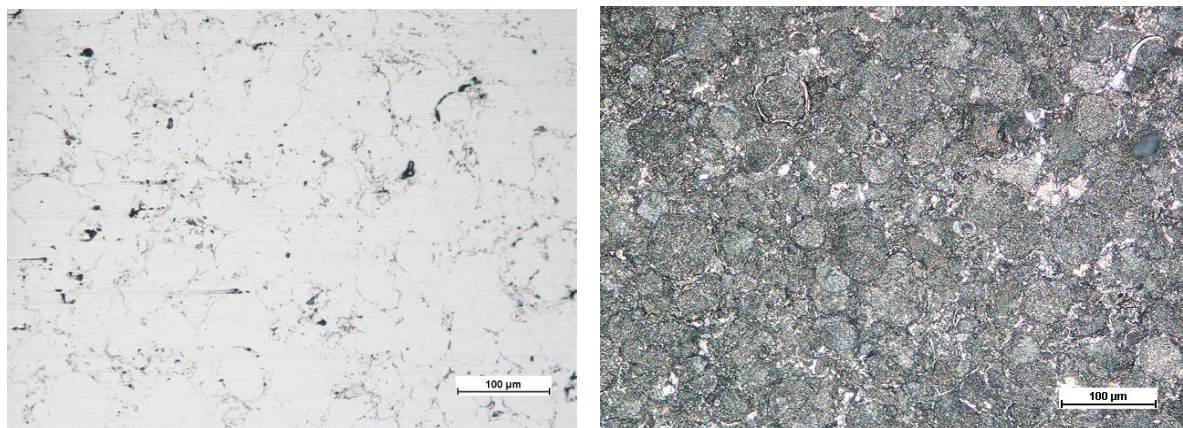
Obr. 206 Vlevo stav povrchu před zkouškou a vpravo stav povrchu po zkoušce u povlaku TiMoCN-Ni (zvětšení 200x)



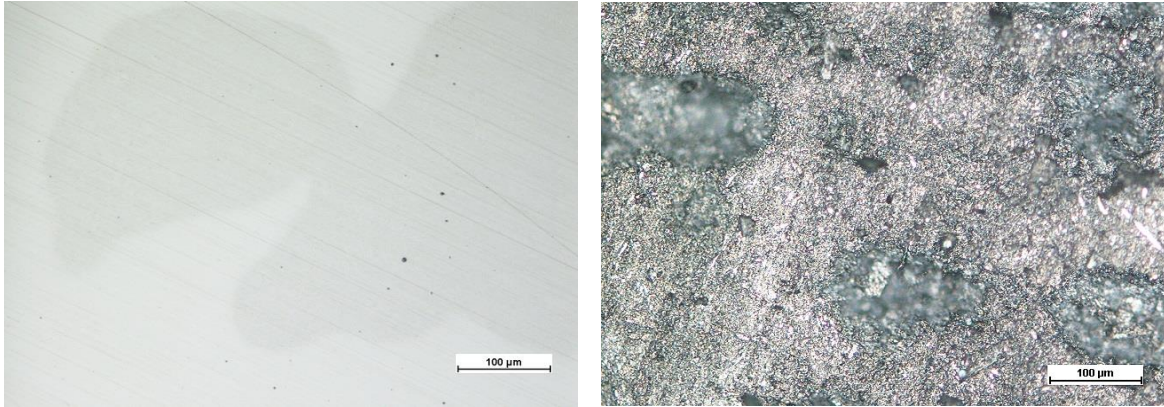
Obr. 207 Vlevo stav povrchu před zkouškou a vpravo stav povrchu po zkoušce u povlaku NiCrBSi (zvětšení 200x)



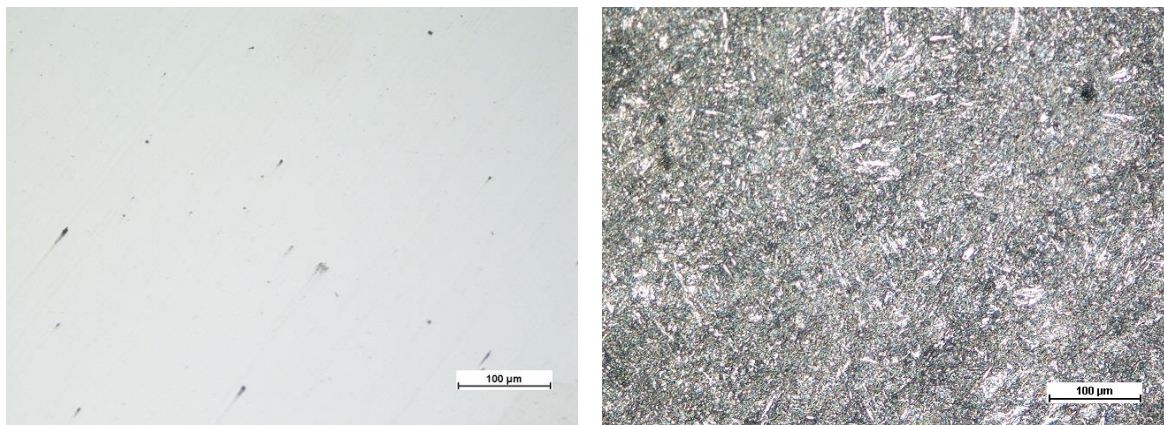
Obr. 208 Vlevo stav povrchu před zkouškou a vpravo stav povrchu po zkoušce u povlaku Hastelloy C-276 (zvětšení 200x)



Obr. 209 Vlevo stav povrchu před zkouškou a vpravo stav povrchu po zkoušce u povlaku Stellite 6 (zvětšení 200x)

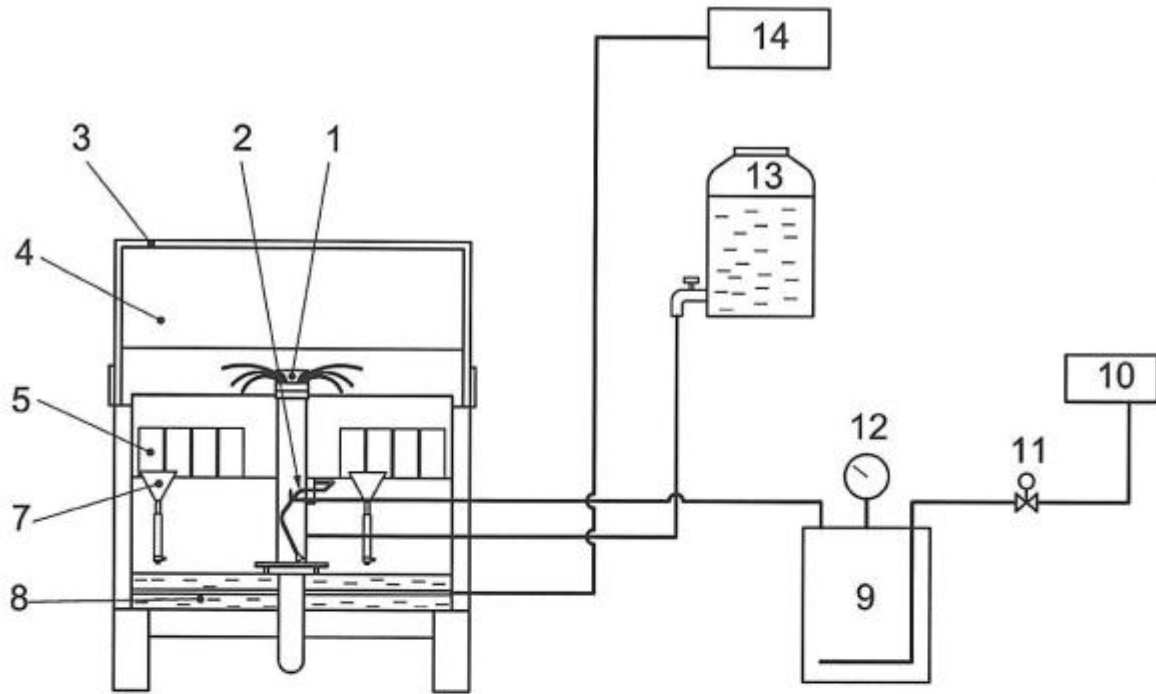


Obr. 210 Vlevo stav povrchu před zkouškou a vpravo stav povrchu po zkoušce u nitridované oceli X22 s aktivací povrchu pomocí TiH (zvětšení 200x)

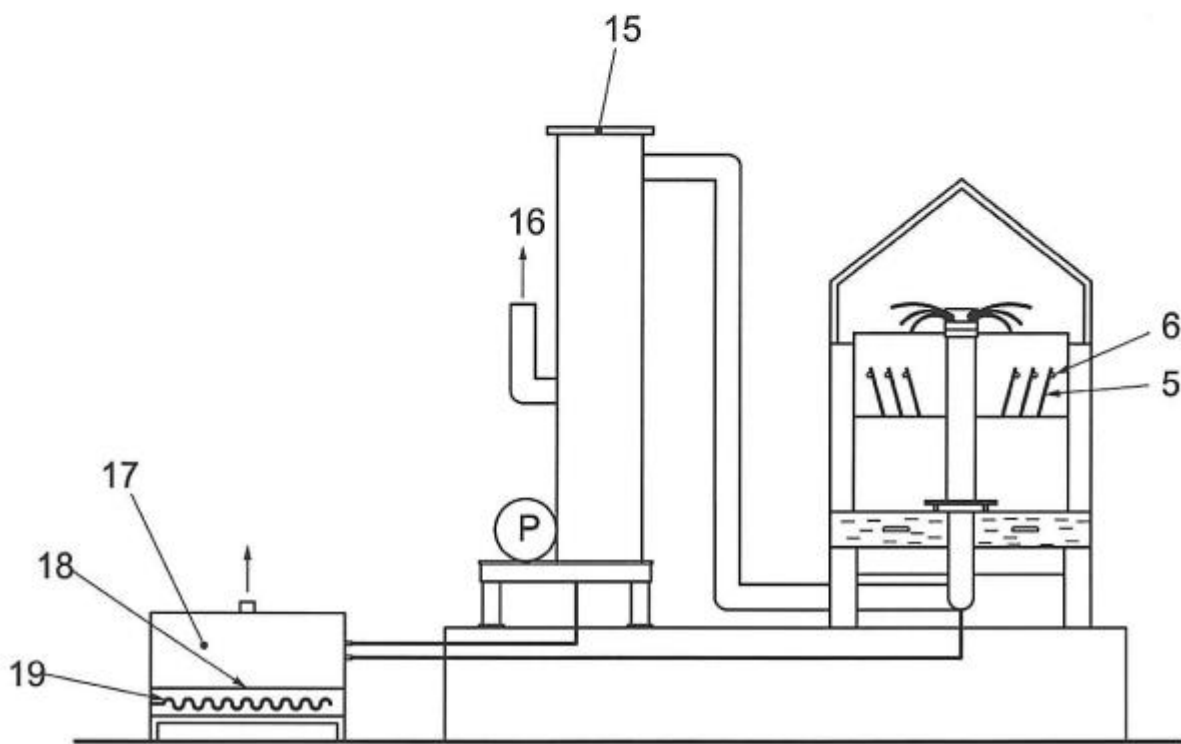


Obr. 211 Vlevo stav povrchu před zkouškou a vpravo stav povrchu po zkoušce u nitridované oceli X22 bez aktivace povrchu pomocí TiH (zvětšení 200x)

