**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI**

**FAKULTA STROJNÍ**

KATEDRA MATERIÁLU A STROJÍRENSKÉ METALURGIE

# DISERTAČNÍ PRÁCE

PLZEŇ 2012 Ing. František Zahálka

**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

# Studium vlastností vybraných HP/HVOF nástřiků

*Autor:* Ing. František Zahálka

*Školitel:* Doc. Ing. Olga Bláhová, Ph.D.

**PLZEŇ 2012**

# Poděkování

Tato práce byla sepsána v rámci doktorského studia na Fakultě strojní na Západočeské univerzitě v Plzni na katedře Materiálu a strojírenské metalurgie. Její vznik byl významným dílem podpořen partnerem v oblasti výzkumu a vývoje společností ŠKODA VÝZKUM s.r.o., která zajistila jak široké teoretické zázemí, tak podmínky pro experimentální hodnocení včetně technologie žárového nástřiku HP/HVOF a bez jehož podpory by nebylo možno tuto práci realizovat.

Rád bych poděkoval specializovanému pracovišti Žárových nástřiků, na kterém mi bylo umožněno získat velice cenné informace nejen teoretické, ale i praktické o podstatě a možnostech technologií žárového nástřiku, a možnosti vědecké práce jak v rámci Laboratoře tribologie, tak při spolupráci na národních i mezinárodních programových projektech a grantech v oblasti žárových nástřiků.

Rovněž bych rád rovněž poděkoval všem kolegům, kteří se podíleli cennými připomínkami při našich konzultacích o vymezení jejího teoretického rámce a především při formálních korekcích jejího obsahu.

Zvlaštní poděkování patří mé ženě Tereze, za její podporu a trpělivost.

Tato disertační práce vznikla za podpory Ministerstva průmyslu a obchodu v rámci řešení projektu FT TA5/072 v programu Tandem.

# ABSTRAKT

Rostoucí nároky na zvyšování účinnosti energetických zařízení vedou k poptávce po nových konstrukčních řešeních stávajících energetických systémů. Tyto nově navržené systémy, často konstruované pomocí nejnovějších výpočetních systémů, je však možno realizovat pouze v případě existence materiálů splňující požadavky na jejich odolnost pro nově navržené provozní podmínky s vyššími technickými parametry.

Zvyšující se provozní parametry páry v parních turbínách vedou k hledání nových materiálových alternativ nahrazující konvenční materiály a jejich povrchové úpravy. Ty dnes již nesplňují náročné požadavky na mechanické hodnoty splňující podmínky zvýšených nároků na životnost a spolehlivost těchto energetických systémů. Jednou z perspektivních alternativ pro vytvoření nových povrchových vlastností odolávajících kombinaci korozního a tepelně-mechanického namáhání vyvolaného účinky páry je využití ochrany povrchu součástí pomocí funkčních povlaků nanášených technologií žárového nástřiku.

Žárový nástřik je částicový proces, při kterém se do plamene v nástřikovém hořáku přivádí nanášený materiál ve formě prášku nebo drátu, kde dochází k jeho natavení a urychlení. Po dopadu částic materiálu na substrát nebo součást dojde k jejich plošnému rozprostření, rychlému zchladnutí a ztuhnutí. Vzniklá struktura se nazývá lamelární a vyznačuje se specifickými fyzikálními a mechanickými vlastnostmi. Dopadem a rozprostřením jednotlivých částic na povrchu součásti, dochází k jejich mechanickému ukotvení na nerovnostech povrchu. Tato nerovnost je uměle vytvořena zpravidla tlakovým tryskáním povrchu součásti před nástřikem, za účelem vytvoření pevného adhezivního spoje. Takto vytvořené povlaky o tloušťkách od 50 μm do několika milimetrů se vyznačují specifickou mikrostrukturou a unikátními vlastnostmi, umožňujícími využití žárově stříkaných povlaků v celé řadě průmyslových aplikací.

Technologie žárového nástřiku poskytuje praktické využití, jak při prvovýrobě, tak v oblasti renovací. V současné době lze technologií žárového nástřiku nanášet velice široké spektrum materiálů pro celou řadu aplikací v oblastech, jako jsou např. plynové a parní turbíny, ale i elektronický průmysl. Své uplatnění nacházejí jak v aplikacích zaměřených na ochranu povrchů proti opotřebení, nebo vysokým teplotám, tak i při ochraně proti chemickému či korozním poškození, nebo jako alternativa náhrady tvrdého chromování.

Tato práce je zaměřena na hodnocení žárově stříkaných povlaků z materiálů, které mají vysoký potenciál při ochraně povrchů exponovaných komponentů pracující v provozních podmínkách kombinující tepelný a korozní vliv páry. Výsledkem působení těchto vlivů je zatížení vyvolávající v různé míře tepelnou únavu a korozi, tedy jevy, které jsou považovány za jedny z hlavních mechanismů způsobující degradaci takto exponovaných součástí. Materiály povlaků vytipované pro experimentální hodnocení byly nanášeny pomocí technologie žárového nástřiku HP/HVOF hořákem JP-5000. Pro experiment byl vybrán materiál na bázi superslitiny nazývané MCrAlY a kompozitní materiály na bázi karbidů chrómu ($Cr_3C_2$) a kovové matrice nazývané Metal Matrix Composite (MMC).

Pro dosažení požadovaných mechanických a mikrostrukturních parametrů povlaků bylo klíčovým úkolem nalézt nejvhodnější kombinaci nástřikových parametrů. Obecně platí, že pro každý žárově stříkaný materiál je nutno nalézt specifické optimální nástřikové parametry pro použitou technologii nástřiku a použitý typ hořáku, neboť každý materiál se vyznačuje odlišným bodem tavení, a přenosem tepla a to především díky odlišným fyzikálním vlastnostem daného materiálu. K významným faktorům ovlivňující rovněž použité nástřikové parametry patří např. i způsob výroby částic prášku, jejich morfologie apod., které ovlivňují jejich podíl, polohu a rychlost v plameni.

Z těchto důvodů byla jedním z hlavních cílů této práce optimalizace procesních parametrů nástřiku pro vytipované experimentální materiály za účelem získání jejich nejvýhodnějších vlastností.

Optimalizace nástřikových parametrů byla zaměřena především na zjištění vlivu charakteristik plamene při nástřiku (rychlost a teplota spalin plynů) na stav mikrostruktury povlaků, hodnoty jejich tvrdosti, přilnavosti, pórovitosti, odolnosti proti opotřebení a charakteru zbytkových napětí v povlaku. Dalšími sledovanými faktory procesu nástřiku hodnocenými s ohledem na některé výše jmenované vlastnosti povlaků byly délka barelu v nástřikovém děle a depoziční vzdálenost při nástřiku.

Hlavním přínosem práce jsou zjištěné optimalizované parametry nástřiku pro jednotlivé vybrané experimentální materiály povlaků, které umožní jejich průmyslové nanášení v požadované kvalitě.

Dalším přínosem je rovněž zmapování měřených mechanických vlastností povlaků v závislosti na použitých nástřikových parametrech. To umožní řízeně měnit požadované vlastnosti povlaků dle požadavků zákazníka nebo dle potřeb aplikace.

Dalším přínosem práce je nalezení a vyhodnocení závislostí nástřikových parametrů experimentálních materiálů pomocí alternativní metody, založené na statistickém modelu, zvané Design of Experiments (DOE). Cílem použití alternativní optimalizační metody bylo porovnání této metody s konvenčně zavedenou optimalizační metodikou zvanou metoda objektivní komparace (MOK), s ohledem na přesnost a interpretaci experimentálních dat a závislostí, a vzájemné porovnání časových a finančních nákladů obou metod.

Důležitým přínosem práce jsou rovněž dílčí výsledky korozních testů povlaků a testů tepelné únavy, simulující provozní podmínky systémů povlak-substrát nastříkaných vybranými experimentálními materiály povlaků na substráty z materiálů ocelí 15 128 a P91. Tyto materiály jsou v současné době standardně využívané pro výrobu komponent energetických zařízení. Výsledky testů na principu tepelné únavy a korozních testů v podmínkách vysokotlaké páry za vysokých teplot jsou hodnotné i z toho důvodu, že podobné výsledky pro kombinaci vybraných materiálů povlaků a substrátů nebyly zatím v dostupné zahraniční odborné literatuře nalezeny.

S ohledem na možnosti použití optimalizovaných povlaků na strojních součástech v parních turbínách se jednalo o experimentální analýzu korozních charakteristik vybraných povlaků v autoklávu v podmínkách simulující provozní parametry páry. Pro vyhodnocení soudržnosti povlaku se základním materiálem a odolnosti proti vzniku a šíření trhlin byla provedena experimentální analýza pomocí testu na principu cyklického tepelně-mechanického zatížení systému povlak-substrát.

Mezi nejdůležitější výsledky práce lze uvést vývoj optimalizovaných parameterů nástřiku pro jednotlivé experimentální povlaky, zmapování základních faktorů procesu nástřiku ovlivňující jejich vlastnosti a vliv těchto parametrů na jednotlivé charakteristiky a vlastnosti povlaků.

K cenným výsledkům patří porovnání dvou optimalizačních metod, využívající různé přístupy.

K zhodnocení aplikačních možností hodnocených experimentálních povlaků významně přispívají i výsledky pre-testů tepelně-mechanické únavy a korozních testů.

**Klíčová slova:** žárový nástřik, HVOF, povlaky, degradace, turbína, optimalizace, cermety, koroze, únava,

# ABSTRACT

Growing demands for increasing the efficiency of energy systems lead to demand for new design solutions in existing energy systems. These newly designed systems, often designed using the latest computer softwares can be realized only if the existence of material meeting the requirements for their resistance to the newly designed operating conditions based on higher technical parameters.

Increasing of operational parameters of the steam in steam turbines, lead to finding of the new alternatives to replace conventional materials materials and treatment of surfaces. They now no longer meet the demanding requirements for mechanical properties satisfying the conditions of increased demands on durability and reliability of these energetic systems. One of the promising alternatives for creating a new surface properties and corrosion resistant to a combination of thermo-mechanical stress-induced effects is the use of steam surface protection using of thermal spray technology.

Thermal spraying is a process in which the material in the form of powder or wire is fed into the torch, where melting and acceleration take place. After the impact of melted and accelerated particles on the substrate material or component surface a flattening of melted particle take place, is quickly cooled and solidified. The resulting structure is called lamellar structure and is characterized by specific physical and mechanical properties. Spread and impact of particles on the surface of the components is subject to mechanical anchoring on uneven surfaces. This requested roughness is usually artificially created by grit blasting of the surface before thermal spray deposition on components, to create a strong adhesive joint. Thus formed thermally sprayed coatings with typical thickness from 50μm to several millimeters are characterized by a specific microstructure and unique properties which allows their use in a wide range of industrial applications.

Thermal spray technology offers many possibilities, both in primary production and in the renovation. Currently, thermal spray technology applied very wide range of materials for a wide range of applications in areas such as gas turbines, as well as the electronics industry. Its application as applications are designed to protect surfaces against wear or high temperatures, as well as for protection against chemical corrosion or damage, or compensation as an alternative to hard chrome plating.

This work is focused on the evaluation of thermally sprayed coatings of materials which have high potential for their use for surface protection of exposed components which are working in service conditions, combining heat and corrosive effects of steam. These effects may result to various degrees of thermal fatigue, which is considered as one of the main mechanisms causing degradation, thus exposed components. Materials selected for experimental evaluation were deposited in the form of coatings by thermal spray technology HP / HVOF using JP-5000 torch. For the experiment were chosen superalloy materials called MCrAlY called and composite materials based on chromium carbide ($Cr_3C_2$) and metal matrix called Metal Matrix Composite (MMC).

To achieve the desired microstructural mechanical parameters of the coatings finding of the best combination of spray parameters is a key task. Generally, for every thermally sprayed material optimized spray parameters must be found, since each material has a different melting point and heat transfer, especially due to the different physical properties of the material, but also because of different method of manufacturing of powder which influence the particle morphology and shape and thus their position and velocity in the flame.

For these reasons, one of the main objectives of this work was an optimization of coating deposition process parameters for the experimental materials in order to obtain the most advantageous properties.

Optimization of spraying parameters was focused on finding the influence of spraying flame characteristics (velocity and temperature of flame gases) on the state of the microstructure of coatings, the value of their microhardness, adhesion

strength, level of porosity, wear resistance and character of residual stresses in the coating. Other factors surveyed rated the spraying process with respect to certain properties of coatings mentioned above was the length of the used barrel and the spraying distance.

The main contribution of the work is to obtain optimized parameters for the selected experimental spray coating materials that will allow their industrial application in the required quality and further mapping of the mechanical properties of coatings, depending on the selected spray parameters.

Another benefit is finding and evaluating dependencies of spraying parameters for experimental materials using alternative methods, based on a statistical model called Design of Experiments (DOE). The aim of alternative methods used for optimizing of the spraying parameters was to compare this method with the conventionally-established methodology called the optimization objective comparison method (MOK), in terms of accuracy and interpretation of experimental data, dependencies, and comparing the time and financial cost of both methods.

An important contribution of the work are also partial results of corrosion tests of coatings and thermal fatigue tests simulating operating conditions of the system coating-substrate selected sprayed coatings of experimental materials deposited on substrates made from materials that are currently standard for using for component manufacturing of power equipment. Results of tests on the principle of thermal fatigue and corrosion tests in terms of high-pressure steam at high temperatures are valuable because the similar results for the selected coating materials were not found available in the technical literature, yet.

With regard to the possibility of using optimized coatings for mechanical components in steam turbines, experimental analysis of the corrosion characteristics of selected coatings in an autoclave under conditions simulating the operating parameters of steam and the bond strength with the substrate and coating material and the resistance to crack formation was performed and

additionally an experimental analysis using test on the principle of thermo-mechanical cyclic loading of coating-substrate was performed.

The most important results of the work include the development of parameters optimized for each experimental thermally sprayed coating, the mapping of the basic factors affecting the process of spraying their properties and effects of these parameters on individual characteristics and properties of coatings.

The results are a valuable comparison of two optimization methods, using different approaches.

To assess the possibility of application of coatings evaluated experimental results also contribute significantly to the pre-test of thermo-mechanical fatigue and corrosion tests.

**Keywords:** thermal spraying, HVOF, coatings, degradation, turbine, optimization, cermets, corrosion, fatigue

# Seznam použitých symbolů a značek

| | | |
|---|---|---|
| MMC | – | Metal Matrix Composite (kompozit s keramickou matricí) |
| DOE | – | Design of Experiment (návrh experimentu) |
| MOK | – | Metoda Objektivní Komparace |
| HVOF | – | High Velocity Oxy- Fuel (vysokorychlost. nástřik plamenem) |
| TMF | – | Thermo-Mechanical Fatigue (tepelně-mechanická únava) |
| TBC | – | Thermal Barier Coating (povlaky pro tepelné bariéry) |
| YSZ | – | Yttria Stabilized Zirconia (oxid yttria stabili. oxidem zirkonu) |
| APS | – | Air Plasma Spraying (plazmový nástřik v atmosféře) |
| PFS | – | Powder Flame Spraying (nástřik plamenem s práškem) |
| HP/HVOF | – | High Pressure/High Velocity Oxy-Fuel (vyskotlaký HVOF) |
| VPS | – | Vacuum Plasma Spraying (plazmový nástřik ve vakuu) |
| HFPD | – | High Freguency Pulse Detonation (vysokofrek. detonační n.) |
| CP | – | Spalovací tlak v komoře (combustion pressure) |
| EP | – | Ekvivalentní Poměr (equivalent ratio) |
| TSR | – | Thermal Shock Resistance (odolnost tepelnému šoku) |
| SEM | – | Scaning Electron Microscopy (skenovací el. mikroskopie) |
| BSE | – | Backscatered Electrons (zpětně odražené elektrony) |
| SE | – | Secondary Electrons (sekundární elektrony) |
| OM | – | Optical Microscopy (optická mikroskopie) |
| SCW | – | Super Critical Water (nadkritická voda) |
| JSMS | – | Japan Society of Materials Science (japonská org. pro mat.) |
| LCF | – | Low Cycle Fatigue (nízkocyklová únava) |
| RPM | – | Revolutions Per Minute (otáčky za minutu) |
| TVL | – | Total Volume Loss (celkový objemový úbytek) |
| AVL | – | Average Volme Loss (průměrný objemový úbytek) |

# Převody jednotek

1 fps = 0,305 m/sec

1 gal = 3,79 l

1 in = 25,4 mm

1 psi = 6,9 kPa

1 scfh = 0,47 l/min

# Obsah

**Poděkování** **i**

**Abstrakt** **ii**

**Seznam použitých symbolů a značek** **ix**

**Obsah** **x**

1 **Úvod do problematiky** **16**

1.1 Význam výzkumu..... 18

1.2 Vymezení rámce a motivace..... 20

**2 Současný stav problematiky** **24**

2.1 Problematika tepelně-mechanické únavy ..... 25

2.2 Materiály pro vysokoteplotní aplikace ..... 33

2.3 Metody optimalizace parametrů nástřiku..... 42

**3 Experimentální program a metody hodnocení** **46**

3.1 Metoda objektivní komparace..... 48

3.2 Metoda Design of Experiments..... 54

3.3 Měření podávání prášku..... 55

3.4 Optimalizace průtoku nosného plynu prášku..... 55

3.5 Popis experimentálních vzorků ..... 57

3.6 Metody mikroskopického pozorování ..... 60

3.7 Měření zbytkového napětí ..... 60

3.8 Měření mikrotvrdosti …….....61

3.9 Měření hustoty……..... 62

3.10 Měření pórovitosti….....62

3.11 Měření přilnavosti…….....63

3.12 Měření povrchové drsnosti……..... 63

3.13 Měření charakteristik opotřebení ASTM G-65... 64

3.14 Měření depoziční účinnosti…….....64

3.15 Měření chemického složení ..….....…...64

3.16 Měření fázového složení……..... 65

3.17 Měření odolnosti proti tepelnému šoku zařízením zařízením MITWELD....….....65

3.18 Měření korozní odolnosti zařízením SCW (Super Critical Water) autokláv ..……..... 67

**4 Experimentální výsledky metody MOK 69**

4.1 Materiál $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY..... 69

4.1.1 Analýza prášku $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY... 69

4.1.2 Mikrostruktura povlaků……..... 71

4.1.3 Zbytková napětí…….....81

4.1.4 Měření drsnosti….....83

4.1.5 Měření depoziční účinnosti….....85

4.1.6 Měření mikrotvrdosti……..... 86

4.1.7 Měření odolnosti proti opotřebení..... 88

4.2 Materiál WC-20%$Cr_3C_2$-7%Ni..... 90

4.2.1 Analýza prášku WC-20%$Cr_3C_2$-7%Ni..... 90

4.2.2 Mikrostruktura povlaků……..... 91

4.2.3 Zbytková napětí……..... 101

4.2.4 Měření drsnosti……..... 103

4.2.5 Měření depoziční účinnosti..... 105

4.2.6 Měření mikrotvrdosti..... 106

4.2.7 Měření odolnosti proti opotřebení..... 109

4.3 Materiál CoNiCrAlY..... 111

4.3.1 Analýza prášku CoNiCrAlY..... 111

4.3.2 Mikrostruktura povlaků..... 112

4.3.3 Zbytková napětí.....122

4.3.4 Měření drsnosti.....124

4.3.5 Měření depoziční účinnosti.....126

4.3.6 Měření mikrotvrdosti…….....127

4.3.7 Měření odolnosti proti opotřebení..... 130

4.4 Měření ostatních charakteristik všech povlaků..... 131

4.4.1 Měření podávání prášku..... 131

4.4.2 Optimalizace průtoku nosného plynu..... 132

4.4.3 Měření přilnavosti v tahu..... 134

4.4.4 Měření hustoty..... 134

**5 Experimentální výsledky metody DOE 136**

**6 Výsledky testů tepelně-mechanické únavy (TMF) 144**

**7 Výsledky testů korozní zkoušky zařízením SCW 151**

**8 Diskuze výsledků 158**

8.1 Optimalizace nástřikových parametrů ..... 158

8.2 Diskuze výsledků TMF a koroze.....176

**9 Závěr 183**

**10 Literatura 191**

# Kapitola 1

# Úvod do problematiky

Optimalizace parametrů nástřiku pro dosažení kvalitního povlaku by měla být hlavním úkolem nejen při procesu zavádění nových materiálů s neznámými vlastnostmi do průmyslové praxe, ale i u materiálů jejichž vlastnosti jsou již do jisté míry popsány v odborné literatuře a publikacích, nebo využívány v praxi.

Oblast pro nastavení vhodných jednotlivých parametrů nástřiku zaručující kvalitu povlaku je poměrně úzká a při nevhodně zvolených parametrech nástřiku může dojít k vytvoření povlaku s nevyhovujícími vlastnostmi, nebo k jeho úplné degradaci. V extrémních případech může dojít i k poškození samotné součásti, na kterou je povlak nanášen.

Důvodem je poměrně značná citlivost kvality povlaku na změnu většiny faktorů vyskytujících se v procesu nástřiku. Mezi takové faktory mohou patřit i změna rozměrů opotřebovaných dílů nástřikového hořáku, změny okolní teploty a způsob chlazení povrchu součásti při nástřiku, přesnost nastavení hodnot průtoků a tlaků operátorem, korekce objemových průtoků s ohledem na stanovené hodnoty tlaků, druh popř. kvalita paliva použitého ke spalování, apod.

Ačkoli tyto jednotlivé faktory nemusí hrát v procesu nástřiku zásadní roli, jejich synergický efekt může v praxi způsobit větší ovlivnění výsledných vlastností povlaku než odchylky standardně monitorovaných veličin, jako jsou např. teplota a rychlost částic, depoziční vzdálenost atd. Z výše uvedených důvodů byla technologie žárového nástřiku klasifikována normou ČSN EN ISO 12690 jako zvláštní proces.

Tyto parametry se mohou v některých případech lišit i s ohledem na daný provoz, ve kterém se povlaky nanášejí a z tohoto důvodu je nutno provést jejich optimalizaci pro podmínky stanovené takovýmto výrobním provozem.

Optimalizace parametrů nástřiku je proces, při kterém jsou cíleně měněny vytipované faktory (především teplota a rychlost částic) a následně je vyhodnocován jejich vliv na sledované vlastnosti povlaků. Metodika optimalizačního procesu je založena na širokém teoretickém základu, bez jehož pochopení nelze tuto metodu aplikovat. Nevýhodou metodiky je poměrně náročný proces nástřiku velkého počtu vzorků různými nástřikovými parametry obsahující další sady vzorků pro jednotlivé experimentální testy použité k zjištění vlivu nástřikových parametrů na jejich odezvy (tvrdost, pórovitost, odolnost proti opotřebení atd.).

Množství vzorků přináší značné časové a finanční nároky jak na jejich vyrobení, tak na jejich zpracování, vyhodnocení a interpretaci.

V rámci této práce byla pro optimalizaci povlaků použita „klasická“ metodika zvaná metoda objektivní komparace (MOK). Dále byl proveden experimentální pokus o zavedení alternativní metody zvané Design of Experiments (DOE). Tato metoda umožňuje nový přístup při vývoji optimalizovaných parametrů.

Metoda DOE je aktivní metoda umožňující pomocí statistických nástrojů navrhnout takové kombinace jednotlivých parametrů testu, při kterých lze dosáhnout maximum informací o zkoumaném procesu s požadovanou pravděpodobností. To je umožněno při minimálním počtu experimentálních testů a vzorků. Tato metoda sama o sobě není „nová“, avšak její uplatnění v oblasti optimalizace žárově stříkaných povlaků bylo plně rozvinuto až v posledních letech. Potenciál této metody je značný, o čemž svědčí nárůst odborných publikací zaměřených na optimalizaci povlaků v posledních deseti letech.

Výhodou metody DOE je především minimalizace počtu vzorků s maximalizací pravděpodobnostní jistoty. Ta je zajištěna využitím statistických metod při zjišťování vlivů působících vlivů ovlivňujících výsledné vlastnosti povlaků.

Metoda DOE rovněž umožňuje jak určení hlavních faktorů, tak vlivů interakcí (spolupůsobení) jednotlivých faktorů působících při procesu nástřiku, jejichž vliv by při použití jiné metody nemusel být zjištěn, avšak při jejich spolupůsobení se na výsledných vlastnostech projeví výrazným efektem. Aplikace této metody by měla přinést přesnější a efektivnější hodnocení experimentálních výsledků a jejich rychlejší přenos do průmyslové praxe.

Úspěšná aplikace povlaků z širokého výběru komerčně dostupných, ale i nově vyvýjených materiálů je možná pouze při systematickém vývoji těchto materiálů s optimalizovanými parametry. Z tohoto důvodu se optimalizované parametry nástřiku považují za cenné know-how.

Optimalizace se dělá pro:

- zlepšení vlastností povlaků pro již používané materiály povlaků
- zavádění nových materiálů a mapovaní jejich vlastností v závislosti na použitých parametrech
- pro stávající materiály nanášené novými technologiemi

## 1.1 Význam výzkumu

Žárově stříkané povlaky reprezentují praktické a spolehlivé řešení problémů povrchové ochrany součástí provozovaných v různých podmínkách (např. vysoká teplota, otěr, koroze) a dále zajišťují rozmanité spektrum funkcí (např. tepelné bariéry, biokompatibilní povlaky, elektronické součásti, součásti s vysokou odolností proti opotřebení apod.).

Technologie žárového nástřiku umožňují vytvářet funkční povlaky na bázi kovů, keramik, kompozitů i polymerů. Tradiční aplikace žárově stříkaných povlaků se zaměřují především na ochranu povrchů proti korozi (tzv. metalizace), ale díky novým nástřikovým technologiím a konstrukcím hořáků je dnes možno jejich využití i pro aplikace, používající povlaky jako funkční povrchy, nabízející

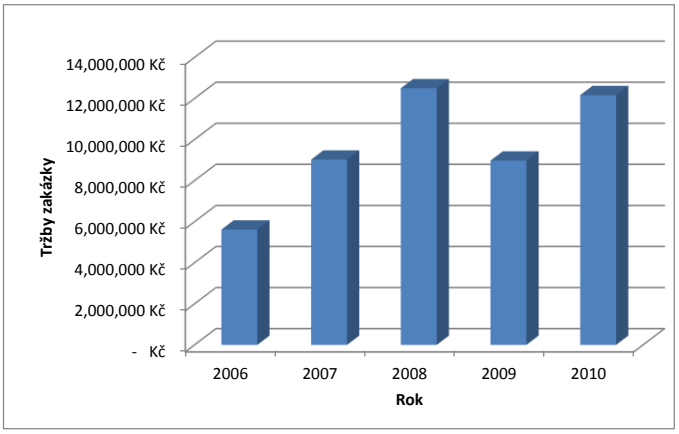
materiálovým inženýrům alternativu mezi tenkými vrstvami, návary a objemovými materiály [1,2].

Výhody a vlastnosti žárově stříkaných povlaků významně rozšiřují možnosti modifikace povrchů pomocí návarů a tenkých vrstev. Důkazem toho je i aplikace superslitinových a MMC materiálů (hardmetals a cermetů) nanášených technologií žárového nástřiku na součástech společnostmi, jako jsou např. Boeing, Lufthansa, Rolls Royce, General Motors. Tyto společnosti kladou maximální požadavky na spolehlivost, jakost, ekonomiku a v neposlední řadě i ekologii v takových oblastech, jako jsou např. letecký nebo automobilový průmysl.

Rozsah poznatků a možností výzkumu a vývoje v oblasti technologií žárového nástřiku je v ČR ve srovnání s Evropou velice omezený. Na základě mapování situace v ČR v tomto oboru lze konstatovat, že v ČR téměř neexistují organizace s možností rozsáhlého výzkumu a vývoje v oblasti těchto technologií. Výjimky tvoří organizace jako ŠKODA VÝZKUM s.r.o., Institut fyziky plazmatu AVČR v Praze, VUT Brno a VTÚO-Vojenský technický ústav ochrany Brno, disponující nejen technologickým vybavením, ale i výzkumným zázemím a letitými zkušenostmi při řešení programových projektů a grantů.

Zbývající podniky, které disponují těmito technologiemi na různém stupni technické úrovně a se zabývají se průmyslovou aplikací žárově stříkaných povlaků, jsou v podstatě velice úzce výrobně zaměřené a zpravidla nedisponují možností systematického rozvíjení a šíření dalších poznatků a jejich přínos pro výzkum a vývoj v této oblasti je bohužel zanedbatelný.

Rozšíření znalostí a vývoj nových aplikací v oblasti žárových nástřiků je spojeno s vysokou přidanou hodnotou jak na straně výrobce, tak na straně uživatelů. Příklad nárůstu tržeb u výrobce žárových nástřiků spojených s širokým uplatněním znalostí z řešení výzkumných projektů a zakázek spojených s vývojem nových aplikací je uveden na *Obr. 1.1.1*.




Obr. 1.1.1 Přehled vývoje tržeb výrobce povlaků spojených s komerčním využitím know-how získaného při výzkumu a vývoji nových aplikací (ŠKODA VÝZKUM s.r.o.)

## 1.2 Vymezení rámce a motivace

Řešená problematika v rámci této práce zasahuje do oblasti technologického procesu vytváření žárově stříkaných povlaků a materiálového a povrchového inženýrství.

Vývoj optimalizovaných povlaků s funkčními vlastnostmi a nové poznatky o jejich chování v podmínkách simulující podmínky provozních parametrů páry v parních turbinách, umožní lépe pochopit jejich podstatu a může být vhodným vodítkem při návrhu jejich použití na reálné strojní komponenty. Tyto dílčí výsledky mohou být cenným základem pro návazné experimenty zaměřené na dosažení vyšších technických parametrů těchto zařízení, umožňující materiálově-technologickou alternativu ke stávajícím tradičním povrchovým úpravám, které již nesplňují náročné požadavky s ohledem na vysokoteplotní namáhání [3,4].

Impulzem k řešení dané problematiky jsou zvýšené požadavky výrobců energetických zařízení na materiály schopné přenášet namáhání v provozních podmínkách páry. Požadavky na zvyšování účinnosti při získávání elektrické

energie se významně promítají jak do požadavků na inovaci při konstrukci turbín, tak do požadavků na materiály, zajišťující dlouhodobě životnost a spolehlivost strojních komponent.

Jedním z trendů zvyšování účinnosti při výrobě elektrické energie v uhelných elektrárnách je použití nadkritických parametrů páry [5]. Tyto podmínky kladou náročné požadavky na materiály komponent, ze kterých jsou vyrobeny. Dosažení dlouhodobé spolehlivosti a životnosti komponent vyrobených z těchto materiálů je dnes klíčovým, avšak náročným úkolem.

Výzkum a vývoj experimentálních materiálů hodnocených v rámci této práce byl zaměřen pro jejich použití na ochranu zvýšení funkčních vlastností u komponent parních turbin pracující v oblasti regulace páry. Tyto součásti patří k nejvíce tepelně a mechanicky namáhaným a jejich spolehlivost je klíčovým parametrem. Jedná se součásti systému regulující přívod a množství páry vstupující do aktivní části turbíny. K exponovaným součástem patří např. součásti jako jsou regulační, závěrná a záchytná vřetena, kuželky ventilů, těsnící kroužky atd.

Vlastnosti funkční povrchů těchto součástí jsou zpravidla zvýšeny pomocí tradičních povrchových úprav. Ty již však přestávají vyhovovat současným nárokům na turbínové komponenty pracující při teplotách přesahující 550°C. Vzhledem k omezenému počtu publikací zaměřených na zkoumanou problematiku bylo nutno použít experimentální přístup k řešení této problematiky.

Motivací pro návrh řešení povrchové ochrany uvažovaných komponent pomocí technologie žárového nástřiku lze charakterizovat takto:

- žárově stříkané povlaky umožňují vytváření povlaků z materiálů pokrývající čisté kovy, slitiny, keramiku, kovokeramiku či plasty; to umožňuje výběr nejvhodnějšího materiálu s ohledem na provozní podmínky
- podstata technologie umožňuje vytváření povlaků s řízenou tloušťkou od desítek mikrometrů až do několika milimetrů
- teplota součásti při nástřiku nepřesáhne 200°C, což je hluboko pod teplotou fázových přeměn slitin na bázi Fe-C

- díky nízkým teplotám součásti a procesu lze nanášet povlaky i na tenkostěnné či finálně opracované součásti s výrazně sníženým nebezpečím jejich deformace vlivem teplotních gradientů
- povlaky s vysokou adhezní přilnavostí až přes 60 MPa nejsou se základním materiálem spojeny metalurgickým spojením podobně jako je tomu u návarů; tím nevznikají přechodové oblasti charakterizované odlišnými mechanickými vlastnostmi zpravidla negativního charakteru, odpadá žíhání na odstranění zbytkových napětí
- povlaky lze odstranit a funkční plochy zbavené nástřiku lze opět v případě potřeby renovovat
- díky pevnému adhezivnímu spojení povlaku se součástí na principu mechanického ukotvení částic nataveného materiálu na nerovnostech povrchu součásti, není přilnavost povlaku k součásti ovlivněna metalurgickými zákonitostmi a proto lze nanášet povlaky na většinu kovových materiálů bez metalurgického omezení vlivy spojenými např. s vyššími obsahy uhlíku nebo slitinových prvků v povlakovaném materiálu
- žárově stříkané povlaky umožňují za specifických podmínek vytváření povlaků s tlakovým napětím zvyšující funkční vlastnosti povlaků

Hlavními cíli této práce jsou:

- nalezení optimálních nástřikových parametrů technologie HP/HVOF pro materiály povlaků aplikovatelných na součástech pracujících v provozních podmínkách páry s potenciálem nahradit konvenční povrchové úpravy
- nalezení vztahů mezi nástřikovými parametry a výslednými vlastnostmi povlaků pomocí alternativních přístupů a metod pro vývoj nástřikových parametrů

Jednotlivé dílčí cíle jsou:

- analýza problematiky provozních parametrů a podmínek komponent parních turbín v oblasti regulace páry

- nalezení vhodných materiálů žárově stříkaných povlaků pro vysokoteplotní aplikace a jejich základní charakteristiky pro žárové stříkání
- pochopení a osvojení si technologie HP/HVOF pro vysokorychlostní nástřik povlaků
- optimalizace nástřikových parametrů metody HP/HVOF pro vytipované kandidáty vysokoteplotních materiálů
- nalezení hlavních faktorů technologie HP/HVOF a jejich interakcí ovlivňující fyzikální a mechanické vlastnosti povlaků použitím alternativní optimalizační metody využívající statistických metod aplikovaných pomocí výpočtového softwaru
- testování povlaků pomocí testů simuljících provozní podmínky tepelně-mechanické únavy a korozních testů v páře při tlaku 25 MPa při teplotě 550°C, za účelem zhodnocení jejich potenciálu pro jejich aplikaci v podmínkách provozních parametrů páry

# Kapitola 2

# Současný stav problematiky

Náhradou nitridovaných komponent, konkrétně regulačních vřeten pomocí žárově stříkaných povlaků se zabývala firma Deloro Stellite. Ta použila pro náhradu materiál povlaku na bázi karbidu chrómu ($Cr_3C_2$-25%NiCr). Povlaky byly nastříkány technologií HVOF s hořákem Jet Kote. Součásti byly nastříkány pro aktivní zakázky výrobce parních turbin ŠKODA POWER a.s.

Výsledky provozních testů nepotvrdily odolnost takto nastříkaných součástí. U části vřeten došlo k delaminaci povlaku a zadření vřetene vedlo k provozní havárii. Rozbor mechanismu poškození z fragmentů dodaných vzorků a dodaných informací o provozních podmínkách je uveden v [6,7]. Charakter poškození povlaku na povrchu vřetene je uveden na *Obr. 2.1*.

Obr. 2.1 Celkový pohled na charakter poškození povlaku na vřetenu

Výsledky analýz poukazují na několik různých možných příčin poškození, vlastní mechanismus poškození však vzhledem ke komplexním provozním podmínkám a nedostatku informací od výrobce i provozovatele nebyl zjištěn. Jako nepravděpodobnější příčina poškození se jeví nevyhovující stav mikrostruktury a tím i nízké mechanické hodnoty povlaku nesplňující požadavky na jeho požadovanou kvalitu pro dané provozní podmínky. S ohledem na tyto příčiny a omezené množství informací o parametrech provozních podmínek, bylo přistoupeno k vlastnímu návrhu řešení dané problematiky.

Pozornost byla zaměřena na identifikaci provozních podmínek a výběr materiálů a technologii jejich nástřiku. S ohledem na pracovní podmínky součásti v oblastech vysokotlaké páry při teplotách až do 600°C byly dále navrženy testy tepelně-mechanické únavy a korozní odolnosti povlaků za vysokých tlaků až 24,5 MPa a teplot do 550°C.

## 2.1 Problematika tepelně-mechanické únavy

Jedním z hlavních požadavků při hodnocení systémů povlak-substrát (součást) pracujících v podmínkách pracovních parametrů páry je jejich vzájemná adheze. Podmínky kdy působí tepelné a korozní účinky páry, vedou k tepelně mechanické únavě celého systému povlak-substrát (součást), jejíž následky jsou považovány za jedny z hlavních mechanismů poškozování takto namáhaných komponent.

Tyto podmínky jsou do takové míry zásadní, že svým působením mohou značnou mírou způsobit nastartování procesů v systému, vedoucích k vzniku a šíření trhlin v povlacích či na rozhraní povlaku a součásti, ale také k degradaci samotného funkčního povlaku. Takovýto stav může vést k haváriím s vážnými následky viz *Obr. 2.1*. S ohledem na tyto požadavky je hodnocení korozních vlastností povlaků a jejich tepelně-mechanických vlastností klíčovým úkolem pro dosažení požadované funkčnosti a spolehlivosti turbínových komponent.

Pro použití materiálů pro vysokoteplotní aplikace je nutno znát základní požadavky, které na ně budou kladeny a to především vzhledem k povaze a velikosti jejich namáhání. Zásadním účinkem přispívajícím k vyvolání namáhání povrchů součástí je existence tepelné roztažnosti, která se vyskytuje v různé míře u všech materiálů. Tepelné zatížení v kombinaci s mechanickým zatížením částí jsou zásadní příčinou porušení komponent energetických zařízení.

Z hlediska hodnocení odolnosti energetických komponent je nutno brát na zřetel především únavové porušení, které je výsledkem superpozice tepelného a mechanického zatížení obecně nazývaného tepelně-mechanická únava (TMF). Při hodnocení komponent energetických zařízení je nutno brát v úvahu fakt, že podmínky v energetických systémech – především v podmínkách vysokých teplot – jsou příliš komplikované na to, aby je bylo možno reprodukovat v laboratorních podmínkách.

Pro tyto účely jsou vyvinuty speciální měřící aparatury, které umožňují fázové posuny mezi nastavením napětí a teploty.

Výhoda používání žárově stříkaných povlaků v energetickém průmyslu je založena na následujících bodech: flexibilita ve volbě vhodného chemického složení povlaku, zvýšení odolnosti povrchu proti oxidaci a korozi za zvýšených teplot, flexibilita v použité tloušťce povlaku a vyšší houževnatost v porovnání s ochrannými povlaky první a druhé generace (galvanické povlaky na bázi hliníku či kombinace hliníku a platiny).

Třetí generace povrchových ochran součástí je založena na materiálech zvaných MCrAlY, kde M je Fe, Ni Co nebo jejich kombinace, které jsou vysoce odolné proti korozi a oxidaci za vysokých teplot.

Technologie žárového nástřiku umožňuje v povlacích vytvářet za určitých podmínek tlakové napětí, které má pozitivní vliv na jejich mechanické vlastnosti. Přispívá ke zvýšení únavových charakteristik a významně omezuje vznik a šíření podpovrchových trhlin při působení vnějších sil.

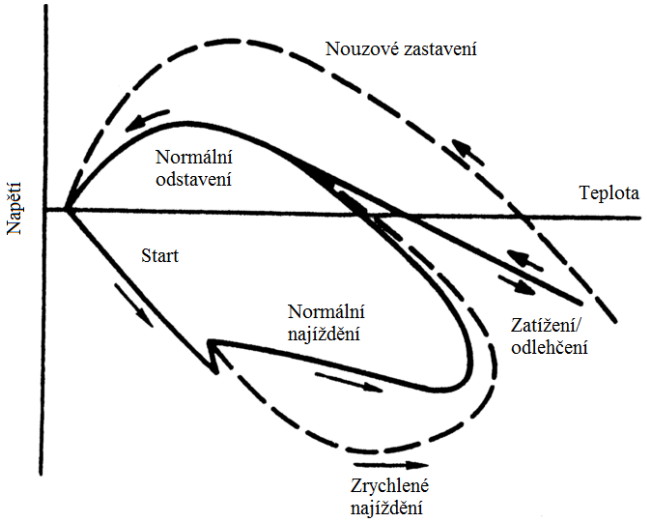
Řada publikací je zaměřena na hodnocení těchto žárově stříkaných povlaků, z nichž jsou nejčastěji používány povlaky na bázi MCrAlY, ale i dalších. Výsledky testů jako je např. oxidace za vysokých teplot, nebo v prostředí spalin, poukazují na výrazné zlepšení povrchových vlastností komponent opatřených těmito povlaky [8].

Na druhou stranu, výzkum tepelně-mechanické únavy zaměřený na systémy s žárově stříkanými povlaky pro vysokoteplotní aplikace je poměrně omezený, a v současné době je nutno zásadním způsobem doplnit informace o těchto systémech a jejich chování při TMF. Důvodem je především souvislost mezi rozdílem jejich nízkoteplotního a vysokoteplotního chování a schopností odolávat tepelnému a mechanickému zatížení.

Na *Obr. 2.1.1* je uveden příklad teplotně-napětové závislosti v horké části turbíny. Z obrázku je vidět, jak může být tepelná historie komplikovaná. Z tohoto hlediska je rovněž nutno přistupovat k laboratorním výsledkům, které nemohou takovéto reálné stavy simulovat. Aby situace nebyla tak jednoduchá, zobrazuje obrázek pouze napěťové stavy probíhající v substrátu.

V případě součástí s žárově stříkanými povlaky, dochází v systému povlak-substrát k vnášení dalšího napětí, jehož výsledný charakter a velikost jsou nejvíce ovlivněny vzájemnými tepelnými roztažnostmi povlaku a substrátu, jak je znázorněno na *Obr. 2.1.2*.

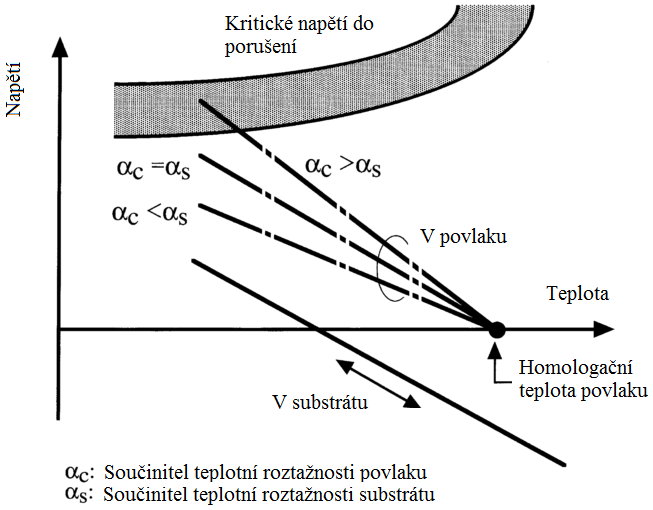
Problematika napětí systému povlak-substrát v oblasti žárově stříkaných povlaků je značně náročná a svým rozsahem převyšuje rámec této práce a proto zde nebude podrobněji rozebírána. Cílem výše uvedených poznatků bylo především nastínit základní rysy této problematiky za účelem objasnění motivace použití experimentálních testů na hodnocení zbytkových napětí v povlacích v experimentální části této práce. Podrobnější informace o problematice zbytkových napětí v žárově stříkaných povlacích jsou popsány např. zde [9,10,11].




Obr. 2.1.1 Příklad komplexního tepelně-mechanického cyklu lopatky v prvním stupni, ukázka závislosti napěťově-teplotní charakteristiky na náběžné hraně lopatky od startu do zastavení [12]

V souvislosti s výše uvedenými poznatky bylo měření napětí zahrnuto do experimentálního rámce při řešení problematiky optimalizace nástřikových parametrů. S ohledem na náročnost získání relevantních výsledků byl použita metoda umožňující vyhodnocení zbytkových napětí v povlaku. Bližší popis metody je uveden v kapitole 3.7 Metody měření zbytkových napětí.

Na *Obr. 2.1.3* jsou uvedeny mechanické vlastnosti nejpoužívanějších materiálů na bázi MCrAlY používaných jako ochranné povlaky. U těchto povlaků existuje oblast přechodové teploty v závislosti na druhu slitiny. Pod touto oblastí je houževnatost těchto materiálů výrazně snížena. Z obrázku vyplývá důležitý fakt, že pro posuzování aplikovatelnosti povlaků za vysokých teplot je nutno znát nejen jejich chování za vysokých teplot, ale rovněž za nižších teplot. Z pohledu spolehlivosti se jedná o velice důležitý závěr z hlediska komplexního hodnocení tepelně-mechanické únavy energetických komponent [13].

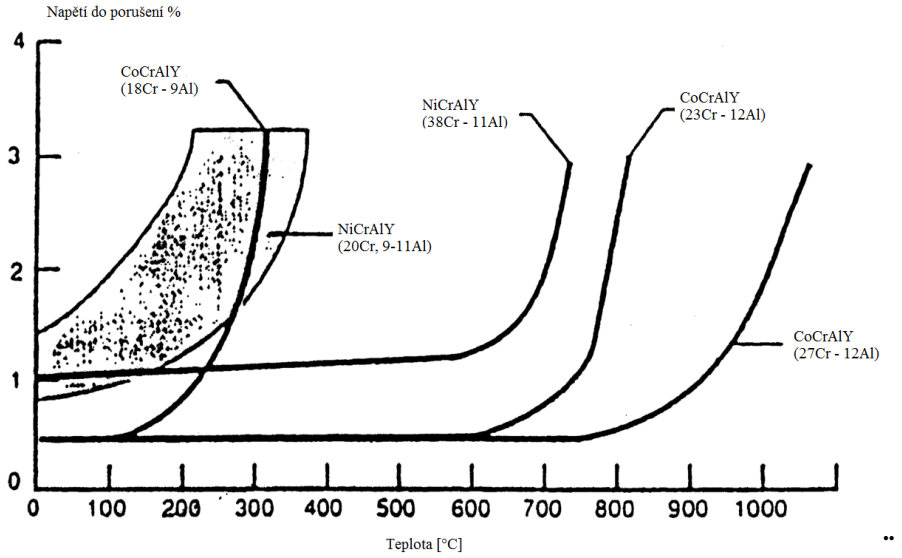



Obr. 2.1.2 Schematické zobrazení typického teplotně-napěťového cyklu povlaků a jejich porovnání s lomovým napětím [13]

Dalším důležitým aspektem je omezení výsledků korozních a oxidačních testů provedených za konstantní teploty, jako je např. isotermální nízko-cyklová únava. Takovéto testy mohou zajistit jen omezené, nebo dokonce neadekvátní informace.