Příloha 9: Schematické znázornění konstrukce zkušební komory



a) Pohled zepředu



b) Pohled ze strany

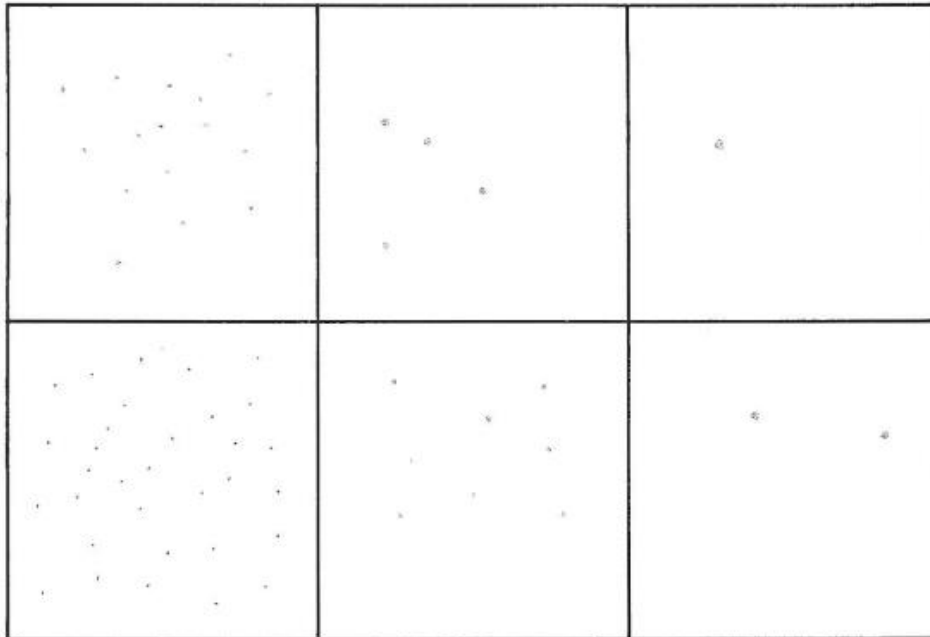
Legenda:

1. věž pro rozprašování mlhy
2. rozprašovač
3. víko
4. zkušební komora
5. zkušební vzorek
6. držák zkušebního vzorku
7. sběrací zařízení
8. komora
9. sycení vzduchu
10. kompresor vzduchu
11. solenoidový ventil
12. tlakoměr
13. nádrž na zkušební roztok
14. regulace teploty
15. úprava vypuštěné solné mlhy
16. odtah vzduchu
17. úprava vypouštěné odpadní vody
18. odpadní nádrž
19. topení