Tyto závěry publikoval např. Raffaitin [14]. Ten hodnotil povlaky na bázi MCrAlY nanesených pomocí testu založeného na cyklování vzorku v hořáku, který se používá k simulaci podmínek motoru vrtulníků a posuzoval oxidaci a korozní chování MCrAlY povlaků nanesených na niklových superslitinách. Do hořáku byl rozprašován zředěný roztok soli. Každý cyklus trval 1 h s teplotami v rozmezí od 900°C až 1000°C, následovalo 15 min chlazení na pokojovou teplotu. Vzorky byly testovány až 1000 cykly.

Byly použity tři různé tloušťky povlaku k určení vlivu množství Al na životnost nastříkané superslitiny. Mikrostruktura povlaku NiCoCrAlYTa získaná po testu v hořáku vykazovala typické rysy horké korozní degradace, s vnitřní oxidací a obsahem na chróm a ytrium bohaté sulfidy.



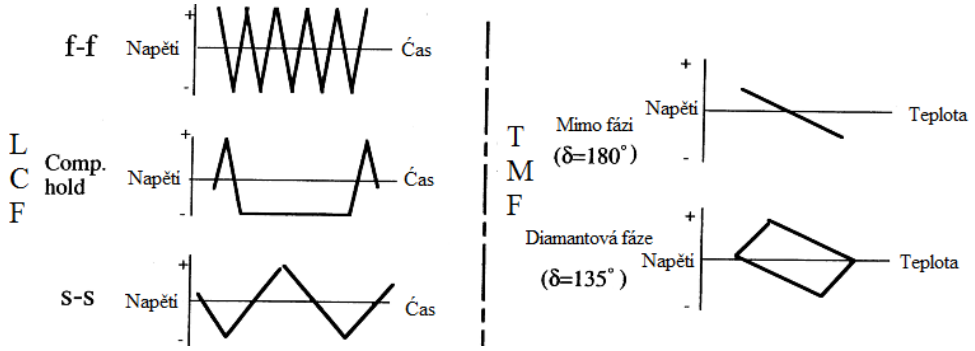

Obr. 2.1.3 Závislost napětí do porušení pro různé povlaky na bázi MCrAlY [15]

Důležitým závěrem tohoto testu byla však skutečnost, že v porovnání s testováním povlaků za izotermických podmínek vykazovaly při cyklickém tepelném testu degradované struktury odlišný charakter poškození. Nebezpečí určování životnosti pouze za isotermálních testů a nutnost posuzování povlaků za komplexních podmínek uvádí rovněž Okazaki [13].

Publikace vydané na téma hodnocení fyzikálně-mechanických vlastností žárově stříkaných povlaků v oblasti energetických zařízení ukazují na skutečnost, že je nutno zajistit možnost kvantitativního porovnání publikovaných výsledků. To je dáno především tím faktem, že v celém procesu aplikace těchto ochranných povlaků existuje celá řada procesních parametrů, které mají zásadní vliv na jejich vlastnosti. Mezi tyto vlivy patří např. druh stříkaného materiálu, tloušťka povlaku, materiál substrátu, jeho teplota během nanášení povlaku, technologie nanášení povlaku, nástřikové parametry atd.

Za tímto účelem bylo pro hodnocení systémů z hlediska tepelné únavy doporučeno využití tzv. „Round robin testu“. Experimentální metoda „Round robin test“ je založena na mezilaboratorních zkouškách - měřeních, analýzách,

nebo experimentech, provedených nezávisle a několikrát. To může zahrnovat více nezávislých pracovišť, provedení zkoušky s použitím stejné metody pomocí různých zařízeních, nebo pomocí různých metod. Často jde o kombinaci více faktorů, například pokud je vzorek analyzován, jedna (nebo více) z jeho vlastností je měřena různými laboratořemi pomocí různých metod, nebo i jen prostřednictvím různých jednotek zařízení stejné konstrukce. Smyslem metody je reprodukovatelnost zkušební metody nebo experimentu. Na *Obr. 2.1.4* je znázorněn příklad Round robin testu tak, jak ho navrhlo Tocalo Co., Kobe, Japan [13].




| Vzorek | Test | Tvar napětové charakteristiky | Frekvence (Hz) | Výdrž (s) | Teplotně-napětová fázová diference, δ (°) | Maximální teplota (°C) | Minimální teplota (°C) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Tyč s nástřikem | LCF | f–f | 1/20 | 0 | | | |
| | | s–s | 1/480 | 0 | – | 900 a 400 | 900 a 400 |
| | | Comp. hold | 1/620 | 600 | | | |
| | TMF | Mimo fáze | 1/480 | 0 | 180 | 900 | 400 |
| | | Diamantová fáze | 1/480 | 0 | 135 | | |

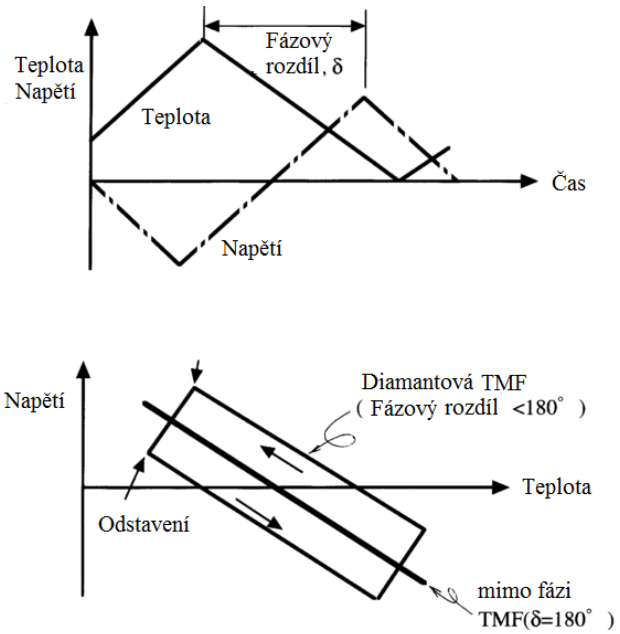
Obr. 2.1.4 Testovací program pro hodnocení tepelně-mechanické únavy materiálů, vyvinutý podkomisí pro superslitiny a povlaky JSMS v Japonsku, Porovnání průběhu napětí pro LCF a TMF [13]

Průběh napětí dle vyvinuté metody je uveden na *Obr. 2.1.5*. Při posuzování životnosti použitých povlaků pro aplikace za vysokých teplot je nutno znát odpověď na následující otázky: „Jaké jsou elastické vlastnosti použitých povlaků?“, „Jak velká jsou zbytková napětí?“, „Jakým způsobem lze vůbec hodnotit hledané vlastnosti povlaků?“, „Jsou získané laboratorní výsledky

použitelné na povlakované komponenty?“ apod. Zásadním problémem zůstává fakt, že existuje velice málo standardizovaných metod pro hodnocení povlaků a jejich vlastností, většina výsledků byla získána měřením dle individuálních předpisů a postupů.

Jedním ze zásadních úkolů při hodnocení povlakovaných součástí je věnování pozornosti nejen chemickým a mechanickým vlastnostem povlaků, ale rovněž kompatibilitě celého systému povlak-substrát. Zvláště důležité je uvědomit si fakt, že silná přilnavost povlaku k substrátu ještě neznamená zvýšenou pevnost celého systému povlak-substrát.

Některé testy ukázaly, že relativní pevnost na rozhraní povlak-substrát je přímo úměrná optimalizované pevnosti celého systému povlak-substrát jako takového. Experimentální výsledky ukázaly, že např. u povlaku MCrAlY při teplotně-mechanickém únavovém testu systému Ni-based superslitiny s povlakem MCrAlY byla pevnost značně ovlivněna pevností rozhraní [16].




Obr. 2.1.5 Tepelně – mechanický test doporučený Tocalo Co. Kobe, Japan, pro simulaci komplexního teplotně-mechanického cyklování

Výsledky korozní únavy na rozhraní povlak-substrát publikoval např. Oliveira [17]. Publikované výsledky prokázaly, že oblastí iniciace únavových trhlin způsobující porušení soudržnosti na rozhranní jsou místa se zakotvenými částicemi zrn umělého korundu ulpělé v houževnatém povrchu součásti po procesu tryskání. Tryskání povrchu součásti je technologická operace, která vždy předchází procesu nástřiku za účelem zvýšení adheze povlaku. Iniciace trhlin v těchto oblastech se vyvíjela přednostněji než v oblastech napadených korozí.

Výše uvedené závěry jsou velice zásadní. Nicméně testování systémů povlak-substrát ve výše uvedeném rozsahu vyžaduje systematické přístupy spojené se značnými časovými a finanční náklady. S ohledem na dostupnost a časové možnosti byl pro hodnocení tepelné únavy povlaků na substrátech využit test tepelné únavy zařízením SMITWELD provozovaný ve ŠKODA VÝZKUM s.r.o., umožňující cyklické namáhání na bázi tepelné dilatace vzorků způsobené odporovým ohřevem při průchodu vzorku elektrickým proudem. Koncepce testu umožnila tepelné namáhání povlaků v rozmezí teplot 200-660°C až při 5 tis. cyklech. Podmínky testu jsou podrobněji popsány v kapitole 3.17 Měření odolnosti proti tepelnému šoku zařízením SMITWELD.

## 2.2 Materiály pro vysokoteplotní aplikace

Analýza pracovních podmínek v turbínách je náročná úloha zahrnující znalosti konstrukce turbin a jejich provozu. V praxi se setkáváme často se spolupůsobením celé řady faktorů. Problematice navrhování materiálů a konstručním zásadám pro jednotlivé části a součásti turbínových komponent s ohledem na jejich korozní odolnost a provozní podmínky se věnuje např. Jonas [18].

Z jeho analýzy vyplývá, že problematiku návrhu materiálů nelze řešit odděleně, naopak je nutno brát v úvahu veškeré možné jevy a podmínky vyskytující se při provozu turbin. Při návrhu materiálů je nutno zohlednit především následující aspekty:

- Mechanický design (napětí, vibrace, koncentrátory napětí, faktor intenzity napětí...)
- Vlastní tvar (koncentrace napětí, trhliny, překážky proudění, opracování povrchu...)
- Proudění a termodynamika (excitace prouděním, úhly dopadu, kondenzace a vlhkost, rychlost, výskyt solné zóny, interakce šokových vln s kondenzací...)
- Přenos tepla (povrchová teplota, vypařování vlhkosti, roztažnost a napětí, tepelné trhliny
- Výběr dvojic materiálů (maximální mez pevnosti, korozní odolnost, galvanické efekty...)

Pracovní podmínky součástí pracujících v oblasti regulace páry jsou bud úplně nebo částečně vystaveny pracovním podmínkám páry. Pracovní teploty se mohou pohybovat od 500°-660°C a tlak může dosáhout až 25 MPa. Takovéto podmínky kladou vysoké nároky na odolnost použitých materiálů na odolnost proti korozi a vysokoteplotní oxidaci.

Experimentální materiály vybrané jako vhodné pro náhradu tradičních povrchových ochran i nezpracovaných funkčních ploch součástí pracujících v oblastech regulace páry, byly vybrány na základě rámcových katalogových doporučení dodavatelů prášků a na základě vyhodnocení rešeršních výsledků publikovaných v odborné literatuře zaměřené na tyto materiály a aplikace.

Obecně lze materiály povlaků pro vysoké teploty rozdělit na materiály – zpravidla superslitinové - na bázi niklu anebo kobaltu. Specifickou skupinu tvoří materiály na bázi kovokeramických kompozitů (cermetů), zpravidla na bázi karbidu chrómu a na bázi keramických tepelných bariér (TBC na bázi YSZ).

Povlaky pro vysokoteplotní aplikace se s výhodou využívají tam, kde zvyšují účinnost tepelných energetických strojů, která je určována maximální teplotou, za které mohou dlouhodobě pracovat. Platí zde však určitá omezení, daná mechanickými vlastnostmi materiálu, zvláště pak odolnost proti tečení. Tam, kde

nestačí klasické materiály, nastupují tepelné bariéry (TBC) a materiály obecně nazývané jako MCrAlY kde M je Fe, Ni anebo Co, které jsou odolné proti korozi a oxidaci za vysokých teplot a nacházejí své uplatnění jako ochranné povlaky např. u lopatek plynových turbín, jako mezivrstva TBC povlaků apod.

Problémem povrchové ochrany regulačních vřeten parních turbín se zabýval Wenchao, který publikoval uspokojivé výsledky provozních zkoušek po cca třech letech provozu u těchto aplikací [19]. Na vřetenech byl použit povlak se samomazným kompozitem. Vzhledem k faktu, že pro aplikaci povlaku byla použita technologie plazmatického nástřiku a byl použit unikátní materiál vyvinutý NASA dodávaný pod označením PS304, jehož složení je $NiCr/Cr_2O_3/BaF_2/CaF_2Ag$, bylo nutno přistoupit k vývoji nové alternativy s ohledem na možnosti v rámci ČR.

Jako vhodná alternativa tohoto provozními testy úspěšně ověřeného avšak těžko dostupného materiálu povlaku PS304 byl jedním z hodnocených experimentálních materiálů této práce zvolen materiál $WC-(W,Cr)_2C-Ni$. Vliv nástřikových parametrů, nástřikové technologie a způsobu přípravy prášku na vlastnosti tohoto povlaku je blíže popsán např. v [20,21,22]. Tento materiál se jeví jako vhodná alternativa se zachováním požadovaných mechanických, únavových a oxidačních vlastností pro použití až do teplot až 600°C [23].

S ohledem na podmínky použití materiálu povlaku karbidu chrómu ($Cr_3C_2$-25%NiCr) firmou Deloro Stellite, byl dále rovněž navržen materiál povlaku na bázi karbidu chrómu avšak s teplotně odolnější matricí CoNiCrAlY ($Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY). Tento materiál by měl zajišťovat teplotní odolnost až do 1000°C [24]. V odborné literatuře zaměřené na žárově stříkané povlaky jsou však informace o povlaku na bázi karbidu chrómu s CoNiCrAlY matricí velice omezené.

Dílčí testy na těchto povlacích nicméně poukázaly na jejich vyšší potenciál v některých oblastech v porovnání s karbidem chrómu s nikl-chrómovou matricí ($Cr_3C_2$-25%NiCr) a jsou popsány např. zde [25].

Důvod proč je nutno věnovat zásadní úsilí optimalizaci nástřikových parametrů pro dosažení nejvhodnějších vlastností povlaků jsou nejen zlepšení požadovaných mechanických vlastností povlaků, ale i výsledky korozních testů povlaků.

Výsledky korozních testů u výše jmenovaných HVOF stříkaných povlaků publikovaných v odborné literatuře poukazují na fakt, že klíčovou roli pro korozní odolnost se jeví vznik pasivačního stavu, který je zásadní způsobem ovlivněn mikrostrukturním stavem povlaku, jako je např. množství a velikost pórů, přítomnost vad a oxidických inkluzí. U povlaků s nízkými hodnotami těchto defektů je možné dosáhnout "jakoby-pasivního" stavu.

Jako hlavní faktor způsobující korozní poškození povlaků bylo identifikováno multi-fázové složení povlaků a jejich heterogenní mikrostruktura. Tyto faktory způsobovaly silnou galvanickou korozi. Stav mikrostruktury je dán použitými nástřikovými prametry ovlivňujcími výše popsané faktory, jako je obsah oxidů, pórů, nečistot, míra zbytkového napětí, stupeň degradace fází a jejich rozpouštění, atd. mající zásadní vliv na korozní odolnost povlaku.

Tyto mechanismy popsal např. Bolelli [26], který se věnoval korozní odolnosti povlaků z materiálů na bázi kobaltu a niklu. Jednalo se o materiál na bázi kobaltu se složením Co-28Mo-17Cr-3Si podobným materiálu Tribaloy-800 a čtyři povlaky na bázi Ni se složením: Ni-17Cr-4FE-4Si-3.5B-1C také uváděného pod označením Diamalloy-2001, materiál Ni-20Cr-10W-9Mo-4Cu-1C-1B-1Fe označovaného názvem Diamalloy-4006, materiál Ni-22Cr-9Mo-4Nb-5Fe s podobným složením jako Inconel-625 a materiál Ni-32Mo-16Cr-3Si-2Co spodobným složením jako Tribaloy-700 a směsi cermetu (WC-12Co) s niklovou slitinou 33Ni-9Cr-3.5Fe-2Si-2B-0.5C. Povlaky byly nastříkány technologií HVOF na ocel AISI1040. Korozní elektropolarizační testy byly provedeny v korozním prostředí vodného roztoku HCl. Korozní test byl proveden dle ASTM B380-97R02.

Jednotlivé materiály měly odlišnou korozní odolnost, která byla dána nejen odlišným chemickým složením, ale i rozdílnou kvalitou strukturního stavu jednotlivých povlaků. Poškození povlaků se projevovalo především korozí podél

hranic jednotlivých splatů. U povlaku Inconel 625 došlo k velice rychlé degradaci zapříčiněné značně nekvalitní mikrostrukturou po nástřiku.

U povlaku Co800 a NiCrBSi/WC-Co se koroze projevila zvlášť závažným způsobem a to především vlivem výrazné multi-fázové mikrostruktury, která zbavuje povlaky na bázi Ni kovovou matrici oxidovatelných prvků a které tak působí jako spouštěče galvanických mikročlánků.

Výše uvedené poznatky vedou k závěru, že optimalizované povlaky s minimálními strukturními defekty, jako jsou oxidy, nenatavené částice, pórovitost, fázová nehomogenita povlaků apod. mohou významně snížit obsah těchto defektů a zlepšit tak oxidační kinetiku takto stříkaných povlaků. Za tímto účelem se Brandl zabýval možností zlepšení oxidačních vlastností povlaků pomocí jejich přetavení laserovým parskem [27].

HVOF stříkané povlaky CoNiCrAlY obsahující 12 hmot. % hliníku testoval při izotermické oxidaci. Za tímto účelem připravili vzorky s různě zpracovaným povrchem (broušeným, leštěným a EB-přetavené). Ty pak vystavil oxidaci při teplotě 950°C na vzduchu v daných časových úsecích. Očištěné a leštěné vzorky vykazovaly vnitřní oxidaci, jakož i poměrně vysoké hodnoty rychlosti oxidace. V případě EB-přetavených povlaků, byla zjištěna výrazně nižší rychlost růstu oxidů. Vnitřní oxidace u tohoto povlaku byla velmi malá.

Výsledky tohoto experimentu ukazují, že u povlaků přetavených pomocí elektronového paprsku došlo k výraznému zlepšením mikrostruktury čímž došlo k jejich vyšší oxidační odolnosti.

Korozní chování povlaků za vysoké teploty v páře studoval např. Zhang [28]. Ten hodnotil chování niklové slitiny Hastelloy C-276, vystavené nadkritické vodě při 500-600°C a tlaku 25 MPa. Tyto podmínky jsou velice podobné provozním podmínkám páry v turbínách. Výsledky ukázaly, že oxidy pozorované v povlaku s tzv. duální strukturou se sestávaly především z vnější NiO vrstvy a vnitřní oxidické vrstvy $Cr_2O_3/NiCr_2O_4$, které se objevily v povlaku C-276 po 1000 h expozice. Vyšší teplota rovněž zásadně urychlovala oxidaci, což vedlo k zrychlení

koroze, většímu nárůstu hmotnosti a silnější tendenci oxidů k odlupování. Mechanismus růstu oxidů u povlaku C-276 v podmínkách nadkritické vody se zdá být podobný jako u vysoké teploty vodní páry, a to mechanismem vzniku pevných oxidů, kde je mechanismus kontrolován iontovou difúzí.

Z hlediska odolnosti proti korozi a vysokoteplotní oxidaci byla v rámci této práce zaměřena pozornost především na povlaky na bázi MCrAlY. Jejich korozní odolnost je dána přítomností vyššího obsahu Al a Cr. Ty za vyšších teplot reagují s kyslíkem a vytváří na povrchu povlaku pasivační kompaktní oxidickou vrstvičku, která zabraňuje další oxidaci, zvyšuje povrchovou tvrdost a snižuje přenos tepla do povrchu součásti.

Tento materiál je pro svoji odolnost proti vysokoteplotní oxidaci využíván především v oblasti ochrany a renovace povrchů dílů spalovacích turbín [29,30] a dále je využíván jako mezivrstva mezi tepelnými bariérami (TBC) např. na bázi oxidů ytria stabilizovaného oxidy zirkonia (YSZ). U teplotních bariér slouží povlaky MCrAlY ke kompenzaci rozdílných teplotních roztažností základního materiálu a keramického povlaku při tepelném zatížení a zabraňují tím tak vzniku trhlin [31].

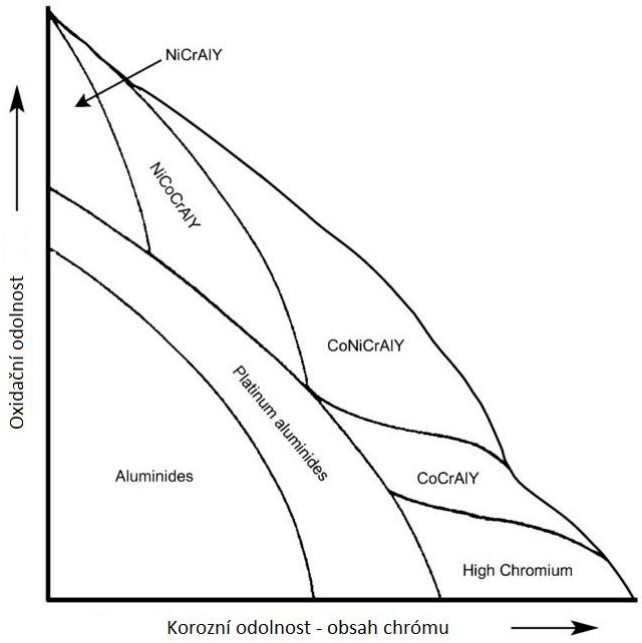
Rozsáhlou rešerši materiálů na bázi MCrAlY provedl Nicholls [32]. Ten rozdělil tyto materiály dle jejich odolnosti vůči oxidaci a korozi v závislosti na obsahu chrómu a hliníku jakožto hlavních prvků podílejících se na vzniku stabilních pasivačních oxidů viz *obr. 2.2.1.*

Dále na základě analýzy oxidačních odolností rozdělil tyto materiály do tří skupin dle teploty jejich použití a na základě této analýzy navrhl vícevrstvý gradovaný povlak. Tento povlak prokázal při experimentálních měřeních unikátní korozní odolnost v porovnání s konvenčními jednovrstvými povlaky [32]. Vysoká odolnost proti korozi a odolnost povlaku proti tepelně mechanickému namáhání byly důvodem pro zařazení materiálu do experimentálního programu.

Technologie nástřiku HP/HVOF s hořákem JP-5000 pro byla přípravu experimentálních povlaků vybrána z několika důvodů. Tato technologie umožňuje

vytváření vysoce kvalitních, hustých povlaků s hodnotami přilnavosti nad 60 MPa, a to především díky vysokým tlakům ve spalovací komoře a nízké teplotě plamene, omezující výraznou degradaci a oxidaci částic nanášeného materiálu.

Tato technologie výrazně potlačuje degradaci primárních fází v povlaku a vznik oxidů v porovnání s jinými technologiemi nástřiku, jako je např. APS, PFS. Pro experimentální nástřik kovokeramických kompozitních materiálů je tato technologie nejvhodnější, neboť byla pro tento typ materiálů konstruována. Vhodnost nástřiku povlaků technologií HP/HVOF na bázi MCrAlY byla vyhodnocena na základě dostupných poznatků z literatury.




Obr. 2.2.1 Oxidační a korozní odolnost povlakových systémů pro vysokoteplotní aplikce [33,34]

Povlaky na bázi MCrAlY jsou zpravidla nanášeny pomocí plasmatického hořáku ve vakuu (VPS) z důvodu minimální oxidace povlaku při nástřiku. Tento proces je však nákladný a s ohledem na malé rozměry vakuových komor je možno stříkat

pouze menší součásti. Z tohoto důvodu byly provedeny pokusy s nástřikem povlaků na bázi MCrAlY i pomocí technologie HVOF.

Výhody vytváření povlaků pomocí metody HVOF oproti VPS ukazuje např. i Lugscheider [35]. V jeho práci jsou popsány možnosti VPS, které poskytují poměrně husté povlaky s minimálním množstvím oxidů. Nicméně, hlavně kvůli nutnosti vakua je takováto výroba cenově a časově náročná a omezuje použití diagnostických a monitorovacích systémů.

Porovnání vlastností povlaků MCrAlY nastříkaných pomocí HVOF a VPS se věnoval např. Brandl [27]. Ten hodnotil dva typy žárově stříkaných povlaků na bázi MCrAlY stříkaných pomocí technologie HVOF a VPS. Oxidační kinetika obou povlaků byla velmi odlišná a oxidační rychlost HVOF nástřiku byla výrazně nižší než u povrchové úpravy VPS. Výsledky těchto oxidačních testů ukázaly vyšší odolnost HVOF stříkaných povlaků v porovnání s povlaky VPS.

Tento fakt je vysvětlován přítomností jemně rozptýlených částic $Al_2O_3$ u HVOF nástřiku, které se tvořily během nástřiku. Částice $Al_2O_3$ pravděpodobně brání na hranicích zrn difuzi prvků, čímž se výrazně omezuje růst oxidů. Tento efekt je patrnější při vyšších teplotách. Kombinovaný účinek $Al_2O_3$-$AlYO_3$ disperzí v MCrAlY povlaku vede k rychlé transformaci metastabilního oxidu hlinitého na $\alpha$-$Al_2O_3$ a snižuje parabolickou rychlost oxidace.

Vznik pomalu rostoucích, termodynamicky stabilních $\alpha$-$Al_2O_3$ oxidů a nízké rychlosti oxidace naznačují potenciál HVOF stříkaných povlaků pro jejich použití jako technologická alternativa k dražší technologii vakuového stříkání VPS.

Porovnání vlastností žárově stříkaných povlaků pomocí technologií VPS, HVOF a HFPD (vysokofrekvenčním detonačním nástřikem) se věnoval rovněž Belzunce [36]. Výsledky testů prokázaly nejvyšší tvrdost u povlaku nastříkaného pomocí HVOF, naopak tento povlak obsahoval největší obsah oxidů, což však mohlo být způsobeno vyšší teplotou plamene, neboť se jednalo o HVOF hořák, kde ke spalování dochází hořením směsi kyslíku a plynu (propan, propylen). Tyto plynné směsi mají vyšší teplotu plamene než v této práci použitý hořák JP-5000, který

k hoření používá směsi kyslíku a kapalného paliva (kerosinu). VPS stříkaný povlak měl až poloviční hodnotu tvrdosti v porovnání s technologií HVOF a HFPD a obsahoval nejvyšší míru pórů.

Srovnávací studii technologií nástřiku HVOF a VPS provedl i Scrivani [37]. Výsledky testů poukázaly vyšší tvrdost HVOF stříkaných povlaků v porovnání s VPS. HVOF stříkané povlaky měly vyšší stupeň oxidů, avšak nižší obsah pórů. Povlaky vytvořené pomocí technologie Axial plasma měly všeobecně vyšší hodnoty jak oxidů, tak pórovitosti.

Vznik pomalu rostoucích, termodynamicky stabilních $\alpha$-$Al_2O_3$ oxidů a nízké rychlosti oxidace v kombinaci se srovnatelnými mechanickými vlastnostmi povlaků stříkaných pomocí technologie VPS poukazují na potenciál HVOF stříkaných povlaků pro jejich použití jako technologické alternativy k dražší technologii vakuového stříkání VPS. Výše uvedené závěry poukázaly na možnost aplikování povlaků MCrAlY pomocí technologie HVOF v experimentální části této práce.

Tato kapitola měla za úkol popsat motivaci, která vedla ke zvolení použitých experimentálních metod a shrnout nezákladnější poznatky o experimentálních materiálech. Byly popsány vytipované materiály pro tyto aplikace a jejich charakteristiky zohledňující technologii jejich nástřiku a základní sledované parametry pro hodnocení jejich použitelnosti a spolehlivosti v průmyslové praxi.

## 2.3 Metody optimalizace parametrů nástřiku

V této práci jsou pro optimalizaci parametrů nástřiku použity dvě metody. První z nich je metoda objektivní komparace (MOK). Metoda využívá maticového modelu pro nástřik vzorků nezávisle na změně tlaku v komoře (rychlost částic) a ekvivalentního poměru (teplota částic). Parametry byly navrženy tak, aby pokryly široké rozpětí teplot a rychlostí částic nanášených prášků. Následuje hodnocení výsledků jednotlivých dílčích experimentů a porovnáním jejich výsledků. Dle možností jsou hledány korelace vztahů mezi jednotlivými výsledky a použitými

nástřikovými parametry. Praktické využití a teoretický základ této metody je blíženi popsán např. v [38,39].

Hlavní nevýhodou této metody je skutečnost, že při změně zpravidla několika parametrů při procesu nástřiku je náročné mezi nimi určit hlavní faktor, který mé zásadní vliv na změnu určitého výstupu (např. tvrdosti, přilnavosti povlaku k substrátu apod.), popř. určit vliv kombinace více hlavních faktorů. Nevýhodou je i nutnost zhotovení a testování poměrně značného množství vzorků.

Při vyhodnocování experimentálních výsledků touto metodou je nutno mít zkušenosti s jejich interpretací, k čemuž je nutno znát teoretickou podstatu procesu nástřiku a možností nástřikových technologií. Metoda má rovněž velmi omezené možnosti při hledání vazeb mezi jednotlivými působícími faktory a nalezení jejich optimálních hodnot. Výhodou je relativně jednoduchý princip metody za předpokladu znalosti teoretické podstaty a závislostí jednotlivých parametrů technologie nástřiku na výsledné vlastnosti povlaků.

Výsledky z experimentálních zkoušek provedených na vzorcích nastříkaných různými nástřikovými parametry mají určitou váhu, která se zohledňuje v celkovém hodnocení a výběru konečných nástřikových parametrů. Hlavní pozornost je zde zaměřena na hodnocení mikrostrukturního stavu povlaku, na jeho homogenní strukturu, obsah nenatavených částic, velikost a rozložení pórů a přítomnost trhlin v povlaku.

Druhou metodou použito v této práci je metoda zvaná Design of Experiments (DOE). Princip využívá provedení experimentů a jejich vyhodnocení statistickými metodami. Vědecký výzkum principu hledání příčin a následků procesů sahá až do roku 1747. V roce 1935 Ronald A. Fisher vydal knihu *The Design of Experiments*, která již pojednávala o v současné době nejpoužívanějších metodách navrhování experimentů [40].

V dnešní době jsou známé metody, díky kterým můžeme několikanásobně snížit počet provedených experimentů nutných k tomu, abychom o procesu zjistili něco významného. Návrh experimentu tvoří různé kombinace vstupních podmínek v procesu. Kombinace vstupních podmínek bývá označována jako bod návrhu

nebo krok měření. Pro každou uvažovanou kombinaci jsou pak naměřeny odezvy (následky), pro které se statisticky zjistí jejich obecný vztah ke vstupním podmínkám.

Design Of Experiments (návrh experimentů) je metoda, která pomáhá efektivně navrhnout průběh nastavení podmínek experimentů a pomocí statistických metod umožňuje zjistit dominantní faktory působící na změnu dané odezvy a dozvědět se tak více o daném procesu. Faktorem je vstup do procesu, který se může měnit v průběhu experimentu. Faktory můžou být kvalitativní jako např. typ výroby prášku nebo kvantitativní, jako např. hodnota teploty, rychlosti, atd. Odezvou nazýváme zkoumanou výstupní veličinu v procesu, která se mění nejvíce při změně dominantních faktorů.

Tato metoda umožňuje zjistit příčiny a následky v průběhu experimentu (hlavní efekt faktorů, vzájemné interakce, kvantifikovat vztah, atd.). Metoda DOE je založena na principu statistického vyhodnocení jednotlivých faktorů na výsledné výstupy.

DOE je aktivní statistická metoda, což znamená, že provádíme promyšlené změny v procesu a pozorujeme příslušné odezvy, abychom získali informace vedoucí ke zlepšení procesu. Je-li proces pod statistickou kontrolou (je stabilní), ale stále ještě má nízkou způsobilost, pak je nutné zmenšit variabilitu procesu. DOE zde nabízí efektivní metody pro zvýšení způsobilosti. Jakmile regulační diagram ukazuje na nestabilitu, pak DOE pomůže identifikovat z mnoha možných příčin ty nejvlivnější řiditelné faktory, jež způsobují nestabilitu. Stanoví nejen jejich důležitost, ale i jejich případné interakce.

Použití této metody je velice široké. Využívá se například pro řízení jakosti v automobilových závodech apod. Použití této metody na oblast žárových nástřiků, kde se vyskytuje celá řada parametrů vstupujících do procesu nástřiku je jedním z nových přístupů pro lepší pochopení nejen samotných parametrů, ale i jejich interakcí, které mohou být při použití klasických metod skryty. Žárové nástřiky jsou dle norem pro žárové stříkání kvalifikovány jako zvláštní proces a z tohoto důvodu je nutno znát kritické parametry těchto procesů a věnovat

zvýšenou pozornost jejich cílenému sledování a řízení. Významnou rešerši o použití DOE v oblasti žárových nástřiků provedl např. Pierlot [41].

Prvním úkolem je tzv. návrh experimentu, kde se zadají hlavní faktory ovlivňující výsledné vlastnosti nastříkaného povlaku. Dále se zadají výstupy (zpravidla sledované výsledné vlastnosti povlaku). Navržený experiment pak vygeneruje kombinaci nastavení jednotlivých nástřikových parametrů tak, aby bylo možno sledovat vliv změny jednoho či kombinace faktorů na výsledné výstupy.

Na základě znalostí o fungování procesu můžeme následně provést optimalizaci vstupních parametrů neboli faktorů pro požadovanou odezvu, nebo na základě vztahu mezi faktory a odezvou najít snadněji odezvu pro určitý souhrn faktorů. Pro optimalizaci je důležité nalézt co nejpřesnější vztah mezi příčinami a následky procesu.

V případě použití DOE při optimalizaci nástřikových parametrů povlaků, tedy při použití různých parameterů nástřiku, jsou jejich výsledné vlastnosti (odezvy) popsány polynomickou regresní funkcí, jejíž jednotlivé koeficienty jsou právě zadané parametry procesu (faktory) viz rovnice 1:

$$Y = b_0 + \sum b_j X_j + \sum b_{ij} X_i X_j + \sum b_{ijk} X_i X_j X_k \qquad (1)$$

Kde *i, j, k*, představují proměnné od 1 až k počtu jednotlivých faktorů, koeficient $b_0$ je střední hodnota všech odezev u všech kroků měření; $b_i$ je koeficient představující efekt dané proměnné $X_i$ a $b_{ij}$ , $b_{ijk}$ jsou regresní koeficienty reprezentující vliv interakcí faktorů $X_i X_j$, $X_i X_j X_k$ .

Různé způsoby resp. metody jejich statistického vyhodnocení pro výslednou zkoumanou veličinu (odezvu) poskytují různé návrhy experimentů. Hlavními typy návrhů jsou faktoriální, response surface, směsný a Taguchi. Podstata, principy a použití těchto metod s využitím statistického softwaru jsou blíže popsány v [42,43,44,45,46]. Pro vyhodnocení DoE byl použit software Minitab.

Tato metoda, která je stále více využívána pro řízení procesu nástřiku, dokáže velice přesně identifikovat hlavní faktory či jejich kombinaci podílející se na změně

výsledných vlastností, čímž se získá důležitá informace o způsobu cíleného nastavení nástřikových parametrů.

Další důležitou vlastností je možnost nalezení interakcí jednotlivých faktorů, které by jinak nebylo možno zjistit. Dále metoda umožňuje zkoumání i tzv. two-way interakce, vyjadřující efekt jednoho faktoru závislého na úrovni jiného faktoru.

V neposlední řadě tato metoda umožňuje rozpoznat, že nemohou být kontrolovány všechny faktory, které způsobují proměnlivost hodnot odezev, tzv. rušivé faktory, (např. teplota okolí apod.).

# Kapitola 3

# Experimentální program a metody hodnocení

Pro experiment byla použita metoda žárového nástřiku vysokotlaký vysokorychlostní nástřik plamenem HP/HVOF s hořákem JP-5000. Popis všech zařízení technologie, schéma zapojení všech částí systému a periferních zařízení a technický princip zařízení je podrobně popsán např. v práci Enžla a proto zde nebude dále podrobněji rozepisován [38].

Mezi hlavní optimalizované parametry při nástřiku patří:

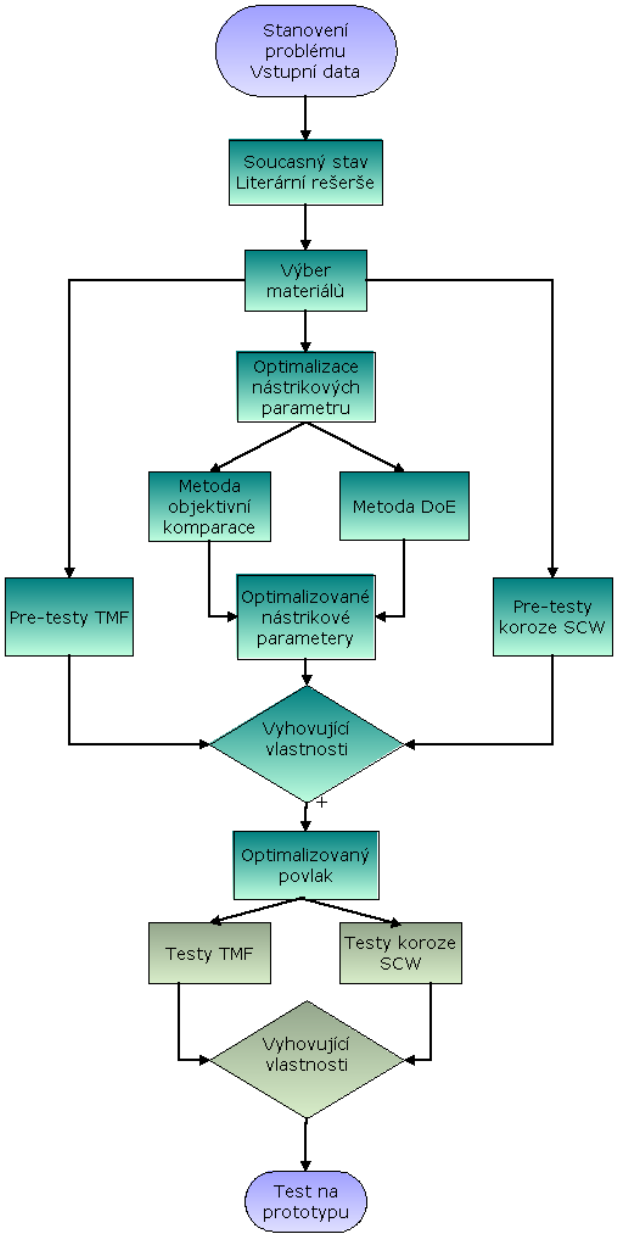
- Průtoky a tlaky médií zajišťující spalování a tím teplotu a rychlost plamene
- Depoziční vzdálenost (vzdálenost konce hořáku od vzorku či součásti)
- Množství podávaného prášku
- Průtoky nosného plynu podávajícího nanášený materiál ve formě prášku
- Další parametry jako povrchová rychlost hořáku nad vzorkem, teplota procesu atd.

Celkem byly optimalizovány 3 druhy povlaků:

- na bázi karbidu chrómu - $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY
- na bázi karbidu wolframu - WC-20%$Cr_3C_2$-7%Ni
- na bázi MCrAlY - CoNiCrAlY

Pro optimalizaci nástřikových parametrů metodou HP/HVOF a pro zhodnocení hlavních vlivů ovlivňující fyzikální a mechanické vlastnosti byly použity dvě metody:

- Metoda objektivní komparace
- Metoda statistického hodnocení metodou DOE (Design of Experiment)




Obr. 3.1 Vývojový diagram přístupu řešení zkoumané problematiky, tmavě zeleně jsou označeny části řešené v rámci této práce

## 3.1 Metoda objektivní komparace

Parametry nástřiku pro jednotlivé skupiny materiálů žárově stříkaných povlaků jsou uvedeny v následujících tabulkách *Tab. 3.1.1-3.1.6*. Ty představují použitou matici nástřikových parametrů pro jednotlivé materiály.

Matice využívá nezávislé změny tlaku v komoře (rychlost částic) a ekvivalentního poměru (teplota částic). Tyto parametry jsou ovlivněny jednak celkovým množstvím průtoků kyslíku a kerosinu a jednak jejich vzájemným poměrem. Parametry byly navrženy tak, aby pokryly široké rozpětí teplot a rychlostí částic nanášených prášků. Dále byly navrženy parametry uvažující změnu délky barelu a depoziční vzdálenosti.

Parametry 1-4-6 mají shodné průtoky kyslíku a kerosinu a za účelem zjištění vlivu délky barelu a depoziční vzdálenosti byly při nástřiku u těchto parametrů dále měněny tyto parametry:

- délka barelu (parametry # 6)
- depoziční vzdálenost (parametry # 4)

Parametry č. 1 a 2 u povlaků $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY a WC-20%$Cr_3C_2$-7%Ni a 3-5 u povlaků CoNiCrAlY představují vliv tlaku ve spalovací komoře, při zachování stejného ekvivalentního poměru. Ostatní parametry pokrývají oblasti doplňující vliv rychlosti a teploty.

Pro zhodnocení vlivu těchto nástřikových parametrů na fyzikálně mechanické vlastnosti povlaků byly hodnoceny tyto vlastnosti:

- tvrdost HV0,3 na příčném řezu
- charakter zbytkových napětí v povlaku
- mikrostruktura
- pórovitost
- drsnost
- abrazivní odolnost

Tato metoda je založena na hodnocení výsledků jednotlivých dílčích experimentů a porovnáním jejich výsledků. Dle možností jsou hledány korelace vztahů mezi jednotlivými výsledky a použitými nástřikovými parametry.

Postup a metody použité v této práci jsou znázorněny na *Obr. 3.1*.

Skupina č.1 na bázi karbidu chrómu $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY (Amperit 594.074)

| **EP**<br>**p [psi]** | **0,77** | **0,80** | **0,90** |
|---|---|---|---|
| **87** | | 18 l/h<br>**3**<br>1650 scfh | |
| **103** | | | 23 l/h<br>**1-4-6**<br>1850 scfh |
| **115** | | | 25 l/h<br>**2**<br>2050 scfh |
| **118** | 24 l/h<br>**5**<br>2250 scfh | | |

Tab 3.1.1 Tlak ve spalovací komoře p [psi] a ekvivalentní poměr EP (Φ) pro nástřik jednotlivých vzorků.

Legenda:

| |
|---|
| průtok kerosinu<br>**číslo parametrů**<br>průtok kyslíku |

| **Parametr** | **Par # 1** | **Par # 2** | **Par # 3** | **Par # 4** | **Par # 5** | **Par # 6** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Tlak kyslíku | 210 | 210 | 210 | 210 | 210 | 210 |
| Tlak kerosinu | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 |
| Barel | 6´´ | 6´´ | 6´´ | 6´´ | 6´´ | 8´´ |
| Depoziční vzdálenost | 350 mm | 350 mm | 350 mm | 460 mm | 460 mm | 350 mm |
| Tlak nosného plynu (argon) | 50 psi | 50 psi | 50 psi | 50 psi | 50 psi | 50 psi |
| Průtok nosného plynu (argon) | 8 l/min | 8 l/min | 8 l/min | 8 l/min | 8 l/min | 8 l/min |
| Otáčky šneku podavače prášku | 300 ot/min | 300 ot/min | 300 ot/min | 300 ot/min | 300 ot/min | 300 ot/min |

Tab. 3.1.2 Parametry nástřiku experimentálních vzorků

Skupina č.2 na bázi karbidu wolframu WC-20%$Cr_3C_2$-7%Ni (Amperit 551.074)

| EP<br>p [psi] | 0,75 | 0,84 | 0,87 |
|---|---|---|---|
| **77** | 17 l/h<br>**3**<br>1650 scfh | | |
| **98** | | | 22,7 l/h<br>**1-4-6**<br>1900 scfh |
| **116** | | | 27 l/h<br>**2**<br>2250 scfh |
| **120** | | 27 l/h<br>**5**<br>2337 scfh | |

Tab. 3.1.3 Tlak ve spalovací komoře p [psi] a ekvivalentní poměr EP (Φ) pro nástřik jednotlivých vzorků.

Legenda:

průtok kerosinu
**číslo parametrů**
průtok kyslíku

| **Parametr** | **Par # 1** | **Par # 2** | **Par # 3** | **Par # 4** | **Par # 5** | **Par # 6** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Tlak kyslíku | 210 | 210 | 210 | 210 | 210 | 210 |
| Tlak kerosinu | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 |
| Barel | 6´´ | 6´´ | 6´´ | 6´´ | 6´´ | 8´´ |
| Depoziční vzdálenost | 380 mm | 380 mm | 380 mm | 490 mm | 490 mm | 380 mm |
| Tlak nosného plynu (argon) | 50 psi | 50 psi | 50 psi | 50 psi | 50 psi | 50 psi |
| Průtok nosného plynu (argon) | 8 l/min | 8 l/min | 8 l/min | 8 l/min | 8 l/min | 8 l/min |
| Otáčky šneku podavače prášku | 180 ot/min | 180 ot/min | 180 ot/min | 180 ot/min | 180 ot/min | 180 ot/min |

Tab 3.1.4 Parametry nástřiku experimentálních vzorků

Skupina č.3 na bázi MCrAlY – CoNiCrAlY (FST – 427.25)

| EP<br>p [psi] | 0,77 | 0,87 | 0,92 |
|---|---|---|---|
| **95** | 19 l/h<br>**3**<br>1800 scfh | | |
| **100** | | | 22,7 l/h<br>**1-4-6**<br>1800 scfh |
| **110** | | 24 l/h<br>**2**<br>2000 scfh | |
| **118** | 24 l/h<br>**5**<br>2250 scfh | | |

Tab. 3.1.5 Tlak ve spalovací komoře p [psi] a ekvivalentní poměr EP (Φ) pro nástřik jednotlivých vzorků.

Legenda:

průtok kerosinu
**číslo parametrů**
průtok kyslíku

| **Parametr** | **Par # 1** | **Par # 2** | **Par # 3** | **Par # 4** | **Par # 5** | **Par # 6** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Tlak kyslíku | 210 | 210 | 210 | 210 | 210 | 210 |
| Tlak kerosinu | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 |
| Barel | 4´´ | 4´´ | 4´´ | 4´´ | 4´´ | 6´´ |
| Depoziční vzdálenost | 255 mm | 255 mm | 255 mm | 340 mm | 340 mm | 255 mm |
| Tlak nosného plynu (argon) | 50 psi | 50 psi | 50 psi | 50 psi | 50 psi | 50 psi |
| Průtok nosného plynu (argon) | 6 l/min | 6 l/min | 6 l/min | 6 l/min | 6 l/min | 6 l/min |
| Otáčky šneku podavače prášku | 150 ot/min | 150 ot/min | 150 ot/min | 150 ot/min | 150 ot/min | 150 ot/min |

Tab. 3.1.6 Parametry nástřiku experimentálních vzorků

| Parametry | Změna v parametrech | Vliv na |
|---|---|---|
| - Par#1 | - Výchozí parametry | |
| - Par #2 | - Snížení ekvivalentního poměru*<br>- Zvýšení celkových průtoků | - Snížení teploty plamene*<br>- Zvýšení rychlosti plamene |
| - Par #3 | - Výrazné snížení ekvivalentního poměru<br>- Snížení průtoku kerosinu | - Snížení teploty plamene, snížení teploty částic a jejich protavení, nižší obsah oxidů,<br>- Snížení rychlosti plamene, nižší rychlost částic, zvýšení pórovitosti |
| - Par #4 | - Zvětšení depoziční vzdálenosti o 1/3 | - Zvýšení ochlazení částic<br>- Zvýšený obsah oxidů<br>- Zvýšení pórovitosti<br>- Snížení ohřátí substrátu<br>- Snížení depoziční účinnosti |
| - Par #5 | - Zvětšení depoziční vzdálenosti o 1/3<br>- Výrazné snížení ekvivalentního poměru<br>- Zvýšení průtoku kyslíku a kerosinu | - Zvýšení ochlazení částic, zvýšený obsah oxidů, zvýšení pórovitosti, snížení ohřátí substrátu, snížení depoziční účinnosti<br>- Snížení teploty plamene, snížení teploty částic a jejich protavení, nižší obsah oxidů<br>- Zvýšení rychlosti částic, nižší pórovitost, lepší přilnavost |
| - Par #6 | - Prodloužení barelu | - Zlepšení prohřátí prášku<br>- Zvýšení rychlosti prášku<br>- Zvýšení hustoty povlaku<br>- Zlepšení depoziční účinnosti<br>- Zvýšené riziko zacpání barelu |

** jen pro povlak MCrAlY*

Tab. 3.1.7 Parametry nástřiku; parametry č. 1 jsou výchozí parametry, tabulka popisuje očekávané změny u ostatních nástřikových parametrů vzhledem k parametrům č. 1

## 3.2 Metoda Design of Experiments

Provedení optimalizace pomocí metody DOE by znamenalo provedení testů a zkoušek na experimentálních vzorcích v podobném rozsahu jako pomocí metody objektivní komparace (MOK). Prakticky by hodnocení použitím této metody znamenalo nástřik dalších sad vzorků, na nichž by bylo nutno provést testy ve stejném rozsahu jako u MOK. Vzhledem k časovým a finančním možnostem byly použity výsledky měření metodou objektivní komparace a provedeno vyhodnocení experimentálních výsledků metodou DOE odlišným způsobem než bylo popsáno v úvodu.

Použití návrhu experimentu pro statistickou analýzu DOE tak, jak byla navržena u metody MOK, nesplňuje podmínky pro analýzu metodou DOE. Takovéto nastavení neumožnilo vyhodnocení Paretovy analýzy dominantních vstupních faktorů procesu, která je součástí analýzy faktoriálního návrhu. Důvodem bylo, že body návrhu experimentu, tedy jednotlivé kombinace hodnot vstupních faktorů (např. kyslík=2200 scfh a současně kerosin=27 l/h, dep. vzd.=300 mm, atd.) použité pro MOK nesplňovaly předpoklady pro to, aby navrhovaný experiment byl faktoriální. K tomu, aby návrh byl faktoriální, musí obsahovat konkrétní množinu faktoriálních bodů, kterou lze náhodným výběrem, třebaže na základě zkušeností, jen těžko určit. Vybrané kombinace optimalizovaných parametrů u MOK nebyly faktoriální.

Z tohoto důvodu byla Paretova analýza v této práci byla provedena následujcím způsobem:

- návrh experimentů metodou MOK byl přiřazen k response surface návrhu
- byla provedena analýza a určen model závislosti mezi vstupními faktory a odezvami
- byl vytvořen faktoriální návrh experimentů
- odezvy do faktoriálního návrhu experimentů nebyly naměřeny, ale vypočteny z modelované závislosti u response surface návrhu

- vypočtené odezvy byly doplněny jako odezvy faktoriálního návrhu a následně provedena analýza návrhu společně s Paretovou analýzou

Pro návrh experimentu a výpočet odezev pomocí jednotlivých statistických metod byl použit software Minitab.

## 3.3 Měření podávání prášku

Cílem této části bylo určit množství prášku dodávané podavačem do hořáku a jeho závislost na otáčkách podávacího šneku v podavači prášku, tlaku a průtoku nosného plynu. Jako nosný plyn byl zvolen argon.

Hadička přívodu prášku do hořáku byla odpojena a vsunuta do nádoby. Po spuštění podávání sem přicházel prášek spolu s nosným plynem, proto musely být v horní části nádoby udělány velmi malé otvory, aby mohl nosný plyn unikat. Otvory musely být velmi malé, aby nedocházelo k úniku prášku z nádoby. Pro každé parametry podávání byla provedena 3 měření, z nichž každé trvalo 2 minuty. Po každém měření se stanovila hmotnost zachyceného prášku na digitálních vahách s rozlišením 1 gram. Použité otáčky byly na základě předchozích zkušeností zvoleny na 150 ot. / min.

## 3.4 Optimalizace průtoku nosného plynu prášku

Průtok nosného plynu určuje, jakou rychlostí vstupuje částice prášku do barelu a tím její trajektorii uvnitř barelu. Je velice důležité, aby částice prášku procházely co nejblíže středu barelu, protože tím se zamezí erozi barelu a zabrání se ulpívání částic prášku na stěnách barelu případně jeho úplnému zacpání.

Při optimálním průtoku nosného plynu prochází většina částic středem barelu a na podložce vzniká stopa kruhovitého tvaru. Pokud je průtok nosného plynu příliš nízký, částice se pohybují při stěnách barelu, kde dochází k jeho erozi. Při příliš vysokém průtoku nosného plynu se částice pohybují uvnitř barelu od stěny ke stěně, což má za následek vysokou erozi barelu téměř v celé délce. Tím, že

částice projde uvnitř barelu mnohem větší dráhou než v ideálním případě, dojde k jejímu natavení již uvnitř barelu a tím vzniká velké nebezpečí ulpívání částic na stěnách a následné zacpání barelu. Jak při nízkém tak i při vysokém průtoku vzniká oválná stopa na podložce.

Nejvhodnějším způsobem, jak zjistit trajektorii částic prášku uvnitř barelu, je zkoumání vlivu průtoku nosného plynu na tvar stopy na podložce. Pro tento experiment byly použity podložky z oceli o rozměrech 100 × 250 × 5 mm, na něž byly nanášeny stopy pro jednotlivé průtoky nosného plynu.

Pro tento experiment byly použity následující parametry:

| | |
|---|---|
| Barel | 150 mm |
| Depoziční vzdálenost | 380 mm |
| Otáčky šneku podavače | 330 RPM |
| Tlak kyslíku | 210 psi |
| Průtok kyslíku | 2225 scfh |
| Tlak kerosinu | 170 psi |
| Průtok kerosinu | 22,7 l/hod |
| Tlak nosného plynu (Ar) | 60 psi |
| Doba nástřiku stopy | 12 sekund |
| Průtoky nosného plynu | 6, 8, 10, 12, 14 l/min |

Po nástřiku byl na stopy přiložen rastr (5 × 5 cm) a v každém bodě rastru byla pomocí úchylkoměru změřena výška od podložky. Dále byla také měřena maximální šířka a délka stopy a určen jejich poměr.

## 3.5 Popis experimentálních vzorků

Před nástřikem povlaků byly substráty zdrsněny tryskáním pro lepší zakotvení povlaku do substrátu. Tryskání se běžně provádí před jakýmkoli žárovým nástřikem. Ke zdrsnění byl použit tlakovzdušný tryskač DSM 6 s uzavřeným oběhem abraziva. Tryskáno bylo kolmo k povrchu substrátu.

Tryskání substrátu nebylo provedeno pouze u nástřiku vzorků pro testy zjišťování zbytkových napětí v povlacích. Substráty nebyly tryskány, aby nedošlo ke vnesení tlakového napětí z tryskání do substrátu, které by se mohlo uvolnit při nástřiku a tím ovlivnit výsledky tohoto experimentu. Parametry tryskání jsou uvedeny v *Tab. 3.5.1*.

| Typ tryskače | Tryskací tlak [MPa] | Tryskací vzdálenost [mm] | Velikost abraziva [mm] | Abrazivo |
|---|---|---|---|---|
| DSM-6 | 0,5-0,55 | 100-120 | 0.8-1 | Hnědý korund |

Tab. 3.5.1 Parametry zkoušky abrazivní odolnosti materiálů dle ASTM G65

Jako substrát pro testy zbytkových napětí v povlacích byla použita pružinová ocel 12 071.7 o rozměrech 20 × 100 × 1 mm. Tyto substráty byly před nástřikem žíhány na měkko (760 °C/3 hod) pro odstranění jejich vnitřního napětí před experimentem. Zároveň se tím také snížila pevnost materiálu substrátu. Chemické složení a vlastnosti materiálu substrátu jsou uvedeny v *Tab. 3.5.2*. a *Tab. 3.5.3*.

| Prvek | C | Mn | Si | P | S | Fe |
|---|---|---|---|---|---|---|
| % | 0,6 - 0,7 | 0,6 - 0,8 | max 0,35 | max 0,035 | max 0,035 | zbytek |

Tab. 3.5.2 Chemické složení oceli 12 071.7

| Rm [MPa] | A10 [%] | HB |
|---|---|---|
| 540 - 690 | 17 | 155 - 197 |

Tab. 3.5.3 Mechanické vlastnosti oceli 12 071.7

Parametry nástřiku pro jednotlivé sady vzorků jsou uvedeny v *Tab. 3.1.1-3.1.6*.

Pro specifické testy jako např. tepelně-mechanická únava a korozní testy byly použity materiály substrátů ocelí používaných v energetickém průmyslu. Jednalo se o oceli 15 128 a ocel označovanou jako P91. Jejich chemická složení jsou uvedeny v *Tab. 3.5.4*. V experimentech jsou vzorky s povlaky nastříkanými na substrát oceli P91 označeny číslem 1, na materiálu oceli 15 128 číslem 4. Povrchové opracování a metalografická příprava vzorků pro testy jednotlivými metodami jsou uvedeny v *Tab. 3.5.5*.

| Ocel | C | Si | Mn | P | S | Al | Cr |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| P91 | 0,08-0,12 | 0,20-0,50 | 0,30-0,60 | ≤ 0,020 | ≤ 0,010 | ≤0,040 | 8,00-9,50 |
| 15 128 | 0,10-0,18 | 0,15-0,40 | 0,45-0,70 | ≤ 0,040 | ≤ 0,040 | - | 0,50-0,75 |

| Ocel | Cu | Mo | N | Nb | Ni | V |
|---|---|---|---|---|---|---|
| P91 | ≤ 0,030 | 0,85-1,05 | 0,03-0,07 | 0,06-0,10 | ≤ 0,40 | 0,18-0,25 |
| 15 128 | - | 0,40-0,60 | - | - | - | 0,22-0,35 |

Tab. 3.5.4 Chemické složení substrátů z ocelí P91 a 15 128 [47]

| Metoda zkouška | Rozměr vzorku [mm] | Zpracování vzorku | Drsnost [μm] | Poznámka | Ref. |
|---|---|---|---|---|---|
| **SEM+OM** | 25x40x5 | Metalografický výbrus na řezu | - | | [27] |
| **Almen Strip test** | 20x100x1 | Žíhání 760 °C 3 hod | 4±2 | Substráty netryskány | - |
| **Měření hustoty** | 5x5x0,8 | Preparace samotného povlaku | 4±2 | - | - |
| **Měření drsnosti** | 25x40x5 | - | 4±2 | - | - |
| **ASTM G65** | 75x25x5 | - | 4±2 | - | - |
| **ASTM G75** | 25x15x5 | - | 4±2 | - | - |
| **ASTM G99** | Ø25x5 | Metalograficky leštěno | 0,2-0,3 | - | - |
| **EDAX** | 25x10x10 | Metalografický výbrus na řezu | ≤0,2 | Preparace ze vzorků TSR | - |
| **XRD** | 25x10x10 | Metalografický výbrus na řezu | ≤0,2 | Preparace z dentacrylu | - |
| **TSR - Smitweld** | 10x10x100 | - | 4±2 | | - |
| **Koroze - SCW** | 25x40x5 | - | 4±2 | Nástřik povlaku po celé ploše vzorku | - |

Tab. 3.5.5 Přehled experimentálních vzorků, jejich zpracování pro jednotlivé testy a jejich rozměry

Chemické složení a popis výroby prášků použitých pro nástřik experimentálních vzorků jsou uvedeny v *Tab. 3.5.6 a 3.5.7*. Způsoby přípravy výroby a jejich vliv na vlastnost povlaků jsou popsány blíže např. zde [31].

| Prášek | Tavba | Velikost prášku | Způsob přípravy |
|---|---|---|---|
| **$Cr_3C_2$-MCrAlY** | | | |
| Amperit 594.074 (H.C. Starck) | 293-10 | -45 +15 μm | Agglomerated&sintered |
| **WC-CrC-Ni** | | | |
| 551.074 (H.C. Starck) | 4290800 | -45 +15 μm | Agglomerated&sintered |
| **MCrAlY** | | | |
| FST M-427.25 | 22941 | -45 +22 μm | Gas atomized |

Tab. 3.5.6 Přehled vlastností experimentálních prášků pro nástřik vzorků s povlaky

| Označení | Cr % | C(total) % | Ni % | W % | Co % | Y % | O % | Al% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | |
| $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY | 69,29 | 10,09 | 7,4 | | 8,91 | 0,11 | 0,96 | 1,91 |
| | | | | | | | | |
| WC-20%CrC-7%Ni | 18,15 | 6,74 | 6,85 | bal. | | | 0,04 | |
| | | | | | | | | |
| CoNiCrAlY | 21 | | 32 | | bal. | 0,61 | | 8 |

Tab. 3.5.7 Chemické složení experimentálních prášků pro nástřik vzorků s povlaky (bal. = zbytek, poz. autora)

## 3.6 Metody mikroskopického pozorování

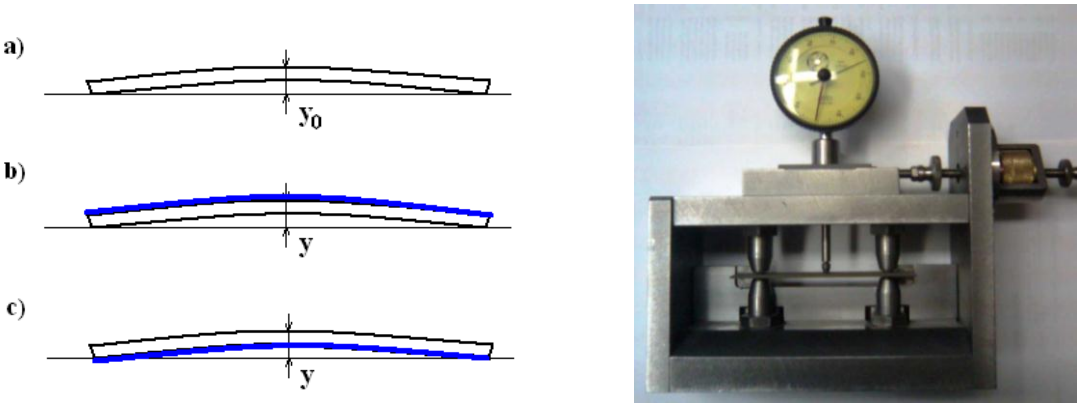
Mikroskopické metody pozorování byly použity pro určení morfologie prášků a pro studium mikrostruktury povlaků. Snímky byly pořízeny řádkovacím elektronovým mikroskopem JEOL JSM 840 pracujícím v modu sekundárních a odražených elektronů ve Výzkumném Centru Západočeské Univerzity Nové Technologie v Plzni (NTC ZČU). Zvláštní poděkování patří Ing. Rostislavu Medlínovi za pořízení SEM snímků. Mikrostruktura byla dále také pozorována na světelném mikroskopu NEOPHOT 21 se zobrazením ve světlém poli ve ŠKODA VÝZKUM s.r.o.

## 3.7 Měření zbytkového napětí

Zbytkové napětí bylo hodnoceno pomocí Almen strip testu. Metoda spočívá v měření průhybu plíšku. Jedná se o porovnávací metodu, absolutní velikost napětí pomocí této metody nelze měřit. V *Obr. 3.7.1* je zaznamenán postup měření prohnutého plíšku. Průhyb byl měřen ručičkovým úchylkoměrem pomocí speciálního přípravku. Popis přípravku pro měření pnutí je uveden v [48]. Tlakové napětí bylo vypočítáno dle vztahu [38]:

$$\text{Tlakové pnutí} = \frac{-(\text{průhyb po nástřiku} - \text{tloušťka povlaku} - \text{průhyb před nástřikem})}{\text{tloušťka povlaku}}$$

$$\text{Tahové pnutí} = \frac{\text{průhyb před nástř.} + \text{průhyb po nástř.} - \text{tl. povlaku} - 2 \times \text{tl. substrátu}}{\text{tloušťka povlaku}}$$




Obr. 3.7.1 Postup měření zbytkových napětí v povlaku dle Almen strip testu, a) měření průhybu substrátu před nástřikem, b) měření průhybu vzorků s nástřikem v tlakovém napětí, c) měření průhybu vzorků s nástřikem v tahovém napětí [38]

## 3.8 Měření mikrotvrdosti

Mikrotvrdost byla naměřena na zařízení LECO DM–400A Hardness Tester metodou HV0,3. Bylo provedeno vždy min. 5 vtisků. Použité zatížení bylo 300g a čas vnikání indentoru do povlaku byl 10 sekund. Výsledné hodnoty jsou průměrem z celkem pěti měření. Mikrotvrdost byla naměřena na metalografických výbrusech příčných řezů povlaků a vtisky byly umístěny vždy přibližně v poloviční tloušťce povlaku. Zvláštní poděkování patří Ing. Šolarovi za měření mikrostvrdosti.

## 3.9 Měření hustoty

Pro hodnocení abrazivní odolnosti povlaků je nezbytné znát jejich hustotu, aby bylo možno porovnat objemové úbytky jednotlivých materiálů. Hustota povlaků byla měřena gravimetrickou metodou. Hustotu byla určena gravimetricky pomocí Archimedova zákona. Vzorek byl ovinut 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, a to s přesností na ± 0,0001 g. Nad misku vah byl umístěn překlenovací stojánek, na který byla postavena kádinka o objemu 250 ml s destilovanou vodou o teplotě t. Následně byl zvážen vzorek zcela ponořený do vody. V důsledku vztlaku tělesa byla změřena hmotnost *m*. Dosazením do vzorce:

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

kde $\rho_V$ = hustota vody tabelovaná pro teplotu t byla spočtena hustoty jednotlivých povlaků.

## 3.10 Měření pórovitosti

Hodnocení pórovitosti povlaků bylo provedeno pomocí obrazové analýzy v programu PIXCAVATOR IA Standard verze 5.1 vyvinutý firmou Intelligent Preception Co. Parametry hodnocení jsou uvedeny v *Tab. 3.10.1*. Postup analýzy se skládal z několika kroků standardně využívaných pro získání optimálních výsledků popsaných např. v [50]. Nasnímání obrazu: jednotlivé povlaky byly nejprve zdokumentovány na elektronovém mikroskopu při zvětšeních: 1000 v módu Mix – sekundárních a odražených elektronů. Dále následovala úprava kontrastu v software Irfanview.

| Výchozí snímek [mikroskopická metoda ] | Zvětšení snímku | Hodnocená plocha [$mm^2$] | Hodnota kontrastu [bitový rozsah 0-255 ] | Pixelová velikost objektů [bitový rozsah 0-255 ] | Hodnota Intensity světlé [bitový rozsah 0-255 ] | Hodnota intenzity tmavé [bitový rozsah 0-255 ] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| SEM Mix mód | 1000x | 0,0585 | 10 | 1 | 220 | 20 |

Tab. 3.10.1 Parametry nastavení prahování pro obrazovou analýzu pórovitosti

Následovala transformace obrazu v software PIXCAVATOR pomocí efektového filtru „posterize“ pro vyšší zvýraznění bitově odlišných intenzit obrazu. Následovalo prahování k stanovení hranic mezi pozadím a objekty vybranými do binárního obrazu podle hodnot a uložení výsledných hodnot a obrázků. Výsledná hodnota pórovitosti byla určena na základě vypočtené hodnoty použitým softwarem PIXCAVATOR jako celkový podíl ohraničených ploch na dané hodnocené ploše. S ohledem na úpravy a subjektivní prahování lze říci, že se jednalo o velice subjektivní hodnocení především u prahování. Cílem nebylo určení absolutní hodnoty obsahu pórů, ale relativní porovnání pórovitosti povlaků v závislosti na použitých nástřikových parametrech. Lze předpokládat, že skutečné hodnoty budou mírně vyšší.

## 3.11 Měření přilnavosti

Adhezivní pevnost či přilnavost, povlaků byla hodnocena dle normy ČSN EN 582 Žárové stříkání - stanovení přilnavosti v tahu [49] (též ASTM C633 – 01). Válcový vzorek s nastříkaným povlakem na čelním povrchu je pomocí lepidla 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.

## 3.12 Měření povrchové drsnosti

Povrchová drsnost povrchu vzorků po nástřiku byla měřena drsnoměrem SJ-201P, dle parametrů; Norma: ISO, Profil: r, Filtr: Pc50, Rozsah: Auto, Parametry: Ra, Rz. U každého vzorku bylo provedeno min. 3 měření a byla vypočtena průměrná hodnota drsnosti včetně střední odchylky.

## 3.13 Měření charakteristik opotřebení ASTM G-65

Na vzorcích byla provedena zkouška abrazivním opotřebením metodou Dry Sand/Rubber Wheel Test. Metoda je založena na vnášení abraziva mezi rotující kolo a rovinný vzorek, který je přitlačován proti kolu daným zatížením. Podrobný popis metody je obsažen v normě ASTM G-65 a postup je detailně popsán např. ve zprávě [24,25]. Parametry zkoušky jsou uvedeny *v Tab. 3.13.1.*

| Otáčky kola [ot/min] | Zatížení vzorku [N] | Abrazivní dráha [m] | Velikost abraziva [μm] | Abrazivo | Materiál kola |
|---|---|---|---|---|---|
| 220-240 | 22 | 1436 | 212-300 | korund | ocel s gumou |

Tab. 3.13.1 Parametry zkoušky abrazivní odolnosti materiálů dle ASTM G65

## 3.14 Měření depoziční účinnosti

Depoziční účinnost byla měřena pomocí tloušťky na přejezd. Přírůstek tloušťky na vzorku byl měřen pomocí kalibrovaného mikrometru. Tloušťka byla stanovena jako průměrná hodnota ze 3 měření. Na každém vzorku byla provedena min. 3 měření na 3 různých místech a to na krajích vzorku a ve středu vzorku. Rychlost přejezdu byla 250mm/s.

## 3.15 Měření chemického složení

Chemické složení jednotlivých povlaků po nástřiku a experimentálních testech byly podrobeny analýze EPMA (Electron Probe Micro Analysis) z EDAX v elektronovém mikroskopu FEI Quanta 200. Měření byla provedena ve výzkumném centru Západočeské Univerzity Nové Technologie v Plzni (NTC ZČU). Zvláštní poděkování patří Ing. Rostislavu Medlínovi za provedné analýzy.

## 3.16 Měření fázového složení

Pro měření fázového složení vzorků bylo použito zařízení typu X-Ray Diffractometr Bruker AXS D8 s detektorem HiStar. Rentgenová difrakční fázová analýza byla prováděna na dvou zařízeních. Rentgenové difrakční záznamy všech vzorků byly pořízeny difraktometrem XRD s Braggovo-Brentanovou geometrií se sekundárním monochromátorem a zářením CuKα ($\lambda$ = 0,154178 nm). Difraktogramy byly zaznamenávány od 15 - 80° 2υ s krokem 0,04°.

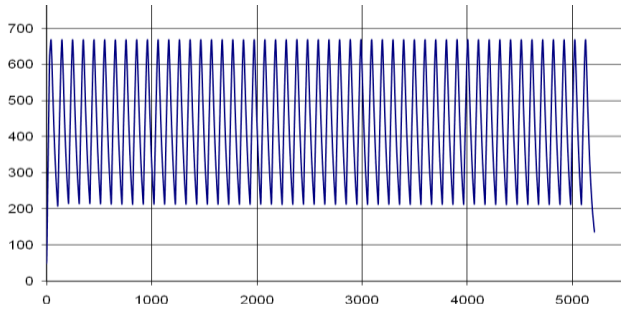
Na základě známého prvkového složení povlaků, byly v databázi PDF2 vyhledány záznamy všech fází, jež mohly kombinací těchto prvků vzniknout. Porovnáváním jednotlivých standardů z databáze s naměřeným difraktogramem bylo určeno fázové složení. Měření byla provedena ve výzkumném centru Západočeské Univerzity Nové Technologie v Plzni (NTC ZČU). Zvláštní poděkování patří Ing. Michalovi Kolegovi Ph.D. za provedné fázové analýzy.

## 3.17 Měření odolnosti proti tepelnému šoku zařízením SMITWELD

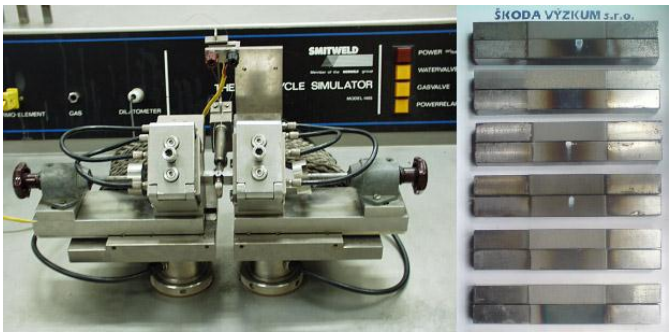
Specifická odolnost systému povlak-substrát proti teplotní únavě byla měřena pomocí zařízení SMITWELD TTU 2002 využívaného v laboratoři ŠKODA VÝZKUM s.r.o. Princip je založen na odporovém ohřevu vzorku při průchodu elektrického proudu vzorkem. Ohřev je soustředěn pouze do malé oblasti ve středu vzorku. Rychlost ohřevu byla poměrně velká viz. *Tab. 3.17.1.*

Tato experimentální zkouška byla použita pro simulaci tepelně-mechanické únavy (TMF) systému žárově stříkaný povlak a substrát. Cílem zkoušky bylo posouzení odolnosti soudržnosti povlaku se substrátem při vnášení napětí vyvolaných rozdílnými koeficienty teplotní roztažnosti povlaku a substrátu při tepelném zatížení. Dále byl vyhodnocen stav mikrostruktury povlaků ovlivněných tepelně-mechanickým zatížením. Experimentální uspořádání zkoušky je uvedeno na *Obr. 3.17.2.* Jako substráty vzorků byly použity substráty z oceli P91 a oceli 15 128.

Vzorky pro tyto zkoušky byly nastříkány pouze parametry č. 1. Zvláštní poděkování patří Ing. Alešovi Shornému provední experimentálních testů.




Obr. 3.17.1 Záznam teplotního režimu zkoušky pro všechny vzorky (svislá osa je teplota [°C], vodorovná osa je čas v sekundách)




Obr. 3.17.2 Uspořádání zkoušky SMITWELD TTU 2002 pro hodnocení tepelně-mechanické únavy systému povlak-substrát, vpravo vzorky s povlaky po zkoušce

| Rychlost ohřevu [°C/s] | Rozmezí teplot [°C] | Rychlost [/s] | Počet cyklů | Δlmax [mm] | α [mm/°C] | Čas zkoušky [min] | Parametry nástřiku # |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 15 | 200-660 | 15 | 50 | 0,057 | 0,012 | 86 | 1 |

Tab. 3.17.1 Parametry zkoušky systému povlak-substrát metodou Smitweld TTU 2002

## 3.18 Měření korozní odolnosti zařízením SCW (Super Critical Water) Autokláv

Jedná se o experimentální smyčku a autokláv s maximálními pracovními parametry, které odpovídají tzv. nadkritickým kotlům (Super Critical Water - SCW). Materiál autoklávu se vyznačuje vysokou odolností (mechanickou i chemickou) i při maximálních pracovních parametrech.

Smyčka umožňuje plnění autoklávu, cirkulaci média nebo přívod čerstvého a odpouštění přebytečného média, regulaci tlaku a vyprazdňování autoklávu. Rovněž je vybavena předehřevem média, který pracuje jako protiproudý výměník a zároveň tak ochlazuje médium vystupující z autoklávu viz *Obr. 3.18.1.*

Testovací parametry jsou uvedeny v *Tab. 3.18.1*. Vzorky pro tyto testy byly nastříkány po celé ploše vzorků včetně hran z důvodu upřednostněné koroze na rozhraní povlaku a substrátu, kde by mohlo dojít ke vzniku korozních produktů a případnému odlupování či praskání povlaku. Povrch vzorků zůstal ve stavu po nástřiku bez povrchové úpravy. Vzorky pro tyto zkoušky byly nastříkány pouze parametry č. 1. Měření byla provedena ve spolupráci s VŠCHT v Praze. Zvláštní poděkování patří RNDr. Petru Sajdlovy, CSc. za provedení experimentálních zkoušek.

| maximální teplota [°C] | maximální tlak [MPa] | Napájecí voda | Vodivost napájecí vody [µS/cm] | materiál autoklávu | materiál smyčky | Čas zkoušky [hod] | Parametry nástřiku vzorku # |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 550 | 25 | Demivoda rozpuštěný kyslík 8 ppm | 2 | AKRI 7 | 316Ti | 160 | 1 |

Tab. 3.18.1 Parametry zkoušky korozního testu v páře SCW za teplot 550°C

Obr. 3.18.1 Uspořádání zkoušky korozní odolnosti povlaků v páře, při teplotě 550°C, autokláv SCW (Super Critical Water)

# Kapitola 4

# Experimentální výsledky metody objektivní komparace

## 4.1 Materiál $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY

### 4.1.1 Analýza prášku $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY

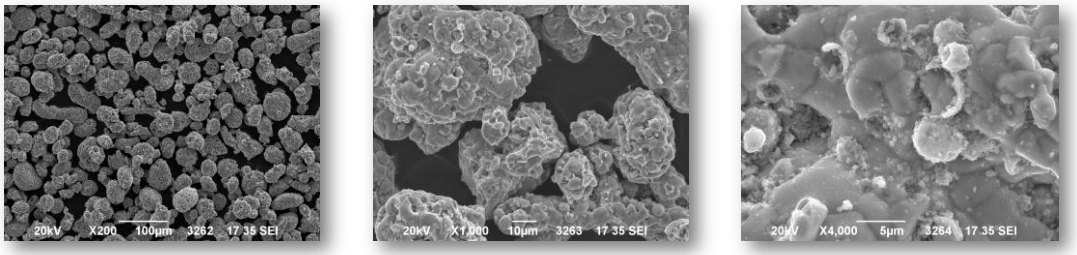
K experimentu byl použit prášek materiálu o složení $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY. Jednalo se o materiál od firmy H.C Starck s označením 594.074. Dodavatelem prášku byla firma FST – Flame Spray Technology, která je jedním z distributorů pro maloodběratele. Jednalo se o aglomerovaný a sintrovaný (agglomerated and sintered) prášek se zrnitostí 15-45 μm. Přesný chemický rozbor a rozbor zrnitosti je uveden v kapitole 3.1 v *Tab. 3.5.6 a 3.5.7*.

Při pozorování zrnitosti prášků při zvětšení 200× *Obr. 4.1.1.1* je zřejmé, že velikost částic prášků je poměrně stejná a odpovídá velikosti uvedené výrobcem. Lze však také pozorovat přítomnost větších či menších částic s odlišnou morfologií. Rozložení zrnitosti prášků má vliv na podávání prášku do plamene a ovlivňuje natavení a dobu setrvání částic prášku v plameni, což má vliv na výsledné vlastnosti povlaku.

Tvar prášku je značně nepravidelný a pouze v některých případech se blíží ke kulovitému tvaru. Řada částic prášku má podlouhlý tvar, často tvořený spojením dvou přibližně kulovitých části zpravidla o různých velikostech viz. *Obr. 4.1.1.1*.

Tvar částic prášku je dán výrobním procesem. Jednotlivé částice jsou tvořeny karbidickými zrny, které jsou vzájemně spojeny kovovou matricí. Smáčivost kovové matrice je velice dobrá, většina karbidů je dobře spojena. Na *Obr. 4.1.1.3* je vidět odlišná velikost jednotlivých karbidických zrn o typické velikosti cca 1-7μm. Na *Obr. 4.1.1.3* lze dále vidět nespojitosti v jednotlivých karbidech, nelze však rozeznat, zda se jedná o trhliny v karbidech nebo zda se jedná o jejich těsné spojení s jejich viditelnou hranicí. Na *Obr. 4.1.1.2* je vidět charakteristická částice, s nepravidelným povrchem díky způsobu aglomerování jednotlivých zrn karbidů. Díky tomu lze pozorovat již v samotné částici prášku pórovitost, která může být při nástřiku povlaků zdrojem pórů v povlaku.

Morfologie rovněž ovlivňuje natavení částic prášku, a tedy množství a stupeň nenatavených částic v povlaku. Větší nepravidelnost povrchu zvyšuje povrchovou plochu a tak tyto částice mohou absorbovat vyšší vlhkost, což je negativní vliv. Částice se mohou vzájemně slepit a způsobovat problémy v podávání [50]. Zjištěné rozdíly v morfologii prášků mohou mít důležitý vliv na jejich chování v plameni, co se týká přestupu tepla a jejich urychlení, a následkem toho můžou vznikat povlaky s různými vlastnostmi či mírně odlišnými lokálními vlastnostmi.




Obr. 4.1.1.1- 4.1.1.3 Prášek $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY, SEM, zpětně odražené el., zleva: zvětšeno 200×, zvětšeno 1000×, zvětšeno 4000×

### 4.1.2 Mikrostruktura povlaků

Mikrostruktura povlaků stříkaných vybranými parametry je znázorněna na *Obr. 4.1.2.1* až *Obr. 4.1.2.18*. Z obrázků jednotlivých povlaků vidět vliv nástřikových parametrů na mikrostrukturu povlaků. Jedná se o příčné řezy povlakem. Mikrostruktura povlaků stříkaných jednotlivými parametry je poměrně rozdílná. Celkově je vidět dobré ukotvení povlaků k substrátu, což koresponduje s výsledky zkoušek přilnavosti. Na rozhraní povlaku a substrátu jsou vidět oblasti, kde nedošlo k vzájemnému spojení se substrátem. Tato místa vznikají nedokonalým vyplněním nerovností povrchu dopadajícími částicemi prášku, v nichž jsou detekovány abrazivní částice z tryskání. Tyto oblasti mohou být příčinou iniciace šíření trhlin v případě cyklického namáhání povlaků [17].

Mikrostruktura povlaků nastříkaných různými parametry se výrazně liší. Při vyšších zvětšeních je vidět rozdíly v homogenitě jednotlivých povlaků, ve stupni pórovitosti a v přítomnosti defektů. Povlaky obsahují mikrometrická až submikronová zrna karbidu chrómu ($Cr_3C_2$) v typickém rozmezí 2-8 μm, ukotvená v kovové matrici složené z tuhého roztoku prvků Ni a Cr.

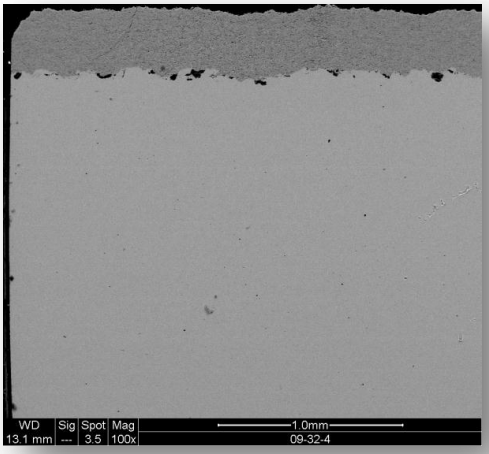
Mikrostruktura povlaků na *Obr. 4.1.2.7.- 4.1.2.7. a Obr. 4.1.2.13-4.1.2.15* odpovídá povlakům nastříkaným parametry č. 3 a 5. Tyto povlaky obsahují vysokou míru pórovitosti a defektů. Vysoká míra pórovitosti je dokumentována na fotografiích u obrázků se zvětšením 1000×. Hodnoty pórovitosti jsou 8,28% resp. 13,21%. Rozložení pórovitosti se jeví jako homogenní po celé hodnocené ploše. Velikost pórů je částečně submikronická, lokálně se vyskytují póry o velikosti až několik mikronů. Jejich výskyt je zpravidla u karbidických zrn nedokonale spojených díky absenci kovové matrice. Celkově jsou tyto povlaky značně nespojité. Lze vidět defragmentované oblasti složené z karbidických částic obalených jen velmi malým množstvím kovové fáze. Na *Obr. 4.1.2.9*. a *Obr. 4.1.2.15*. lze vidět řadu trhlin rozložených paralelně s rozhraním. Délka trhlinek dosahuje až 100 μm. Povlak nastříkaný parametry č. 5 vykazuje výrazné husté síťoví těchto trhlin viz. *Obr. 4.1.2.15*. Trhliny jsou patrné i v samotných karbidických zrnech. Nebyla zjištěna přítomnost trhlin vedoucích kolmo rozhraní.

Povlak nastříkaný parametry č. 2 obsahuje nižší míru pórovitosti v porovnání s předchozími povlaky. Hodnota pórovitosti je 3,09%. Velikost pórů dosahuje lokálně velikosti až několika mikronů. Jejich rozložení je relativně homogenní. Nebyly zjištěny žádné trhliny. Karbidická zrna jsou dobře ukotvena v kovové matrici. V porovnání s povlaky č. 3 a 5. je viditelný zvýšený podíl kovové matrice v povlaku.

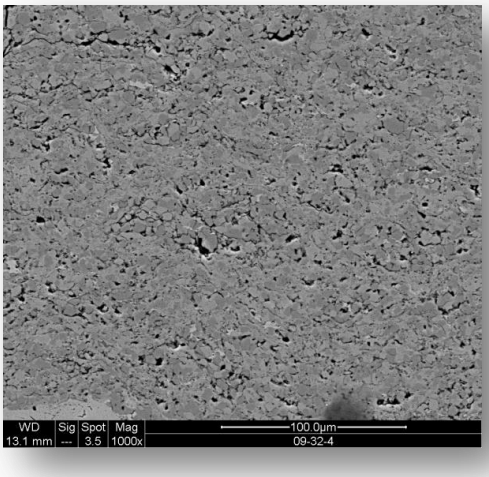
Povlaky na *Obr. 4.1.2.3* a *Obr. 4.1.2.12* nastříkané parametry č. 1 a 4 se jeví relativně kompaktní. Obsahují nižší míru pórovitosti v porovnání s předchozími povlaky. Hodnota pórovitosti je 1,68% a 1,50%, což je několikanásobně méně než u předchozích povlaků. Na *Obr. 4.1.2.3*. jsou místy zřetelné praskliny v karbidických zrnech, nespojitosti karbidických zrn absencí kovové matrice, kde v těchto oblastech lze vidět trhlinky mezi jednotlivými zrny. Jejich množství, velikost a rozložení je však výrazně nižší než u povlaků 3 a 5. Povlak č. 4 obsahuje pouze póry, přítomnost trhlin nebyla zjištěna. Rozložení karbidů u obou povlaků se jeví poměrně homogenní.

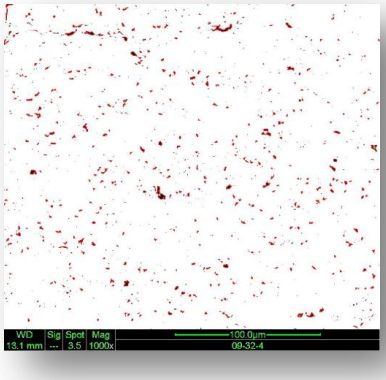
Povlak nastříkaný parametry č. 6 se jeví z pohledu mikrostruktury jako nejkvalitnější viz. *Obr. 4.1.2.18*. Komplexně jej lze hodnotit jako homogenní, s malým obsahem pórů. Jejich obsah v povlaku byl určen 1,76%. Rozložení pórů je homogenní, jejich velikost dosahuje mikrometrické velikosti jen sporadicky. Jednotlivá karbidická zrna jsou dobře ukotvena v kovové matrici. Jen místně se vyskytují mírné nespojitosti na rozhraní zrn a kovové matrice. Nejedná se však o trhliny. Částice byly pravděpodobně vhodně nataveny a došlo k jejich dobrému vzájemnému rozprostření a spojení. Nevyskytují se defragmentované oblasti. Karbidická zrna nevykazují poškození, nejsou zřetelné trhliny v jednotlivých karbidech.

Povlak č. 6 je velice homogenní, s nízkou mírou pórovitosti, bez přítomnosti trhlin. Rozložení jednotlivých karbidů je homogenní, nevyskytují se lokální defekty. Podobnou mikrostrukturu má i povlak č. 4 na *Obr. 4.1.2.12*, ale s vyšší mírou pórovitosti.