Příloha 10: Obrazové standardy pro povlaky anodické vůči podkladovému kovu

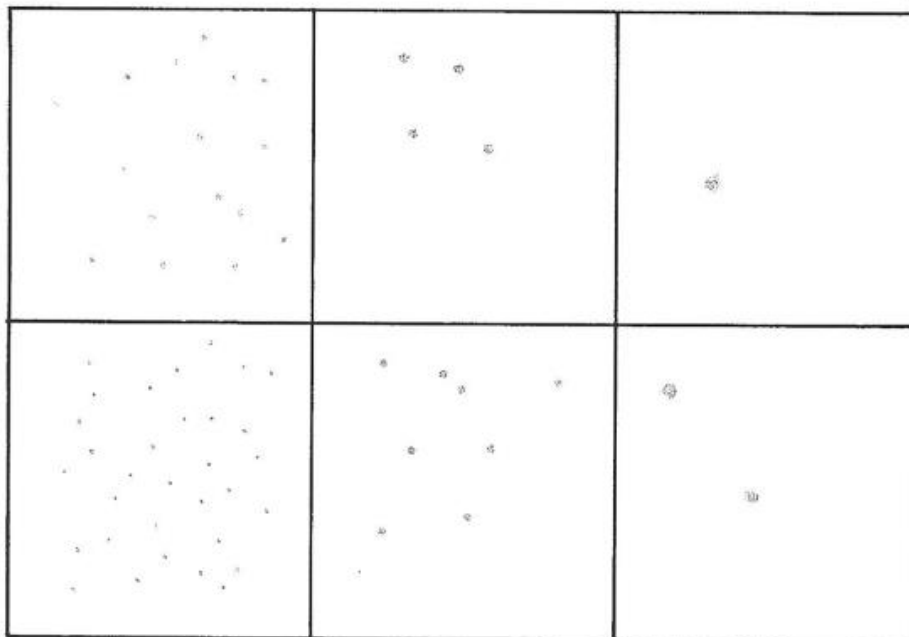
Stupeň 9

0,1 %



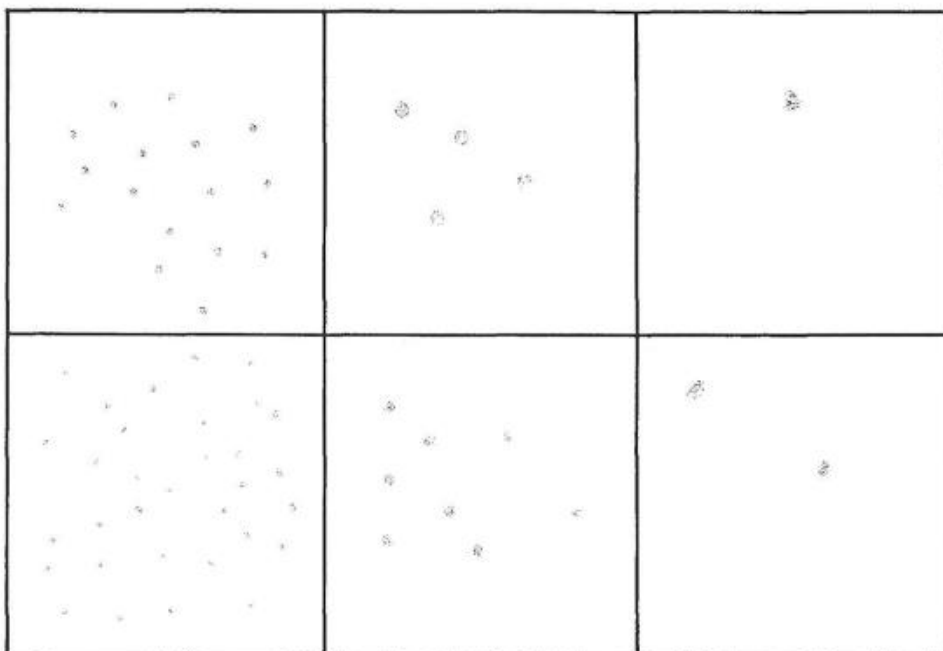
Stupeň 8

0,25 %



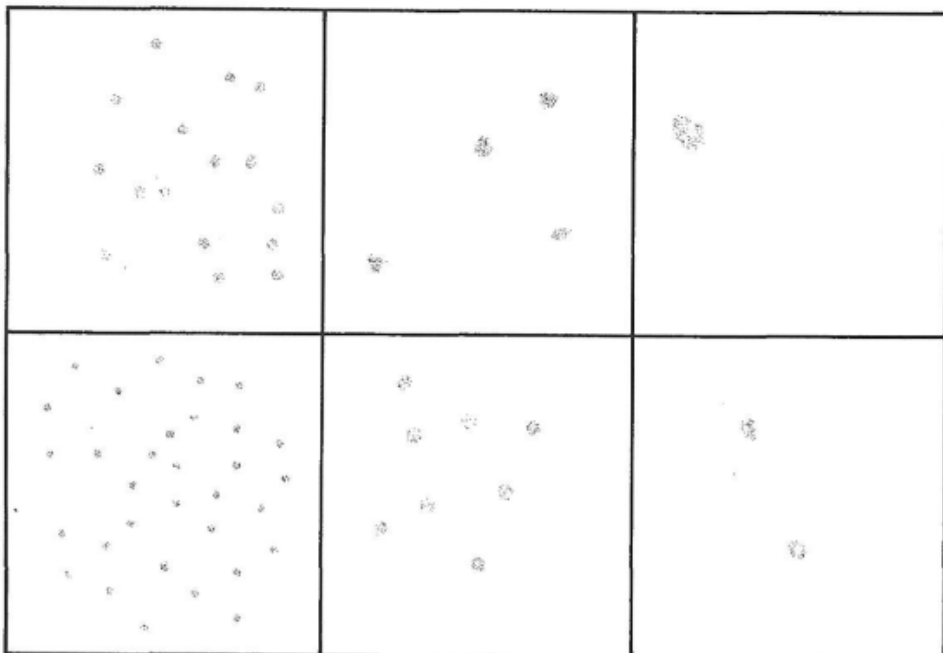
Stupeň 7

0,5 %



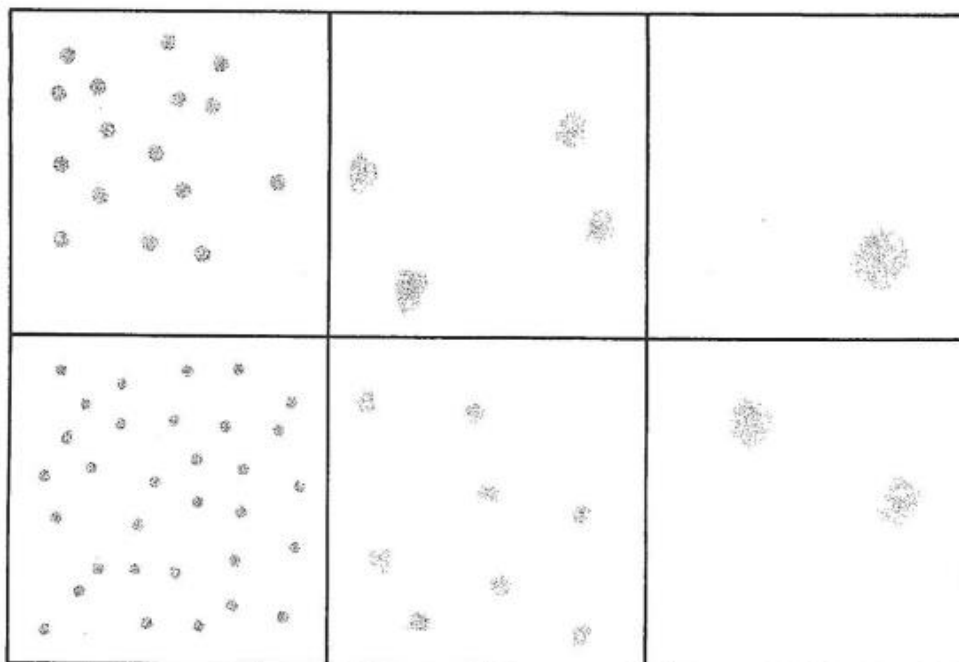
Stupeň 6

1 %



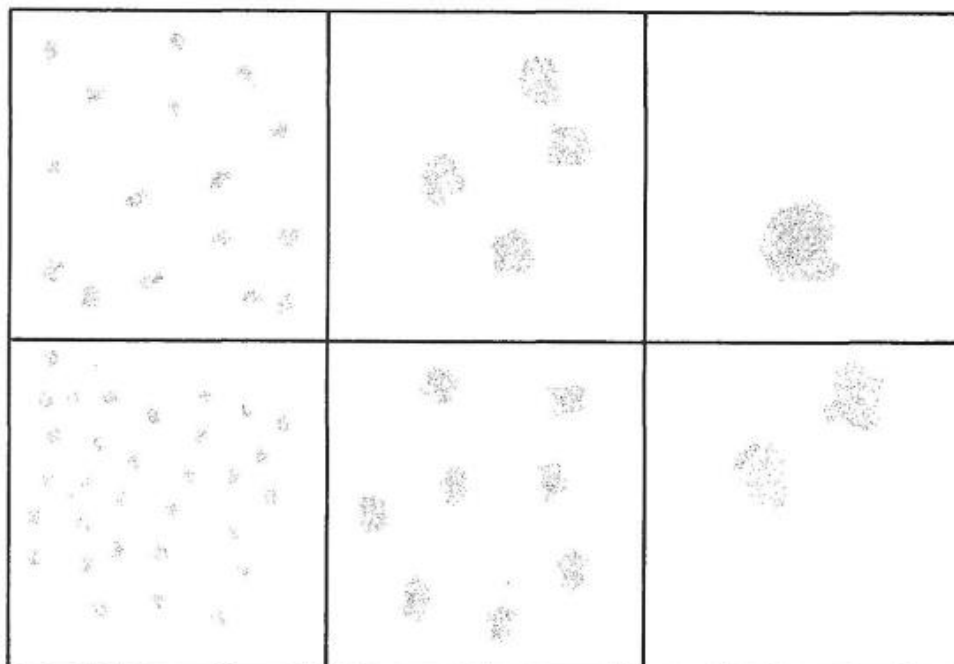
Stupeň 5

2,5 %



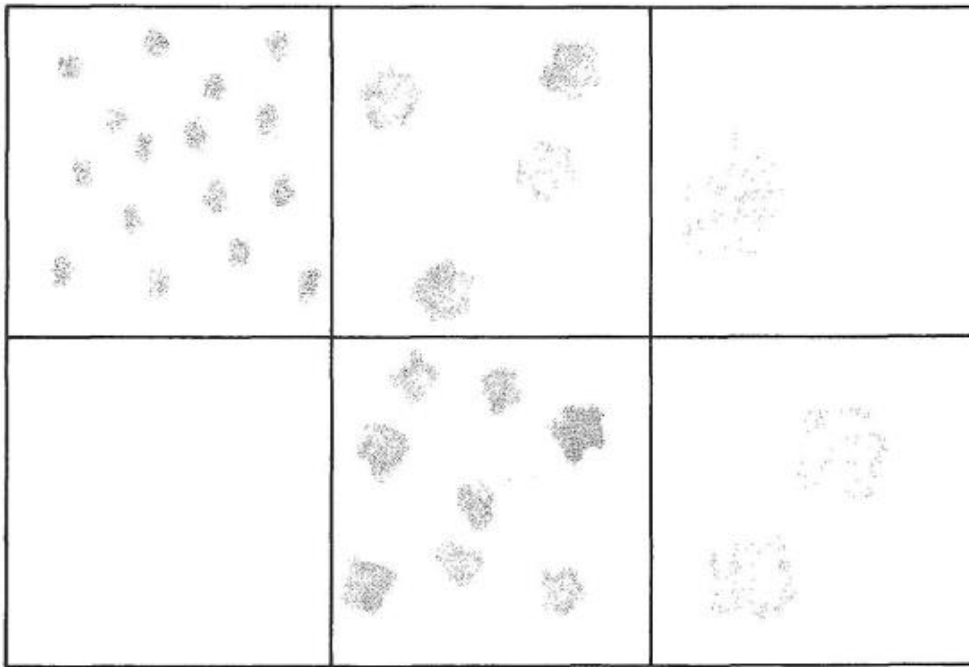
Stupeň 4

5 %



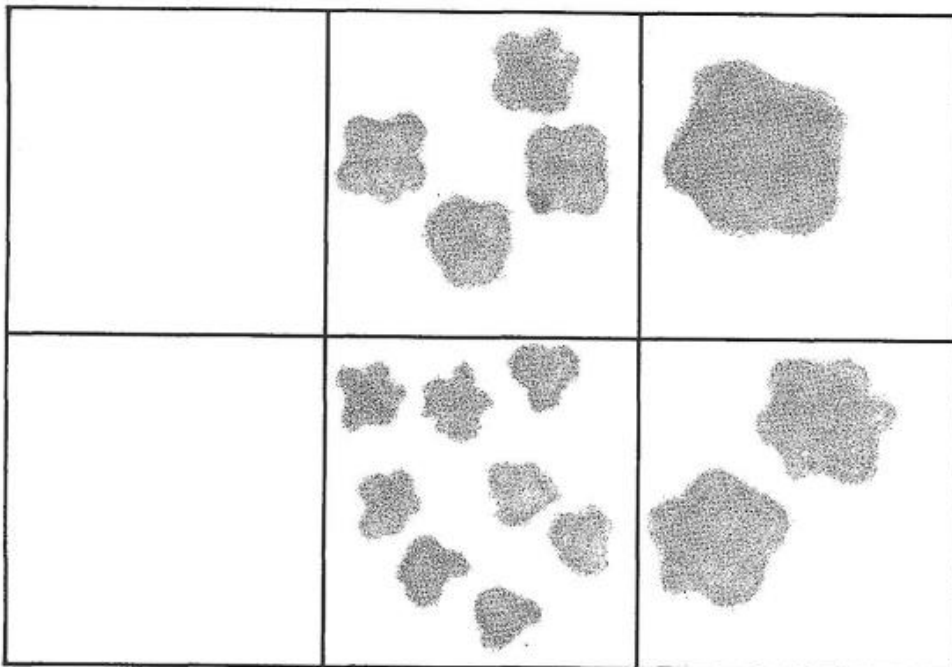
Stupeň 3

10 %



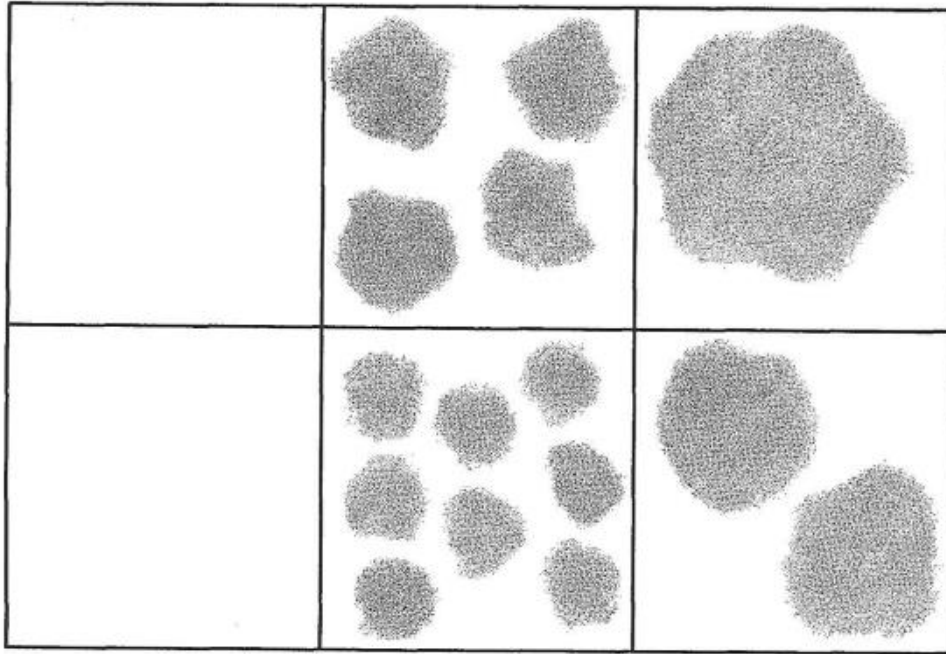
Stupeň 2

25 %



Stupeň 1

50 %



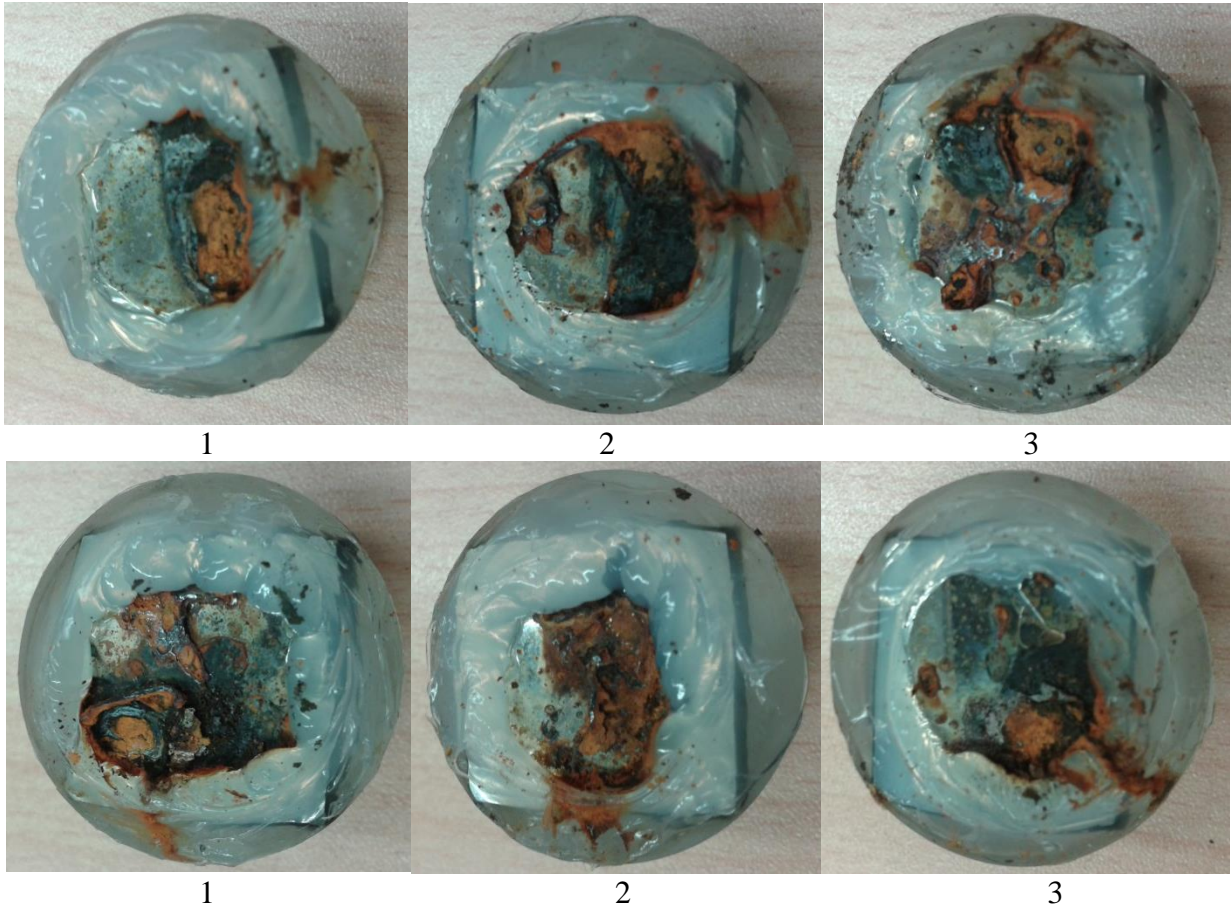
Příloha 11: Fotografie všech hodnocených povlaků



Obr. 212 Hodnocené cermetové povlaky sestupně Cr_3C_2 -25%NiCr, Cr_3C_2 -25%CoNiCrAlY a TiMoCN-Ni

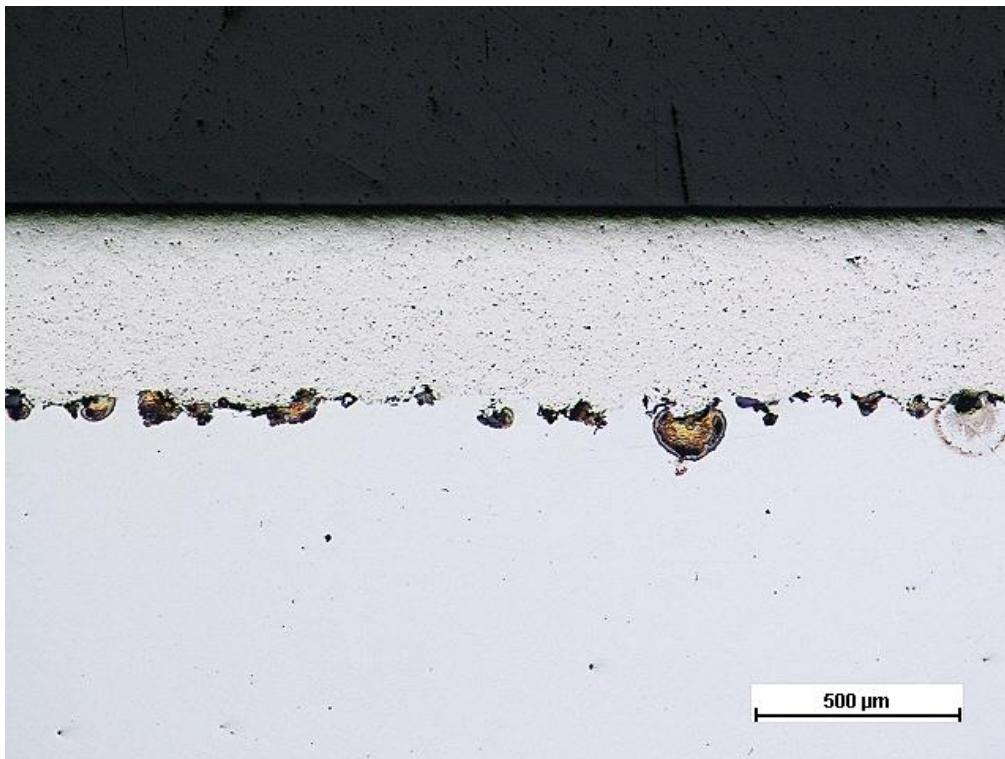


Obr. 213 Hodnocené slitinové povlaky sestupně Stellite 6, Hastelloy C-276 a NiCrBSi