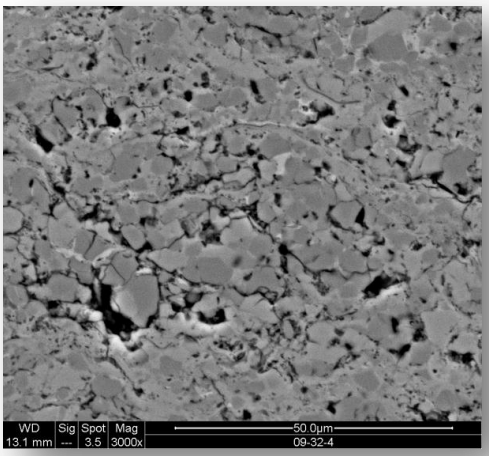



Obr. 4.1.2.1 Povlak $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY, parametry # 1, SEM, Mix BSE+SE, zv. 100×

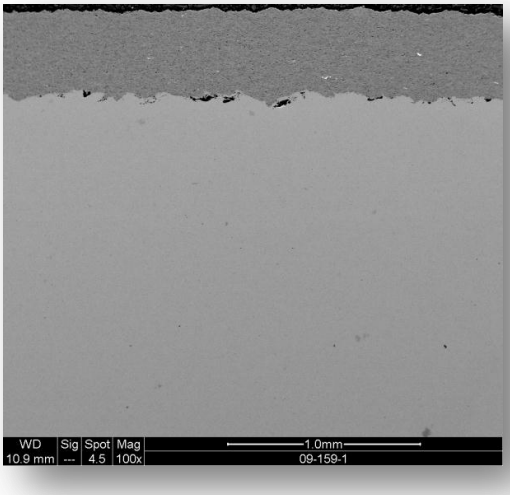


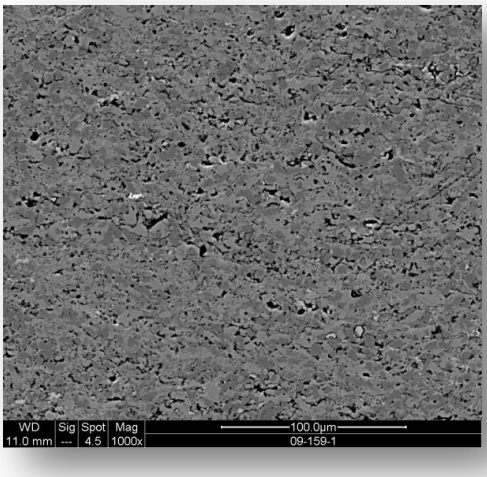

Obr. 4.1.2.2 Povlak $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY, parametry # 1, SEM, Mix BSE+SE, zv. 1000×, vpravo rozložení a obsah pórů pro mikrostrukturu vlevo

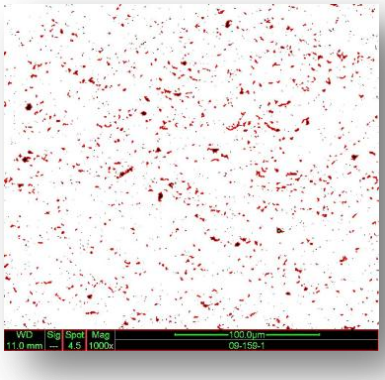



Obr. 4.1.2.3 Povlak $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY, par. # 1, SEM, Mix BSE+SE, 3000×

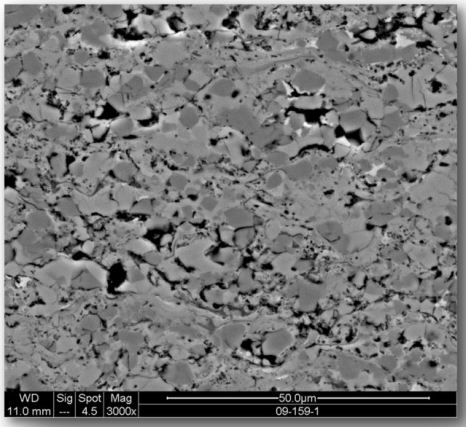



Obr. 4.1.2.4 Povlak $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY, parametry # 2, SEM, Mix BSE+SE, zv. 100×

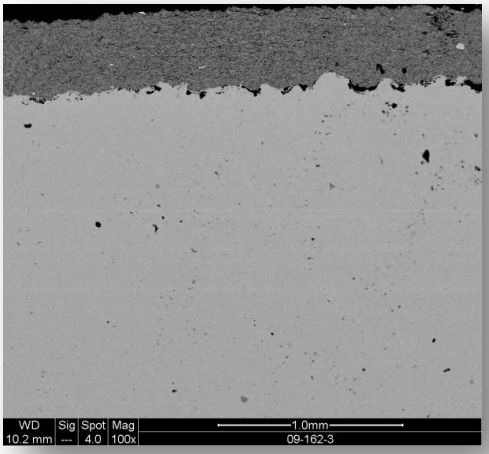


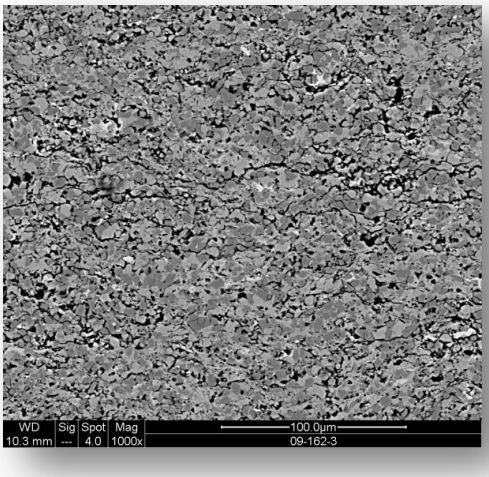

Obr. 4.1.2.5 Povlak $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY, Parametry # 2, SEM, Mix BSE+SE, zv. 1000×, vpravo rozložení a obsah pórů pro mikrostrukturu vlevo

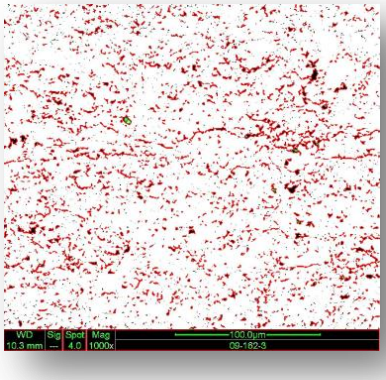



Obr. 4.1.2.6 Povlak $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY, par. # 2, SEM, Mix BSE+SE, 3000×

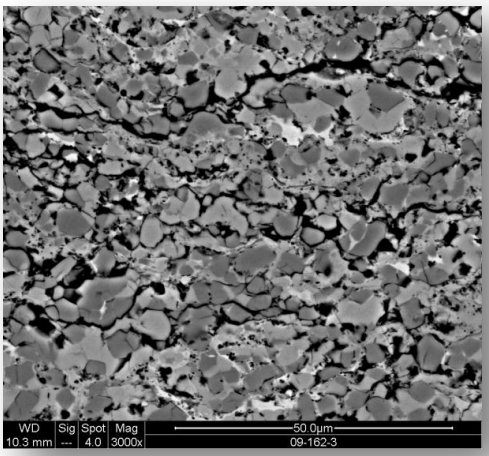



Obr. 4.1.2.7 Povlak $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY, par # 3, SEM, Mix BSE+SE, zv. 100×

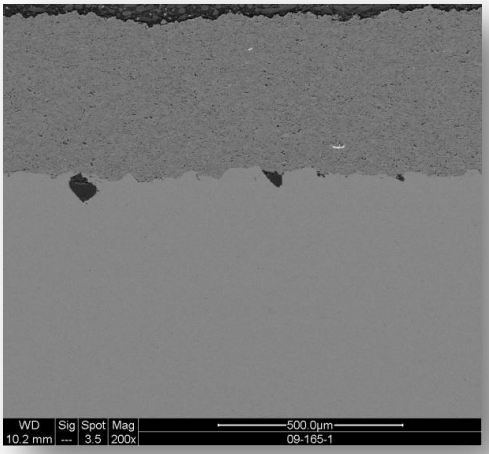


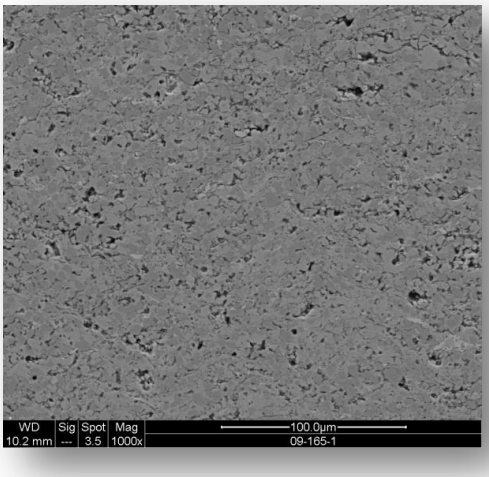
Obr. 4.1.2.8 Povlak $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY, par # 3, SEM, Mix BSE+SE, vpravo zv. 1000×, rozložení a obsah pórů pro mikrostrukturu vlevo

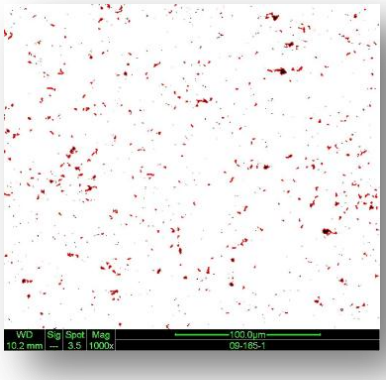



Obr. 4.1.2.9 Povlak $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY, par # 3, SEM, Mix BSE+SE, 3000×

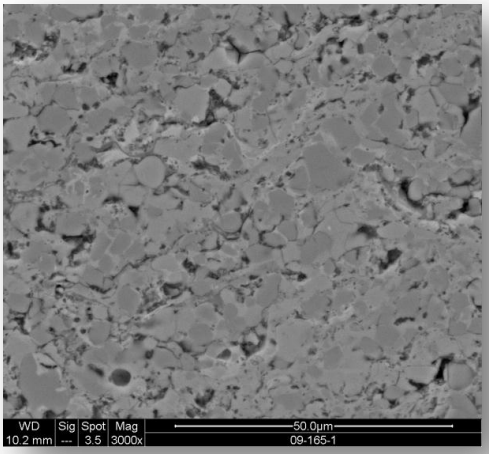



Obr. 4.1.2.10 Povlak $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY, par # 4, SEM, Mix BSE+SE, zv. 100×

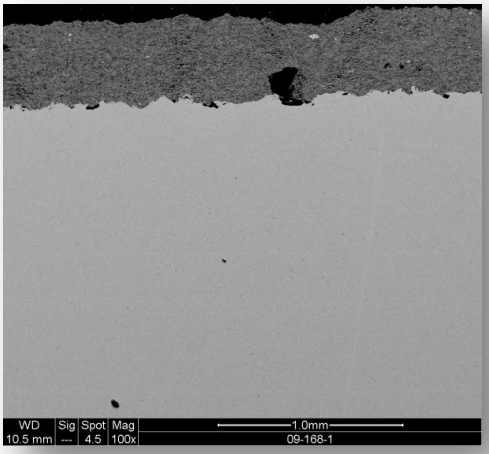


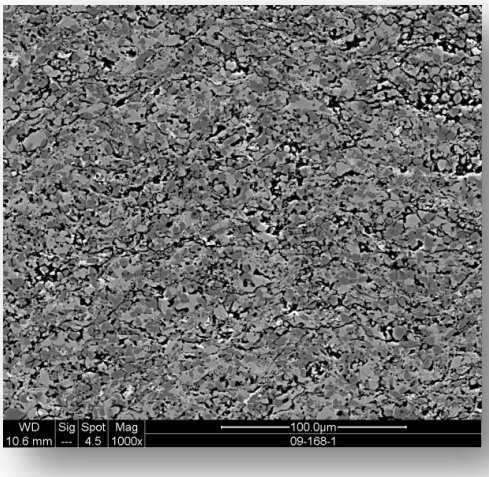

Obr. 4.1.2.11 Povlak Cr3C2-25%CoNiCrAlY, par # 4, SEM, Mix BSE+SE, zv. 1000×, vpravo rozložení a obsah pórů pro mikrostrukturu vlevo

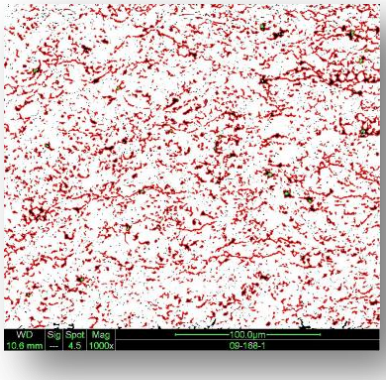



Obr. 4.1.2.12 Povlak $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY, par # 4, SEM, Mix BSE+SE, 3000×

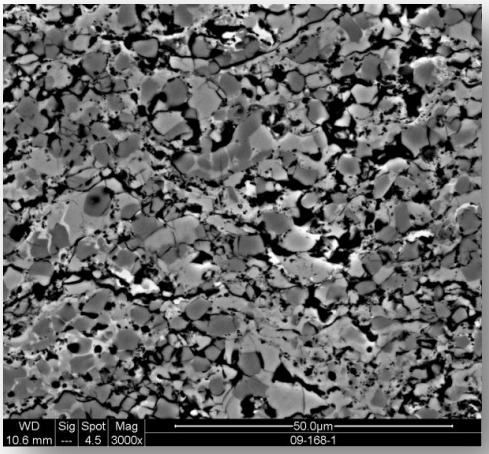



Obr. 4.1.2.13 Povlak $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY, par # 5, SEM, Mix BSE+SE, zv. 100×

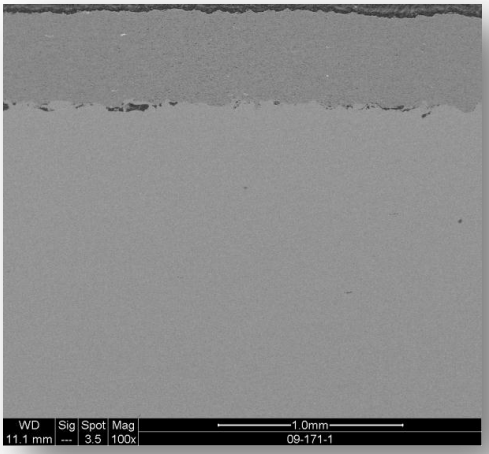


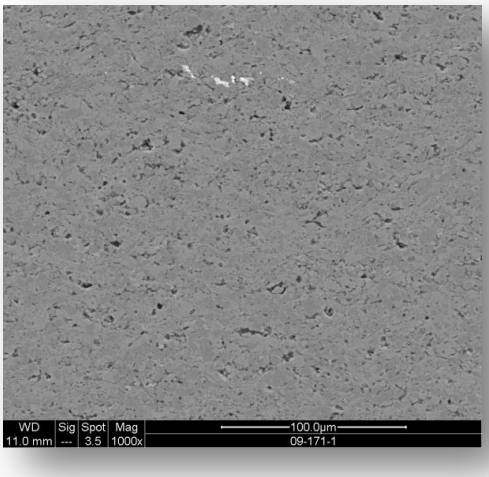

Obr. 4.1.2.14 Povlak $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY, par # 5, SEM, Mix BSE+SE, zv. 1000×, vpravo rozložení a obsah pórů pro mikrostrukturu vlevo

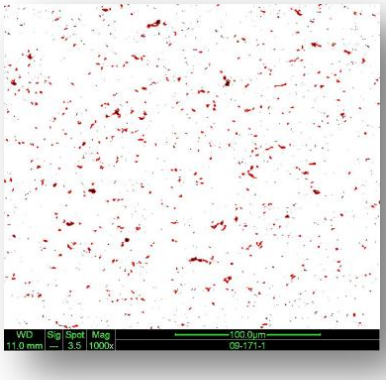



Obr. 4.1.2.15 Povlak $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY, par # 5, SEM, Mix BSE+SE, 3000×

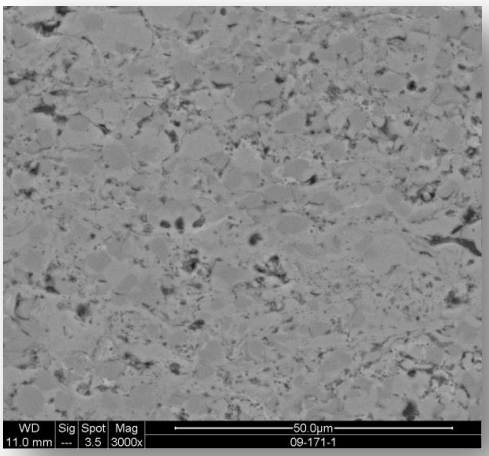



Obr. 4.1.2.16 Povlak $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY, par # 6, SEM, Mix BSE+SE, zv. 100×

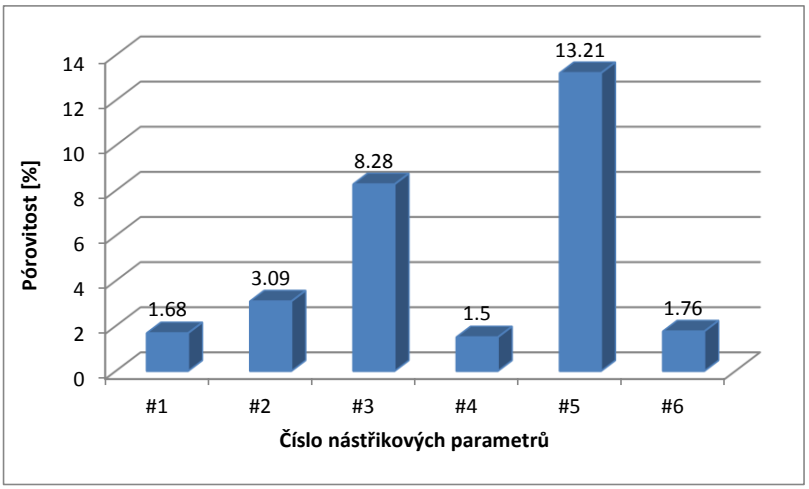


Obr. 4.1.2.17 Povlak $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY, par # 6, SEM, Mix BSE+SE, zv. 1000×, vpravo rozložení a obsah pórů pro mikrostrukturu vlevo




Obr. 4.1.2.18 Povlak $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY, par # 6, SEM, Mix BSE+SE, 3000×



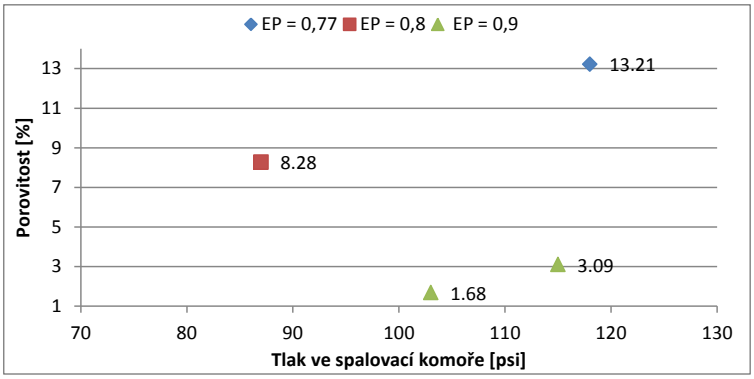

Obr. 4.1.2.19 Závislost obsahu pórů na použitých nástřikových parametrech, povlak $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY,

Na *Obr. 4.1.2.19* je vidět závislost pórovitosti povlaků na použitých nástřikových parametrech. Z grafu je vidět, že největší míru pórovitosti mají povlaky č. 3 a 5. Nižší hodnoty mají povlaky č. 1 a 6, které mají hodnoty pórovitosti pod dvě procenta.

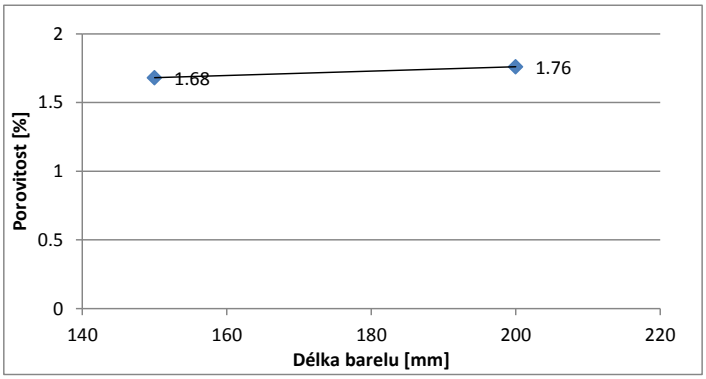
Závislosti pórovitosti na tlaku ve spalovací komoře pro jednotlivé ekvivalentní poměry, použité délky barelů a depoziční vzdálenosti jsou uvedeny na *Obr. 4.1.2.20. – Obr. 4.1.2.22.*

Z grafu na *Obr. 4.1.2.20* je vidět, že hlavní vliv na hodnoty pórovitosti má spíše ekvivalentní poměr než tlak ve spalovací komoře. Nejnižších hodnot pórovitosti bylo dosaženo při nejvyšším ekvivalentním poměru, tedy při nejvyšších teplotách plamene.

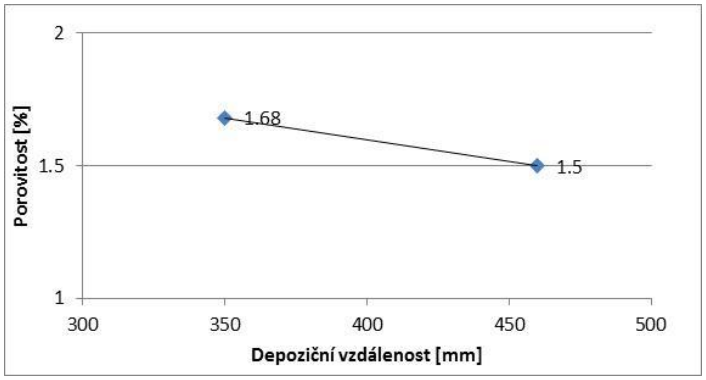
Z grafu na *Obr. 4.1.2.21 a Obr. 4.1.2.22* je vidět, že vliv délky barelu a depoziční vzdálenosti na hodnoty pórovitosti má zanedbatelný vliv.




Obr. 4.1.2.20 Graf závislosti pórovitosti na tlaku ve spalovací komoře (CP) a ekviv. poměru (EP) pro povlaky nastříkané par. #1, #2, #3 a #5 (viz. Tab.3.1.1)




Obr. 4.1.2.21 Graf závislosti pórovitosti na délce barelu pro povlaky nastříkané parametry #1 a #6, CP = 103 psi, EP = 0,9




Obr. 4.1.2.22 Graf závislosti pórovitosti na depoziční vzdálenosti pro povlaky nastříkané parametry #1 a #4, CP = 103 psi, EP = 0,9

### 4.1.3 Zbytková napětí

Výsledky měření zbytkových napětí jsou shrnuty v *Tab. 4.1.3.1* a *Tab. 4.1.3.2*. Ve všech povlacích byla naměřena zbytková tlaková napětí. Závislosti zbytkových napětí na tlaku ve spalovací komoře pro jednotlivé ekvivalentní poměry, použité délky barelů a depoziční vzdálenosti jsou uvedeny na *Obr. 4.1.3.1. – Obr. 4.1.3.3.*

Z grafu na *Obr. 4.1.3.1* je patrná závislost hodnot zbytkových napětí na zvyšujícím se tlaku ve spalovací komoře. S rostoucím tlakem při konstantním ekvivalentním poměru je vidět zvýšení hodnoty tlakového napětí v povlacích. Z grafu na *Obr. 4.1.3.2* je vidět, že závislost zbytkového napětí povlaku $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY na použitém barelu je nízká, zatímco z grafu na *Obr. 4.1.3.3* je vidět výrazné zvýšení hodnoty napětí v povlaku s rostoucí depoziční vzdáleností při nástřiku. Tyto jevy budou diskutovány dále.

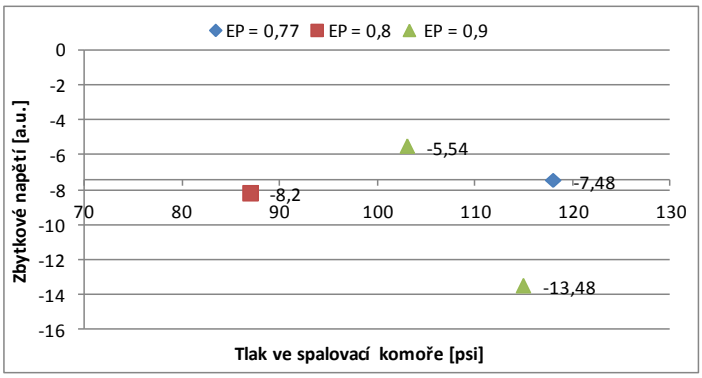
| Tloušťka před nástřikem [mm] | Tloušťka povlaku [mm] | Průhyb po nástřiku [μm] | Průhyb před nástřikem [mm] | Pnutí v povlaku | Pnutí vztažené na jednotku tloušťky | Průměr (napětí v povlaku) | Průměr (napětí na jednotku tl.) | Par No. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,02 | 0,52 | 4,50 | 1,10 | -2,88 | -5,54 | -2,88 | **-5,54** | Par # 1 |
| 1,02 | 0,40 | 6,89 | 1,10 | -5,39 | -13,48 | -5,39 | **-13,48** | Par # 2 |
| 1,02 | 0,44 | 5,15 | 1,10 | -3,61 | -8,20 | -3,61 | **-8,20** | Par # 3 |
| 1,02 | 0,45 | 4,94 | 1,10 | -3,39 | -7,53 | -3,39 | **-7,53** | Par # 4 |
| 1,02 | 0,48 | 5,17 | 1,10 | -3,59 | -7,48 | -3,59 | **-7,48** | Par # 5 |
| 1,02 | 0,50 | 4,26 | 1,10 | -2,66 | -5,32 | -2,66 | **-5,32** | Par # 6 |

Tab. 4.1.3.1 Naměřené a vypočtené hodnoty pro určení napětí po nástřiku pro jednotlivé povlaky nastříkané různými parametry

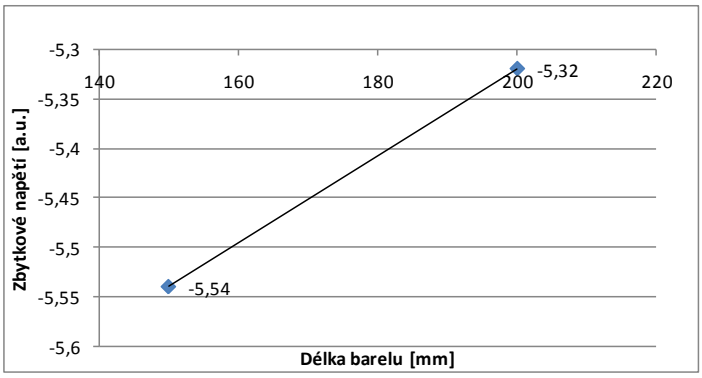
| CrC-CoNiCrAlY | | | |
|---|---|---|---|
| CP [psi] / EP | **EP = 0,77** | **EP = 0,8** | **EP = 0,9** |
| **87** | | -8,2 | |
| **103** | | | -5,54 |
| **115** | | | -13,48 |
| **118** | -7,48 | | |

| CrC-CoNiCrAlY | | |
|---|---|---|
| **Délka barelu [mm]** | **150** | **200** |
| průhyb | -5,54 | -5,32 |
| **Depoziční vzdálenost [mm]** | **350** | **460** |
| průhyb | -5,54 | -7,54 |

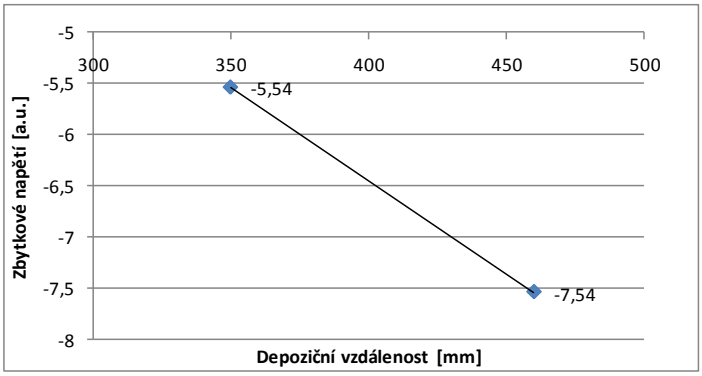
Tab. 4.1.3.2 Tabulka hodnot zbytkového napětí v závislosti na tlaku ve spalovací komoře (CP) a ekvivalentním poměru (EP) (vlevo), a na délce barelu a depoziční vzdálenosti (vpravo)




Obr: 4.1.3.1 Graf závislosti napětí na tlaku ve spalovací komoře (CP) a ekvivalentním poměru (EP) nastříkané parametry #1, #2, #3 a #5 (viz. Tab.3.1.1)




Obr. 4.1.3.2 Graf závislosti zbytkového napětí na délce barelu pro povlaky nastříkané parametry #1 a #6, CP = 103 psi, EP = 0,9




Obr. 4.1.3.3 Graf závislosti zbytkového napětí na depoziční vzdálenosti pro povlaky nastříkané parametry #1 a #4, CP = 103 psi, EP = 0,9

### 4.1.4 Měření drsnosti

Výsledky měření drsnosti jsou shrnuty v tabulce *Tab. 4.1.4.1* a *Tab. 4.1.4.2*. Závislosti drsnosti povrchu na tlaku ve spalovací komoře pro jednotlivé ekvivalentní poměry a délky barelů jsou zobrazeny graficky na *Obr. 4.1.4.1 - Obr. 4.1.4.3*. V závislosti na použitých depozičních parametrech byl pozorován rozptyl drsnosti povrchu u jednotlivých povlaků a to v rozmezí cca Ra 4-7 μm. Změna drsnosti charakterizuje stupeň protavení jednotlivých částic a kvalitu jejich rozložení. Zpravidla čím menší drsnost tím lepší kvalita povlaku.

Z grafu na *Obr. 4.1.4.1* je vidět snížení drsnosti povrchu povlaků se zvyšujícím se tlakem ve spalovací komoře. Rovněž je vidět, že při téměř stejném tlaku ve spalovací komoře dochází vlivem změny stechiometrie k výrazné změně drsnosti povrchu až téměř o polovinu. Celkově je závislost drsnosti povrchu velmi podobná závislosti zbytkového napětí.

Z grafu na *Obr: 4.1.4.2* lze pozorovat významný vliv použité délky barelu na drsnosti povrchu. Větší délka barelu snížila drsnost nastříkaného povlaku. Závislost byla změřena pro ekvivalentní poměr 0,9. Nejnižší hodnoty drsnosti Ra byly naměřeny u povlaků stříkaných parametry č. 2 s nejvyšší teplotou plamene a vysokým tlakem ve spalovací komoře. Z grafu na *Obr. 4.1.4.3* je vidět, že vliv prodloužení depoziční vzdálenosti o cca 1/3 měl jen mírný vliv na změnu drsnosti, a nebyl tak významný jako u změny délky barelu. Z grafu je vidět, že při prodloužení depoziční vzdálenosti o cca 1/3 došlo k mírnému nárůstu drsnosti. Závislost byla měřena rovněž pro ekvivalentní poměr 0,9.

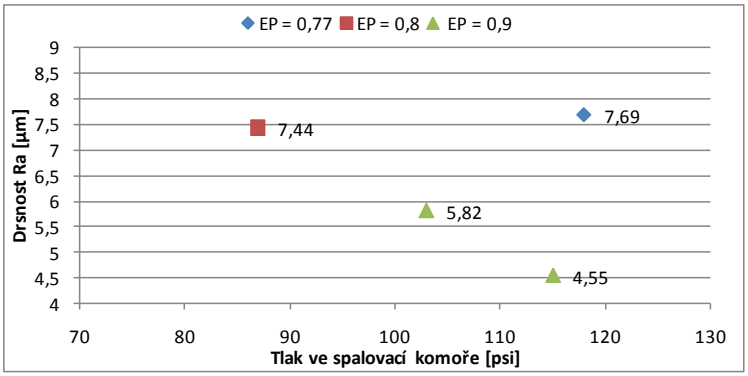
| Ra [μm] | | | | Rz [μm] | | | | Průměr Ra [μm] - st.dev. | | Průměr Rz [μm] - st.dev. | | Par. Č. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | | | | | |
| 5,87 | 5,97 | 5,68 | 5,75 | 33,47 | 31,98 | 32,91 | 33,62 | 5,82 | 0,13 | 33,00 | 0,74 | 1 |
| 5,80 | 4,64 | 3,74 | 4,03 | 36,04 | 23,51 | 27,03 | 21,22 | 4,55 | 0,91 | 26,95 | 6,51 | 2 |
| 6,59 | 7,99 | 7,14 | 8,05 | 40,69 | 38,77 | 46,21 | 44,77 | 7,44 | 0,70 | 42,61 | 3,47 | 3 |
| 7,69 | 7,37 | 5,50 | 5,71 | 36,97 | 35,87 | 38,24 | 34,64 | 6,57 | 1,12 | 36,43 | 1,54 | 4 |
| 7,27 | 8,16 | 9,57 | 5,76 | 37,19 | 39,29 | 49,93 | 34,08 | 7,69 | 1,60 | 40,12 | 6,88 | 5 |
| 4,09 | 4,53 | 3,69 | 4,73 | 32,83 | 26,96 | 24,35 | 27,73 | 4,26 | 0,46 | 27,97 | 3,55 | 6 |

Tab. 4.1.4.1 Výsledky měření drsnosti Ra a Rz pro jednotlivé parametry nástřiku povlaku $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY

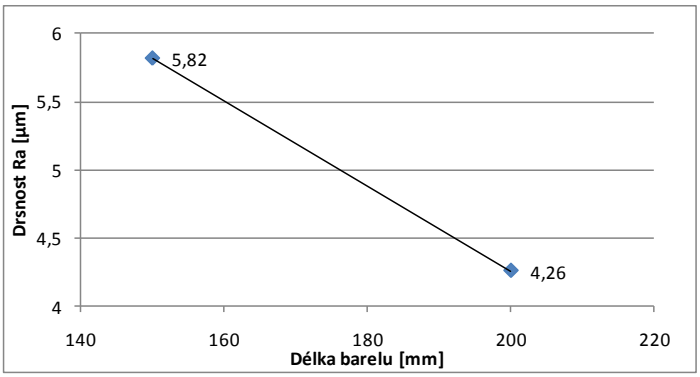
| CrC-CoNiCrAlY | | | |
|---|---|---|---|
| CP [psi] / EP | **EP = 0,77** | **EP = 0,8** | **EP = 0,9** |
| **87** | | 7,44 | |
| **103** | | | 5,82 |
| **115** | | | 4,55 |
| **118** | 7,69 | | |

| CrC-CoNiCrAlY | | |
|---|---|---|
| **Délka barelu [mm]** | **150** | **200** |
| Drsnost Ra [µm] | 5,82 | 4,26 |
| **Depoziční vzdálenost [mm]** | **350** | **460** |
| Drsnost Ra [µm] | 5,82 | 6,57 |

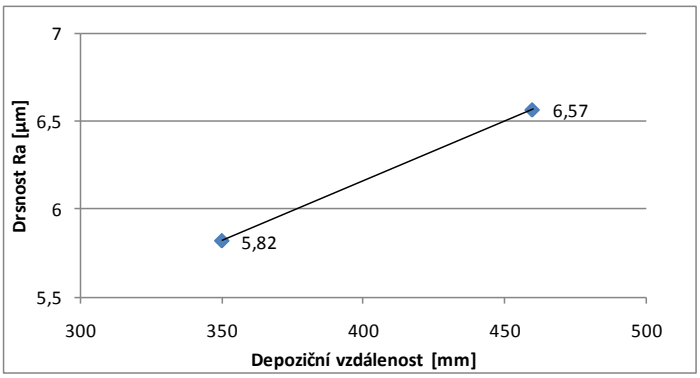
Tab. 4.1.4.2 Tabulka hodnot drsnosti povrchu Ra v závislosti na tlaku ve spalovací komoře (CP) a ekvivalentním poměru (EP) (vlevo) a na délce barelu a depoziční vzdálenosti (vpravo)




Obr. 4.1.4.1 Graf závislosti drsnosti povrchu Ra na tlaku ve spalovací komoře (CP) a ekvivalentním poměru (EP) pro povlaky nastříkané parametry #1, #2, #3 a #5 (viz Tab. 3.1.1)




Obr. 4.1.4.2 Graf závislosti drsnosti povrchu Ra na délce barelu pro povlaky nastříkané parametry #1 a #6, CP =103 psi, EP = 0,9




Obr. 4.1.4.3 Graf závislosti drsnosti povrchu Ra na depoziční vzdálenosti pro povlaky nastříkané parametry #1 a #4, CP = 103 psi, EP = 0,9

### 4.1.5 Měření depoziční účinnosti

Výsledky měření depoziční účinnosti jsou uvedené v *Tab. 4.1.5.1.* Výsledky měření přírůstku povlaku na přejezd ukazují, že největší depoziční účinnost byla dosažena u povlaků stříkaných parametry č. 1 a 3, naopak nejnižší depoziční účinnost byla změřena pro povlaky stříkané parametry č. 5 a 6.

| Povlak | Přírůstek na přejezd [mm] |
|---|---|
| Par #1 | 0,0587 |
| Par #2 | 0,0500 |
| Par #3 | 0,0530 |
| Par #4 | 0,0427 |
| Par #5 | 0,0354 |
| Par #6 | 0,0372 |

Tab. 4.1.5.1 Výsledky měření depoziční účinnosti – tloušťka na přejezd

### 4.1.6 Měření mikrotvrdosti

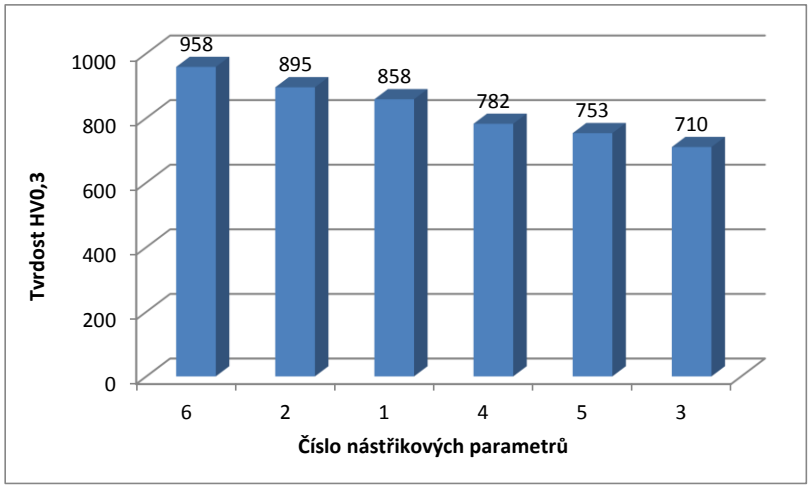
Výsledky měření mikrotvrdosti HV0,3 jsou uvedeny na v *Tab. 4.1.6.1* a *Tab. 4.1.6.2* a jsou graficky znázorněny na *Obr. 4.1.6.1 - Obr. 4.1.6.4*. Závislosti na *Obr. 4.1.6.2* ukazují vliv tlaku ve spalovací komoře na hodnoty tvrdosti. Pro konstantní ekvivalentní poměr je vidět nárůst tvrdosti povlaku s rostoucím tlakem ve spalovací komoře. Na druhou stranu je vidět, že i při maximálním tlaku, avšak při nejnižším ekvivalentním poměru, nebyla dosažena vyšší tvrdost. Z grafu na *Obr. 4.1.6.3* je vidět závislost tvrdosti na délce použitého barelu. Výsledky ukazují na zvýšení tvrdosti povlaku s větší délkou použitého barelu. Z grafu na *Obr: 4.1.6.4* je vidět závislost tvrdosti na depoziční vzdálenosti. Výsledky ukazují výrazné snížení tvrdosti povlaku s prodloužením depoziční vzdálenosti o cca 1/3.

Největší hodnoty tvrdosti bylo dosaženo při použití parametrů nástřiku č. 6, kde byla naměřena hodnota tvrdosti 958 HV0,3, kdy bylo použito nižších tlaků ve spalovací komoře a největšího ekvivalentního poměru a větší délky barelu.

Z grafu na *Obr. 4.1.6.1* je vidět závislost hodnot tvrdosti povlaků v závislosti na nástřikových parametrech.

| Měř.1 | Měř.2 | Měř.3 | Měř.4 | Měř.5 | Průměr | Směrodat. Odch. | Parametry č. | Stechio φ | Tlak v komoře |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 842 | 842 | 869 | 842 | 897 | 858 | 22 | 1 | 0,90-1 | 103-1 |
| 842 | 897 | 897 | 919 | 919 | 895 | 28 | 2 | 0,80-2 | 115-2 |
| 715 | 758 | 680 | 736 | 662 | 710 | 35 | 3 | 0,77-3 | 87-3 |
| 736 | 798 | 798 | 798 | 780 | 782 | 24 | 4 | 0,90-4 | 103-4 |
| 780 | 798 | 715 | 736 | 736 | 753 | 31 | 5 | 0,77-5 | 118-5 |
| 919 | 919 | 919 | 1016 | 1016 | 958 | 48 | 6 | 0,90-6 | 103-6 |

Tab. 4.1.6.1 Tabulka naměřených hodnot mikrotvrdosti HV0,3

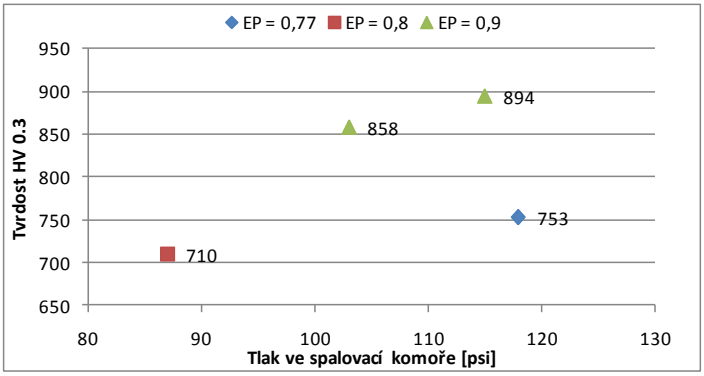



Obr. 4.1.6.1 Graf závislosti mikrotvrdosti HV0,3 na použitých nástřikových parametrech

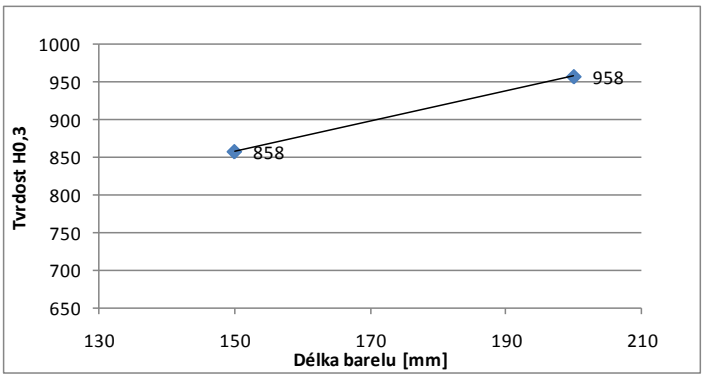
| CrC-CoNiCrAlY | | | |
|---|---|---|---|
| CP [psi] / EP | **EP = 0,77** | **EP = 0,8** | **EP = 0,9** |
| **87** | | 710 | |
| **103** | | | 858 |
| **115** | | | 894 |
| **118** | 753 | | |

| CrC-CoNiCrAlY | | |
|---|---|---|
| **Délka barelu [mm]** | **150** | **200** |
| Tvrdost HV0,3 | 858 | 958 |
| **Depoziční vzdálenost [mm]** | **350** | **460** |
| Tvrdost HV0,3 | 858 | 782 |

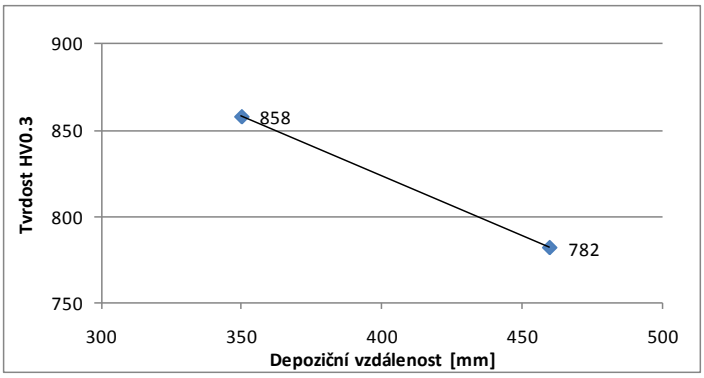
Tab. 4.1.6.2 Tabulka hodnot mikrotvrdosti HV0,3 v závislosti na tlaku ve spalovací komoře (CP) a ekvivalentním poměru (EP) (vlevo), a na délce barelu a depoziční vzdálenosti (vpravo)




Obr. 4.1.6.2 Graf závislosti mikrotvrdosti HV0,3 na tlaku ve spalovací komoře (CP) a ekvivalentním poměru (EP) pro povlaky nastříkané parametry #1, #2, #3 a #5 (viz. Tab. 3.1.1)




Obr. 4.1.6.3 Graf závislosti mikrotvrdosti HV0,3 na délce barelu pro povlaky nastříkané parametry #1 a #6, CP = 103 psi, EP = 0,9



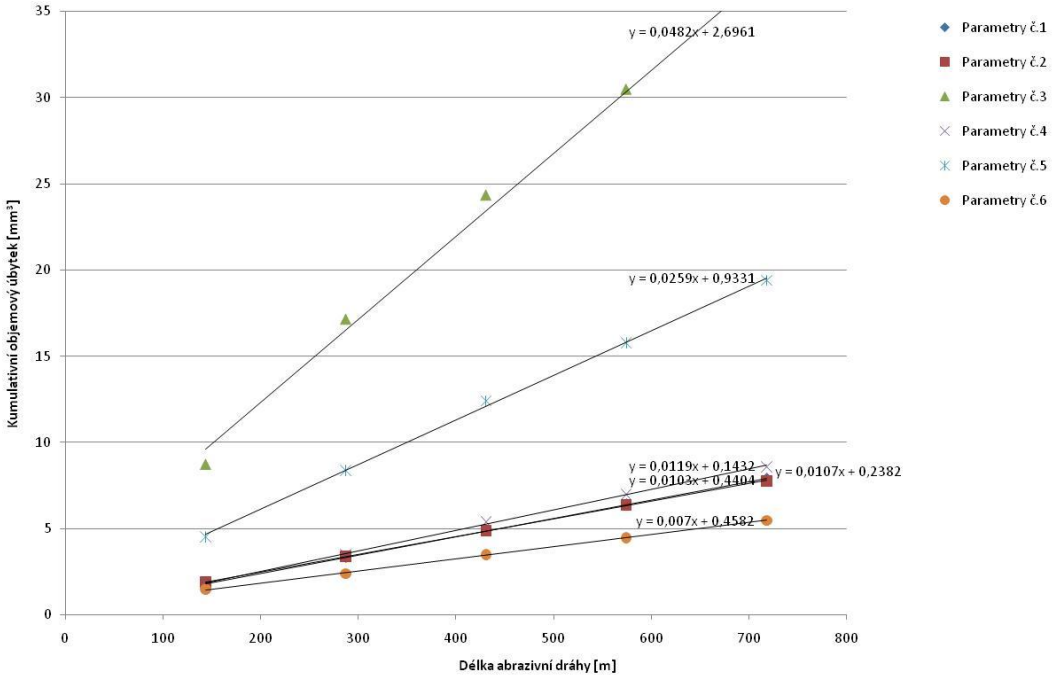

Obr. 4.1.6.4 Graf závislosti mikrotvrdosti HV0,3 na depoziční vzdálenosti pro povlaky nastříkané parametry #1 a #4, CP = 103 psi, EP = 0,9

### 4.1.7 Měření odolnosti proti abrazivnímu opotřebení

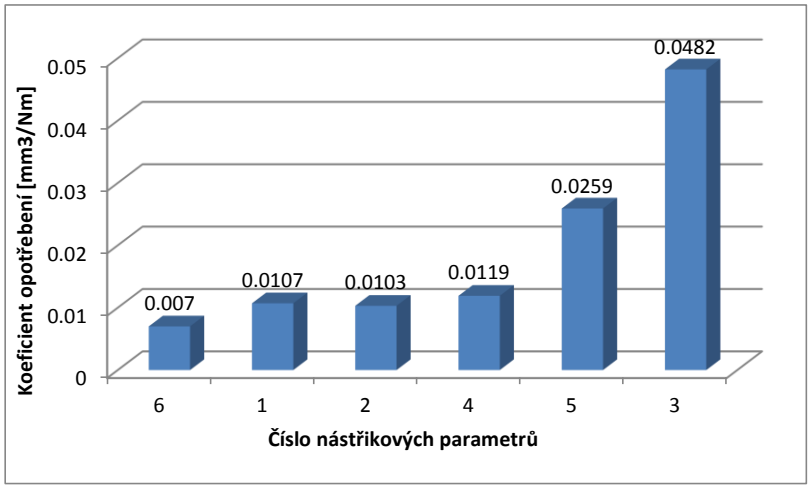
Výsledky měření charakteristik abrazivního opotřebení jsou uvedeny na *Obr. 4.1.7.1.* a na *Obr. 4.1.7.2.* Nejnižší koeficient opotřebení (nejvyšší odolnost proti opotřebení), byl změřen u povlaku nastříkaného s parametry č. 6, 2 a 4. Nejvyšší koeficient opotřebení (nejnižší odolnost proti abrazivnímu opotřebení) byl změřen u povlaků č. 5 a 3.

Rozdíly v odolnosti opotřebení byly poměrně veliké a poukazují na významné rozdíly v mechanických vlastnostech jednotlivých povlaků u hodnoceného

materiálu $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY. Graficky jsou výsledky seřazeny podle velikosti koeficientu abrazivního opotřebení na *Obr. 4.1.7.2.*




Obr. 4.1.7.1 Grafické znázornění opotřebení při abrazivním testu pro povlaky $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY stříkaných různými depozičními parametry



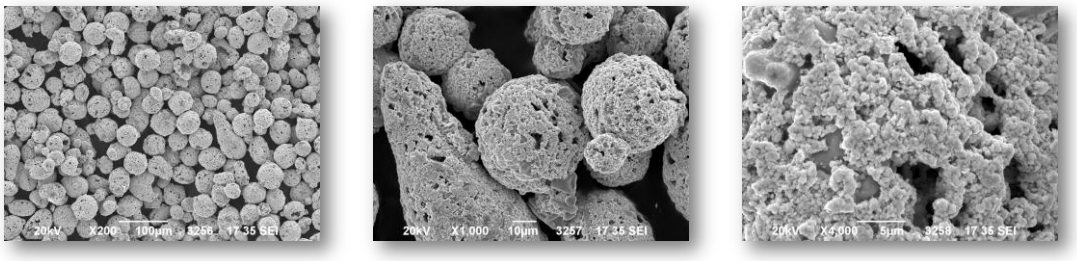

Obr. 4.1.7.2 Grafické znázornění koeficientu opotřebení pro povlaky $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY stříkaných různými depozičními parametry

## 4.2 Materiál WC-$Cr_3C_2$-Ni

### 4.2.1 Analýza prášku WC-$Cr_3C_2$-Ni

K experimentu byl použit prášek materiálu o složení WC-$Cr_3C_2$-Ni. Jednalo se o materiál od firmy H.C Starck s označením 551.074. Jednalo se o aglomerovaný a sintrovaný (agglomerated and sintered) prášek se zrnitostí 15-45 μm. Přesný chemický rozbor a rozbor zrnitosti je uveden v kapitole 3.5 v *Tab. 3.5.7*

Podobně jako u předchozího prášku byla hodnocena morfologie jednotlivých částic. Částice jsou tvořeny karbidickými zrny WC a $Cr_3C_2$, které jsou obalené niklovou kovovou matricí. Kvalita prášku je poměrně vysoká, tvar většiny částic prášku je kulovitý, občas se vyskytnou částice protaženého tvaru. Může se jednat o spojení dvou aglomerovaných kulovitých částic viz. *Obr. 4.2.1.1*. Na *Obr. 4.2.1.2* je vidět spojení jednotlivých karbidických zrn. Rozmístění karbidů chrómu je poměrně homogenní. Jen ojediněle jsou v karbidech chrómu přítomny trhliny. V prášku jsou přítomny póry. Jejich velikost je v rozmezí řádu jednotek mikrometrů. Detailní pohled na rozmístění karbidů a přítomnost pórů je na *Obr. 4.2.1.3*. Je vidět jednotlivé malé karbidy WC velice dobře obalené a spojené v kovové niklové matrici. Jejich velikost je typicky od 0,5-3μm. Ty obalují větší zrna karbidů chrómu reprezentované tmavší (šedivou) barvou. Nespojitosti mezi těmito jednotlivými fázemi se projevují ve formě dutin nebo pórů reprezentovaných černou barvou.