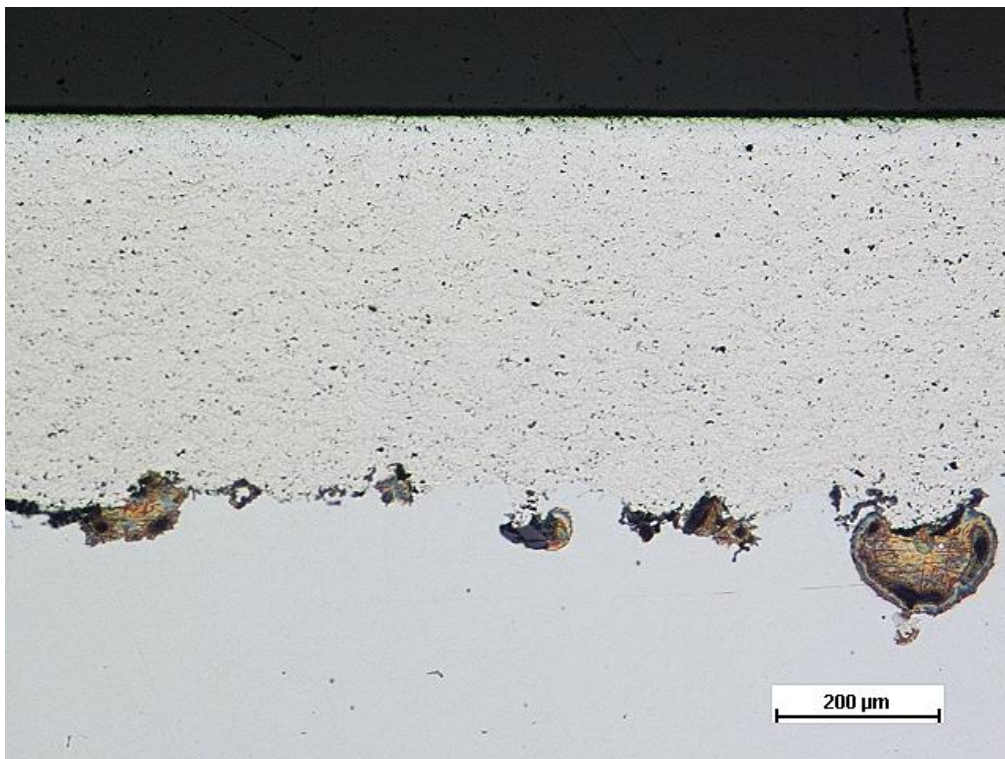


Obr. 214 Nitridovaná nerezová ocel Wr.Nr. 1.4923 sestupně s aktivací povrchu pomocí TiH, bez aktivace povrchu

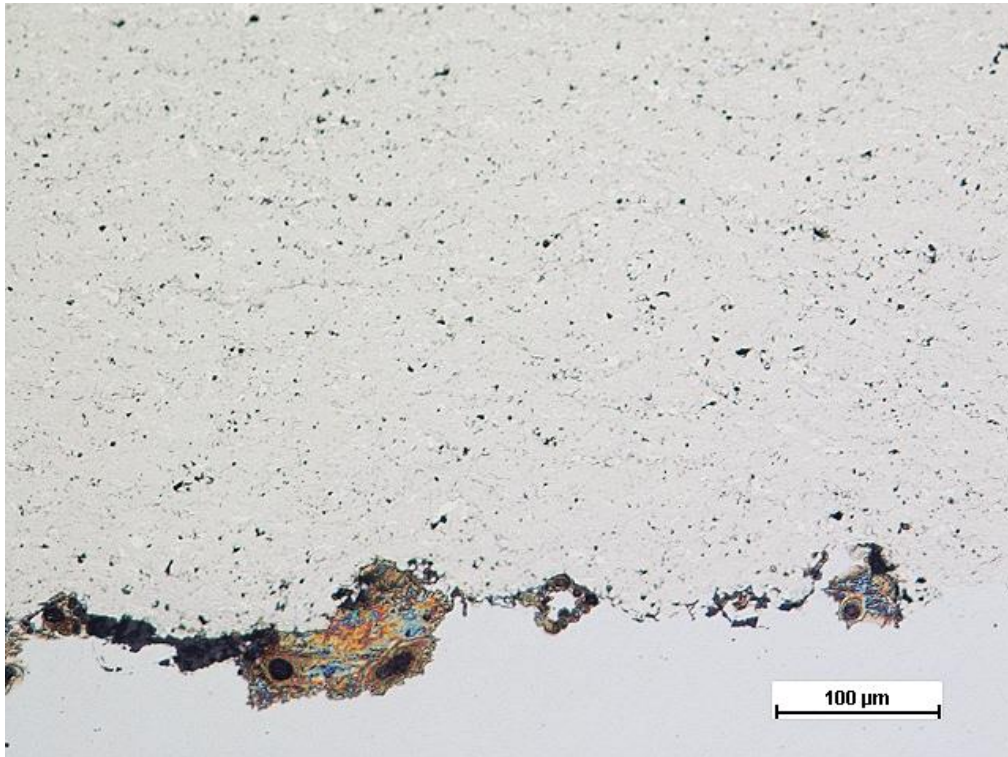
Příloha 12: Mikrostruktura jednotlivých povrchových ochran v řezu



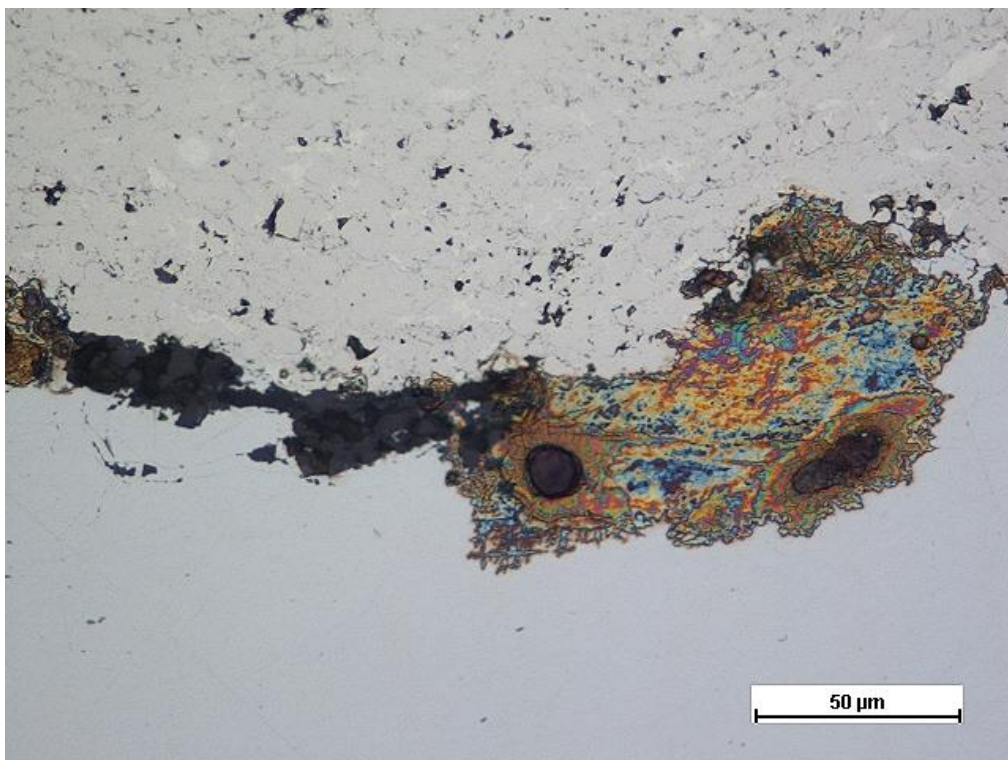
Obr. 215 Povlak Cr_3C_2 -25%NiCr, OM, zvětšení 50x



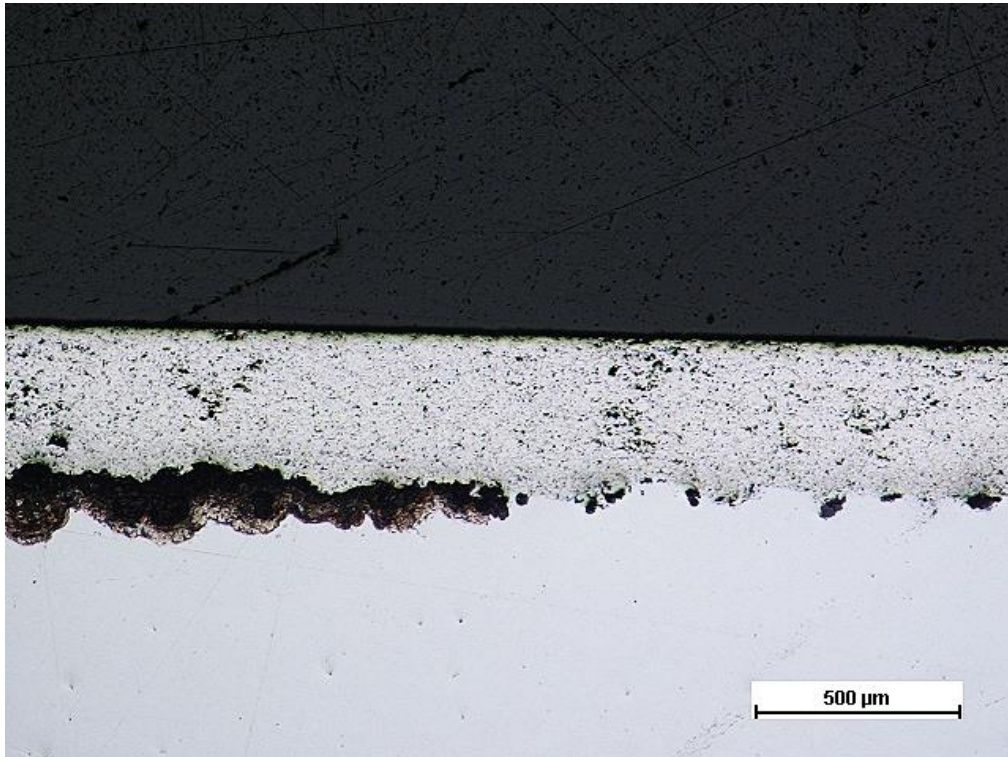
Obr. 216 Povlak Cr_3C_2 -25%NiCr, OM, zvětšení 100x



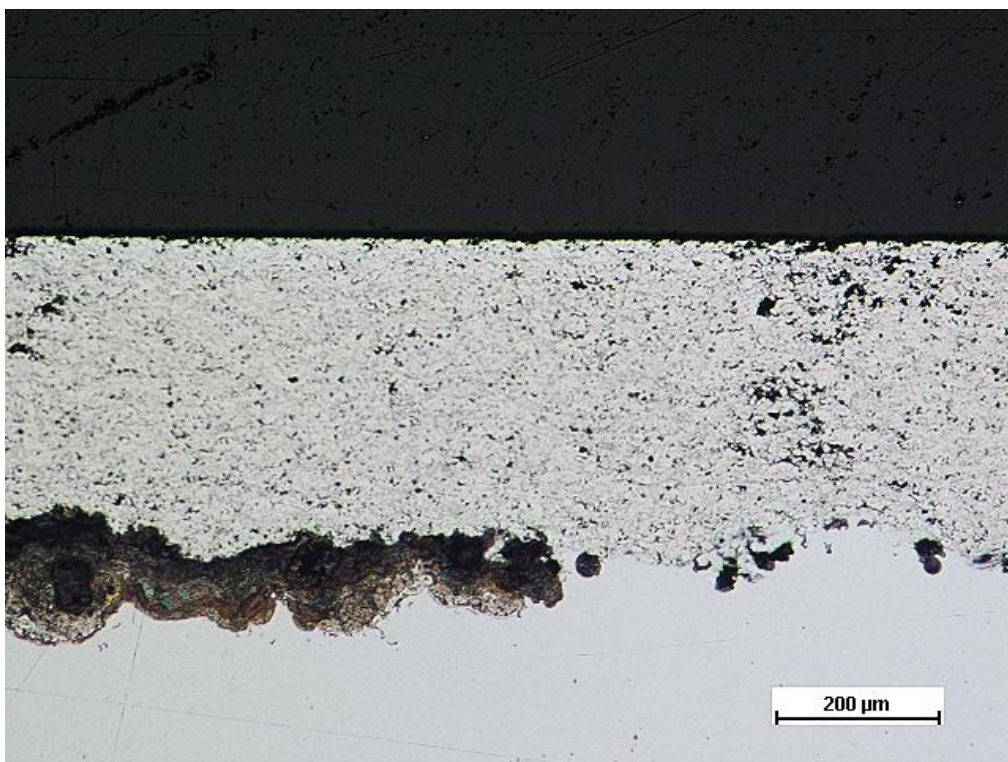
Obr. 217 Powlak Cr₃C₂-25%NiCr, OM, zvětšení 200x



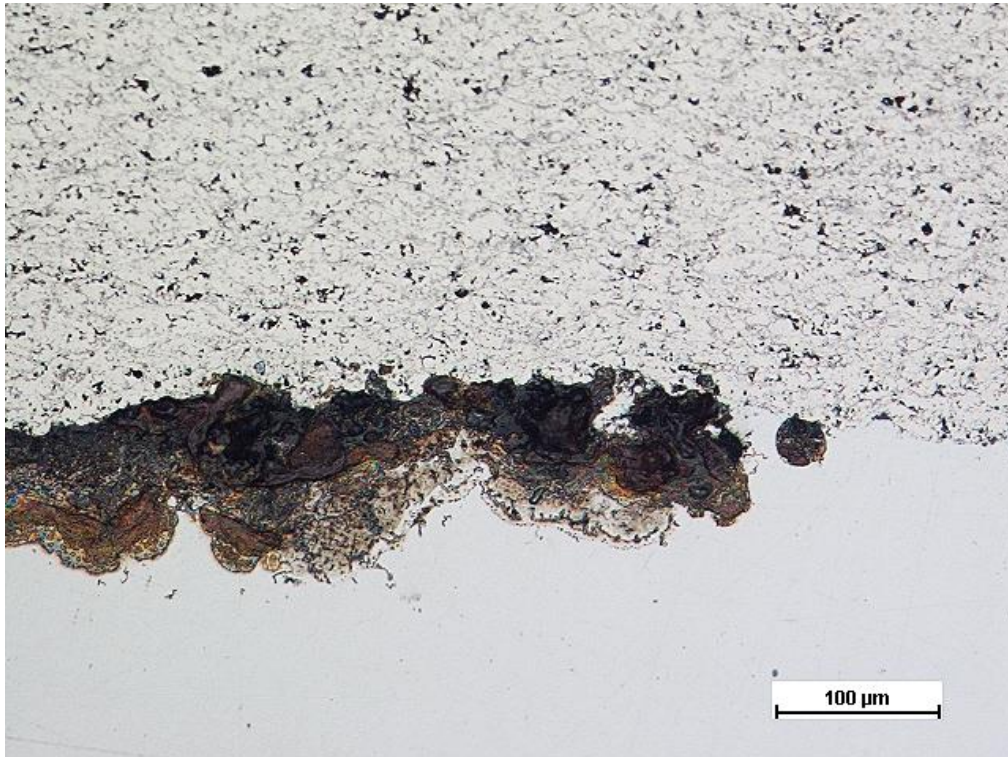
Obr. 218 Powlak Cr₃C₂-25%NiCr, OM, zvětšení 500x



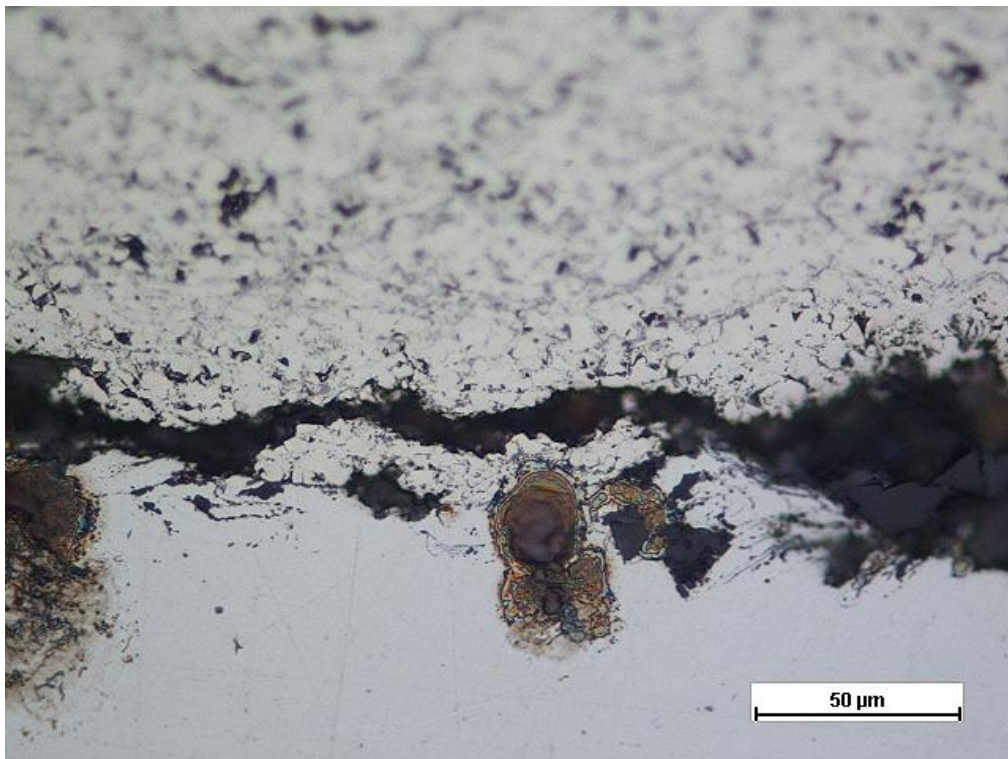
Obr. 219 Povlak Cr_3C_2 -25%CoNiCrAlY, OM, zvětšení 50x



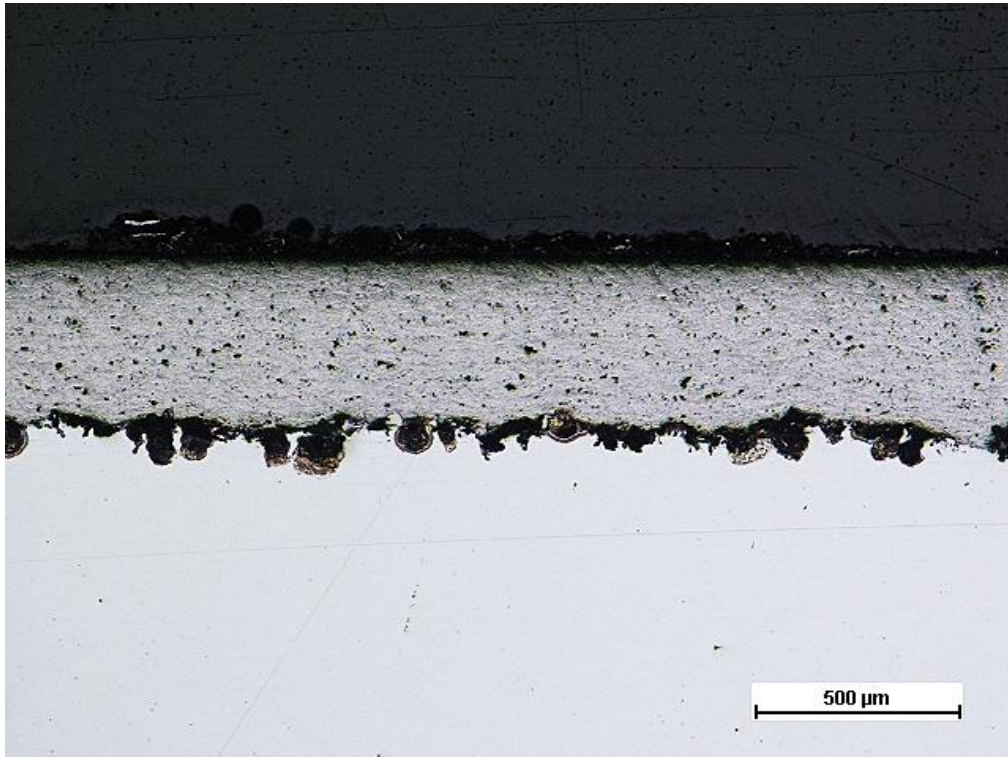
Obr. 220 Povlak Cr_3C_2 -25%CoNiCrAlY, OM, zvětšení 100x



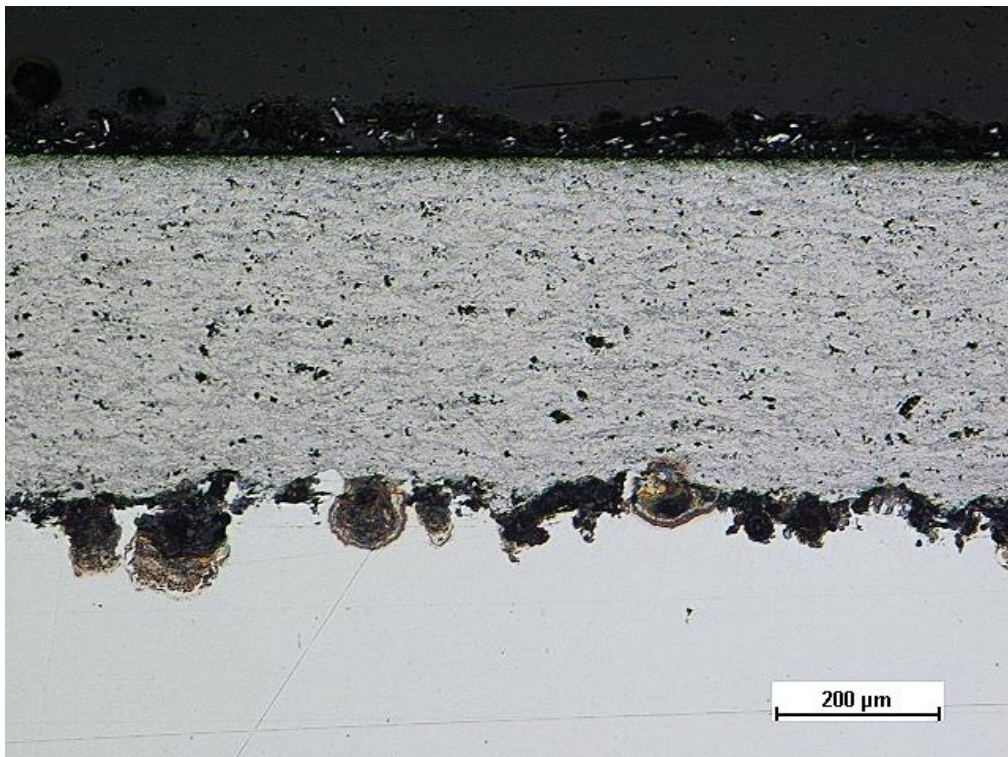
Obr. 221 Povlak Cr_3C_2 -25%CoNiCrAlY, OM, zvětšení 200x