Obr. 4.2.1.1 - Obr. 4.2.1.13 Prášek WC-$Cr_3C_2$-Ni, SEM, zpětně odražené el., zleva: Obr. 4.2.1.1 zvětšeno 200×, Obr. 4.2.1.2 zvětšeno 1000×, Obr. 4.2.1.3 zvětšeno 4000×

### 4.2.2 Mikrostruktura povlaků

Mikrostruktura povlaků stříkaných jednotlivými parametry je znázorněna na *Obr. 4.2.2.1* až *Obr. 4.2.2.18*. Z obrázků jednotlivých povlaků je vidět vliv nástřikových parametrů na mikrostrukturu povlaků. Jedná se o příčné řezy povlakem.

Mikrostruktura povlaků stříkaných jednotlivými parametry je i u tohoto povlaku značně závislá na použitých depozičních parametrech. Celkově je vidět rovněž dobré ukotvení povlaků k substrátu, což rovněž koresponduje s výsledky zkoušek přilnavosti. Lokálně jsou patrné ojedinělé nespojitosti na rozhraní povlaku se substrátem. Homogenita, pórovitost a přítomnost defektů se pro jednotlivé nástřikové parametry výrazně liší. Komplexní hodnocení však ukazuje, že citlivost toho povlaku na změnu depozičních parametrů není z pohledu stavu mikrostruktury tak výrazná, jako u povlaku na bázi $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY.

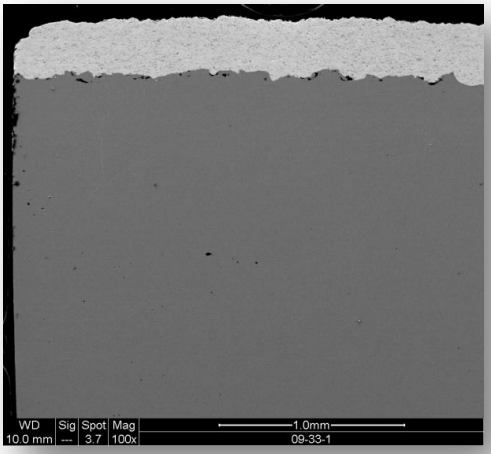
Povlaky jsou tvořeny karbidickými částicemi na bázi karbidu wolframu WC (nejsvětlejší objekty) a karbidu chrómu $Cr_3C_2$ (větší tmavší objekty) ukotvených v niklové kovové matrici, viz *Obr. 4.2.1.3*. Póry jsou charakterizovány výraznou černou barvou. Velikost i obsah karbidických zrn se výrazně liší. Karbidy WC jsou výrazně menší o velikosti 0,5-3μm. Lokálně se vyskytují menší karbidické shluky. Karbidy na bázi $Cr_3C_2$ jsou zpravidla rovnoměrně rozmístěny, jejich velikost je typicky 3-6 μm. Jejich tvar je nepravidelný.

Mikrostruktura povlaku na *Obr. 4.2.2.9*. odpovídající povlaku stříkanému parametry č. 3 vykazuje vyšší míru pórovitosti a defektů. Zvýšená míra pórovitosti je dokumentována na fotografiích u obrázků se zvětšením 1000×. Hodnota pórovitosti je 3,21%. Rozložení pórů se jeví jako homogenní po celé hodnocené ploše. Velikost pórů je částečně submikronová, lokálně se vyskytují póry o velikosti až několik mikronů. Jejich výskyt je zpravidla u karbidických zrn nedokonale spojených díky absenci kovové matrice občas přecházející až do spojení v defekt podlouhlého tvaru. Při podrobnějším pohledu lze identifikovat přechody mezi jednotlivými přejezdy, charakterizované pásy s odlišnou morfologií. Nejsou přítomny defragmentované oblasti. Některé karbidy $Cr_3C_2$ obsahují trhliny. Na *Obr. 4.2.2.7* je vidět trhlinu v povlaku. Její délka je přes 1 mm.

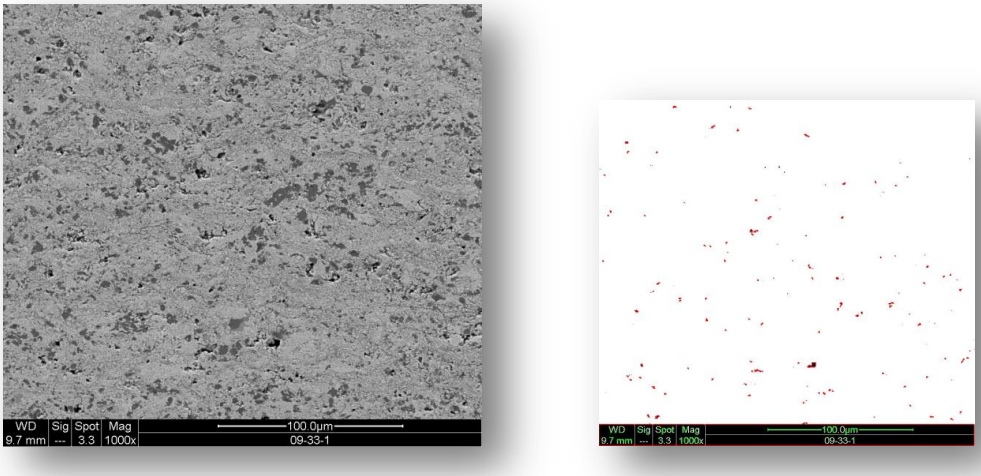
Trhlina vede paralelně s rozhraním přibližně několik mikronů pod povrchem. Ostatní části povlaku nevykazují přítomnost jiných trhlin. Není zřejmé, zda nevznikla při metalografické přípravě výbrusu. Podobnou trhlinu lze pozorovat i u povlaku nastříkaného parametry č. 5 na *Obr. 4.2.4.13*. Její poloha a směr jsou shodné. Pro oba povlaky je specifické, že byly stříkány výrazně odlišnými parametry v porovnání s ostatními povlaky. Rozložení karbidů WC i $Cr_3C_2$ je nehomogenní. Vyskytují se oblasti s vyšší hustotou karbidických jak zrn WC tak $Cr_3C_2$. To může mít vliv na lokální změnu vlastností. Při větších zvětšeních lze pozorovat nedokonalé spojení jednotlivých oblastí v podobě jemných trhlinek či podlouhlých pórů. Na snímcích jsou reprezentovány tmavou oblastí. Může se však jednat i o oxidy, nicméně vzhledem k nižším teplotám plamene při nástřiku povlaků 3 a 5 jde spíše o strukturní defekty.

Povlak nastříkaný parametry č. 4 je zobrazen na *Obr. 4.2.2.10-4.2.2.12*. Mikrostruktura je v porovnání s povlakem č. 3 homogennější a obsahuje méně pórů. Jejich obsah byl stanoven 1,65%. Jejich rozložení je rovnoměrné, velikost v rozmezí do jednotek mikrometrů. Povlak neobsahuje výrazné defekty. Nebyla zjištěna přítomnost trhlin. Na *Obr. 4.2.2.12* lze vidět nespojitosti o velikosti desítek mikrometrů. Ty jsou lokalizovány zpravidla na rozhranní karbidických oblastí WC, částečně se dotýkají i oblastí s karbidy $Cr_3C_2$.

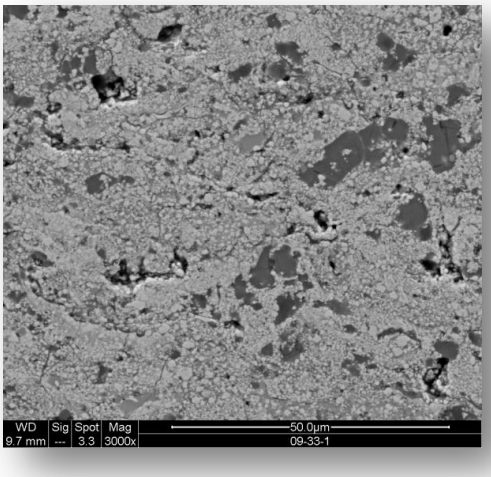
Mikrostruktura ostatních povlaků stříkaných parametry č. 1, 2 a 6 se od sebe liší jen málo. Jejich mikrostruktura obsahuje malou mírou pórovitosti: 0,23%, 0,42% a 0,16%. Rozložení a ukotvení karbidů je rovnoměrné. Povlaky neobsahují trhliny. Povlaky č. 2 a 6 obsahují rovněž lokální nespojitosti zpravidla na rozhraní jednotlivých splatů. Jejich délka je však kratší ve srovnání s povlakem č. 4. Povlak č. 1 tyto nespojitosti na rozhranní neobsahuje. Jsou však přítomny trhliny v karbidech $Cr_3C_2$. Z hlediska mikrostrukturního stavu lze konstatovat, že nejvhodnější mikrostrukturu má povlak nastříkaný parametry č. 6 a 2.



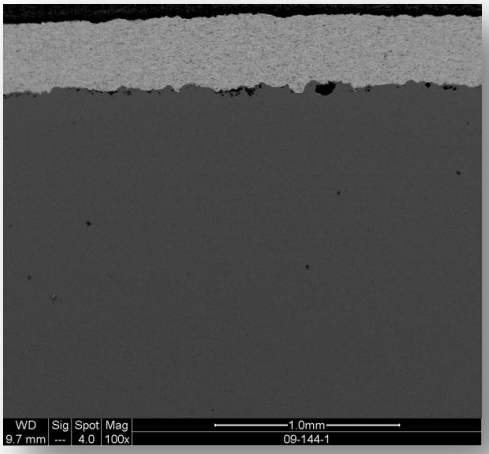

Obr. 4.2.2.1 Povlak WC-$Cr_3C_2$-Ni, parametry # 1, SEM, Mix BSE+SE, zv. 100×



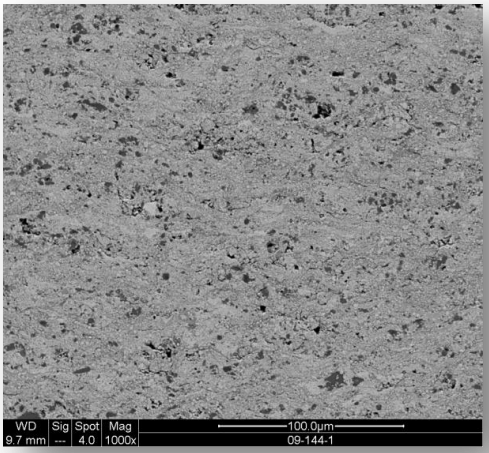

Obr. 4.2.2.2 Povlak WC-$Cr_3C_2$-Ni, parametry # 1, SEM, Mix BSE+SE, zv. 1000× vpravo rozložení a obsah pórů pro mikrostrukturu vlevo



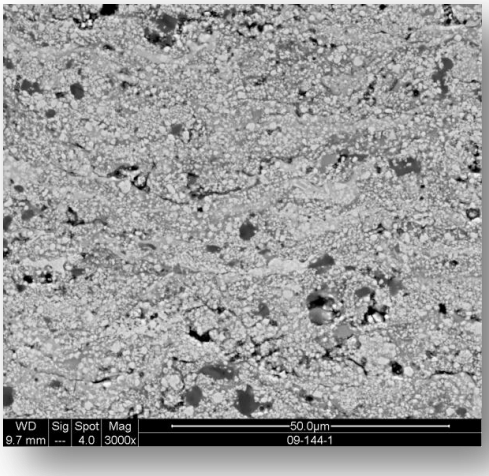

Obr. 4.2.2.3 Povlak WC-$Cr_3C_2$-Ni, parametry # 1, SEM, Mix BSE+SE, zv. 3000×



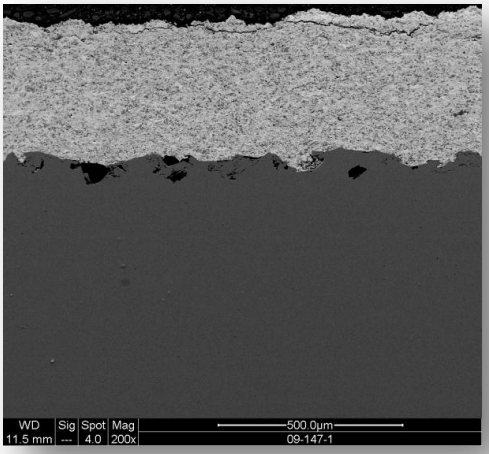

Obr. 4.2.2.4 Povlak WC-$Cr_3C_2$-Ni, parametry # 2, SEM, Mix BSE+SE, zv. 100×



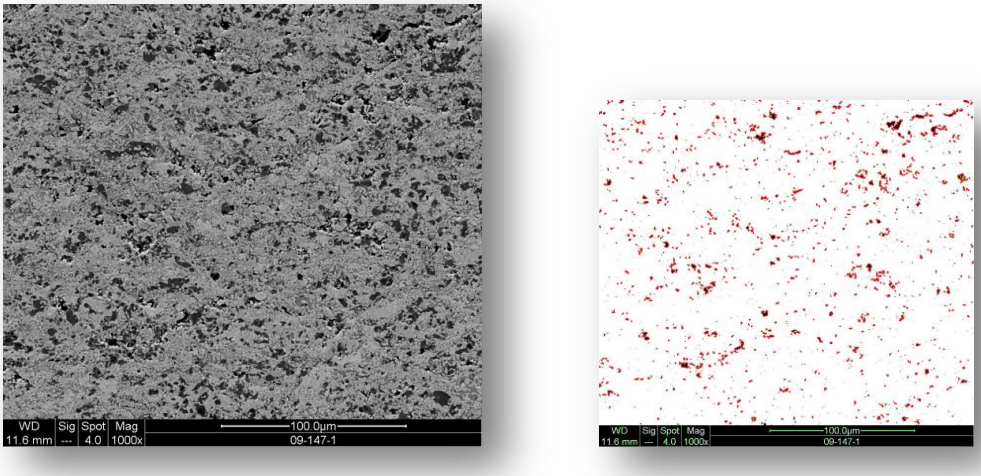
Obr. 4.2.2.5 Povlak WC-$Cr_3C_2$-Ni, parametry # 2, SEM, Mix BSE+SE, zv. 1000× vpravo rozložení a obsah pórů pro mikrostrukturu vlevo



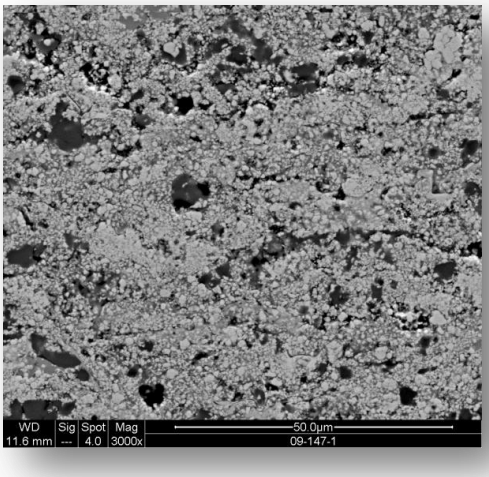

Obr. 4.2.2.6 Povlak WC-$Cr_3C_2$-Ni, parametry # 2, SEM, Mix BSE+SE, zv. 3000×



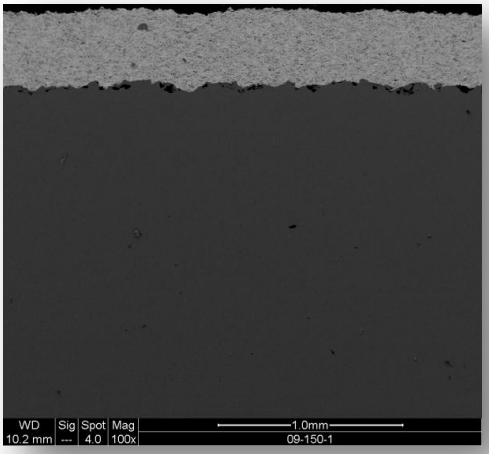

Obr. 4.2.2.7 Povlak WC-$Cr_3C_2$-Ni, parametry # 3, SEM, Mix BSE+SE, zv. 100×



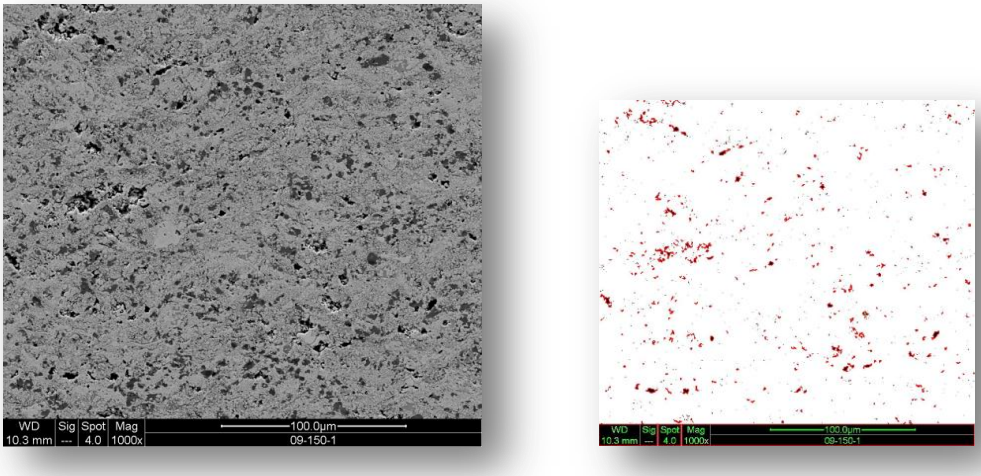

Obr. 4.2.2.8 Povlak WC-$Cr_3C_2$-Ni, parametry # 3, SEM, Mix BSE+SE, zv. 1000× vpravo rozložení a obsah pórů pro mikrostrukturu vlevo



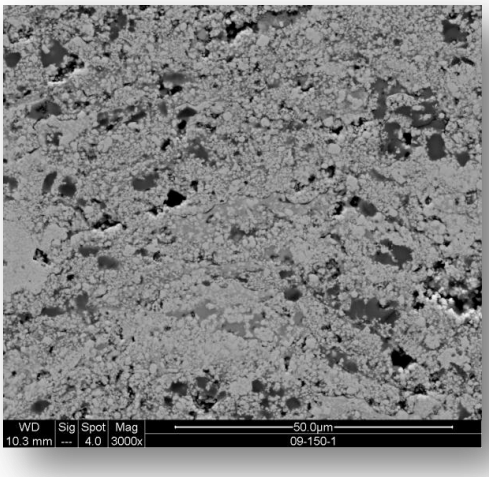

Obr. 4.2.2.9 Povlak WC-$Cr_3C_2$-Ni, parametry # 3, SEM, Mix BSE+SE, zv. 3000×



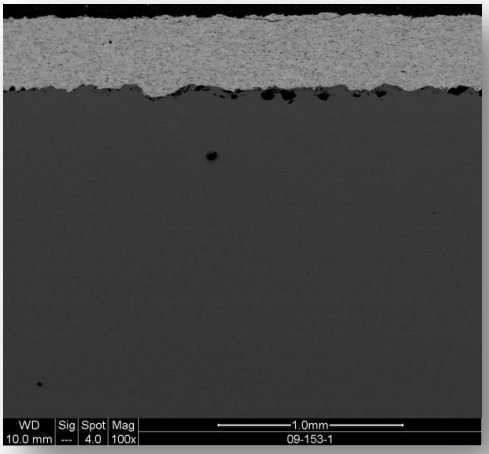

Obr. 4.2.2.10 Povlak WC-$Cr_3C_2$-Ni, parametry # 4, SEM, Mix BSE+SE, zv. 100×



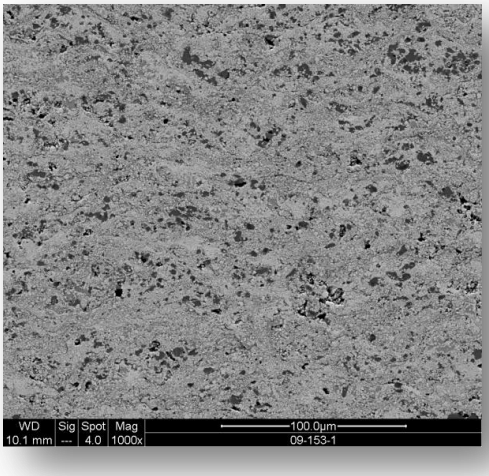

Obr. 4.2.2.11 Povlak WC-$Cr_3C_2$-Ni, parametry # 4, SEM, Mix BSE+SE, zv. 1000×, vpravo rozložení a obsah pórů pro mikrostrukturu vlevo



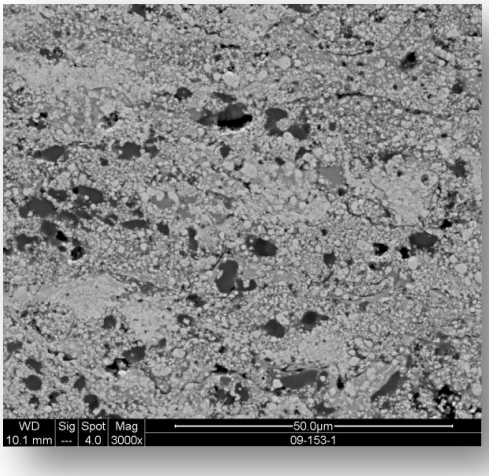

Obr. 4.2.2.12 Povlak WC-$Cr_3C_2$-Ni, parametry #4, SEM, Mix BSE+SE, zv. 3000×



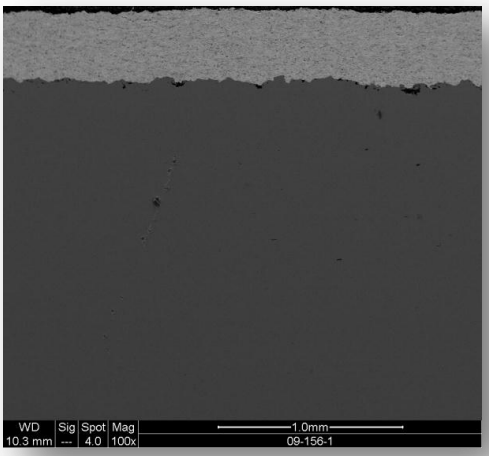

Obr. 4.2.2.13 Povlak WC-$Cr_3C_2$-Ni, parametry # 5, SEM, Mix BSE+SE, zv. 100×



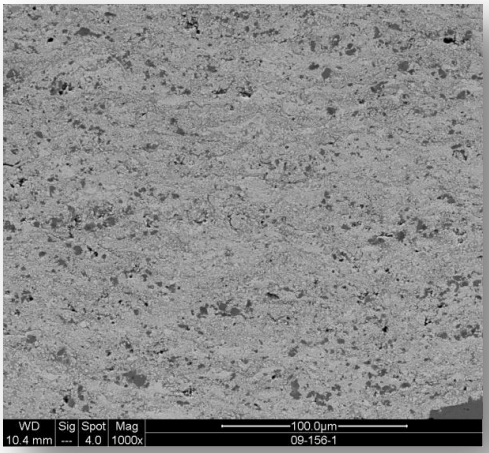
Obr. 4.2.2.14 Povlak WC-$Cr_3C_2$-Ni, parametry # 5, SEM, Mix BSE+SE, zv. 1000×, vpravo rozložení a obsah pórů pro mikrostrukturu vlevo



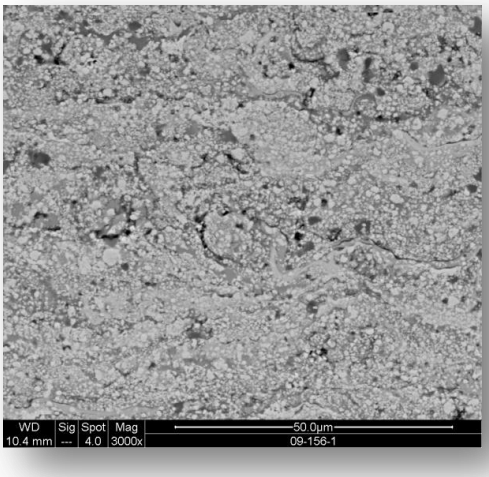

Obr. 4.2.2.15 Povlak WC-$Cr_3C_2$-Ni, parametry #5, SEM, Mix BSE+SE, zv. 3000×



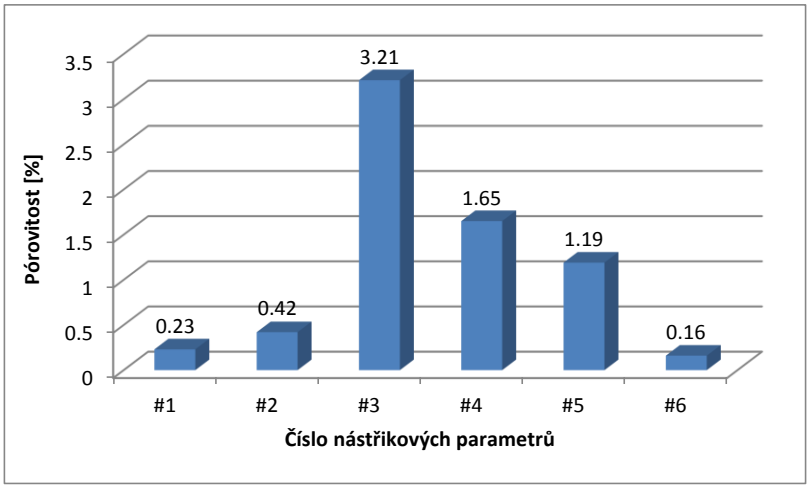

Obr. 4.2.2.16 Povlak WC-$Cr_3C_2$-Ni, parametry # 6, SEM, Mix BSE+SE, zv. 100×



Obr. 4.2.2.17 Povlak WC-$Cr_3C_2$-Ni, parametry # 6, SEM, Mix BSE+SE, zv. 1000× , vpravo rozložení a obsah pórů pro mikrostrukturu vlevo




Obr. 4.2.2.18 Povlak WC-$Cr_3C_2$-Ni, parametry #6, SEM, Mix BSE+SE, zv. 3000×



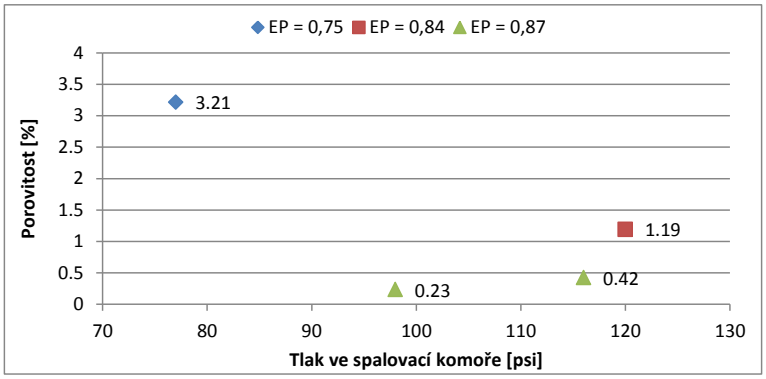

Obr. 4.2.2.19 Závislost obsahu pórů na použitých nástřikových parametrech, povlak WC-$Cr_3C_2$-Ni

Na *Obr. 4.2.2.19* je vidět závislost pórovitosti povlaků na použitých nástřikových parametrech. Z grafu je vidět, že největší míru pórovitosti mají povlaky č. 3, 4 a 5. Naopak nejnižší hodnoty mají povlaky č. 1, 2, a 6, které mají hodnoty pórovitosti pod 0,5 procenta.

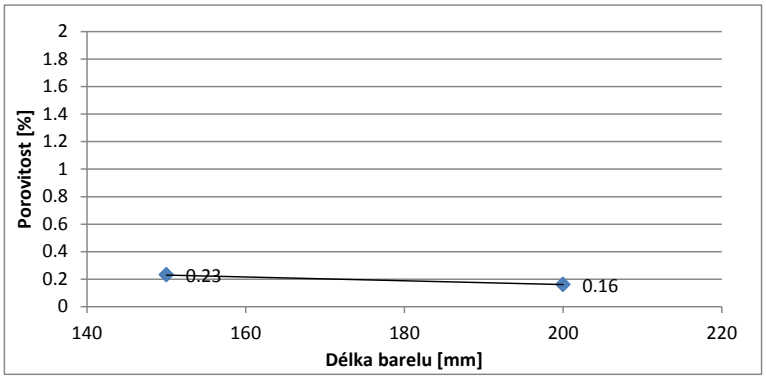
Závislosti pórovitosti na tlaku ve spalovací komoře pro jednotlivé ekvivalentní poměry, použité délky barelů a depoziční vzdálenosti jsou uvedeny na *Obr. 4.2.3.20. – Obr. 4.2.3.22.*

Z grafu na *Obr. 4.2.3.20* je vidět, že hlavní vliv na hodnoty pórovitosti má spíše použitý ekvivalentní poměr než tlak ve spalovací komoře, stejně jako u předchozích povlaků $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY. Nejnižších hodnot pórovitosti bylo dosaženo rovněž při nejvyšším ekvivalentním poměru, tedy při nejvyšších teplotách plamene.

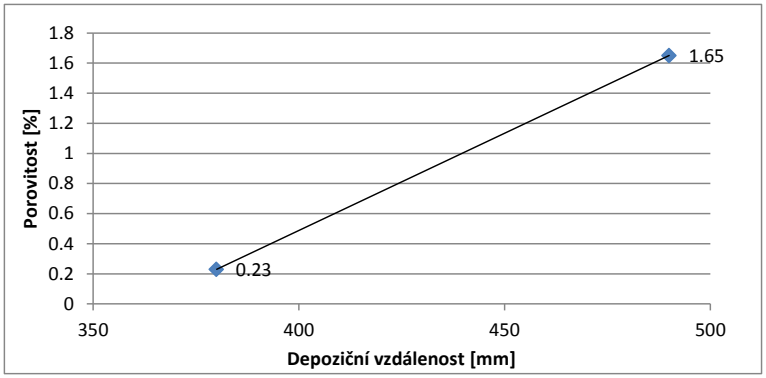
Z grafu na *Obr. 4.2.3.21 a Obr. 4.2.3.22* je vidět, že vliv délky barelu na hodnoty pórovitosti má zanedbatelný vliv. Naopak vliv depoziční vzdálenosti na hodnoty pórovitosti je výrazný a je vidět zvýšení pórovitosti se zvyšující se depoziční vzdáleností.




Obr. 4.2.3.20 Graf závislosti pórovitosti na tlaku ve spalovací komoře (CP) a ekviv. poměru (EP) pro povlaky nastříkané par. #1, #2, #3 a #5 (viz. Tab. 3.1.3)




Obr. 4.2.3.21 Graf závislosti pórovitosti na délce barelu pro povlaky nastříkané parametry #1 a #6, CP = 98 psi, EP = 0,87




Obr. 4.2.3.22 Graf závislosti pórovitosti na depoziční vzdálenosti pro povlaky nastříkané parametry #1 a #4, CP = 98 psi, EP = 0,87

### 4.2.3 Zbytková napětí

Výsledky měření zbytkových napětí jsou shrnuty v tabulce *Tab. 4.2.3.1* a *Tab. 4.2.3.2* . Ve všech povlacích WC-$Cr_3C_2$-Ni byla naměřena zbytková tlaková napětí podobně jako u povlaku na bázi $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY. Závislosti zbytkových napětí tlaku ve spalovací komoře pro jednotlivé ekvivalentní poměry a použité délky barelů jsou uvedeny na *Obr. 4.2.3.1. – Obr. 4.2.3.3.* Z grafu na *Obr. 4.2.3.1* je patrna závislost hodnot napětí na zvyšujícím se tlaku ve spalovací komoře. Je vidět zvýšení hodnoty tlakového napětí v povlacích s rostoucím tlakem ve spalovací komoře při konstantním ekvivalentním poměru. Z grafu na *Obr: 4.2.3.2* je vidět, že závislost zbytkového napětí povlaku na použitém barelu je téměř minimální, zatímco z grafu na *Obr. 4.2.3.3* je vidět výrazné zvýšení hodnoty napětí v povlaku s rostoucí depoziční vzdáleností při nástřiku. Tyto jevy budou diskutovány dále. Maximální tlakové napětí bylo změřeno u povlaku stříkaného parametry č. 2 a 5. Minimální napětí bylo zjištěno u povlaku stříkaného parametry č. 4 a 6.

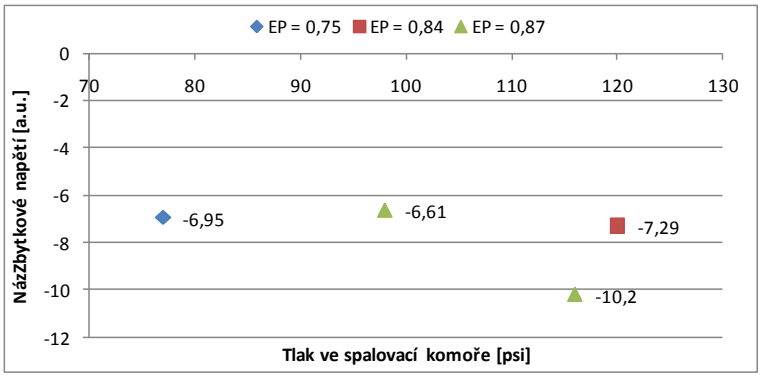
| Tloušťka před nástřikem [mm] | Tloušťka povlaku [mm] | Průhyb po nástřiku [mm] | Průhyb před nástřikem [mm] | Pnutí v povlaku | Pnutí vztažené na jednotku tloušťky | Průměr (napětí v povlaku) | Průměr (napětí na jednotku tl.) | Par No. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,02 | 0,56 | 5,36 | 1,10 | -3,70 | -6,61 | -3,70 | **-6,61** | Par # 1 |
| 1,02 | 0,40 | 5,58 | 1,10 | -4,08 | -10,20 | -4,08 | **-10,20** | Par # 2 |
| 1,02 | 0,39 | 4,20 | 1,10 | -2,71 | -6,95 | -2,71 | **-6,95** | Par # 3 |
| 1,02 | 0,42 | 4,07 | 1,10 | -2,55 | -6,07 | -2,55 | **-6,07** | Par # 4 |
| 1,02 | 0,42 | 4,58 | 1,10 | -3,06 | -7,29 | -3,06 | **-7,29** | Par # 5 |
| 1,02 | 0,41 | 4,13 | 1,10 | -2,62 | -6,39 | -2,62 | **-6,39** | Par # 6 |

Tab. 4.2.3.1 Naměřené a vypočtené hodnoty pro zobrazení napětí po nástřiku pro jednotlivé povlaky nastříkané různými parametry

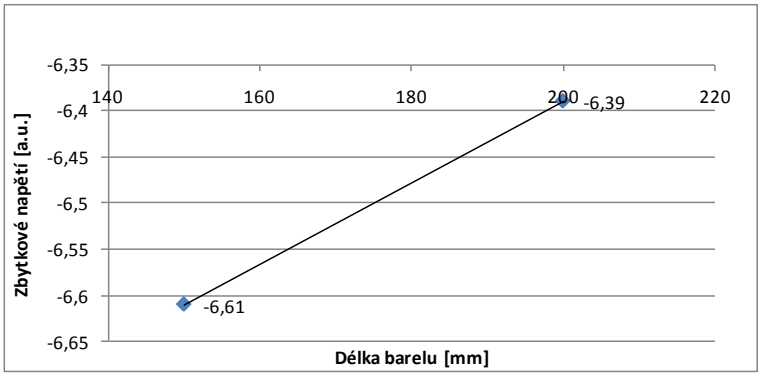
| WC-CrC-Ni | | | |
|---|---|---|---|
| CP [psi] / EP | **EP = 0,75** | **EP = 0,84** | **EP = 0,87** |
| **77** | -6,95 | | |
| **98** | | | -6,61 |
| **116** | | | -10,2 |
| **120** | | -7,29 | |

| WC-CrC-Ni | | |
|---|---|---|
| **Délka barelu [mm]** | **150** | **200** |
| průhyb | -6,61 | -6,39 |
| **Depoziční vzdálenost [mm]** | **380** | **490** |
| průhyb | -6,61 | -6,07 |

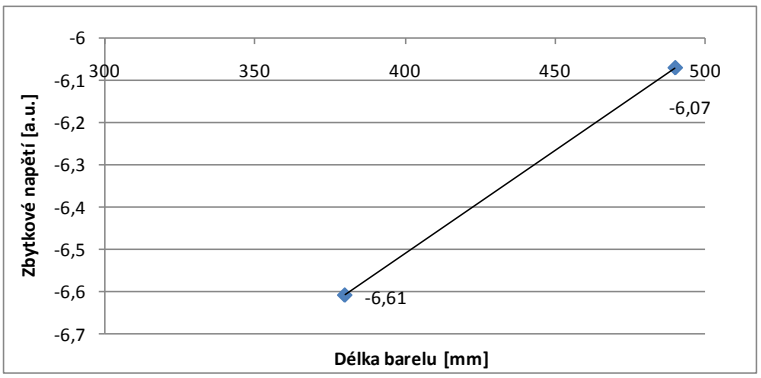
Tab. 4.2.3.2 Tabulka hodnot zbytkového napětí v závislosti na tlaku ve spalovací komoře (CP) a ekvivalentním poměru (EP) (vlevo) a na délce barelu a depoziční vzdálenosti (vpravo)




Obr. 4.2.3.1 Graf závislosti zbytkového napětí na tlaku ve spalovací komoře (CP) a ekviv. poměru (EP) pro povlaky nastříkané par #1, #2, #3 a #5 (viz tab 3.1.3)




Obr. 4.2.3.2 Graf závislosti zbytkového napětí na délce barelu pro povlaky nastříkané parametry #1 a #6, CP = 98 psi, EP = 0,87




Obr. 4.2.3.3 Graf závislosti zbytkového napětí na depoziční vzdálenosti pro povlaky nastříkané parametry #1 a #4, CP = 98 psi, EP = 0,87

### 4.2.4 Měření drsnosti

Výsledky měření drsnosti jsou shrnuty v tabulce *Tab. 4.2.4.1* a *Tab. 4.2.4.2*. Závislosti drsnosti povrchu na tlaku ve spalovací komoře pro jednotlivé ekvivalentní poměry a délky barelů jsou zobrazeny graficky na *Obr. 4.2.4.1* - *Obr. 4.2.4.3*. Rozptyl drsnosti povrchu u jednotlivých povlaků v závislosti na použitých depozičních parametrech nebyl tak výrazný, jako u povlaku $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY. Rozptyl se pohyboval v rozmezí $R_a$ 2-3μm. Z grafu na *Obr. 4.2.4.1* je vidět snížení drsnosti povrchu povlaků se zvyšujícím se tlakem ve spalovací komoře při konstantním ekvivalentním poměru 0,87. Závislost drsnosti při téměř stejném tlaku ve spalovací komoře na změně stechiometrie není tak výrazná, neboť posun ve stechiometrii při podobných tlacích 116 a 120 psi byl rovněž malý.

Z grafu na *Obr. 4.2.4.2* lze pozorovat významný vliv drsnosti povrchu na použité délce barelu. Při použití delšího barelu došlo k výraznému snížení drsnosti povlaku. Závislost byla měřena pro ekvivalentní poměr 0,87.

Z grafu na *Obr. 4.2.4.3* je vidět, že vliv prodloužení depoziční vzdálenosti o 1/3 měl jen mírný vliv na změnu drsnosti, a nebyl tak významný jako u změny délky barelu. Na rozdíl od povlaku $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY však došlo prodloužením depoziční vzdálenosti ke snížení drsnosti. Závislost byla měřena rovněž pro

ekvivalentní poměr 0,9. Nejnižší hodnoty drsnosti Ra byly naměřeny u povlaků stříkaných parametry č. 5 s vyšší teplotou plamene a nejvyšším tlakem ve spalovací komoře.

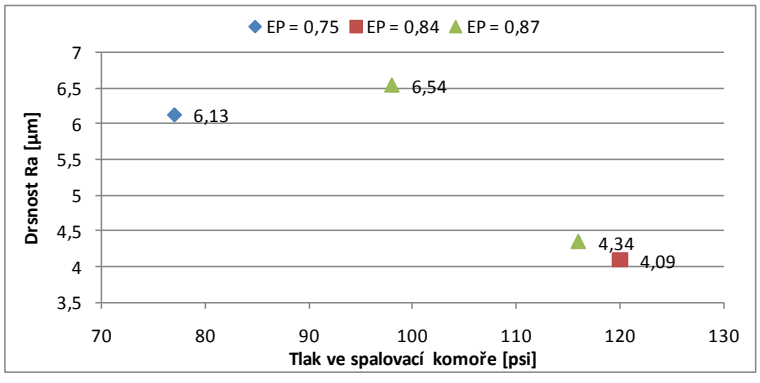
| Ra [µm] | | | | Rz [µm] | | | | Průměr Ra [µm] - st.dev. | | Průměr Rz [µm] - st.dev. | | Par. Č. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | | | | | |
| 6,51 | 6,56 | 6,58 | 6,49 | 37,15 | 36,86 | 38,42 | 36,14 | 6,54 | 0,04 | 37,14 | 0,95 | 1 |
| 4,90 | 5,14 | 3,54 | 3,77 | 24,69 | 29,59 | 18,78 | 23,97 | 4,34 | 0,80 | 24,26 | 4,42 | 2 |
| 5,08 | 6,42 | 6,76 | 6,26 | 28,03 | 36,71 | 35,40 | 33,14 | 6,13 | 0,73 | 33,32 | 3,82 | 3 |
| 4,84 | 6,28 | 6,78 | 6,35 | 28,94 | 33,27 | 36,39 | 31,84 | 6,06 | 0,84 | 32,61 | 3,10 | 4 |
| 3,24 | 4,44 | 5,23 | 3,46 | 23,64 | 33,15 | 23,76 | 20,89 | 4,09 | 0,92 | 25,36 | 5,36 | 5 |
| 4,51 | 5,09 | 4,13 | 5,00 | 31,49 | 33,14 | 31,22 | 29,22 | 4,68 | 0,45 | 31,27 | 1,61 | 6 |

Tab. 4.2.4.1 Výsledky měření drsnosti Ra a Rz pro jednotlivé parametry nástřiku povlaku WC-$Cr_3C_2$-Ni

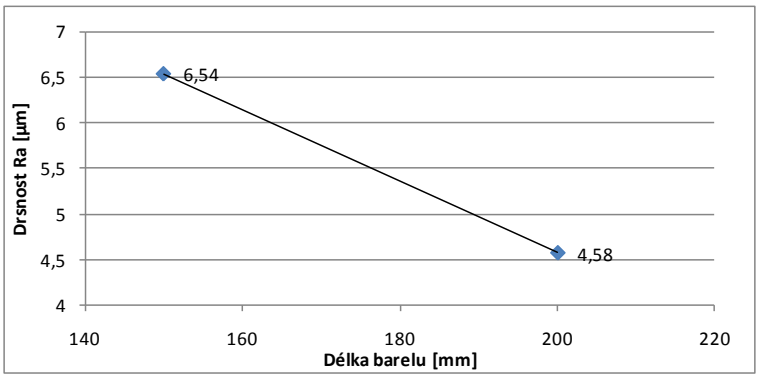
| WC-CrC-Ni | | | |
|---|---|---|---|
| CP [psi] / EP | **EP = 0,75** | **EP = 0,84** | **EP = 0,87** |
| **77** | 6,13 | | |
| **98** | | | 6,54 |
| **116** | | | 4,34 |
| **120** | | 4,09 | |

| WC-CrC-Ni | | |
|---|---|---|
| **Délka barelu [mm]** | **150** | **200** |
| Drsnost Ra [µm] | 6,54 | 4,58 |
| **Depoziční vzdálenost [mm]** | **380** | **490** |
| Drsnost Ra [µm] | 6,54 | 6,06 |

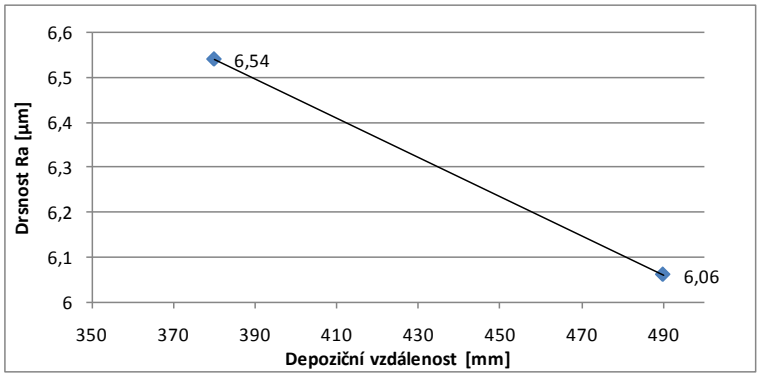
Tab. 4.2.4.2 Tabulka hodnot drsnosti povrchu v závislosti na tlaku ve spalovací komoře (CP) a ekvivalentním poměru (EP) (vlevo), a na délce barelu a depoziční vzdálenosti (vpravo)




Obr. 4.2.4.1 Graf závislosti drsnosti povrchu na tlaku ve spalovací komoře (CP) a ekviv. poměru (EP) pro povlaky nastříkané par #1, #2, #3 a #5 (viz. Tab. 3.1.3)




Obr. 4.2.4.2 Graf závislosti drsnosti povrchu na délce barelu pro povlaky nastříkané parametry #1 a #6, CP = 98 psi, EP = 0,87




Obr. 4.2.4.3 Graf závislosti drsnosti povrchu na depoziční vzdálenosti pro povlaky nastříkané parametry #1 a #4, CP = 98 psi, EP = 0,87

### 4.2.5 Měření depoziční účinnosti

Výsledky měření depoziční účinnosti jsou uvedené v *Tab. 4.2.5.1*. Výsledky měření přírůstku povlaku na přejezd poukazují na značný vliv nástřikových parametrů na tloušťku povlaku. Parametry č. 1, 2 a 5 mají relativně velké přírůstky v poměru s obecnou zkušeností, která se pohybuje u většiny materiálů kolem polovičních hodnot. Tento výsledek je zajímavý z pohledu dobré depoziční rychlosti při zachování potřebné kvality, neboť tloušťka na přejezd je velice dobrá i u povlaků stříkaných s parametry vykazující nejnižší kvalitativní parametry povlaku při ostatních zkouškách. Nejvyšší depoziční účinnosti bylo dosaženo u povlaku

stříkaného parametry č. 1 a 2. Naopak nejnižší přírůstky povlaku byly změřeny při použití parametrů nástřiku č. 3 a 6.

| Povlak | Přírůstek na přejezd [mm] |
|---|---|
| Par #1 | 0,0833 |
| Par #2 | 0,0700 |
| Par #3 | 0,0500 |
| Par #4 | 0,0525 |
| Par #5 | 0,0600 |
| Par #6 | 0,0477 |

Tab. 4.2.5.1 Výsledky měření depoziční účinnosti – tloušťka na přejezd

### 4.2.6 Měření mikrotvrdosti

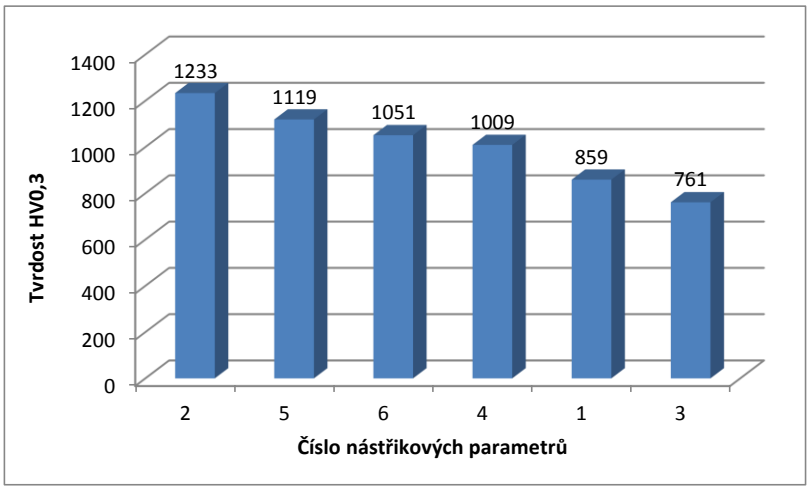
Výsledky měření mikrotvrdosti jsou uvedeny v *Tab. 4.2.6.1* a *Tab. 4.2.6.2* a jsou graficky znázorněny na *Obr. 4.2.6.1 a Obr. 4.2.6.4*.