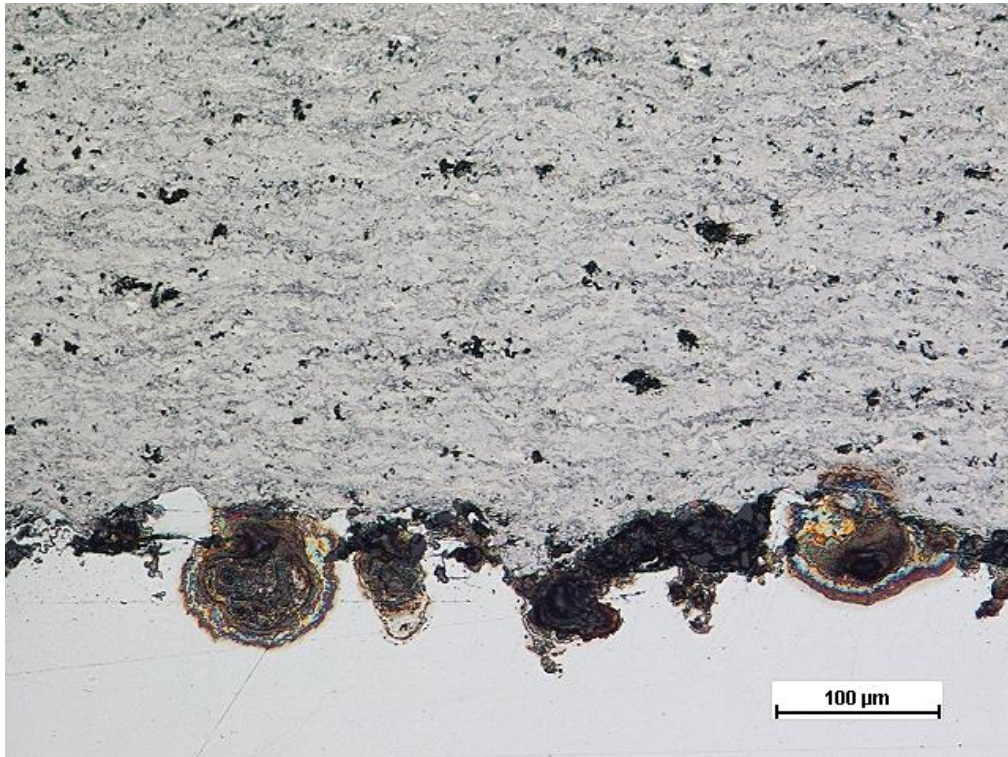
Obr. 222 Povlak Cr_3C_2 -25%CoNiCrAlY, OM, zvětšení 500x



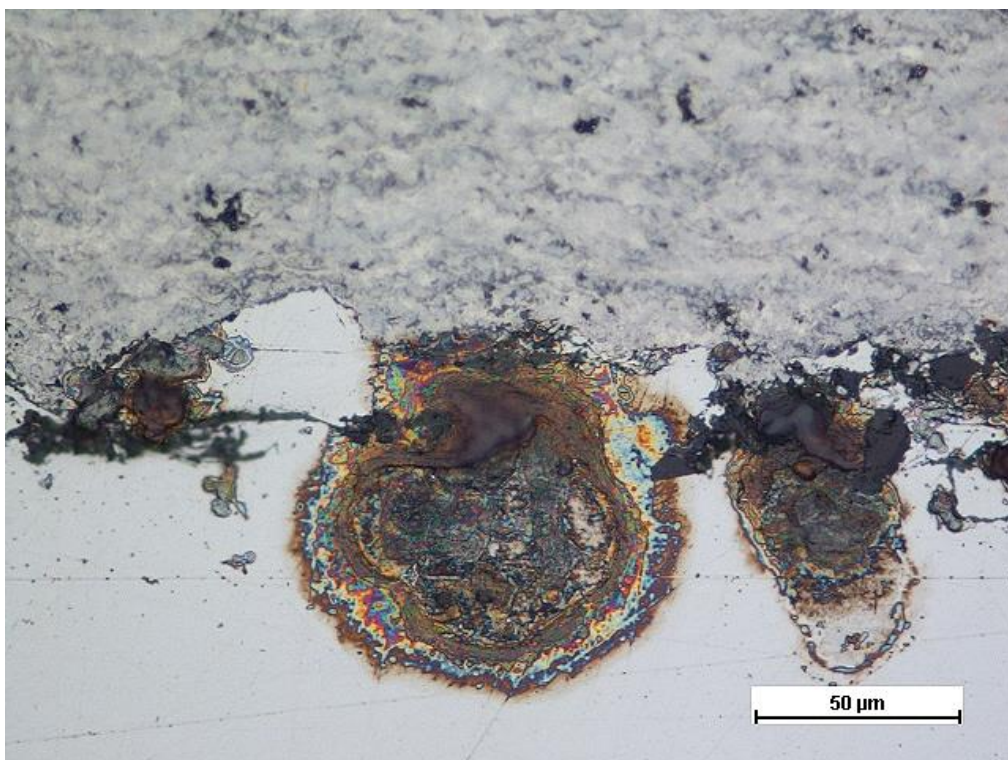
Obr. 223 Povlak TiMoCN-29%Ni, OM, zvětšení 50x



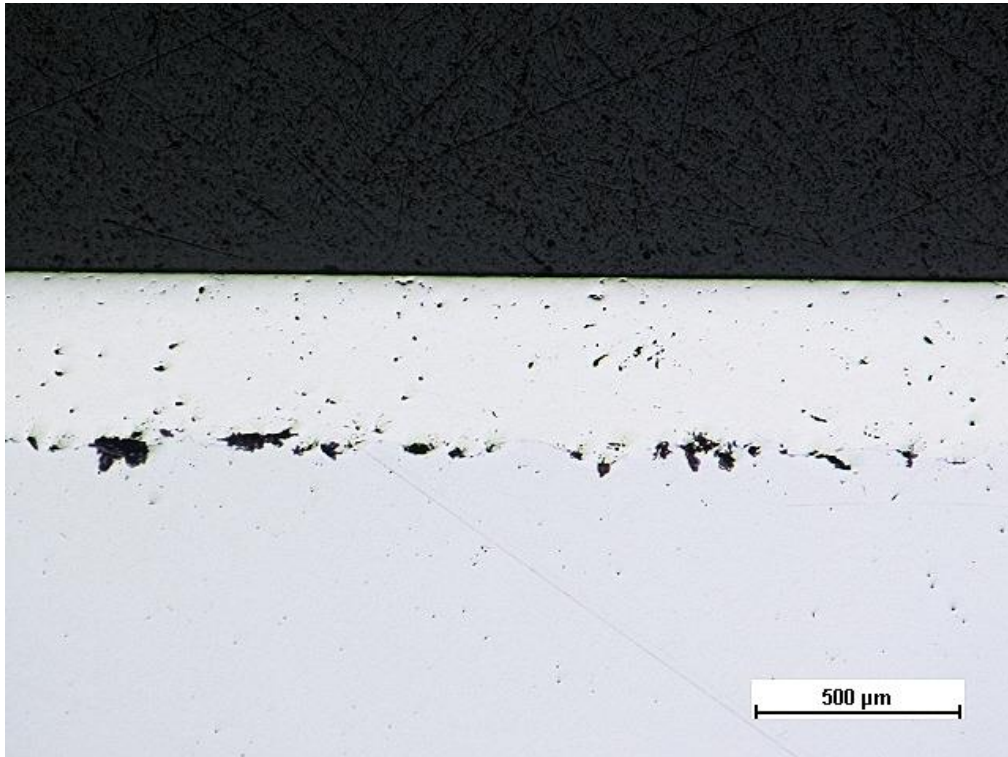
Obr. 224 Povlak TiMoCN-29%Ni, OM, zvětšení 100x



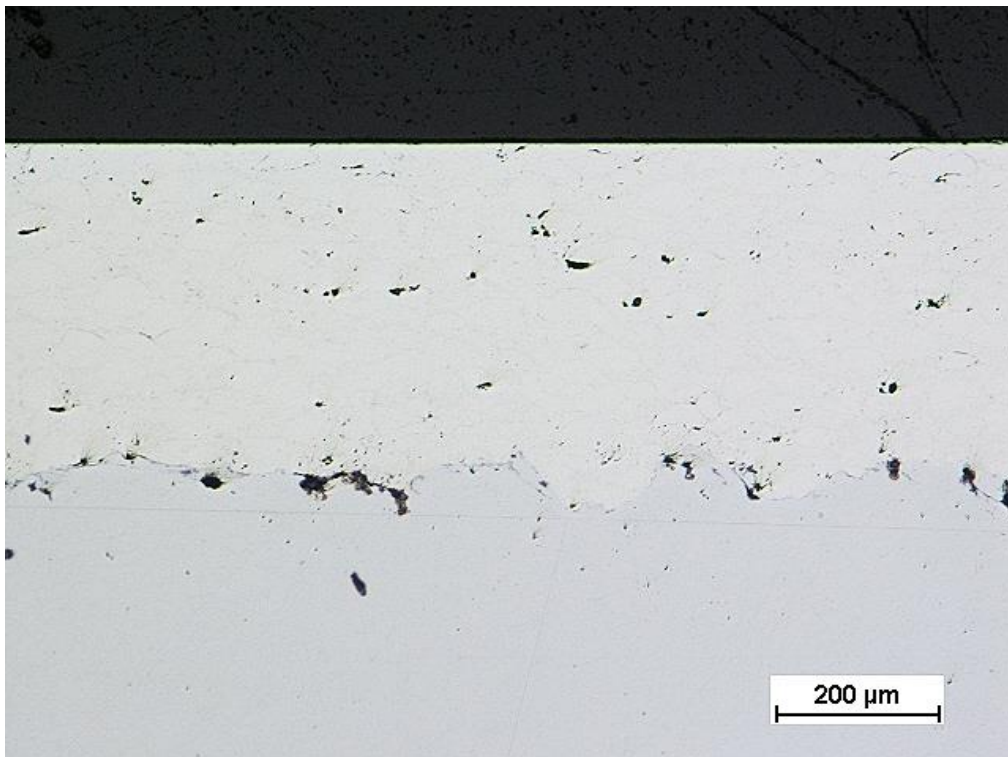
Obr. 225 Povlak TiMoCN-29%Ni, OM, zvětšení 200x



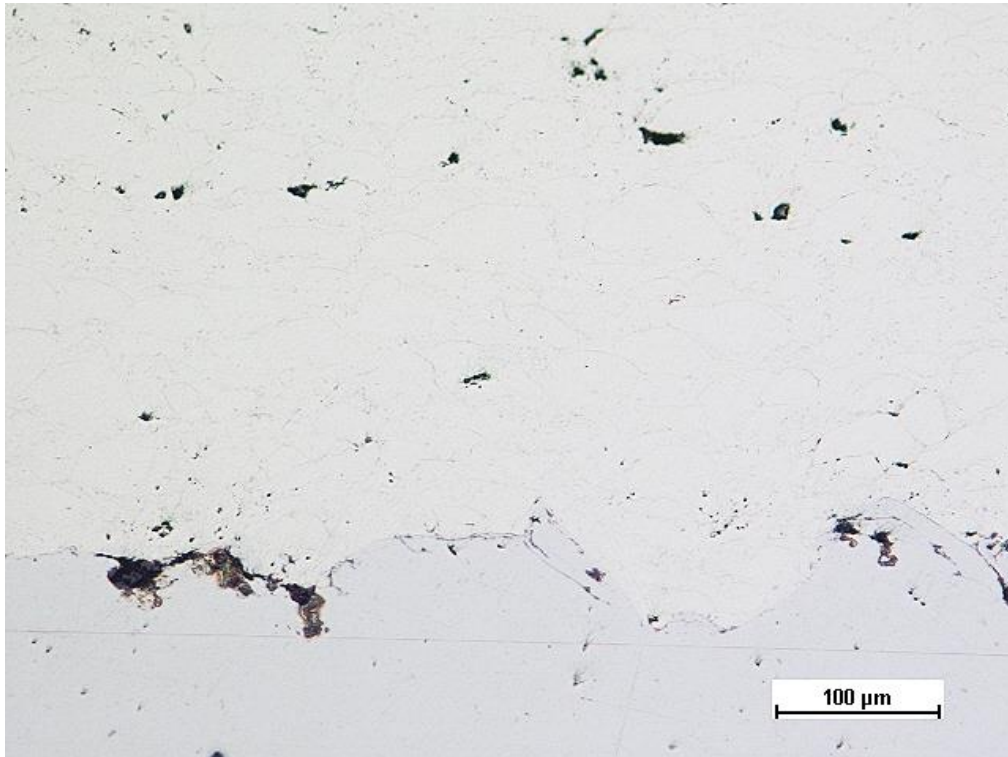
Obr. 226 Povlak TiMoCN-29%Ni, OM, zvětšení 500x