Závislosti na *Obr. 4.2.6.2* ukazují vliv tlaku ve spalovací komoře na hodnoty tvrdosti. Pro konstantní ekvivalentní poměr je vidět nárůst tvrdosti povlaku s rostoucím tlakem ve spalovací komoře, nicméně s ohledem na menší rozdíly ve stechiometrickém poměru u parametrů 2 a 5 lze pozorovat rostoucí závislost tvrdosti na tlaku i pro tyto parametry.

Z grafu na *Obr. 4.2.6.3* je vidět závislost tvrdosti na délce použitého barelu. Výsledky pokazují na výrazné zvýšení tvrdosti povlaku s větší délkou použitého barelu. Z grafu na *Obr. 4.2.6.4* je vidět závislost tvrdosti na depoziční vzdálenosti. Výsledky pokazují rovněž na výrazné zvýšení tvrdosti povlaku s prodloužením depoziční vzdálenosti o 1/3. Největší hodnoty tvrdosti bylo dosaženo při použití parametrů nástřiku č. 2, kde byla naměřena hodnota tvrdosti 1233 HV0,3, kdy bylo použito vysokého tlaku ve spalovací komoře a největšího stechiometrického poměru. Z grafu na *Obr. 4.2.6.1* je vidět značná závislost hodnot tvrdosti povlaků v závislosti na nástřikových parametrech.

| Měř.1 | Měř.2 | Měř.3 | Měř.4 | Měř.5 | Průměr | Směrodat. Odch. | Parametry č. | Stechio φ | Tlak v komoře |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 982 | 758 | 869 | 736 | 950 | 859 | 99 | 1 | 0,87-1 | 98-1 |
| 1193 | 1226 | 1261 | 1261 | 1226 | 1233 | 26 | 2 | 0,87-2 | 116-2 |
| 695 | 736 | 780 | 798 | 798 | 761 | 40 | 3 | 0,75-3 | 77-3 |
| 1016 | 950 | 1080 | 985 | 1016 | 1009 | 43 | 4 | 0,87-4 | 98-4 |
| 1016 | 1139 | 1139 | 1109 | 1193 | 1119 | 58 | 5 | 0,84-5 | 120-5 |
| 1043 | 1016 | 1043 | 1139 | 1016 | 1051 | 45 | 6 | 0,87-6 | 98-6 |

Tab. 4.2.6.1 Tabulka naměřených hodnot mikrotvrdosti HV0,3

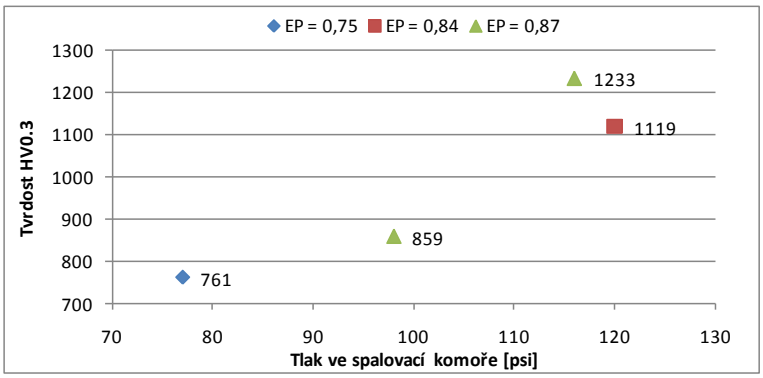



Obr. 4.2.6.1 Graf závislosti mikrotvrdosti HV0,3 na použitých nástřikových parametrech

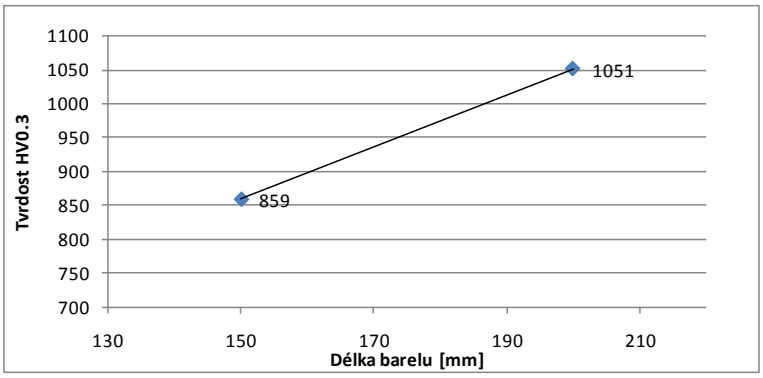
| WC-CrC-Ni | | | |
|---|---|---|---|
| CP [psi] / EP | **EP = 0,75** | **EP = 0,84** | **EP = 0,87** |
| **77** | 761 | | |
| **98** | | | 859 |
| **116** | | | 1233 |
| **120** | | 1119 | |

| WC-CrC-Ni | | |
|---|---|---|
| **Délka barelu [mm]** | **150** | **200** |
| Tvrdost HV0,3 | 859 | 1051 |
| **Depoziční vzdálenost [mm]** | **380** | **490** |
| Tvrdost HV0,3 | 859 | 1009 |

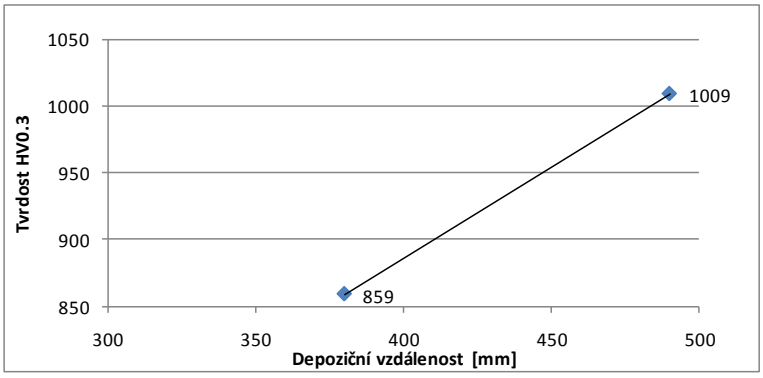
Tab. 4.2.6.2 Tabulka hodnot mikrotvrdosti HV0,3 v závislosti na tlaku ve spalovací komoře (CP) a ekvivalentním poměru (EP) (vlevo) a na délce barelu a depoziční vzdálenosti (vpravo)




Obr. 4.2.6.2 Graf závislosti tvrdosti HV0,3 na tlaku ve spalovací komoře (CP) a ekviv. poměru (EP) pro povlaky nastříkané par #1, #2, #3 a #5 (viz tab. 3.1.3)




Obr: 4.2.6.3: Graf závislosti mikrotvrdosti HV0,3 na délce barelu pro povlaky nastříkané parametry #1 a #6, CP = 98 psi, EP = 0,87

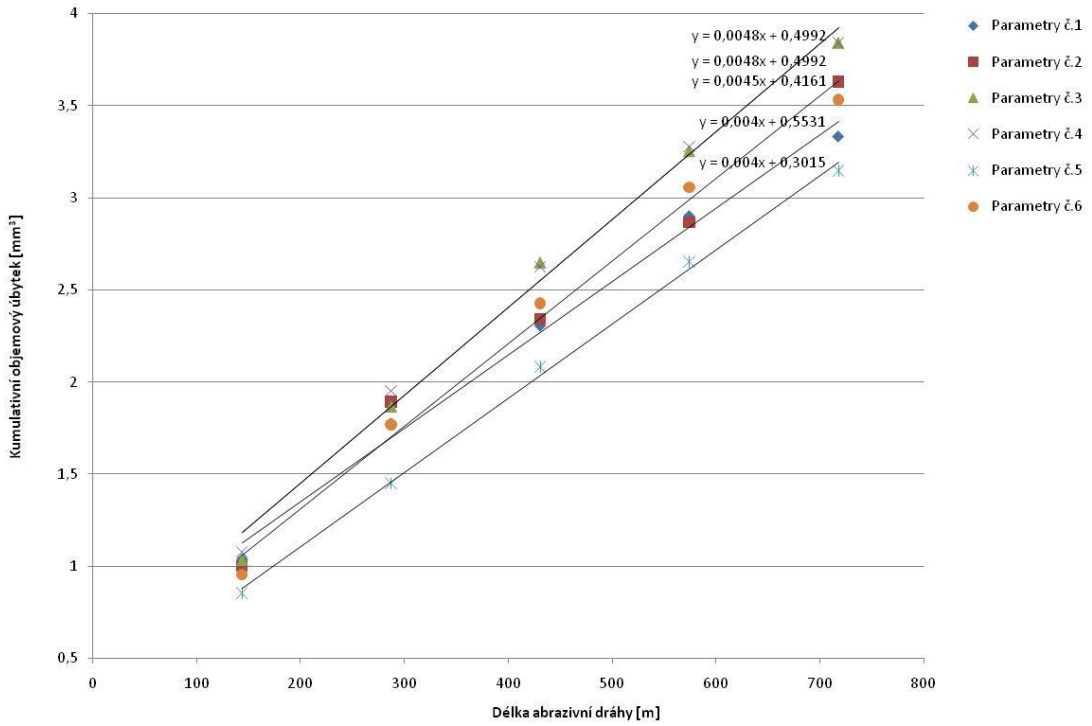



Obr: 4.2.6.4: Graf závislosti mikrotvrdosti HV0,3 na depoziční vzdálenosti pro povlaky nastříkané parametry #1 a #4, CP = 98 psi, EP = 0,87

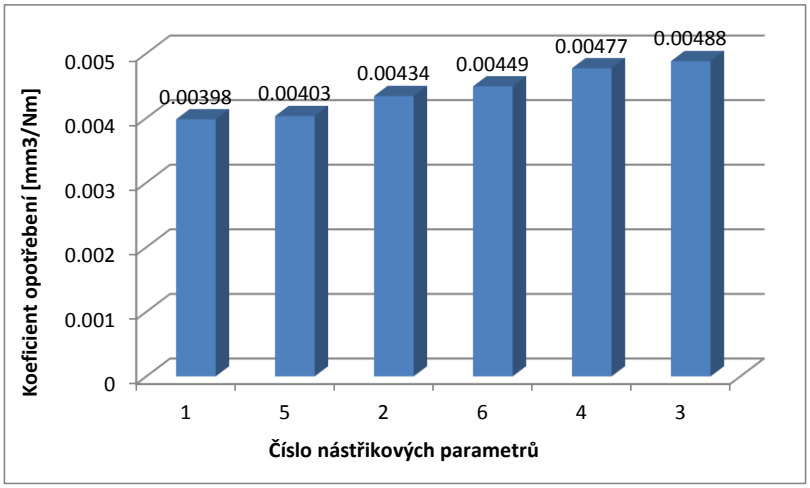
### 4.2.7 Měření odolnosti proti abrazivnímu opotřebení

Výsledky měření charakteristik opotřebení jsou uvedeny na *Obr. 4.2.7.1*. Tento materiál vykazuje pouze malé odchylky koeficientu opotřebení. To signalizuje malou citlivost odolnosti proti opotřebení na změnu použitých nástřikových parametrů. Tento fakt je zajímavý i z pohledu ostatních mechanických vlastností tohoto materiálu, především tvrdosti, kde byly naměřeny v závislosti na nástřikových parametrech vyšší odchylky.

Nejnižší koeficient opotřebení, tedy nejvyšší odolnosti proti opotřebení, vykazovaly povlaky stříkané parametry č. 1 a 5, naopak nejvyšší koeficient opotřebení a tedy nejnižší odolnost proti opotřebení byl změřen u povlaků č. 6, 4 a 3. Graficky jsou výsledky seřazeny podle velikosti koeficientu abrazivního opotřebení na *Obr. 4.2.7.2*.




Obr. 4.2.7.1 Grafické znázornění opotřebení při abrazivním testu pro povlaky WC-$Cr_3C_2$-Ni stříkaných různými depozičními parametry



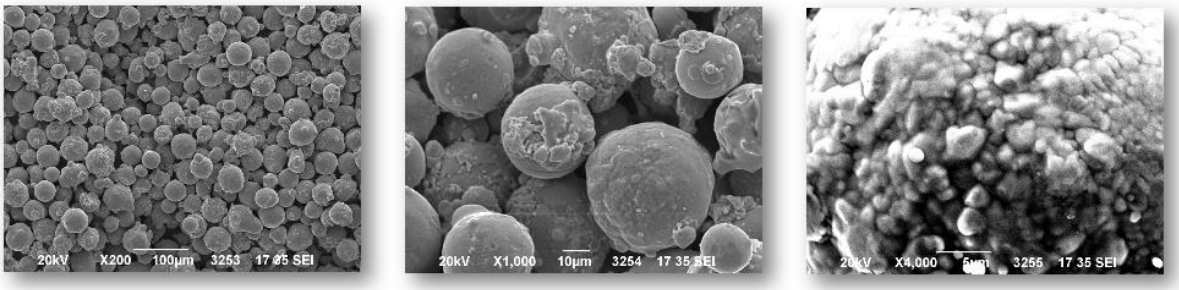

Obr. 4.2.7.2 Grafické znázornění koeficientu opotřebení pro povlaky WC-$Cr_3C_2$-Ni stříkaných jednotlivými nástřikovými parametry

## 4.3 Materiál CoNiCrAlY

### 4.3.1 Analýza prášku CoNiCrAlY

K experimentu byl použit prášek materiálu o složení CoNiCrAlY. Jednalo se o materiál s označením M-427.25. Jednalo se o plynem atomizovaný (gas atomized) prášek se zrnitostí 22-45 μm. Přesný chemický rozbor a rozbor zrnitosti je uveden v kapitole 3.1 v *Tab. 3.5.6 a 3.5.7*.

Na *Obr 4.3.1.1* až *4.3.1.3* jsou vidět jednotlivé částice prášku. Jedná částice kulovitého tvaru. Pravidelnost tvaru je občas narušena drobnými natavenými menšími částicemi či nepravidelného tvaru, pravděpodobně vzniklých při mechanickém zpracování prášků. Lze předpokládat dobrou tekutost prášku. Mezi jednotlivými částicemi prášku se neobjevují cizí tělesa nebo částice s abnormálním tvarem či nadměrnou velikostí. Částice prášku jsou homogenní bez obsahu vnitřních pórů, což je dáno technologií procesu výroby pomocí atomizace z taveniny. Při větším zvětšení je vidět povrchová morfologie charakterizovaná větší členitostí, způsobenou pravděpodobně krystalizací fází při rychlém tuhnutí z taveniny.




Obr. 4.3.1.1 - Obr. 4.3.1.3 Prášek CoNiCrAlY, SEM, zpětně odražené el., zleva: Obr. 4.3.1.1 zvětšeno 200×, Obr. 4.3.1.2 zvětšeno 1000×, Obr. 4.3.1.3 zvětšeno 4000×

### 4.3.2 Mikrostruktura povlaků

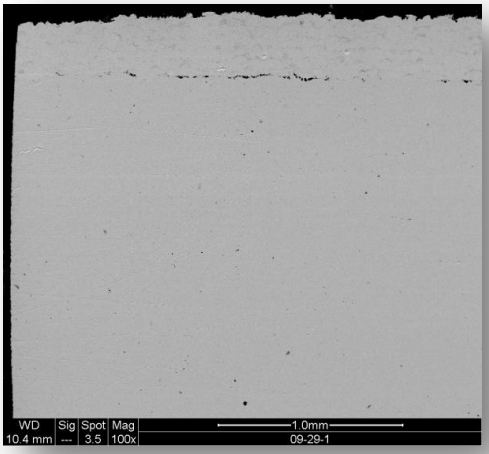
Mikrostruktura povlaků stříkaných jednotlivými parametry je znázorněna na *Obr. 4.3.2.1* až *Obr. 4.3.2.18*. Z obrázků je podobně jako u předchozích materiálů povlaků vidět výrazný vliv nástřikových parametrů na mikrostrukturu povlaků. Jedná se o příčné řezy povlakem.

Ukotvení povlaků k substrátu je u všech parametrů nástřiku spojeno s vyšší mírou defektů na rozhraní. Výsledky zkoušek přilnavosti nepotvrdily výrazný vliv těchto defektů na přilnavost povlaků, nicméně tyto defekty mohou mít vliv na únavovou pevnost, jak bude diskutováno dále. Celkově se povlaky liší především v podílu nenatavených částic, kvalitě jejich rozprostření, obsahem, velikostí a tvarem pórů a oxidů. Zjištění obsahu pórů u tohoto povlaku bylo náročné s ohledem na prahování vlivem jejich specifickému charakteru a barevnému kontrastu a s pravděpodobnou záměnou oxidických fází za póry. Proto je nutno brát v tomto případě hodnoty pórovitosti pouze jako hodnoty orientační.

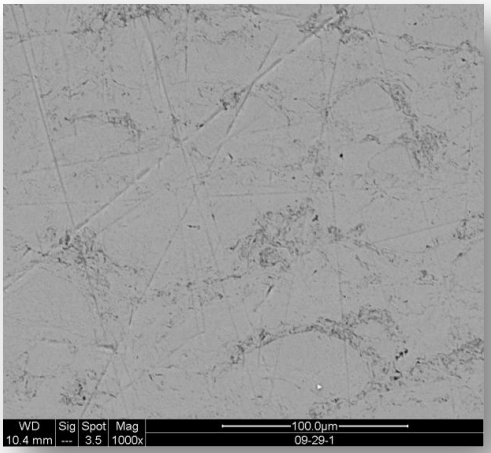
Mikrostruktura povlaků na *Obr. 4.3.2.10. - 4.3.2.12* a na *Obr. 4.3.2.13. - 4.3.2.15* odpovídá povlakům stříkaným parametry č. 4 a 5. Tyto povlaky vykazují vysokou míru pórovitosti a defektů. Vysoká míra pórovitosti je dokumentována na fotografiích u obrázků se zvětšením 1000×. Hodnoty pórovitosti jsou 4,66% resp. 5,84%. Jejich rozložení je nerovnoměrné. Velikost pórů je částečně submikronická, lokálně se vyskytují póry o velikosti až několik desítek mikronů. Charakter pórů je závislý na způsobu jejich vzniku. Vzhledem k faktu, že samotné prášky neobsahovaly žádné póry díky způsobu jejich přípravy, pórovitost v povlaku je ovlivněna kvalitou rozprostření částic prášku a jejich spojení. V povlacích se vyskytují dva typy pórů. Menší póry o velikostech jednotek mikronů zpravidla přibližně kruhovitého průřezu a protáhlé póry, jejichž délka dosahuje až několik desítek mikronů. Jejich výskyt je obvyklý na rozhraní nedokonale natavených částic prášku, většinou větších velikostí. V povlaku lze rozeznat jednotlivé částice prášku, místy ne zcela natavené. Při větších zvětšeních lze vidět dendritickou strukturu s přednostně orientovaným růstem fází.

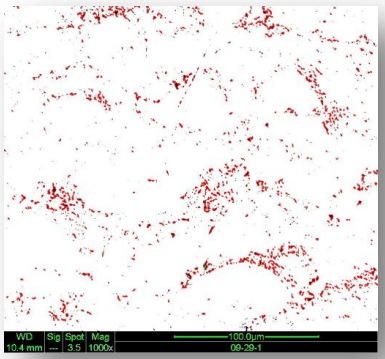
Mikrostruktura povlaků uvedená na *Obr. 4.3.2.1. - Obr. 4.3.2.3, Obr. 4.3.2.7. - Obr. 4.3.2.9* a na *Obr. 4.3.2.16. - Obr. 4.3.2.18*. odpovídá povlakům stříkaným parametry č. 1, 3 a 6. Tyto povlaky obsahují menší podíl pórů, jejichž podíl byl 2,86% a 2,42% a 0,46%, což jsou téměř o polovinu nižší hodnoty než u povlaků 4 a 5. U povlaku č. 6 se jedná o zkreslené hodnoty vlivem prahování. Charakter pórů má však jiné rozložení. V povlaku č. 1 a 6 jsou identifikovány převážně póry ve tvaru shluku menších pórů, lokalizovaných na rozhraní jednotlivých splatů, případně s ojedinělými oválnými póry větších velikostí, zatímco u povlaku č. 3 lze pozorovat charakter podobný povlakům 4 a 5 s podélnými jasně ohraničenými, zřetelnými póry na rozhraní jednotlivých splatů, avšak je patrná absence menších plošně rozložených pórů v celé oblasti povlaku. I zde jsou jasně patrné přednostní krystalizace jednotlivých fází.

Nejkvalitnější mikrostruktura povlaku se jeví při použití nástřikových parametrů č. 2, na *Obr. 4.3.2.4. - Obr. 4.3.2.6.* Tento povlak má druhý nejnižší obsah pórů 1,24%. Jejich tvar a rozložení je převážně oválný. Shluky menších pórů na hranicích splatů nejsou tak výrazné a celkové rozprostření částic je poměrně homogennější než u ostatních povlaků. Shluky také mohou být oxidy, které se tvoří na přechodech mezi jednotlivými přejezdy viditelné hlavně u par. č. 1, 2 a 6. To může být ovlivněno teplotou substrátu. Tento jev lze pozorovat na zvětšení 100× v modu BSE, kde je zřetelný materiálový kontrast mezi jednotlivými fázemi, oxidy a póry.

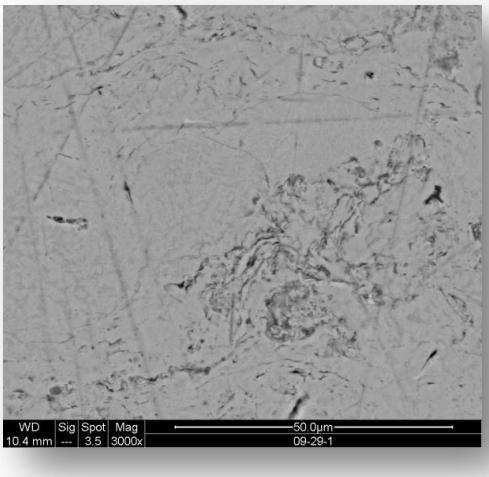



Obr. 4.3.2.1 Povlak CoNiCrAlY, parametry #1, SEM, Mix BSE+SE, zv. 100×

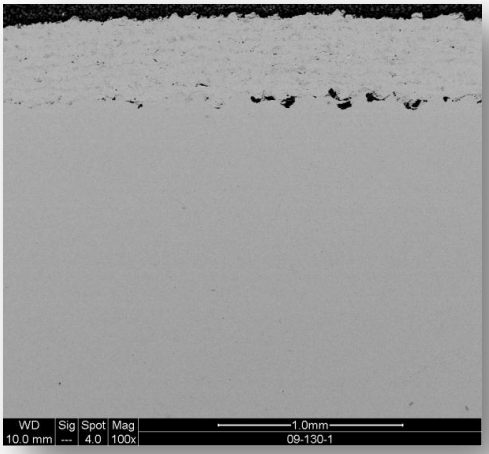


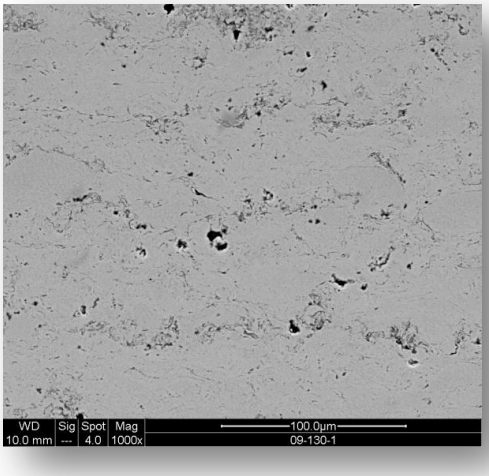

Obr. 4.3.2.2 Povlak CoNiCrAlY, parametry #1, SEM, Mix BSE+SE, zv. 1000× vpravo rozložení a obsah pórů pro mikrostrukturu vlevo

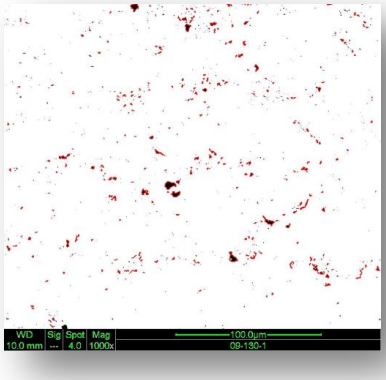



Obr. 4.3.2.3 Povlak CoNiCrAlY, parametry #1, SEM, Mix BSE+SE, zv. 3000×

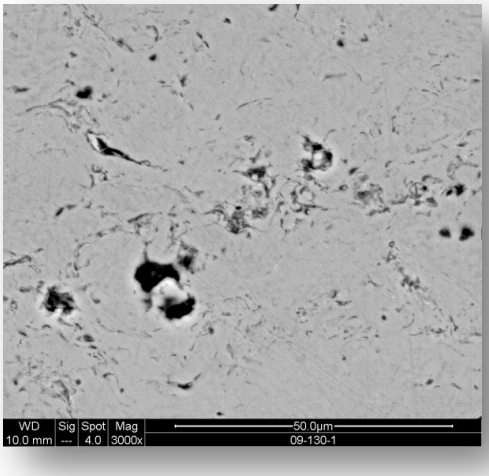



Obr. 4.3.2.4 Povlak CoNiCrAlY, parametry #2, SEM, Mix BSE+SE, zv. 100×

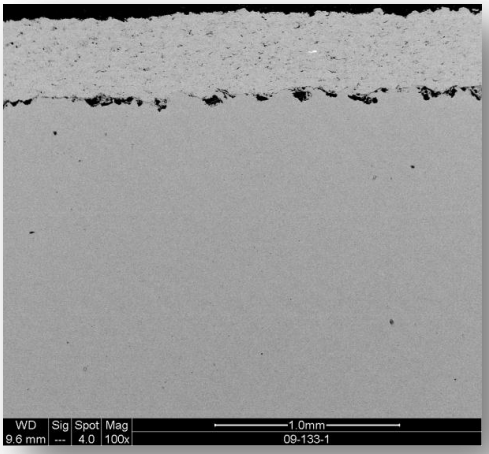


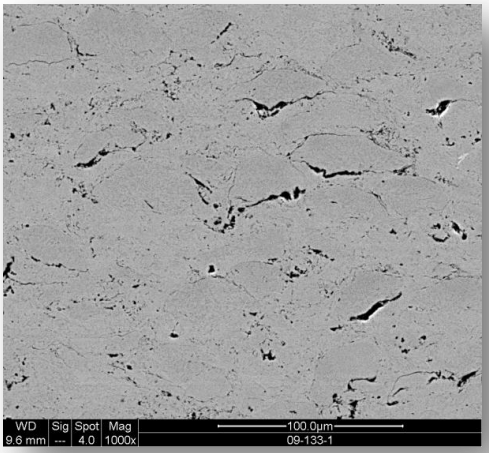

Obr. 4.3.2.5 Povlak CoNiCrAlY, parametry #2, SEM, Mix BSE+SE, zv. 1000× vpravo rozložení a obsah pórů pro mikrostrukturu vlevo

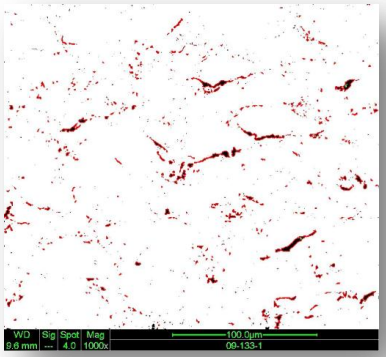



Obr. 4.3.2.6 Povlak CoNiCrAlY, parametry #2, SEM, Mix BSE+SE, zv. 3000×

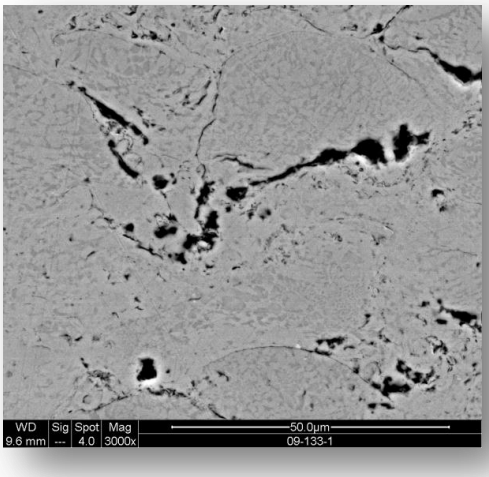



Obr. 4.3.2.7 Povlak CoNiCrAlY, parametry #3, SEM, Mix BSE+SE, zv. 100×

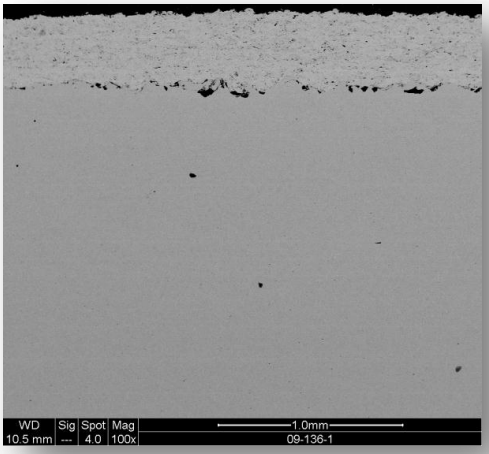


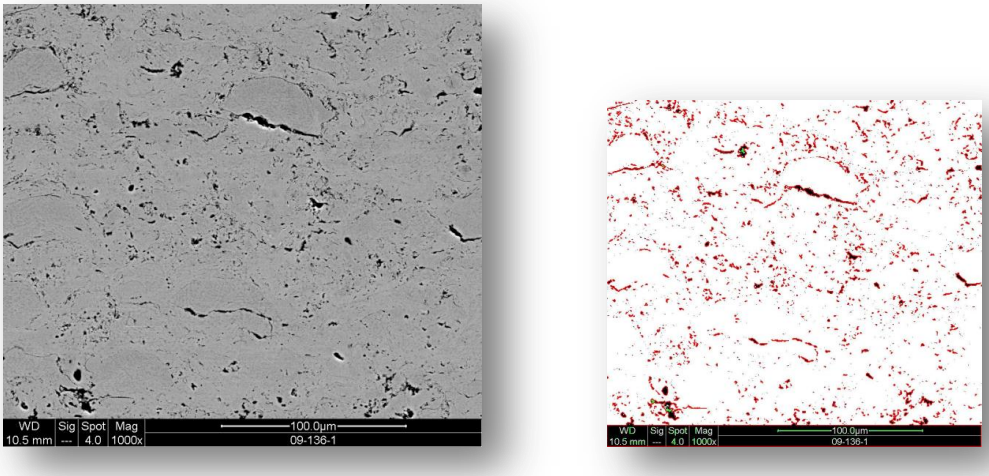

Obr. 4.2.2.8 Povlak CoNiCrAlY, parametry #3, SEM, Mix BSE+SE, zv. 1000× vpravo rozložení a obsah pórů pro mikrostrukturu vlevo



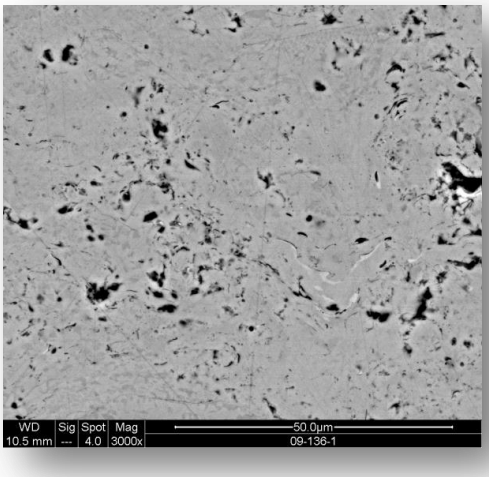

Obr. 4.3.2.9 Povlak CoNiCrAlY, parametry #3, SEM, Mix BSE+SE, zv. 3000×



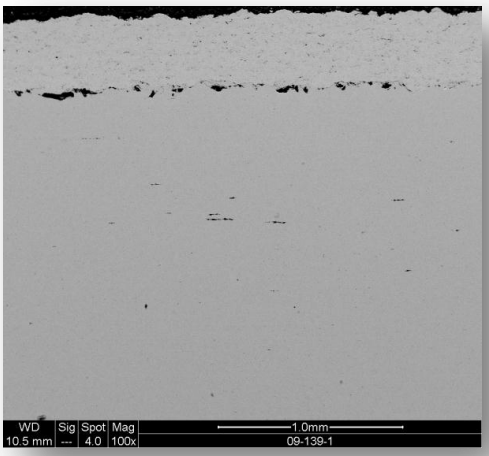

Obr. 4.3.2.10 Povlak CoNiCrAlY, parametry #4, SEM, Mix BSE+SE, zv. 100×



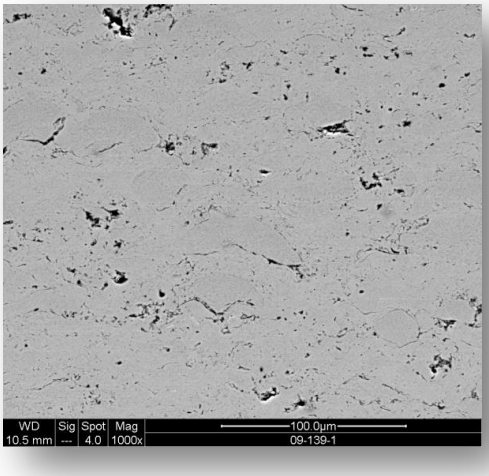

Obr. 4.2.2.11 Povlak CoNiCrAlY, parametry #4, SEM, Mix BSE+SE, zv. 1000× vpravo rozložení a obsah pórů pro mikrostrukturu vlevo

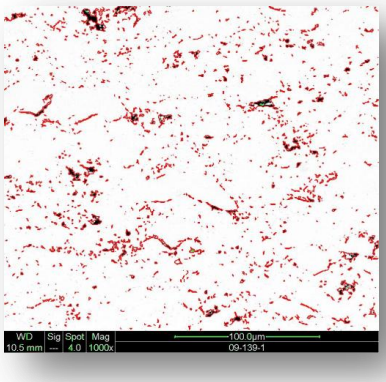



Obr. 4.3.2.12 Povlak CoNiCrAlY, parametry #4, SEM, Mix BSE+SE, zv. 3000×

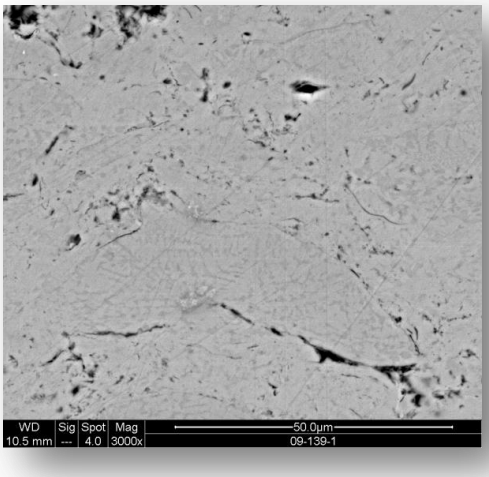



Obr. 4.3.2.13 Povlak CoNiCrAlY, parametry #5, SEM, Mix BSE+SE, zv. 100×

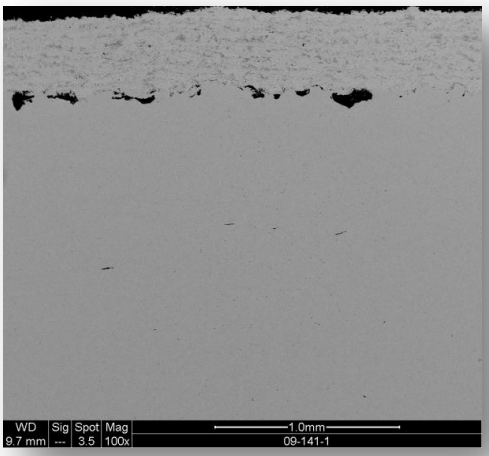


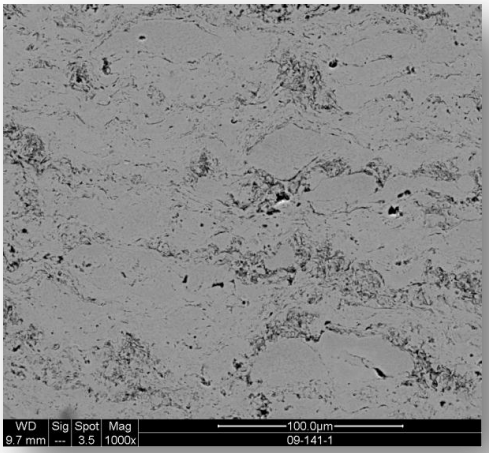

Obr. 4.3.2.14 Povlak CoNiCrAlY, parametry #5, SEM, Mix BSE+SE, zv. 1000× vpravo rozložení a obsah pórů pro mikrostrukturu vlevo



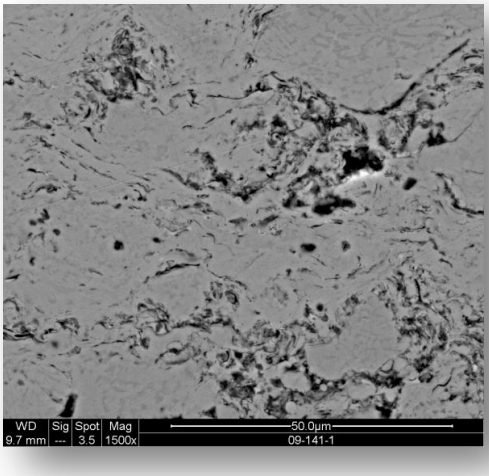

Obr. 4.3.2.15 Povlak CoNiCrAlY, parametry #5, SEM, Mix BSE+SE, zv. 3000×



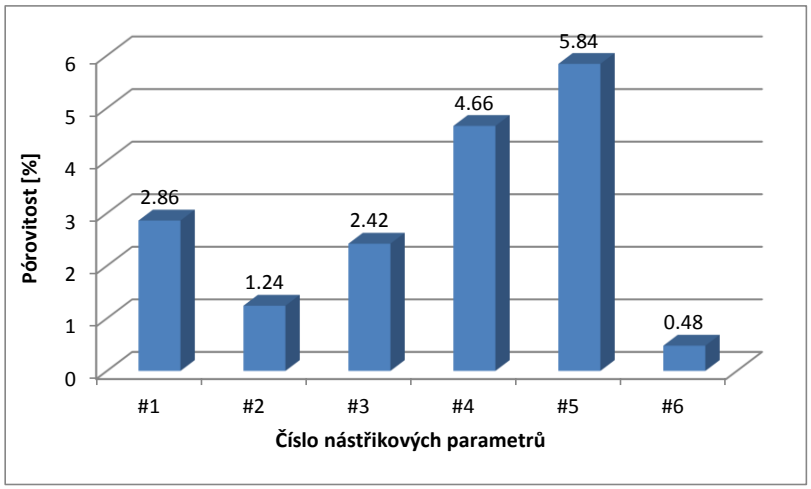

Obr. 4.3.2.16 Povlak CoNiCrAlY, parametry #6, SEM, Mix BSE+SE, zv. 100×



Obr. 4.3.2.17 Povlak CoNiCrAlY, parametry #6, SEM, Mix BSE+SE, zv. 1000× vpravo rozložení a obsah pórů pro mikrostrukturu vlevo




Obr. 4.3.2.18 Povlak CoNiCrAlY, parametry #6, SEM, Mix BSE+SE, zv. 3000×



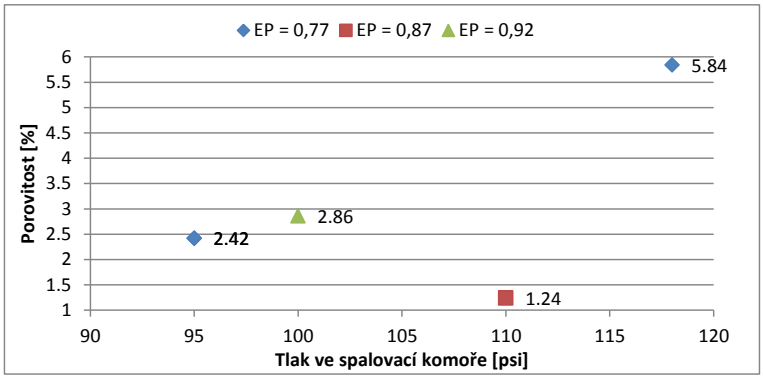

Obr. 4.3.2.19 Závislost obsahu pórů na použitých nástřikových parametrech, povlak CoNiCrAlY

Na *Obr. 4.3.2.19* je vidět závislost pórovitosti povlaků na použitých nástřikových parametrech. Z grafu je vidět, že největší míru pórovitosti mají povlaky č. 1, 4 a 6. Naopak nejnižší hodnoty mají povlaky č. 5, 2 a 3, které mají hodnoty pórovitosti pod 2,5 procenta.

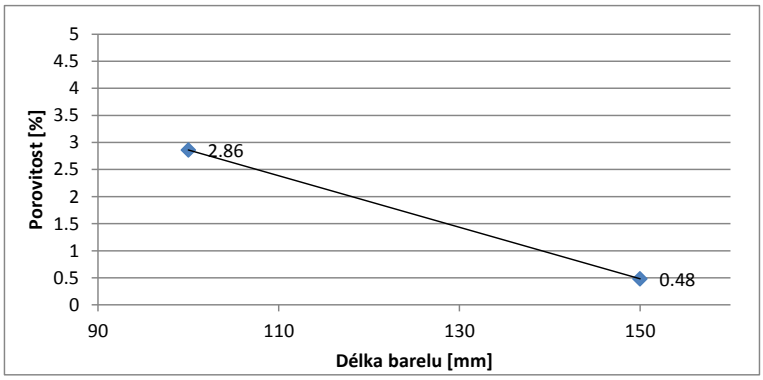
Závislosti zbytkových napětí na tlaku ve spalovací komoře pro jednotlivé ekvivalentní poměry, použité délky barelů a depoziční vzdálenosti jsou uvedeny na *Obr. 4.3.3.20. – Obr. 4.3.3.22.*

Z grafu na *Obr: 4.3.3.20* nelze vysledovat pro tento materiál povlaku žádnou zásadní závislost pórovitosti na tlaku ve spalovací komoře, nebo na použitém ekvivalentním poměru. Z grafu je dokonce překvapivě vidět výrazný nárůst pórovitosti při zachování ekvivalentního poměru, ale s výrazným nárůstem tlaku ve spalovací komoře.

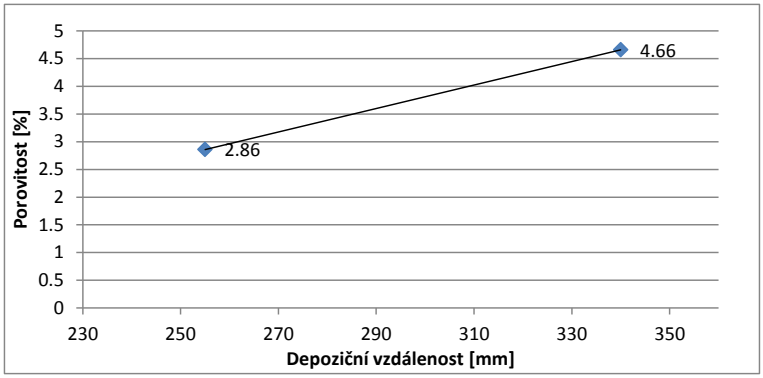
Z grafu na *Obr. 4.3.3.21* a *Obr. 4.3.3.22* je vidět vliv délky barelu a depoziční vzdálenosti na hodnoty pórovitosti. Oba faktory lze u tohoto povlaku považovat za výrazné s ohledem na změny hodnot pórovitosti. Z grafů je vidět, že prodloužení barelu mělo za následek snížení hodnot pórovitosti, zatímco prodloužení depoziční vzdálenosti vedlo k zvýšení jejích hodnot.




Obr. 4.3.3.20 Graf závislosti pórovitosti na tlaku ve spalovací komoře (CP) a ekviv. poměru (EP) pro povlaky nastříkané par #1, #2, #3 a #5 (viz Tab.3.1.5)




Obr. 4.3.3.21 Graf závislosti pórovitosti na délce barelu pro povlaky nastříkané parametry #1 a #4, CP = 100 psi, EP = 0,92




Obr. 4.3.3.22 Graf závislosti pórovitosti na depoziční vzdálenosti pro povlaky nastříkané parametry #1 a #4, CP = 100 psi, EP = 0,92

### 4.3.3 Zbytková napětí

Výsledky měření zbytkových napětí jsou shrnuty v tabulce *Tab. 4.3.3.1* a *Tab. 4.3.3.2*. Povlak na bázi superslitiny CoNiCrAlY vykazuje v porovnání s předchozími povlaky odlišný trend v hodnotách zbytkového napětí. Závislosti zbytkových napětí na tlaku ve spalovací komoře pro jednotlivé ekvivalentní poměry a použité délky barelů jsou uvedeny na *Obr. 4.3.3.1 – Obr. 4.3.3.3*. Z grafu na *Obr. 4.3.3.1* je patrná závislost hodnot napětí na zvyšujícím se tlaku ve spalovací komoře. Hodnota tahového napětí v povlacích se však s rostoucím tlakem ve spalovací komoře snižuje. Tlakového napětí bylo dosaženo pouze u povlaku nastříkaného parametry č. 5 při minimálním ekvivalentním poměru a maximálním tlaku ve spalovací komoře. Z grafu na *Obr. 4.3.3.2* je vidět, že závislost zbytkového napětí povlaku na použitém barelu je téměř minimální, zatímco z grafu na *Obr. 4.3.3.3* je vidět přechod z tahového napětí do mírného tlakového napětí. U povlaku stříkaného parametry č. 1 nešlo hodnoty změřit vlivem špatné přilnavosti k podkladu.

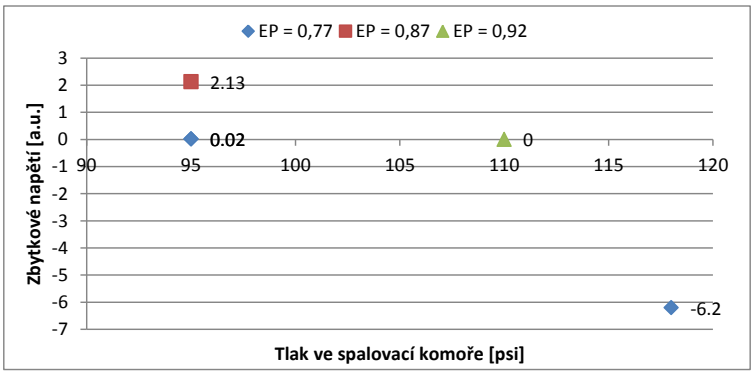
| Tloušťka před nástřikem [mm] | Tloušťka povlaku [mm] | Průhyb po nástřiku [mm] | Průhyb před nástřikem [mm] | Pnutí v povlaku | Pnutí vztažené na jednotku tloušťky | Průměr (napětí v povlaku) | Průměr (napětí na jednotku tl.) | Par No. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Neměřitelné | | | | | | | | Par # 1 |
| 1,02 | 0,48 | 2,44 | 1,10 | 1,02 | 2,13 | 1,02 | **2,13** | Par # 2 |
| 1,02 | 0,63 | 1,72 | 1,10 | 0,01 | 0,02 | 0,01 | **0,02** | Par # 3 |
| 1,02 | 0,43 | 2,92 | 1,10 | -1,39 | -3,23 | -1,39 | **-3,23** | Par # 4 |
| 1,02 | 0,41 | 4,05 | 1,10 | -2,54 | -6,20 | -2,54 | **-6,20** | Par # 5 |
| 1,02 | 0,48 | 1,52 | 1,10 | 0,06 | 0,13 | 0,06 | **0,13** | Par # 6 |

Tab. 4.3.3.1 Naměřené a vypočtené hodnoty pro určení napětí po nástřiku pro jednotlivé povlaky nastříkané různými parametry

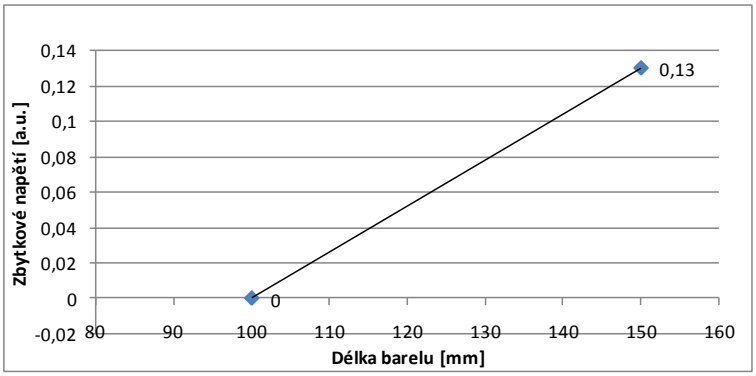
| CoNiCrAlY | | | |
|---|---|---|---|
| CP [psi] / EP | **EP = 0,77** | **EP = 0,87** | **EP = 0,92** |
| **95** | 0.02 | | |
| **100** | | | 0 |
| **110** | | 2.13 | |
| **118** | -6.2 | | |

| CoNiCrAlY | | |
|---|---|---|
| **Délka barelu [mm]** | **100** | **150** |
| průhyb | 0 | 0,13 |
| **Depoziční vzdálenost [mm]** | **255** | **340** |
| průhyb | 0 | -3,23 |

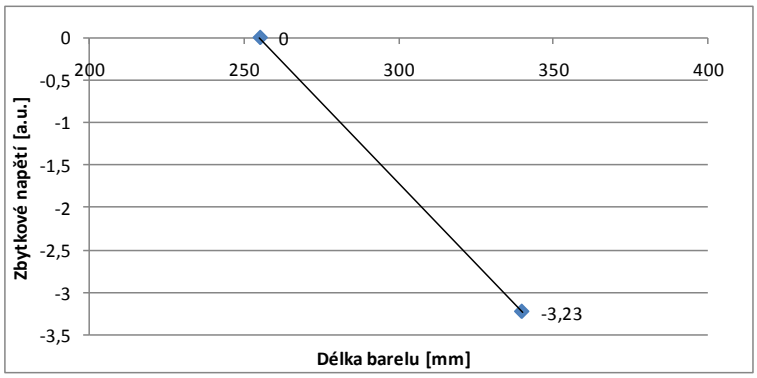
Tab. 4.3.3.2 Tabulka hodnot zbytkového napětí v závislosti na tlaku ve spalovací komoře (CP) a ekvivalentním poměru (vlevo) a na délce barelu a depoziční vzdálenosti (vpravo)




Obr. 4.3.3.1 Graf závislosti zbytkového napětí na tlaku ve spalovací komoře (CP) a ekvivalentním poměru (EP) pro povlaky nastříkané parametry #1, #2, #3 a #5 (viz Tab. 3.1.5)




Obr. 4.3.3.2 Graf závislosti zbytkového napětí na délce barelu pro povlaky nastříkané parametry #1 a #6, CP = 100 psi, EP = 0,92




Obr. 4.3.3.3 Graf závislosti zbytkového napětí na depoziční vzdálenosti pro povlaky nastříkané parametry #1 a #4, CP = 100 psi, EP = 0,92

### 4.3.4 Měření drsnosti

Výsledky měření drsnosti jsou shrnuty v tabulce *Tab. 4.3.4.1* a *Tab. 4.3.4.2*. Závislosti drsnosti povrchu na tlaku ve spalovací komoře pro jednotlivé ekvivalentní poměry a délky barelů jsou zobrazeny graficky na *Obr. 4.3.4.1* - *Obr. 4.3.4.3*. Rozptyl drsnosti povrchu u jednotlivých povlaků v závislosti na použitých depozičních parametrech byl výrazný a rozdíl se pohyboval v rozmezí až 3,75 μm. Z grafu na *Obr. 4.3.4.1* je vidět snížení drsnosti povrchu povlaků se zvyšujícím se tlakem ve spalovací komoře při konstantním ekvivalentním poměru 0,77. Dále lze pozorovat, že při podobném tlaku ve spalovací komoře (110 a 118 psi) dochází vlivem změny stechiometrie z 0,77 na 0,87 k významné změně drsnosti povrchu.

Z grafu na *Obr. 4.3.4.2* lze pozorovat vliv drsnosti povrchu na použité délce barelu. Podobně jako u obou předchozích povlaků došlo při použití delšího barelu k výraznému snížení drsnosti povlaku. Závislost byla měřena pro ekvivalentní poměr 0,92. Z grafu na *Obr. 4.3.4.3* je vidět, že vliv prodloužení depoziční vzdálenosti o 1/3 měl na rozdíl od předchozích materiálů významný vliv na změnu drsnosti. Tato změna byla významnější než závislost na použitém barelu. Závislost byla měřena rovněž pro ekvivalentní poměr 0,92. Nejnižší hodnota drsnosti Ra byla naměřena u povlaku nastříkaného parametry č. 4 s nejvyšší teplotou plamene a vysokým tlakem ve spalovací komoře a delší depoziční vzdáleností.

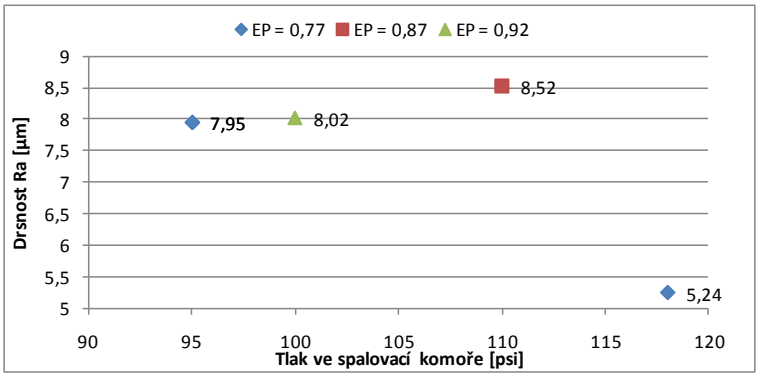
| Ra [µm] | | | | Rz [µm] | | | | Průměr Ra [µm] - st.dev. | | Průměr Rz [µm] - st.dev. | | Par. Č. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | | | | | |
| 8,44 | 6,68 | 9,12 | 7,85 | 42,49 | 35,1 | 49,85 | 45,74 | 8,02 | 1,03 | 43,30 | 6,24 | 1 |
| 10,13 | 10,27 | 6,69 | 7,00 | 55,86 | 49,84 | 39,94 | 37,64 | 8,52 | 1,94 | 45,82 | 8,53 | 2 |
| 8,91 | 7,26 | 8,05 | 7,57 | 44,64 | 45,33 | 42,01 | 34,74 | 7,95 | 0,72 | 41,68 | 4,84 | 3 |
| 4,46 | 5,03 | 4,86 | 4,70 | 25,19 | 31,92 | 33,27 | 30,72 | 4,76 | 0,24 | 30,28 | 3,55 | 4 |
| 3,97 | 6,27 | 5,21 | 5,49 | 22,64 | 35,44 | 32,53 | 39,83 | 5,24 | 0,96 | 32,61 | 7,29 | 5 |
| 5,58 | 5,75 | 6,36 | 5,52 | 36,19 | 36,99 | 38,68 | 34,62 | 5,80 | 0,38 | 36,62 | 1,69 | 6 |

Tab. 4.3.4.1 Data měření drsnosti Ra a Rz pro jednotlivé parametry nástřiku povlaků CoNiCrAlY

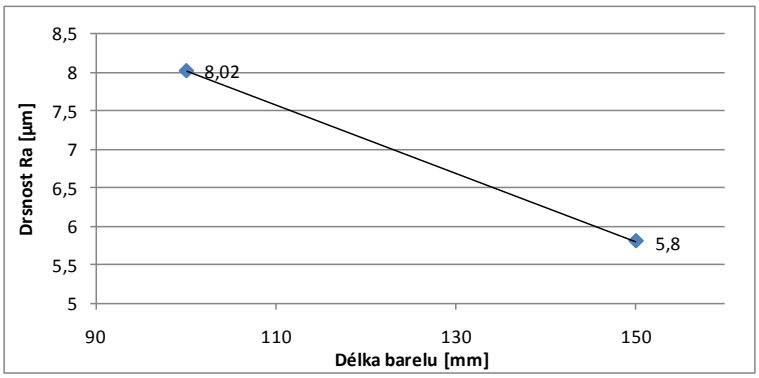
| CoNiCrAlY | | | |
|---|---|---|---|
| CP [psi] / EP | **EP = 0,77** | **EP = 0,87** | **EP = 0,92** |
| **95** | 7,95 | | |
| **100** | | | 8,02 |
| **110** | | 8,52 | |
| **118** | 5,24 | | |

| CoNiCrAlY | | |
|---|---|---|
| **Délka barelu [mm]** | **100** | **150** |
| Drsnost Ra [µm] | 8,02 | 5,8 |
| **Depoziční vzdálenost [mm]** | **255** | **340** |
| Drsnost Ra [µm] | 8,02 | 4,76 |

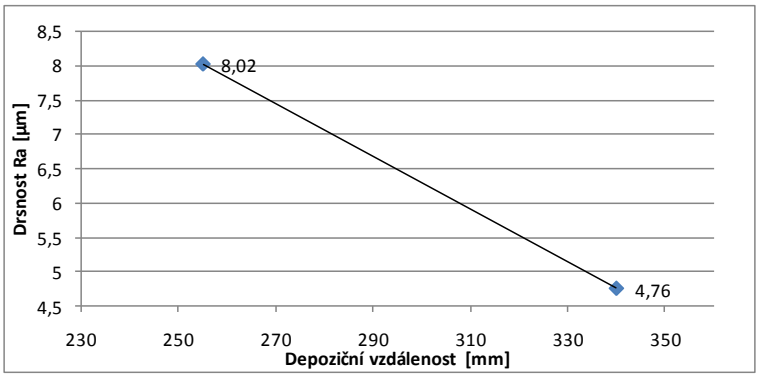
Tab. 4.3.4.2 Tabulka hodnot drsnosti povrchu v závislosti na tlaku ve spalovací komoře (CP) a ekvivalentním poměru (EP) (vlevo), a na délce barelu a depoziční vzdálenosti (vpravo)




Obr. 4.3.4.1 Graf závislosti drsnosti povrchu na tlaku ve spalovací komoře (CP) a ekvivalentním poměru (EP) pro povlaky nastříkané parametry #1, #2, #3 a #5 (viz Tab. 3.1.5)




Obr. 4.3.4.2 Graf závislosti drsnosti povrchu na délce barelu pro povlaky nastříkané parametry #1 a #6, CP = 100 psi, EP = 0,92




Obr. 4.3.4.3 Graf závislosti drsnosti povrchu na depoziční vzdálenosti pro povlaky nastříkané parametry #1 a #4, CP = 100 psi, EP = 0,92

### 4.3.5 Měření depoziční účinnosti

Výsledky měření depoziční účinnosti jsou uvedené v *Tab. 4.3.5.1*. U tohoto materiálu povlaku nebyl vliv depozičních parametrů na přírůstky zvláště významný. Hodnoty tloušťky na přejezd jsou relativně stejné pro všechny parametry, největší depoziční účinnosti bylo dosaženo u povlaku stříkaného parametry č. 6 a 1. Naopak nejnižší depoziční účinnost byla zjištěna při použití parametrů č. 2 a 4.

| Povlak | Přírůstek na přejezd [mm] |
|---|---|
| Par #1 | 0,0582 |
| Par #2 | 0,0522 |
| Par #3 | 0,0562 |
| Par #4 | 0,0512 |
| Par #5 | 0,0537 |
| Par #6 | 0,0728 |

Tab. 4.3.5.1 Výsledky měření depoziční účinnosti – tloušťka na přejezd

### 4.3.6 Měření mikrotvrdosti

Výsledky měření mikrotvrdosti HV0,3 jsou uvedeny na v *Tab. 4.3.6.1* a *Tab. 4.3.6.2* a jsou graficky znázorněny na *Obr. 4.3.6.1* a *Obr. 4.3.6.4*.

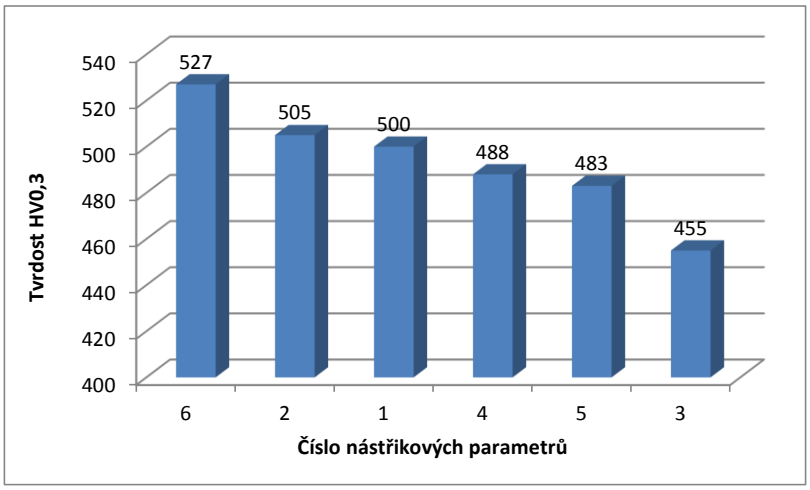
Závislosti na *Obr. 4.3.6.2* ukazují vliv tlaku ve spalovací komoře na hodnoty tvrdosti. Celkově se dá říci, že tvrdost se zvyšuje s rostoucím tlakem v kombinaci s rostoucím ekvivalentním poměrem, avšak pro konstantní ekvivalentní poměr není, na rozdíl od předchozích povlaků, vidět změna tvrdosti povlaku s rostoucím tlakem ve spalovací komoře. Ta se jeví při konstantním ekvivalentním poměru na tlaku ve spalovací komoře nezávislá.

Z grafu na *Obr. 4.3.6.3* je vidět závislost tvrdosti na délce použitého barelu. Výsledky poukazují na výrazné zvýšení tvrdosti povlaku s větší délkou použitého barelu. Z grafu na *Obr. 4.3.6.4* je vidět závislost tvrdosti na depoziční vzdálenosti. Výsledky poukazují rovněž na výrazné snížení tvrdosti povlaku s prodloužením depoziční vzdálenosti o cca 1/3 podobně jako u povlaku $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY.

Největší hodnoty tvrdosti bylo dosaženo při použití parametrů nástřiku č. 6, kde byla naměřena hodnota tvrdosti 527 HV0,3, kdy bylo použito nižšího tlaku ve spalovací komoře a největšího ekvivalentního poměru.

| Měř.1 | Měř.2 | Měř.3 | Měř.4 | Měř.5 | Průměr | Směrodat. Odch. | Parametry č. | Stechio φ | Tlak v komoře |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 480 | 508 | 495 | 515 | 502 | 500 | 12 | 1 | 0,92-1 | 100-1 |
| 523 | 523 | 490 | 490 | 499 | 505 | 15 | 2 | 0,87-2 | 110-2 |
| 449 | 467 | 449 | 459 | 449 | 455 | 7 | 3 | 0,77-3 | 95-3 |
| 490 | 490 | 490 | 479 | 490 | 488 | 4 | 4 | 0,92-4 | 100-4 |
| 499 | 490 | 479 | 499 | 449 | 483 | 19 | 5 | 0,77-5 | 118-5 |
| 523 | 533 | 511 | 533 | 533 | 527 | 9 | 6 | 0,92-6 | 100-6 |

Tab. 4.3.6.1 Tabulka naměřených hodnot mikrotvrdosti HV0,3

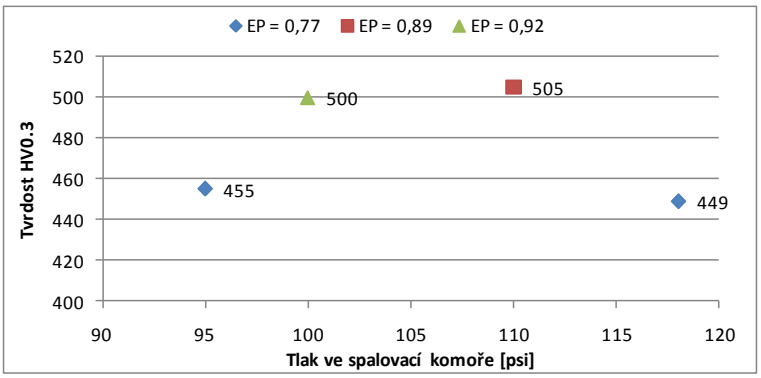



Obr. 4.3.6.1 Graf závislosti mikrotvrdosti HV0,3 na použitých nástřikových parametrech

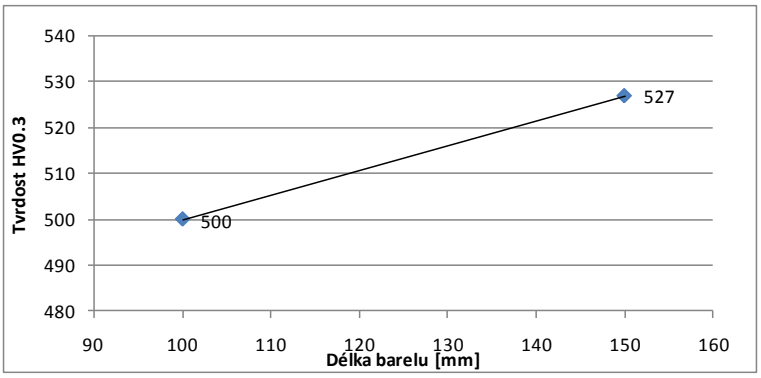
| CoNiCrAlY | | | |
|---|---|---|---|
| CP [psi] / EP | **EP = 0,77** | **EP = 0,89** | **EP = 0,92** |
| 95 | 455 | | |
| 100 | | | 500 |
| 110 | | 505 | |
| 118 | 449 | | |

| CoNiCrAlY | | |
|---|---|---|
| **Délka barelu [mm]** | **100** | **150** |
| Tvrdost HV0,3 | 500 | 527 |
| **Depoziční vzdálenost [mm]** | **255** | **340** |
| Tvrdost HV0,3 | 500 | 488 |

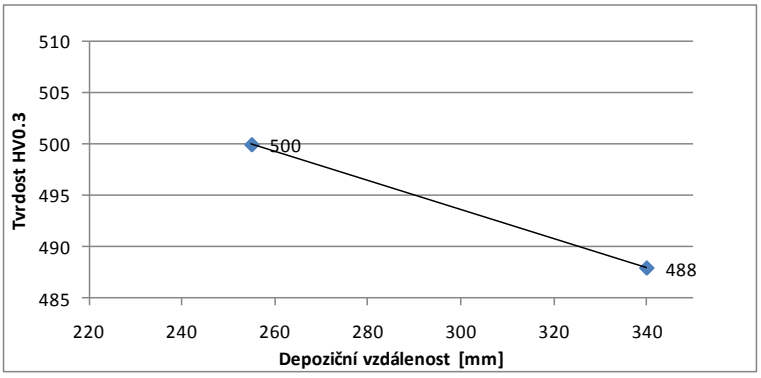
Tab. 4.3.6.2 Tabulka hodnot mikrotvrdosti HV0,3 v závislosti na tlaku ve spalovací komoře (CP) a ekvivalentním poměru (EP) (vlevo), a na délce barelu a depoziční vzdálenosti (vpravo)




Obr. 4.3.6.2 Graf závislosti tvrdosti HV0,3 na tlaku ve spalovací komoře (CP) a ekviv. poměru (EP) pro povlaky nastříkané par #1, #2, #3 a #5 (viz. Tab. 3.1.5)



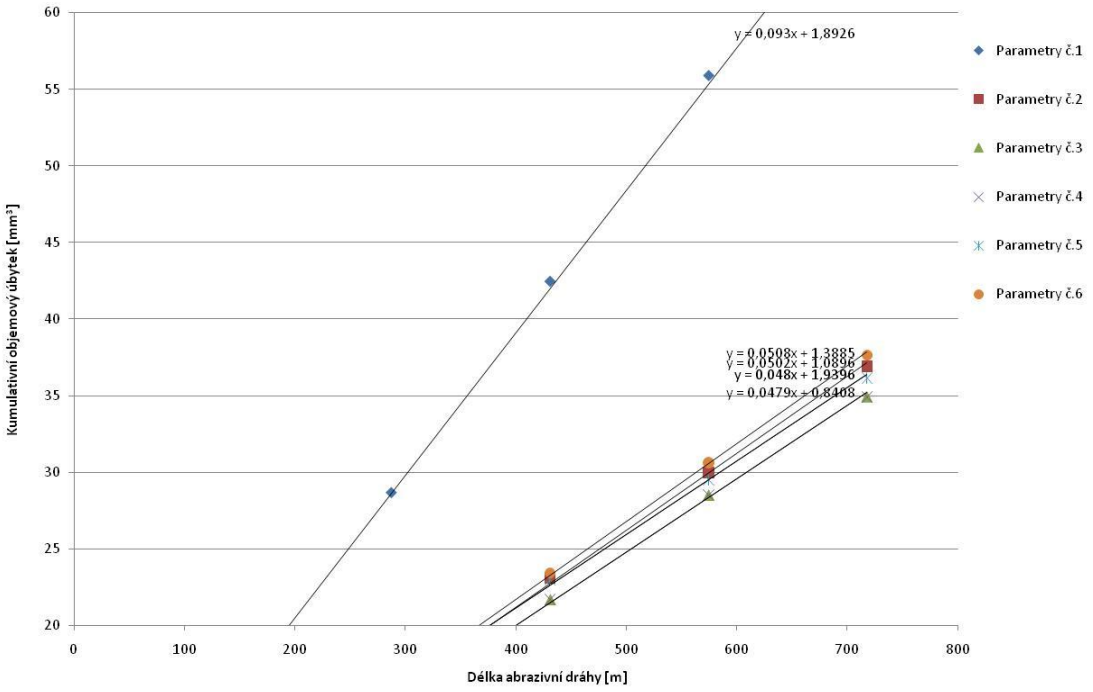

Obr. 4.3.6.3 Graf závislosti mikrotvrdosti HV0,3 na délce barelu pro povlaky nastříkané parametry #1 a #6, CP = 100 psi, EP = 0,92



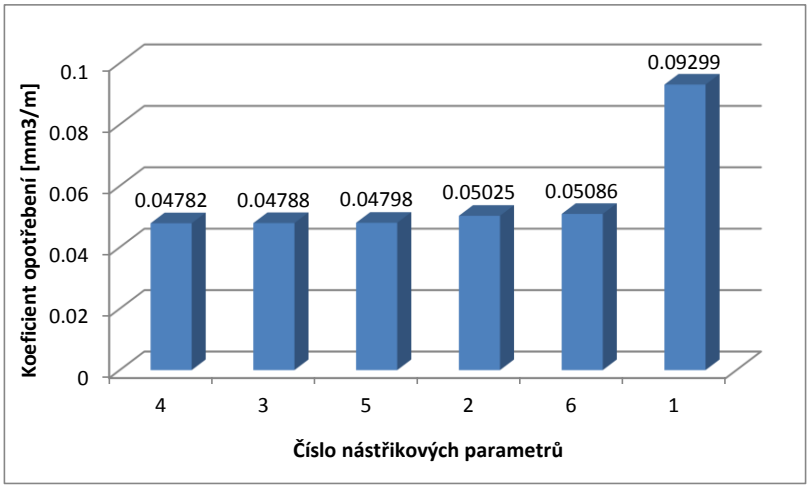

Obr. 4.3.6.4 Graf závislosti mikrotvrdosti HV0,3 na depoziční vzdálenosti pro povlaky nastříkané parametry #1 a #4, CP = 100 psi, EP = 0,92

### 4.3.7 Měření odolnosti proti abrazivnímu opotřebení

Výsledky měření charakteristik opotřebení jsou uvedeny na *Obr. 4.3.7.1.* Rozdíly v odolnosti jsou poměrně velice malé, což poukazuje na malou citlivost odolnosti proti opotřebení na použitých paremeterch nástřiku. Tento fakt může být spojen i s odlišným mechanismem opotřebení oproti předcházejícím cermetovým povlakům, což bude diskutováno dále. Jediná zásadní odchylka byla změřena u povlaku č.1, kde došlo k výraznému nárůstu koeficientu opotřebení, tedy ke snížení odolnosti proti abrazivnímu opotřebení. Graficky jsou výsledky seřazeny podle velikosti koeficientu abrazivního opotřebení na *Obr. 4.3.7.2.*




Obr. 4.3.7.1 Grafické znázornění objemového opotřebení při abrazivním testu pro povlaky CoNiCrAlY stříkaných různými depozičními parametry




Obr. 4.3.7.2 Grafické znázornění koeficientu opotřebení pro povlaky CoNiCrAlY stříkaných různými depozičními parametry

## 4.4 Měření ostatních charakteristik pro všechny povlaky

V této části jsou uvedeny výsledky testů a zkoušek společně pro všechny tři druhy experimentálních povlaků. Souhrn výsledků je uveden záměrně, neboť u většiny těchto testů se nejednalo o experimenty souvisejících s optimalizací nástřikových parametrů, anebo nebyl zjištěn významný vztah mezi nástřikovými parametry a měřenou veličinou.

### 4.4.1 Měření podávání prášku

Množství podávání bylo měřeno pomocí regulace otáček podávání šneku podavače. Závislost je téměř lineární. Ze závislosti množství podávání prášku na tlaku a na průtoku nosného plynu (Ar) plyne, že množství prášku je nezávislé na tlaku a na průtoku nosného plynu. Tyto závěry jsou důležité hlavně tím, že podle těchto měření je možnost přesně regulovat požadované množství prášku přicházejícího do hořáku pouze pomocí změny otáček podávacího šneku.

Změřená množství prášku jednotlivých materiálů pro použité otáčky podávacího šneku jsou uvedeny v *Tabulce 4.4.1.1*

| Povlak | Otáčky šneku podavače [ot/min] | Množství podávání prášku [g/min] |
|---|---|---|
| $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY | 300 | 110 |
| WC-$Cr_3C_2$-7%Ni | 180 | 115 |
| CoNiCrAlY | 150 | 130 |

Tab. 4.4.1.1 Experimentálně navržené hodnoty podávání prášku a jim odpovídající otáčky podávacího šneku podavače

## 4.4.2 Optimalizace průtoku nosného plynu

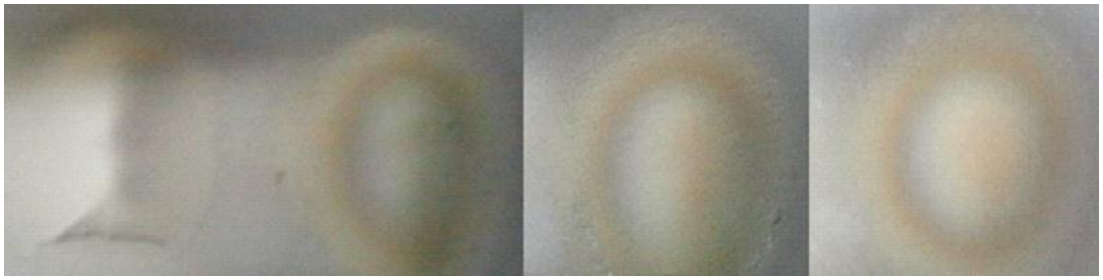
Průtokem nosného plynu lze výrazným způsobem ovlivnit trajektorii částic prášku uvnitř barelu. Cílem tohoto experimentu bylo zjistit optimální průtok nosného plynu, který zajistí trajektorii prášku středem barelu.

Hodnocení bylo založeno na vizuálním pozorování stop a vyhodnocení „čistoty" barelu a opotřebení barelu při dlouhodobějších střicích. Příklad vyhodnocení délky a šířky stop a jejich poměrů jsou uvedeny v *Tab. 4.4.2.1.* Z tabulky je patrné, že největší "kruhovitost" vykazuje stopa pro průtok 8 l/min. Pro nižší i vyšší průtoky se stávají stopy oválnějšími. Při vyšších průtocích bylo pozorováno zalepování barelů a tím jejich znehodnocení a kritické přerušení nástřiku. Jako optimální průtok byl zvolen průtok 8 l/ min. pro 6-ti palcový barel. Relativně shodný výsledek byl zjištěn i pro 8-mi palcový barel a to pro všechny tři hodncené materiály.

| Průtok Ar [l/min] | Max. šířka [mm] | Max. délka [mm] | Poměr |
|---|---|---|---|
| **6** | 66 | 53 | 1,245 |
| **8** | 65 | 56 | 1,161 |
| **10** | 66 | 54 | 1,222 |
| **12** | 68 | 53 | 1,283 |
| **14** | 69 | 53 | 1,302 |

Tab. 4.3.10.1 Porovnání kruhovitosti stop pro jednotlivé průtoky nosného plynu

Nejvyšší vrchol byl pozorován pro průtok 8 l/min, což jasně ukazuje na trajektorii většiny částic prášku středem barelu. Pro ostatní průtoky se nejenom snižuje maximální výška stopy, ale také dochází k nárůstu výšky stopy dále od jejího středu. U vyšších průtoků nosného plynu bylo pozorováno rozdvojení kruhové stopy na dvě kružnice s posunutým středem a vznik dvou vrcholů viz *Obr. 4.4.2.1.*



Obr. 4.4.2.1 Výsledné stopy při optimalizaci průtoku nosného plynu, zleva doprava průtoky Ar 14 l/min, 12 l/min, 10 l/min a 8 l/min

Z porovnání jednotlivých stop je zřejmé, že pro průtoky 6 a 8 l/min je stopa nejvíce kruhová a také uprostřed dosahuje maximální výška nejvyšších hodnot v porovnání s ostatními. Pro vysoké průtoky (12 a 14 l/min) jsou stopy výrazně nižší a také se jejich tvar výrazně odchyluje od ideálního kruhu. U posledního případu již bylo dobře vidět, že stopa skládala ze dvou překrývajících se menších stop, které odpovídaly dvěma proudům částic prášku podél stěn barelu.

Jako výsledek tohoto experimentu je možno uvést nejvhodnější průtok nosného plynu pro nástřik všech tří prášků 8 l/min. Tím se zajistí optimální rozložení částic prášku uvnitř barelu, téměř kruhová stopa a v neposlední řadě se tím prodlouží životnost barelu, který není částicemi prášku při tomto průtoku erozivně opotřebován.

V případě použití argonu namísto dusíku jako nosných plynů se molekulové vlastnosti těchto plynů liší, čímž mohou vznikat rozdíly v průtocích. Z tohoto důvodu je nutno při změně z nosného plynu provést optimalizaci průtoku nosného plynu znovu. Totéž platí i pro odlišný druh materiálu prášku, při změně

výrobce prášku a jeho zrnitosti, či ke změně délky barelu. Optimalizace není nutná, pokud zůstane stejný dodavatel prášku, avšak dojde ke změně tavby prášku.

### 4.4.3 Měření přilnavosti v tahu

Výsledky měření přilnavosti povlaků nastříkaných jednotlivými parametry jsou uvedeny v *Tab. 4.4.3.1.* Výsledy přilnavosti se lišily velice málo a zjištěný rozdíl se pohyboval okolo chyby měření u jednotlivých povlaků. Všeobecně byla přilnavost povlaků velice dobrá. K porušení došlo v lepeném spoji a výsledná pevnost odpovídá deklarované pevnosti lepidla. Pro daný materiál povlaku lze uvádět max. hodnoty přilnavosti v tahu až nad hodnoty 67 MPa. Lze konstatovat, že změna nástřikových parametrů neměla zásadní vliv na adhezivní přilnavost povlaku k substrátu a je ovlivněna především drsností substrátu.

| Povlak | $Rm_{max}$ [MPa] | Poznámka |
|---|---|---|
| Cr3C2-25%CoNiCrAlY | 61,5 - 66.2 | Porušení v lepeném spoji |
| WC-Cr3C2-7%Ni | 64.4 – 69,1 | Porušení v lepeném spoji |
| CoNiCrAlY | 63.6 – 68,3 | Porušení v lepeném spoji |

Tab. 4.4.3.1 Hodnoty přilnavosti v tahu pro jednotlivé materiály povlaků

### 4.4.4 Měření hustoty

Měření hustoty bylo prováděno především za účelem srovnání jednotlivých povlaků při testu opotřebení. Pro výpočet opotřebení se provádějí přepočty z hmotnostních úbytků na objemové. Z tohoto důvodu je nutno znát objemové úbytky. Pro výpočet našim potřebám byla použita pouze střední hodnota ze všech měření pro jednotlivé povlaky, neboť jejich hustota se lišila velice málo a zjištěný rozdíl se pohyboval okolo chyby měření u jednotlivých povlaků. Výsledky jsou uvedeny v *Tabulce 4.4.4.1.*

| Povlak | Hustota [kg/m$^3$] |
|---|---|
| $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY | 6,33 |
| WC-$Cr_3C_2$-7%Ni | 8,01 |
| CoNiCrAlY | 7,73 |

Tab. 4.4.4.1 Experimentálně zjištěné hustoty jednotlivých experimentálních povlaků

# Kapitola 5

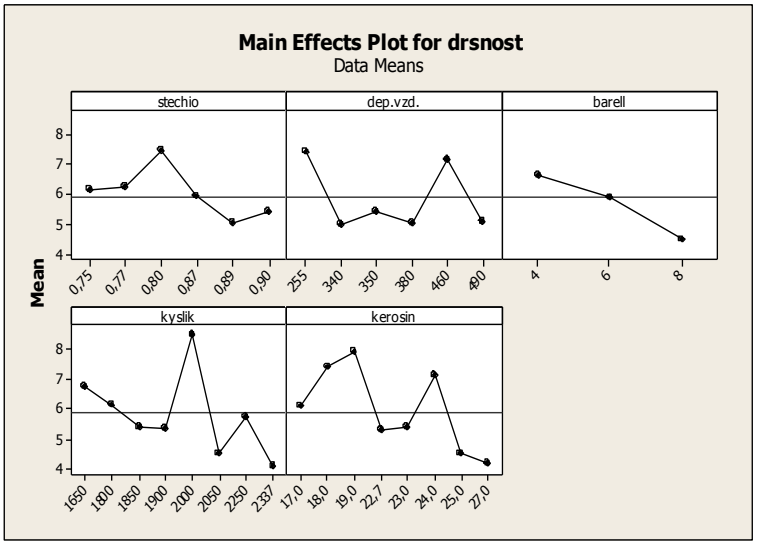
# Experimentální výsledky metody Design of Experiment

Jak již bylo uvedeno v úvodu, analýza závislostí sledovaných mechanických vlastností povlaků na změně nástřikových parametrů pomocí metody DOE byla, s ohledem na další časovou a finanční náročnost experimentu, provedena odlišným způsobem, než je standardně používán.

Pro hodnocení jednotlivých vlivů na měřené odezvy byla použita faktoriální metoda. Důvodem, proč byla pro analýzu optimalizace parametrů zvolena je její zaměření na nalezení hlavních faktorů, které ovlivňují hodnocený proces. Faktoriální návrh, který umožňuje analýzu hlavních efektů pomocí Paretovy analýzy, však nesplňoval výpočtové podmínky návrhu experimentu (ortogonalitu) a proto byly jednotlivé odezvy, které by měly být za standardních podmínek experimentálně změřené, vypočteny pomocí metody response surface.

Metoda response surface umožňuje u procesů na základě analýzy experimentu odhadnout hodnoty jednotlivých faktorů pro zadané hodnoty odezev, pro které na rozdíl od faktoriálního návrhu bylo možno použít experimentální výsledky MOK. Odhadnuté odezvy v response surface metodě byly vypočteny pomocí statistických metod. Vypočtené hodnoty odezev pak byly dále použity pro faktoriální návrh.

Na *Obr. 5.1.* jsou zobrazeny výsledky po použití faktoriální metody. Po provedení analýzy návrhu experimentů pomocí faktoriální metody DOE byly vykresleny grafy hlavních efektů vstupních faktorů na naměřenou odezvu drsnost. Hlavní efekty byly vypočteny jako souhrn pro všechny tři experimentální materiály. Na svislé ose jsou hodnoty odezev a na vodorovných osách jsou hodnoty příslušných vstupních faktorů. Jde zkrátka jen o naměřené závislosti. Tedy nic, k čemu bychom nutně potřebovali DOE nebo statistický software.



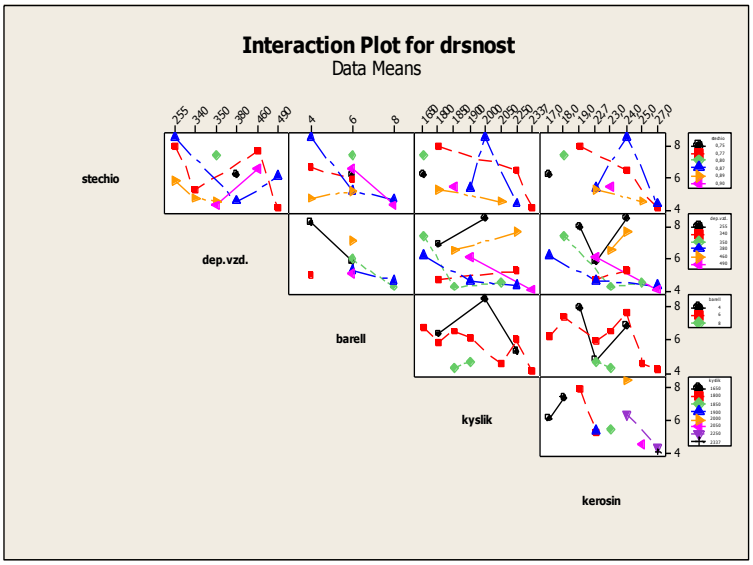

Obr. 5.1. Výstupy z faktoriálního návrhu pro všechny tři materiály pro hodnoty drsnosti Ra, grafy znázorňují hlavní efekty pro odezvu drsnost

Na *Obr. 5.2.* jsou vykresleny grafy interakcí dvou faktorů na odezvu drsnost. Na svislých osách jsou hodnoty odezvy drsnosti. Na vodorovných osách jsou hodnoty vstupních faktorů, které jsou pod příslušným sloupcem grafů. Různé barvy čar a geometrické tvary bodů v grafech ukazují na konkrétní hodnotu faktoru, který je nalevo před příslušným řádkem grafů.

Interakce mezi dvěma faktory je přítomná, není-li efekt jednoho faktoru stejný pro všechny úrovně druhého faktoru. Odezvy tedy ovlivňuje vzájemná kombinace úrovní faktorů. Tedy, jsou-li barevné čáry nerovnoběžné, pak jeden faktor neovlivňuje odezvu stejně pro více úrovní jiného faktoru. Barevné křivky a body

v grafu označené různými geometrickými tvary označují hodnotu (úroveň) druhého faktoru, který je v interakci. Interakce je tedy přítomna, pokud jeden faktor neovlivňuje stejně odezvu pro všechny úrovně faktoru druhého (různé barvy).

Problém však je zde v tom, že z naměřené závislosti se pouze spojí body a nevíme, jaká závislost je mezi nimi.

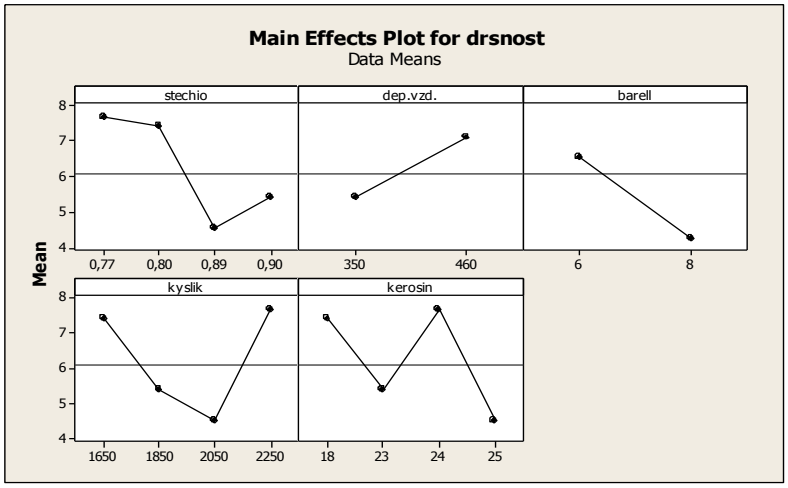



Obr. 5.2. Výstupy z faktoriálního návrhu pro všechny tři materiály, grafy znázorňují interakce efektů pro odezvu drsnost

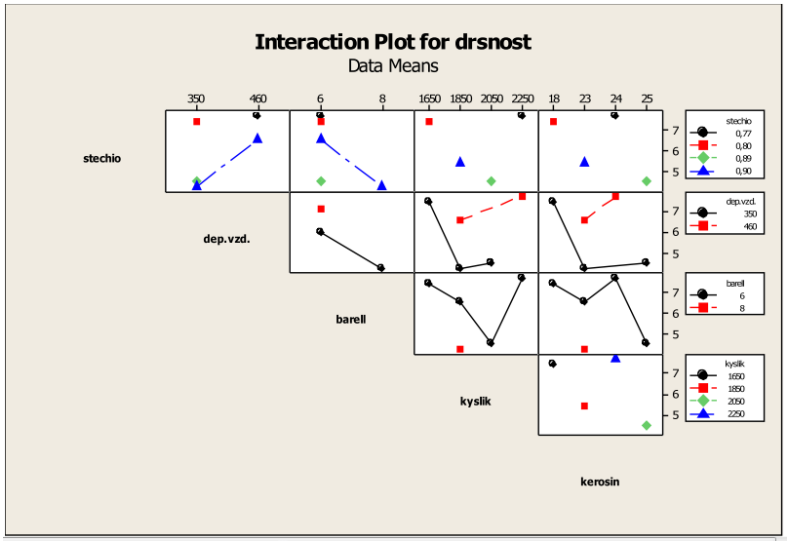
Důvodem je , že body faktorů nejsou kombinovány tak, abychom mohli interakce alespoň vypočítat na základě vztahu:

Interakce AB = [(efekt A pro horní B) – (efekt B pro horní A)]/2

z čehož plyne, že přítomné interakce nelze spolehlivě určit. Výše uvedené vztahy jsou navíc vypočteny jako souhrn vlivů všech tří experimentálních materiálů, avšak jak plyne z grafů u metody MOK, nejsou tyto závislosti u všech materiálů stejné. Pro srovnání byla provedena i analýza pouze u jednoho materiálu a to u materiálu povlaku $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY viz . *Obr. 5.3. a Obr. 5.4.*




Obr. 5.3. Výstupy z faktoriálního návrhu pro materiál $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY, grafy znázorňují hlavní efekty pro odezvu drsnost

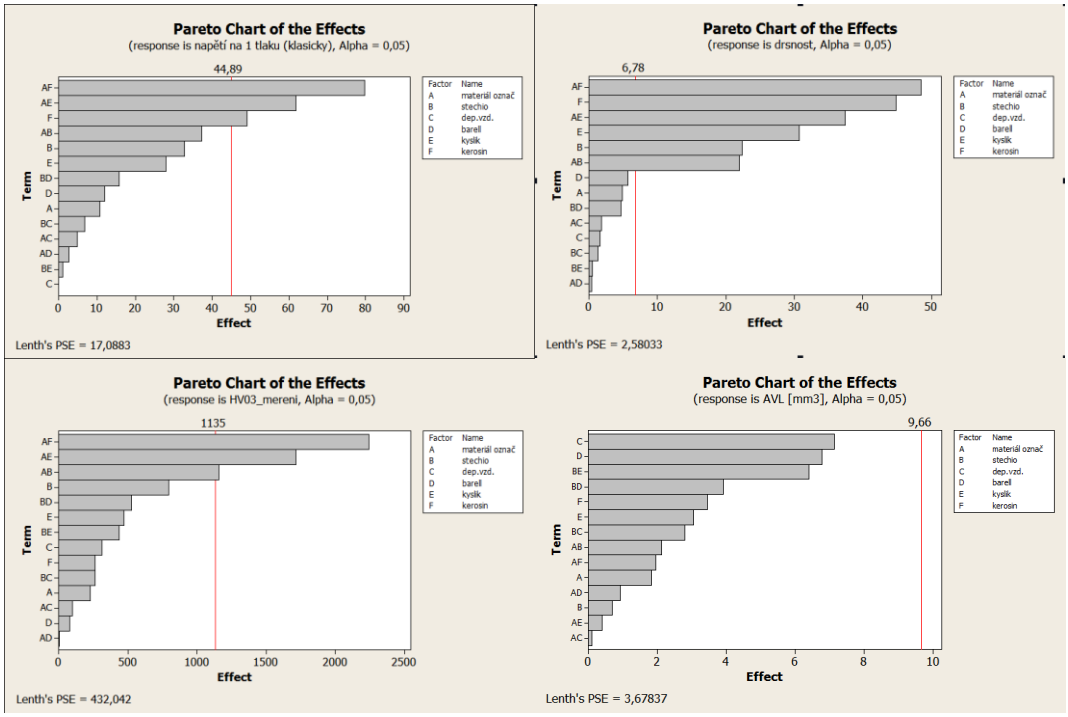



Obr. 5.4. Výstupy z faktoriálního návrhu pro materiál $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY, grafy znázorňují interakce efektů pro odezvu drsnost

Následující grafy Paretovy analýzy, hlavních efektů a jejich interakcí na *Obr. 5.5.- Obr. 5.7.,* představují výsledky pro všechny tři experimentální materiály, po použití faktoriálního návrhu, do kterého byly použity odhadnuté odezvy z analyzovaného response surface návrhu .