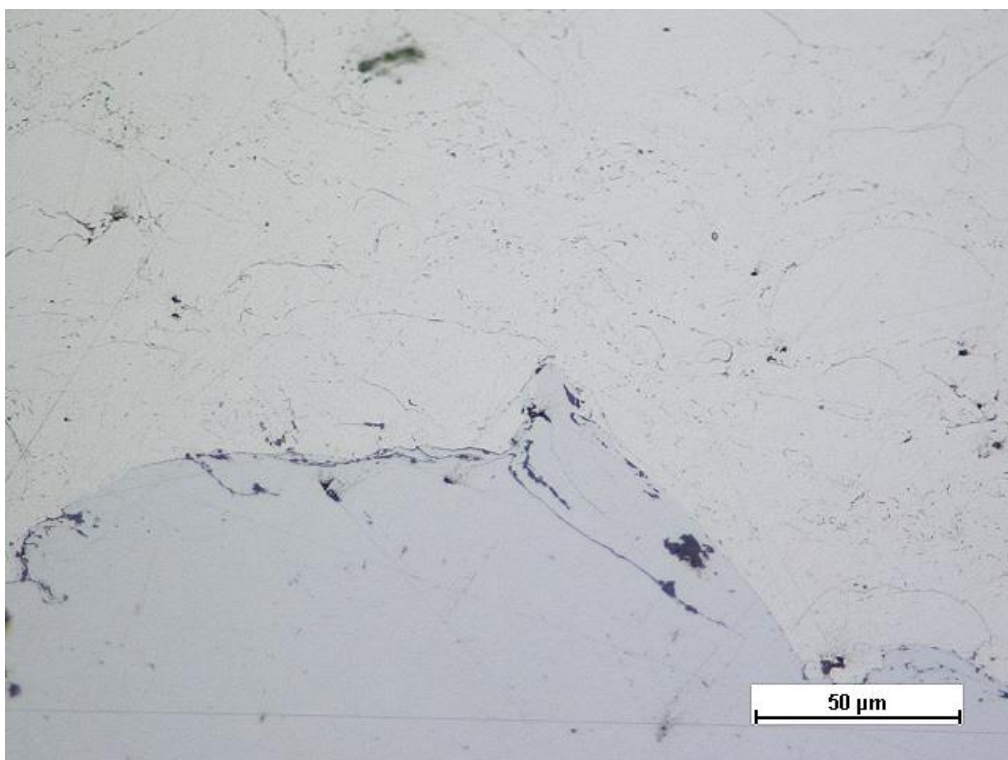
Obr. 227 Povlak Hastelloy C-276, OM, zvětšení 50x



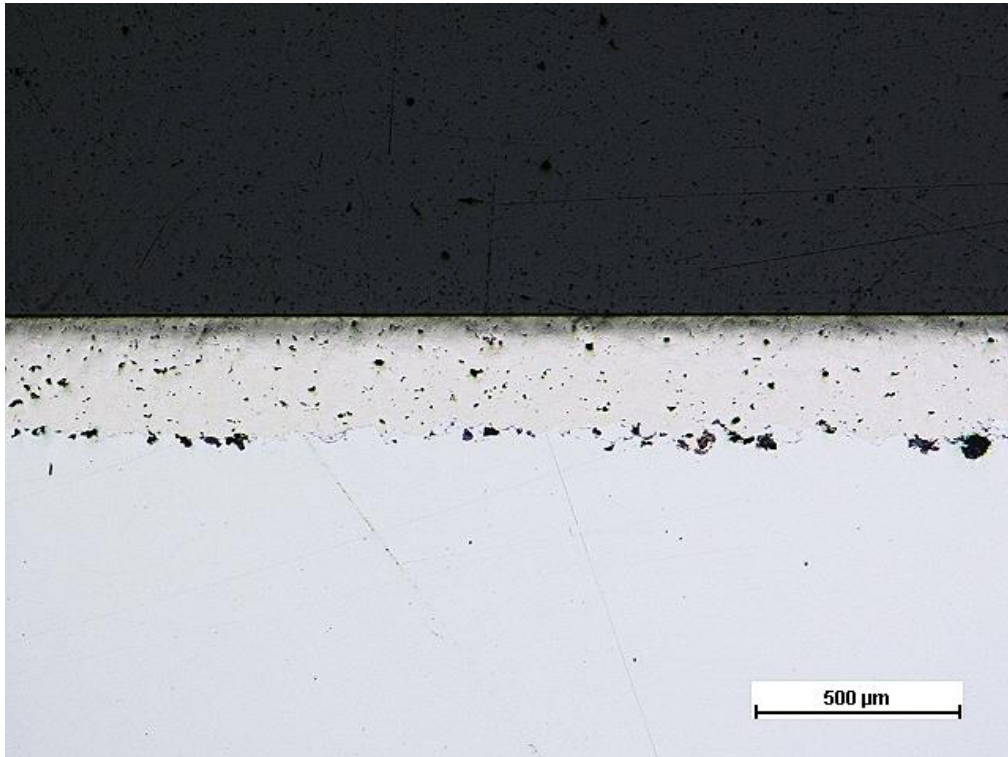
Obr. 228 Povlak Hastelloy C-276, OM, zvětšení 100x



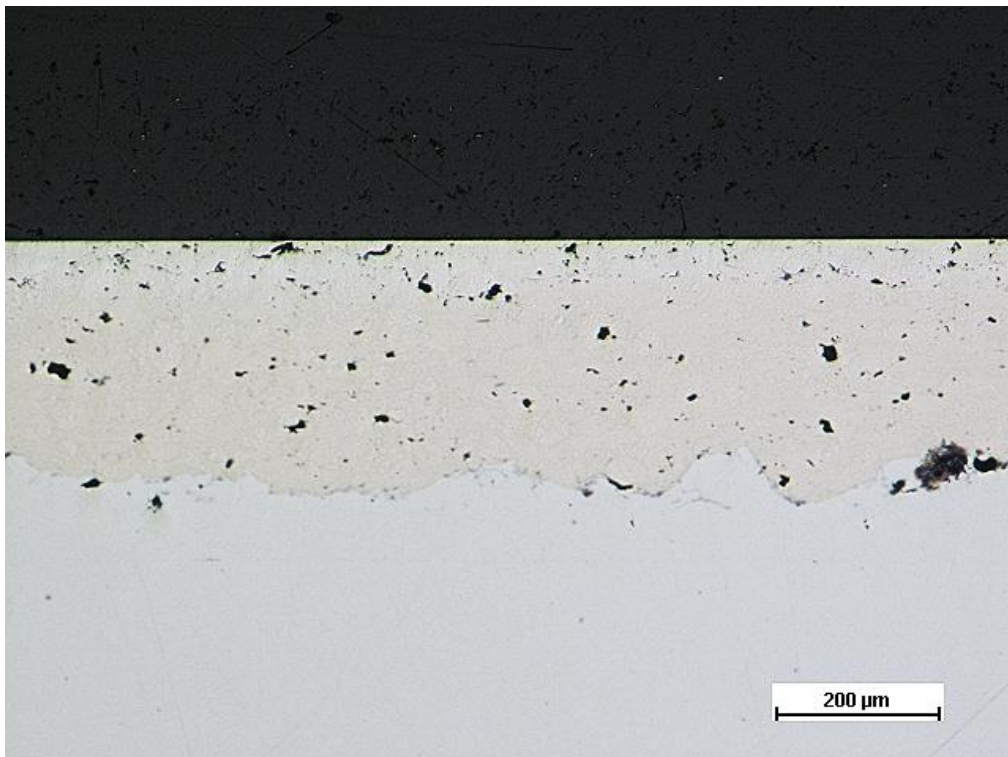
Obr. 229 Povlak Hastelloy C-276, OM, zvětšení 200x



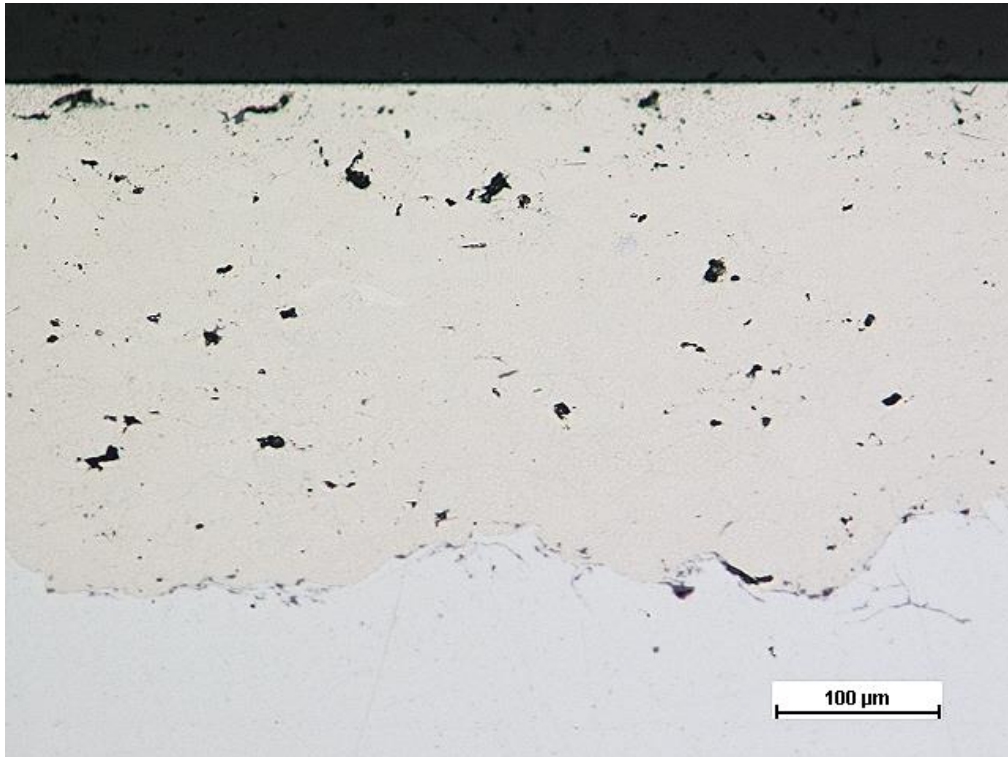
Obr. 230 Povlak Hastelloy C-276, OM, zvětšení 500x



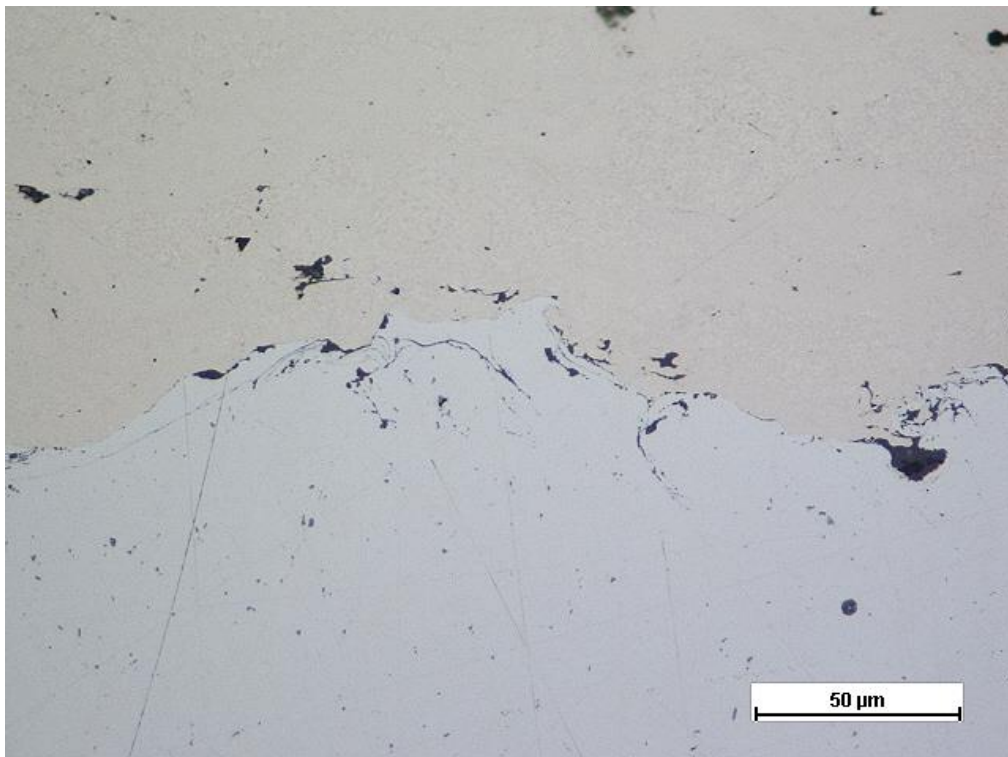
Obr. 231 Povlak NiCrBSi, OM, zvětšení 50x



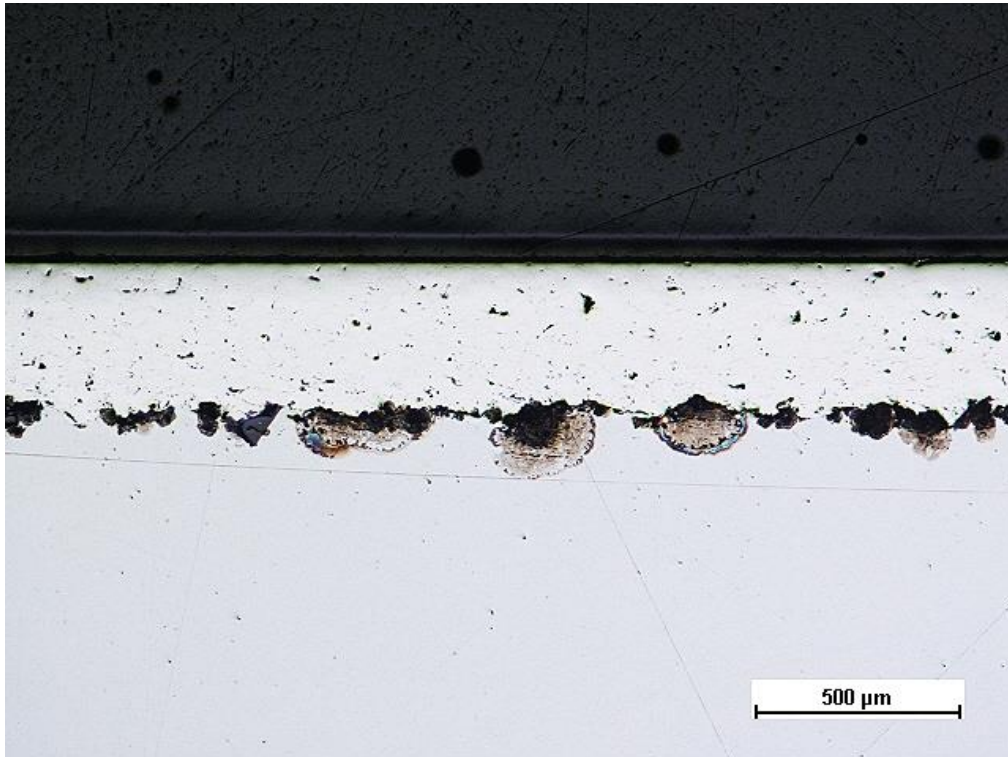
Obr. 232 Povlak NiCrBSi, OM, zvětšení 100x



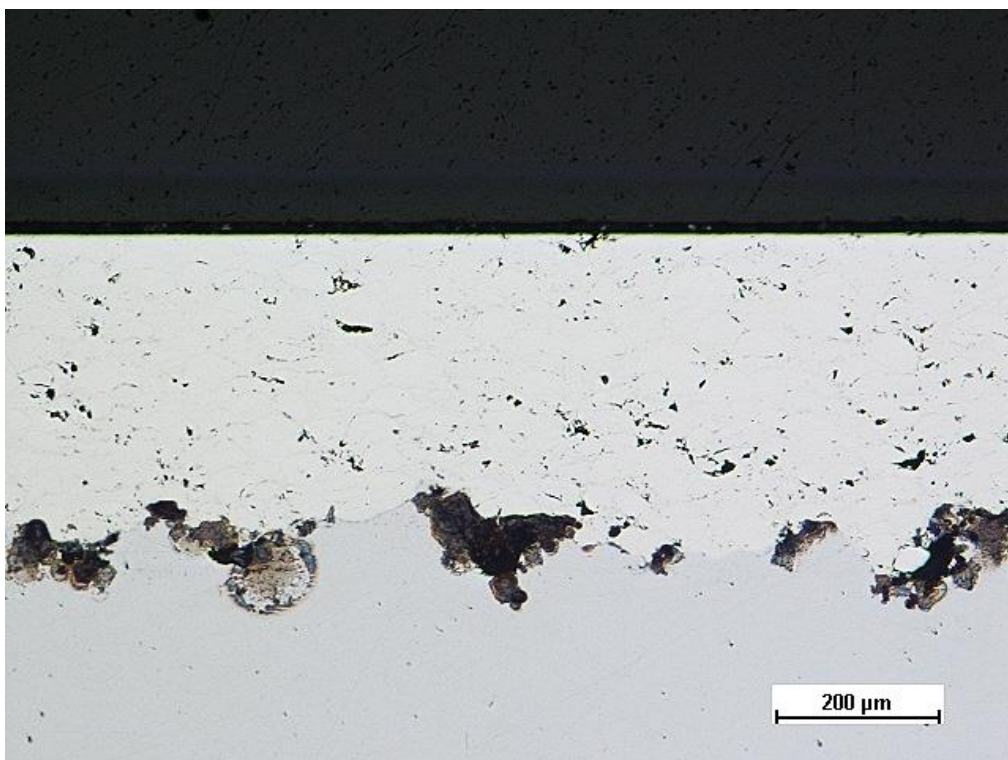
Obr. 233 Povlak NiCrBSi, OM, zvětšení 200x



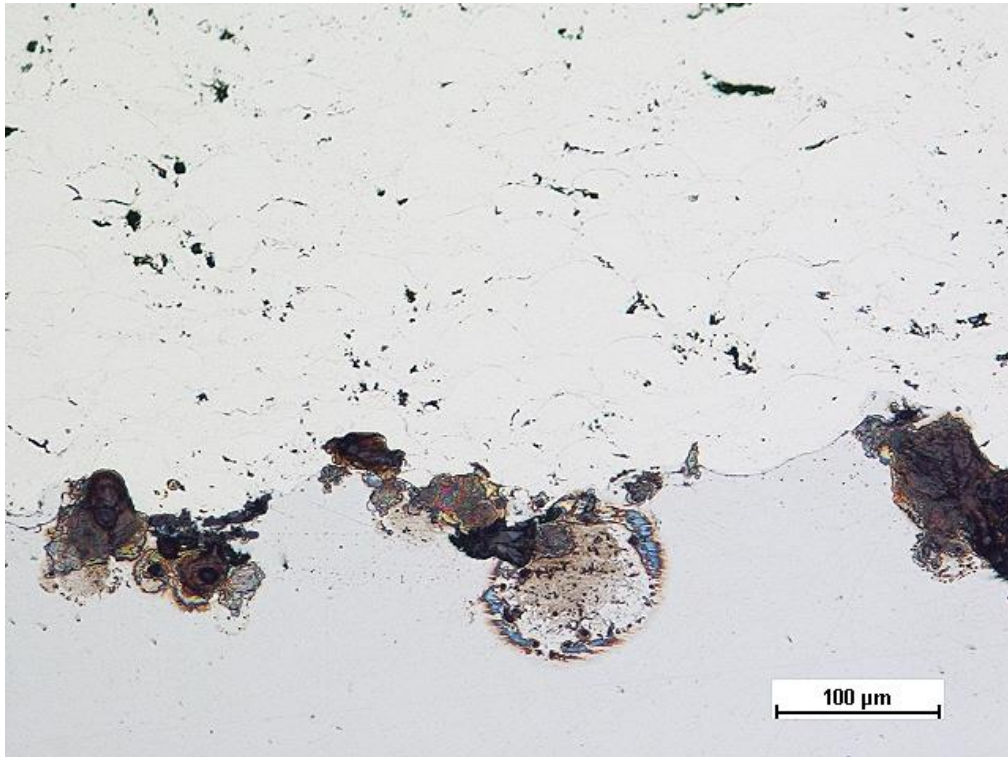
Obr. 234 Povlak NiCrBSi, OM, zvětšení 500x



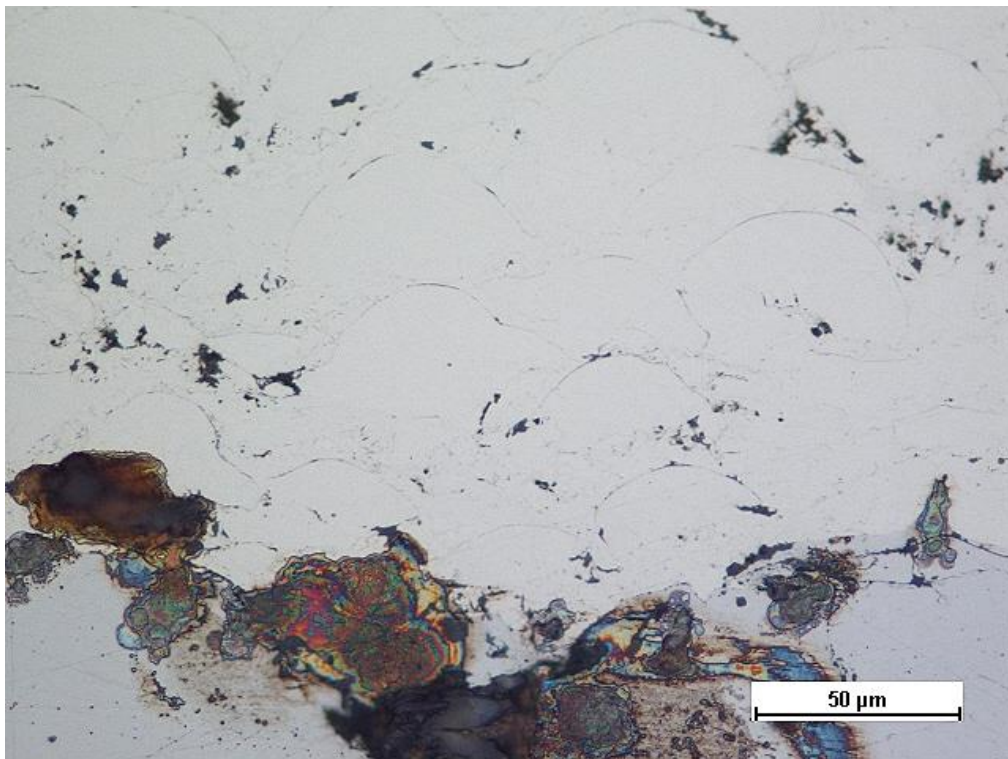
Obr. 235 Povlak Stellite 6, OM, zvětšení 50x



Obr. 236 Povlak Stellite 6, OM, zvětšení 100x



Obr. 237 Povlak Stellite 6, OM, zvětšení 200x



Obr. 238 Povlak Stellite 6, OM, zvětšení 500x