Z výsledků Paretovy analýzy na *Obr. 5.5.* plyne, že statisticky významné faktory ovlivňující velikost zbytkových napětí jsou především množství kerosinu a kombinace vlivů druh materiálu s použitým množstvím kerosinu a druh materiálu povlaku s použitým množstvím kyslíku. Ostatní faktory se jeví jako statisticky nevýznamné.

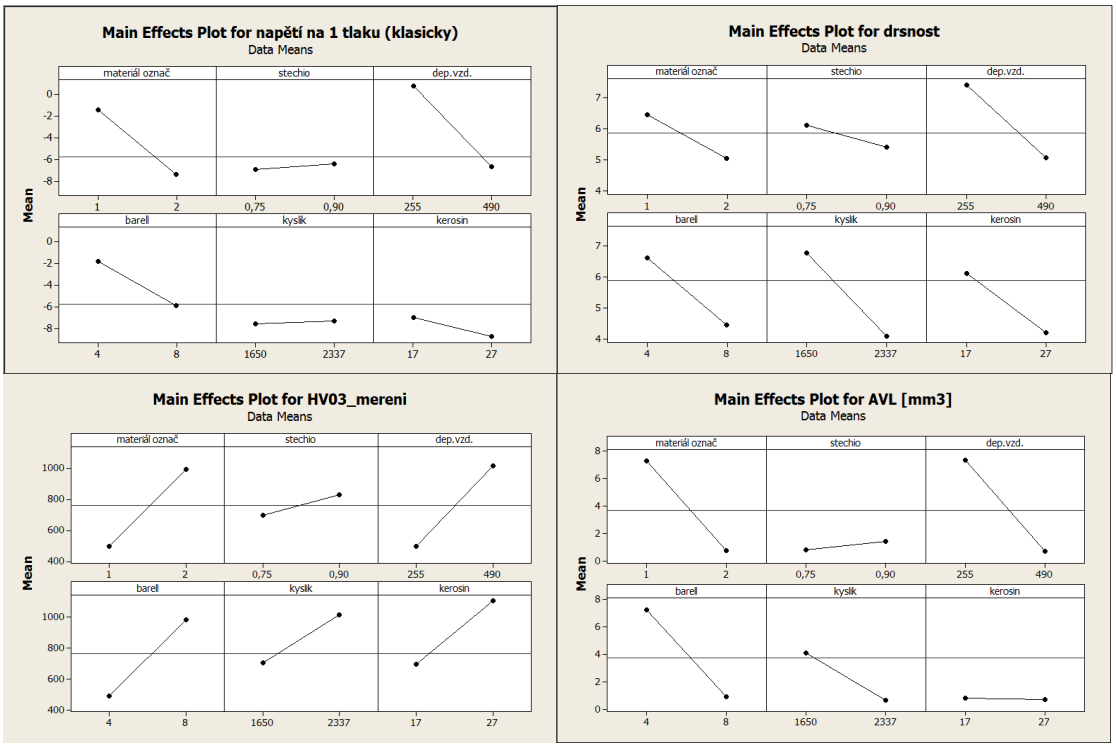
Pro odezvu drsnost je vidět, že na její změně se podílí větší počet faktorů. K těm patří především druh materiálu povlaku, použitý ekvivalentní (stechiometrický) poměr, a jejich kombinace: druh materiálu povlaku s kerosinem, druh materiálu povlaku s kyslíkem a použitým ekvivalentním poměrem.




Obr. 5.5 Výstupy z faktoriálního návrhu s dosazenými hodnotami odezev vypočtených metodou response surface pro všechny tři experimetnální materiály, grafy znázorňují statisticky významné faktory pro odezvy: zbytkové napětí, drsnost povrchu Ra, mikrotvrdost HV0,3 a objemový úbytek po abrazivním testu dle ASTM G-65

Pro odezvu tvrdost povlaků jsou statisticky významné kombinace faktorů; druh materiálu povlaku s použitým množstvím kerosinu, kyslíku a ekvivalentním poměrem. Pro průměrné objemové úbytky povlaků (TVL) při abrazivním testu nebyly analýzou zjištěny žádné statisticky významné faktory.

Na *Obr. 5.6.* jsou znázorněny výsledky hlavních efektů pro jednotlivé odezvy; zbytková napětí, drsnost $R_a$, mikrotvrdost HV0,3 a průměrný objemový úbytek (TVL) po abrazivním testu ASTG G-65. Jedná se rovněž o výsledky faktoriální analýzy s odhadnutými hodnotami z response surface návrhu.



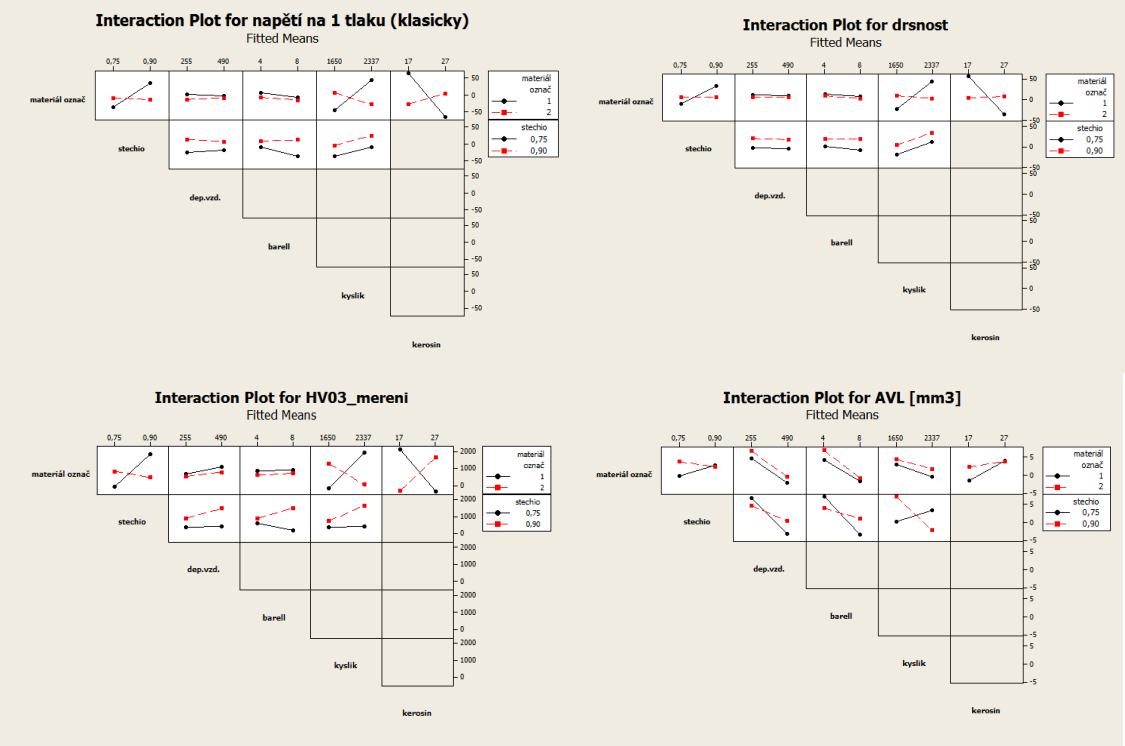

Obr. 5.6. Výstupy z faktoriálního návrhu s dosazenými hodnotami odezev vypočtených metodou response surface pro všechny tři experimenální materiály, grafy znázorňují hlavní efekty pro odezvy: zbytkové napětí, drsnost povrchu Ra, mikrotvrdost HV0,3 a objemový úbytek po abrazivním testu dle ASTM G-65

Z výsledků plyne, že faktory ovlivňující velikost zbytkových napětí jsou především druh materiálu povlaku, délka použitého barelu a depoziční vzdálenost. U odezvy drsnost a mikrotvrdost HV0,3 je vidět, že k hlavním efektům patří téměř všechny hodnocené faktory, nižší vliv je vidět pouze u faktoru ekvivalentní (stechiometrický) poměr. Pro odezvu abrazivní odolnosti je vidět, že k hlavním efektům patří především druh materiálu povlaku, délka použitého barelu a depoziční vzdálenost, zatímco ekvivalentní poměr a množství použitého kyslíku a kerosinu mají pouze menší vliv.

Na *Obr. 5.7.* jsou znázorněny výsledky interakcí jednotlivých efektů pro měřené odezvy: zbytková napětí, drsnost $R_a$, mikrotvrdost HV0,3 a průměrný objemový úbytek (TVL) po abrazivním testu ASTG G-65. Jedná se rovněž o výsledky faktoriální analýzy s odhadnutými hodnotami z response surface návrhu.

Z výsledků plyne, že u zbytkového napětí jsou v interakci především druh materiálu povlaku s množstvím použitého kyslíku a kerosinu a ekvivalentním poměrem. Jako méně výrazná, ale přesto znatelná se jeví interakce délky barelu a ekvivalentního poměru. Podobné závislosti jsou i u odezvy drsnost.

Pro odezvu TVL (abrazivní odolnost) lze pozorovat, že v interakci jsou především druh materiálu povlaku s množstvím použitého kerosinu a použitým ekvivalentním poměrem. Jako velmi silná interakce se jeví použitý ekvivalentní poměr a množství průtoku kyslíku. Jako slabší interakce, se jeví použitý ekvivalentní poměr s depoziční vzdáleností a změnou délky barelu.




Obr. 5.7. Výstupy z faktoriálního návrhu s dosazenými hodnotami odezev vypočtených metodou response surface pro všechny tři experimentální materiály, grafy znázorňují interakce efektů pro odezvy: zbytkové napětí, drsnost povrchu Ra

# Kapitola 6

# Výsledky testů tepelně-mechanické únavy

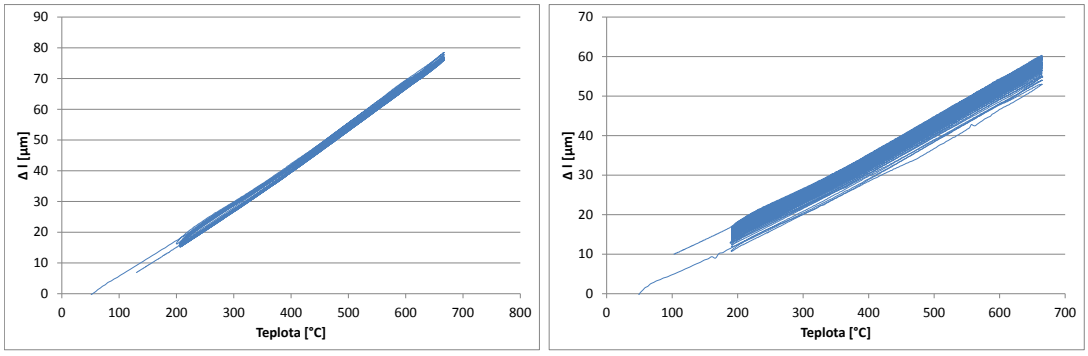
Cílem tohoto testu bylo zjistit schopnost experimentálních systémů povlak substrát přenášet tepelně mechanické zatížení při opakovaném zahřívání a ochlazování vzorku. Experimentální podmínky mají simulovat provozní podmínky, které se mohou vyskytovat v parních turbínách. Pozornost byla zaměřena především na zjištění přítomnosti trhlin v povlaku nebo na rozhraní povlak-substrát.

Na *Obr. 6.1- 6.3* jsou zobrazeny záznamy z testu tepelné únavy vzorků ze substrátů ocelí P91 a 15 128, na jejichž povrchu byly nastříkány experimentální povlaky. Záznamy představují závislost změny délky vzorku měřeného dilatometrem v závislosti na teplotě. Teplota testu se měnila v rozmezí 200-660°C.

Na grafech na *Obr. 6.1- 6.3* je vidět, že u substrátů ocelí P91 a 15 128 dochází při ohřevu v rozmezí teplot 200-660°C ke změně rozměrů vlivem teplotní roztažnosti v různé míře. Nárůst rozměrů je u obou materiálů substrátů různý a má vliv na kvalitu soudržnosti a vznik trhlin u systému povlak-substrát.

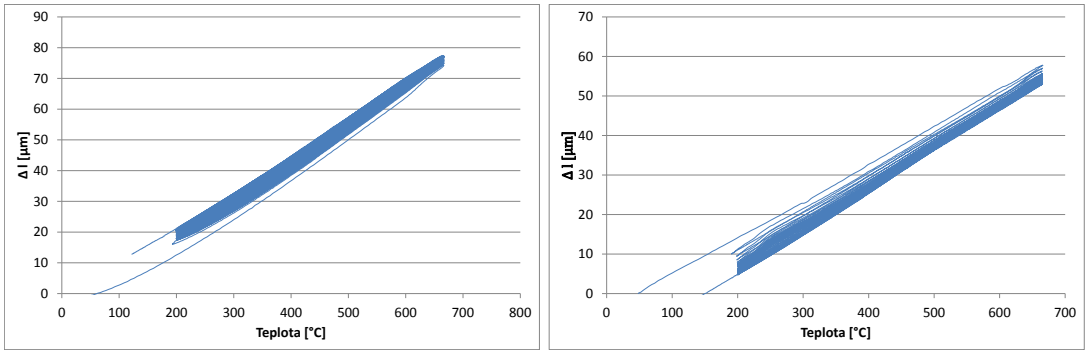
U oceli P91 je celková délková roztažnost ve sledovaném teplotní intervalu v rozmezí 15-80 μm, u oceli 15 128 je v intervalu 10-60 μm pro oba cermetové povlaky. U systému substrát-povlak CoNiCrAlY jsou hodnoty u obou substrátů vyšší a to v rozmezí 20-85 μm u oceli P91 a 15-75 μm u oceli 15 128.

Ze záznamů je dále vidět širší oblast délkové roztažnosti u substrátu oceli 15 128, která může být spojena s fyzikálně-metalurgickými procesy u oceli 15 128. Tyto nevratné stavy mohou způsobovat vnesení dalších napětí do systému.

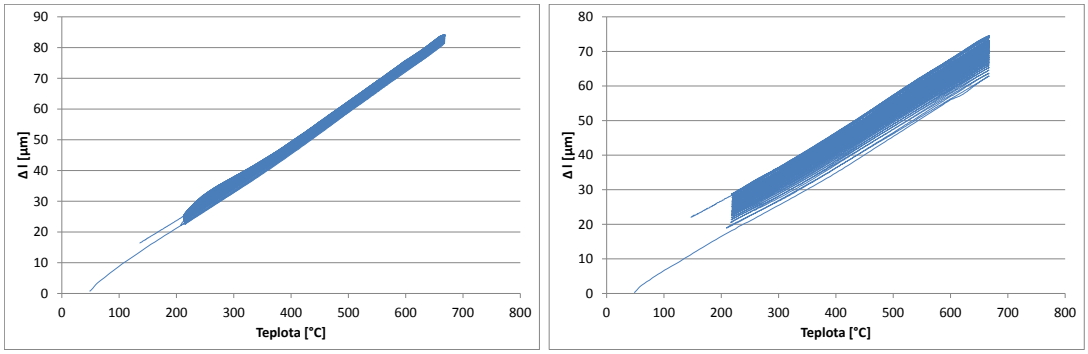



Obr. 6.1 Záznam testu tepelné únavy vzorků s povlakem $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY na substrátech oceli P91(vlevo) a 15 128 (vpravo), 5000 cyklů

Z grafů je rovněž vidět, že mezi jednotlivými systémy povlak substrát nejsou významné rozdíly ve tvaru křivek, ani ve velikostech roztažností v hodnoceném teplotním intervalu, v závislosti na druhu povlaku. Podstatná závislost je tedy pozorována, jak již bylo výše uvedeno, především na druhu oceli substrátu. Posunutí hodnot délkové roztažnosti k vyšším hodnotám byla pro oba druhy substrátů pozorována pouze u povlaku CoNiCrAlY.




Obr. 6.2 Záznam testu tepelné únavy vzorků s povlakem WC-$Cr_3C_2$-Ni na substrátech oceli P91(vlevo) a 15 128 (vpravo), 5000 cyklů



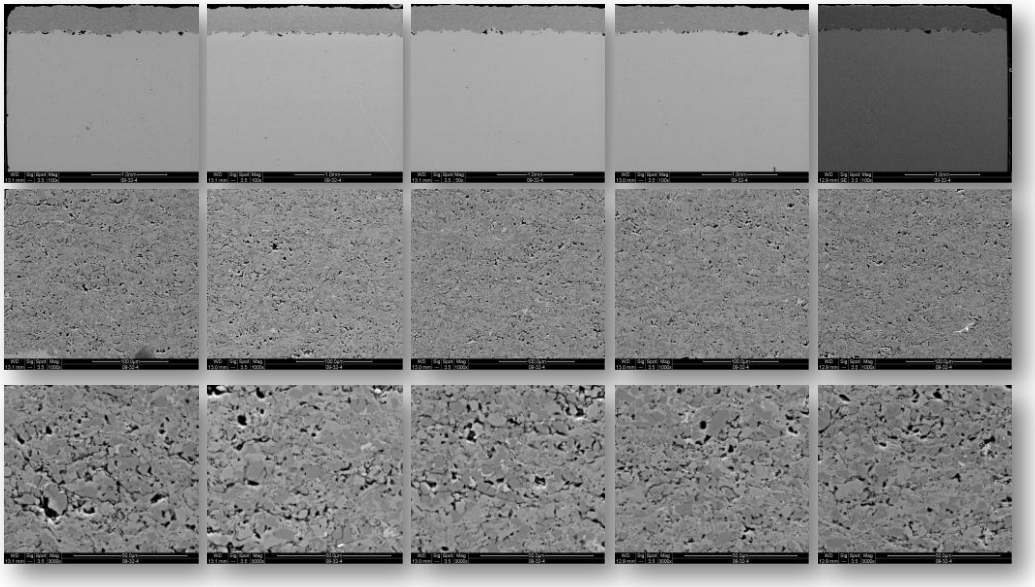

Obr. 6.3 Záznam testu tepelné únavy vzorků s povlakem CoNiCrAlY na substrátech oceli P91(vlevo) a 15 128 (vpravo), 5000 cyklů

Na *Obr. 6.4-6.6* a *6.8-6.10* jsou zobrazeny mikrostruktury experimentálních povlaků po testu TSR pořízené elektronovým resp. optickým mikroskopem. Jedná se o příčné řezy po celé délce povlaků, prostřední snímek reprezentuje střed vzorku s povlakem, krajní snímky reprezentují konce povlaků.

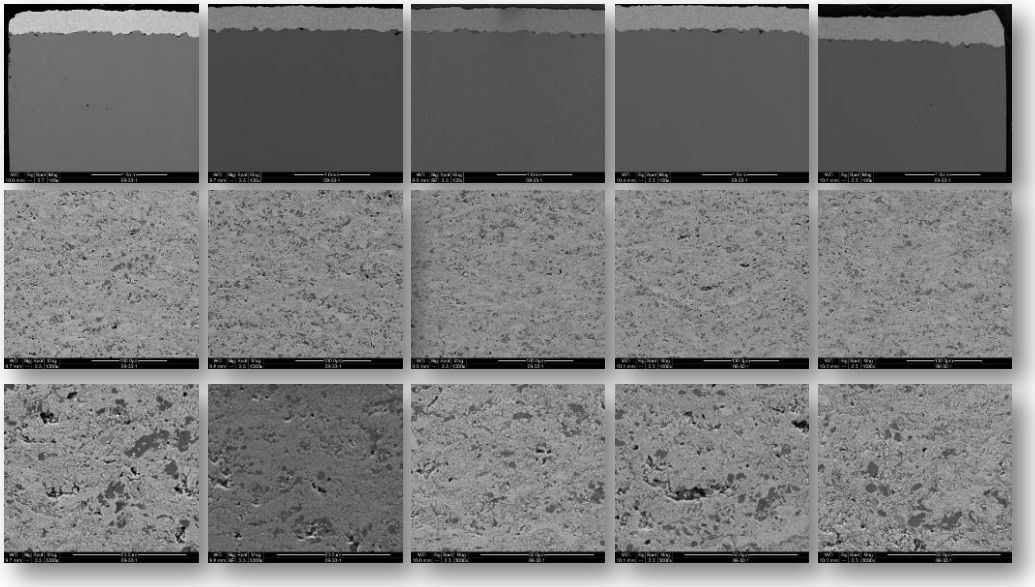
Povlaky po testu nevykazují nespojitosti mezi povlakem a substrátem, zapříčiněné podmínkami testu. Tento fakt je velice důležitý s ohledem na základní požadavky adhezivní přilnavosti.

Ze snímků lze vidět, že u jednotlivých materiálů neměl test na jejich mikrostrukturní stav zásadní vliv, s výjimkou povlaku CoNiCrAlY, u kterého směrem ke středu vzorku a tedy s rostoucí teplotou docházelo ke koagulaci pórů viz *Obr. 6.6*. U povlaků $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY a CoNiCrAlY byly identifikovány trhliny. U povlaku $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY byla nalezena pouze jedna trhlina, jenž se nacházela v krajní části povlaku, tedy v oblasti s nižší teplotou v průběhu testu. Trhlina vede od povrchu téměř přes celý povlak až na rozhranní povlaku a substrátu viz *Obr. 6.7*. Trhlina byla zjištěna pouze u systému povlak-substrát 15 128.

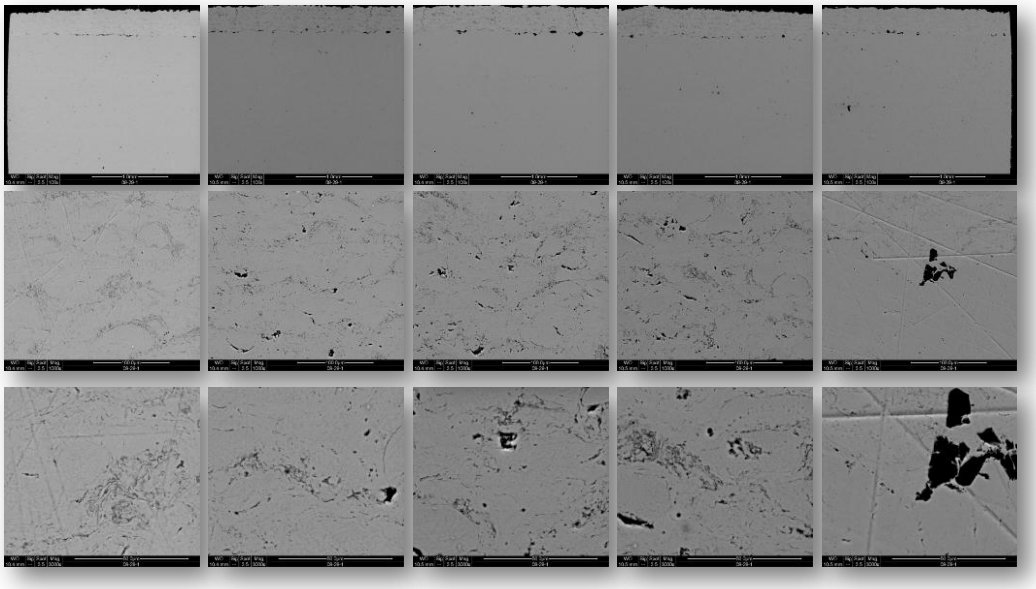
U povlaku CoNiCrAlY byly zjištěny trhliny po celé délce povlaku, tedy jak v oblasti maximální teploty, tak v oblasti nižších teplot. I tyto trhliny vedly od povrchu k rozhraní povlaku a substrátu většinou po celé délce. Jejich množství, poloha a vzhled jsou podrobněji dokumentovány na *Obr. 6.11*.



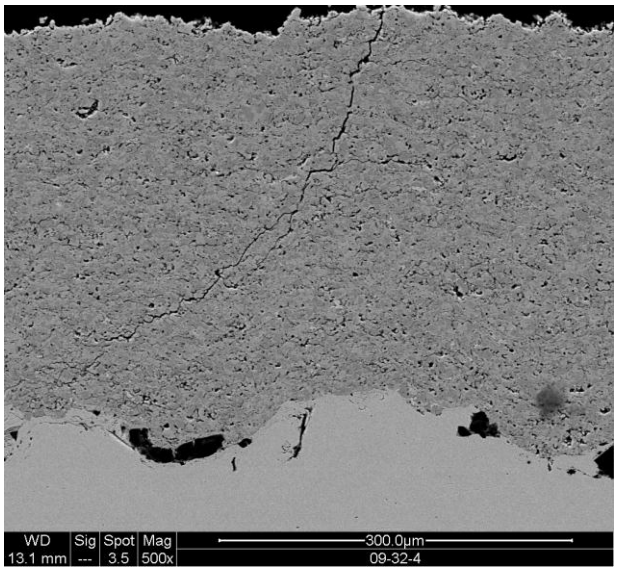
Obr. 6.4 Mikrostruktura povlaku $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY po testu TSR, příčný řez, SEM, Mód „mix“ odražených a sekundárních elektronů, substrát 15 128, zvětšení 100×, 1000× , 3000× směrem shora dolů



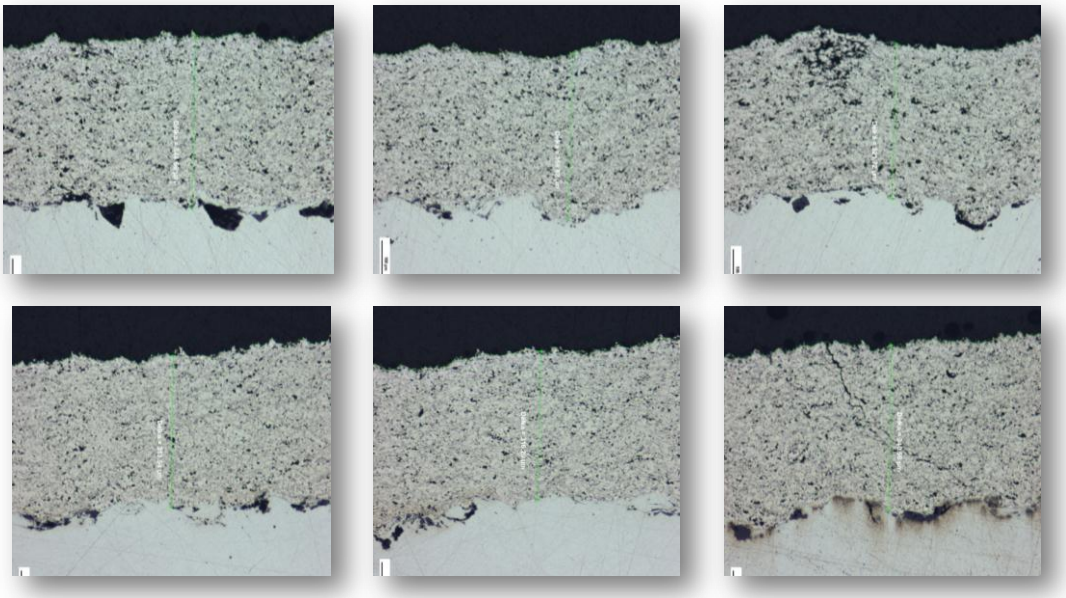
Obr. 6.5 Mikrostruktura povlaku WC-$Cr_3C_2$-Ni po testu TSR, příčný řez , SEM, Mód „mix“ odražených a sekundárních elektronů, substrát ocel 15 128, zvětšení 100×, 1000× , 3000× směrem shora dolů



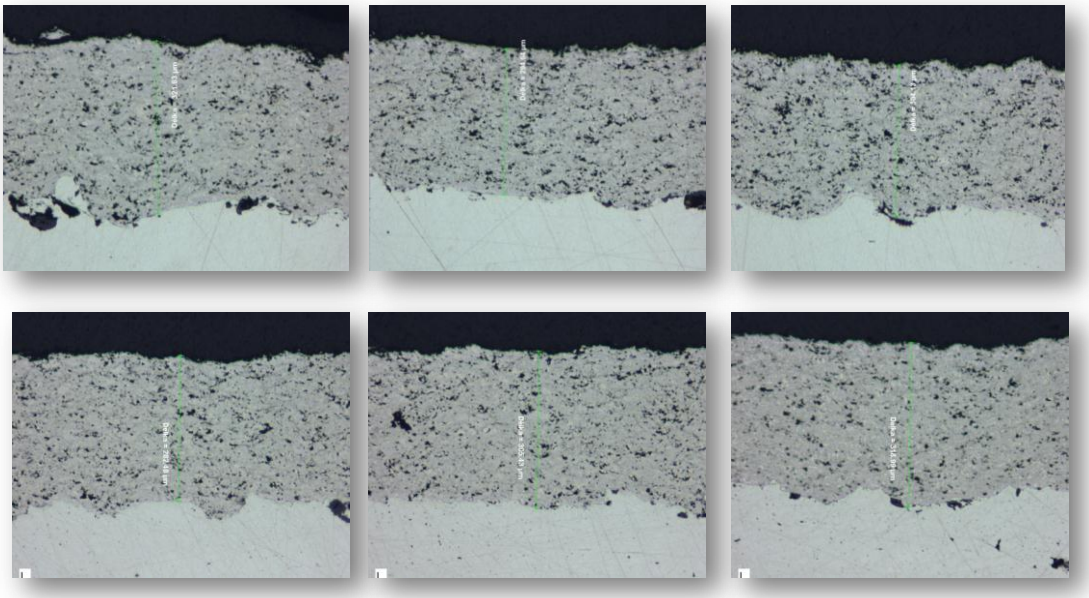
Obr. 6.6. Mikrostruktura povlaku CoNiCrAlY po testu TSR, příčný řez, SEM, Mód „mix“ odražených a sekundárních elektronů, substrát P91, zvětšení 100×, 1000× , 3000× směrem shora dolů



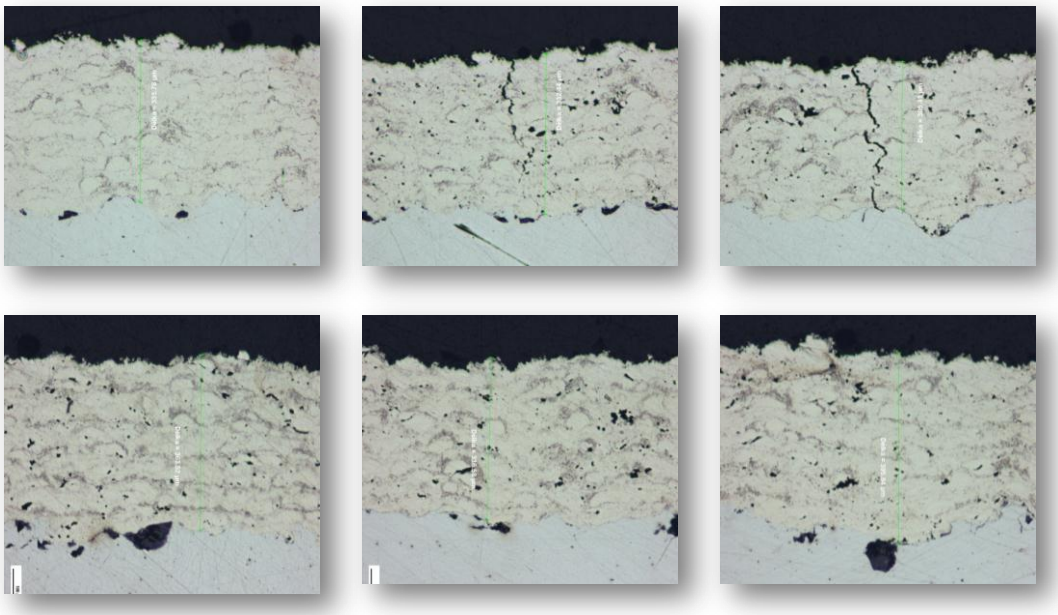

Obr. 6.7 Detail trhliny povlaku $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY po testu TSR, SEM, Mód „mix“ odražených a sekundárních elektronů, substrát 15 128 zvětšení 500×



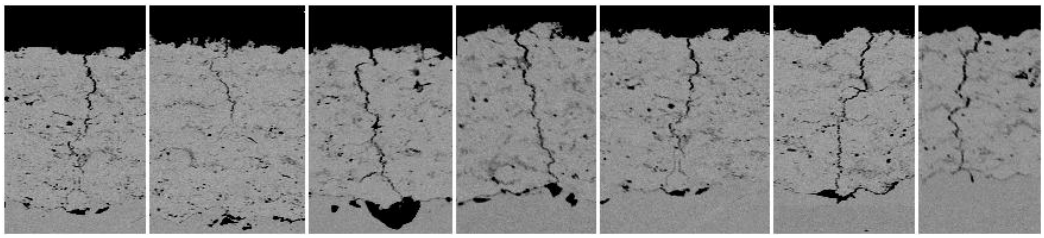
Obr. 6.8 Mikrostruktura povlaku $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY po testu TSR, OM, řez povlakem na substrátu oceli P91(nahoře) a na substrátu oceli 15 128 (dole) zvětšení 100×



Obr. 6.9 Mikrostruktura povlaku WC-$Cr_3C_2$-Ni po testu TSR, OM, řez povlakem na substrátu oceli P91(nahoře) a na substrátu oceli 15 128 (dole), zvětšení 100×,



Obr. 6.10 Mikrostruktura povlaku CoNiCrAlY po testu TSR,OM, řez povlakem na substrátu oceli P91(nahoře) a na substrátu oceli 15 128 (dole), zvětšení 100x,



Obr. 6.11 Detail trhlin povlaku CoNiCrAlY po testu TSR, Mód „mix“ odražených a sekundárních elektronů, zvětšení 100x, substrát ocel P91, zvětšení 100x

# Kapitola 7

# Výsledky testů korozní zkoušky zařízením SCW

Výsledky testu korozní odolnosti jsou uvedeny v *Tabulce. 7.1.* Graficky jsou výsledky znázorněny na *Obr. 7.1.* Minimální hmotnostní přírůstek po testu byl zaznamenán u vzorků s povlaky CoNiCrAlY, vyšší hmotnostní přírůstek měl vzorek s povlakem $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY a nejvyšší nárůst hmotnosti byl zaznamenán u vzorku s povlakem WC-$Cr_3C_2$-Ni. Změna hmotnosti je způsobena oxidací povlaků. Stupeň oxidace se významně liší pouze v závislosti na druhu povlaku. Závislost na druhu substrátu není významná, nicméně nižší váhový úbytek byl změřen u všech měřených povlaků nastříkaných na substrátu oceli P91. Záporný úbytek u povlaku $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY mohl být zapříčiněn nepřesností při vážení, neboť docházelo vlivem degradace povlaku k adhezivní nesoudržnosti a odpadávání jeho částí ze substrátu.

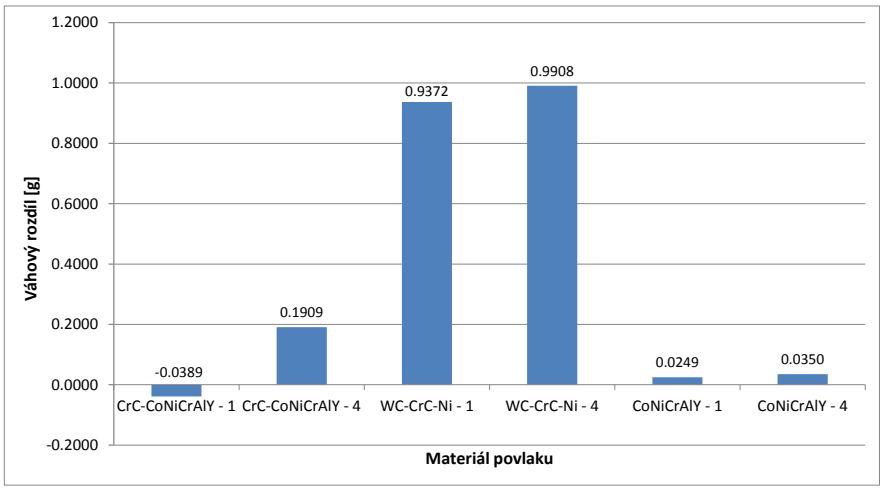
| Materiál | Hmotnost před experimentem [g] | Hmotnost po experimentu včetně oddělených částí [g] | Rozdíl celkových hmot před a po exp. [g] | Hmotnost bez oddělených částí [g] | Hmotnost oddělených částí (prach a kusy vrstev) [g] |
|---|---|---|---|---|---|
| CrC-CoNiCrAlY - 1 | 28.1519 | 28.1130 | **-0.0389** | 25.3638 | 2.7492 |
| CrC-CoNiCrAlY - 4 | 28.0324 | 28.2233 | **0.1909** | 25.2050 | 3.0183 |
| WC-CrC-Ni - 1 | 34.2911 | 35.2283 | **0.9372** | 32.2900 | 2.9383 |
| WC-CrC-Ni - 4 | 30.8652 | 31.8560 | **0.9908** | 26.5072 | 5.3488 |
| CoNiCrAlY - 1 | 32.5782 | 32.6031 | **0.0249** | 32.6031 | 0.0000 |
| CoNiCrAlY - 4 | 29.8494 | 29.8844 | **0.0350** | 29.8844 | 0.0000 |

Tab. 7.1 Srovnání výsledků váhových změn vzorků s povlaky při korozním testu SCW na substrátech z oceli P91 (1) a oceli 15 128 (4)

Stav povlaků po testu je zdokumentován na *Obr. 7.2. - 7.7.* Povlaky jsou zoxidované v rozdílném stupni. Nejlepší výsledek byl zjištěn u vzorku s povlakem CoNiCrAlY, který měl jak nejnižší váhový přírůstek, tak po testu nevykazoval výraznou degradaci a rovněž si zachoval celistvost jak kohezní, tak i k substrátu. Na *Obr. 7.8* je vidět mikrostruktura tohoto povlaku po testu. Ze snímků je patrná koagulace pórů a jejich postupné zvětšování. Tento mechanismus může v kombinaci s tepelně-mechanickým namáháním vést ke vzniku kritických trhlin a jejich následnému šíření jak bylo ukázáno v předchozí kapitole.

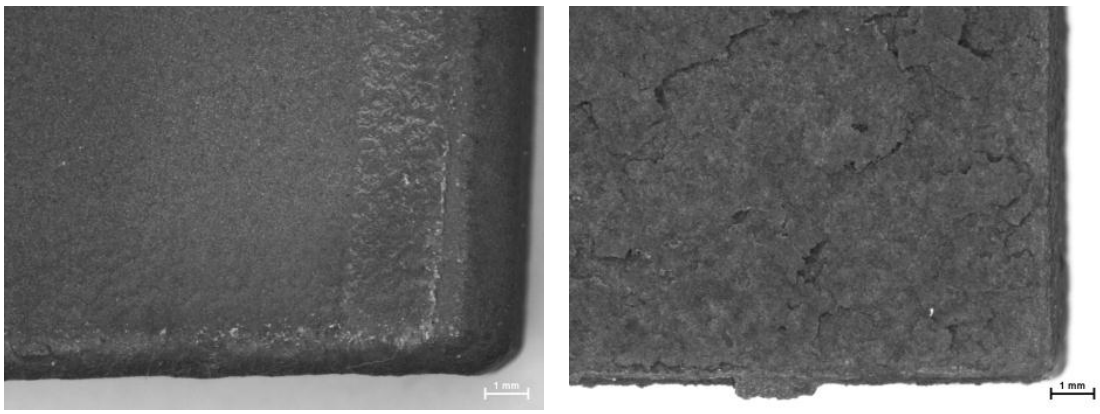
Vzorky s cermetovými povlaky $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY i WC-$Cr_3C_2$-Ni byly degradovány různým stupněm a charakterem. Mechanismus poškození povlaku $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY je charakterizován silnou vnitřní degradací povlaku, pravděpodobně umožněnou vysokým stupněm pórovitosti. U vzorku s povlakem WC-$Cr_3C_2$-Ni došlo k oslabení soudržnosti povlaku se substrátem, avšak integrita samotného povlaku zůstala zachována viz *Obr. 7.8*.

Na *Obr. 7.2* jsou řezy povlaky po korozním testu a naměřené hodnoty obsahu prvků přes tloušťku povlaku. Výrazně vyšší obsah kyslíku lze zaznamenat pouze u povlaku $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY, což může potvrzovat přítomnost oxidických produktů.

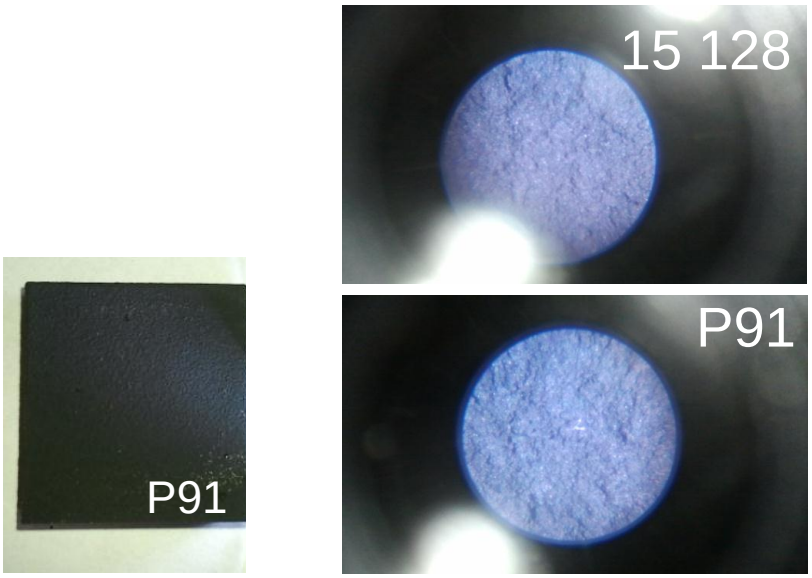



Obr. 7.1 Graf váhových změn vzorků s povlaky po korozním testu v páře při tlaku 24,5 MPa a teplotě 550°C, č.1 představuje substrát z oceli P91, č. 4 představuje substrát z oceli 15 128

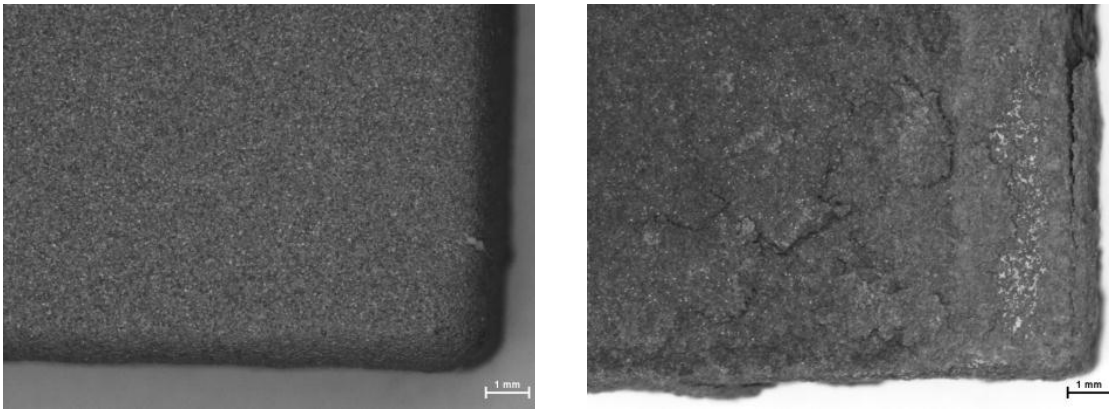
U povlaků WC-$Cr_3C_2$-Ni a CoNiCrAlY nebyl zaznamenán výrazný obsah kyslíku a naměřené hodnoty odpovídají typickým hodnotám obsahu kyslíku v povlacích vlivem oxidace natavených částic v plamenu při procesu nástřiku.



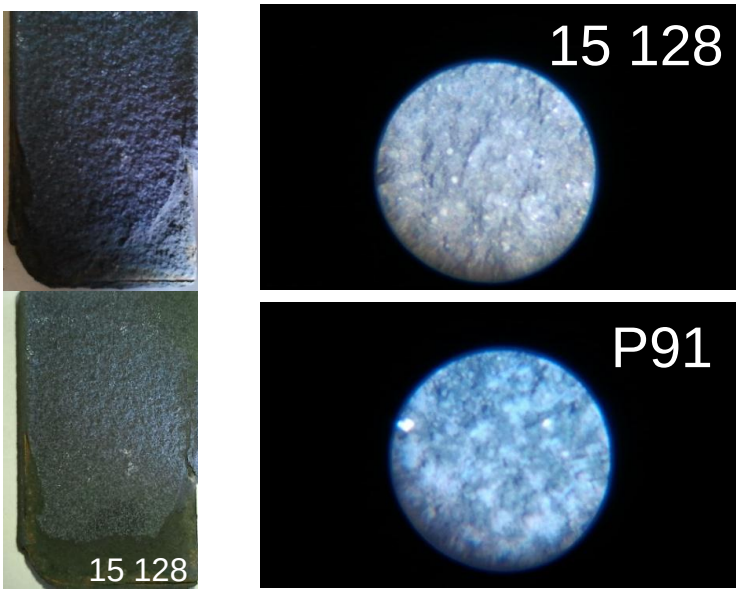
Obr. 7.2 Povrch vzorku s povlakem $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY před (vlevo) a po testu (vpravo), u vzorku došlo po testu k výrazné oxidaci a odlupování částí povlaku, povlak byl zčernalý a téměř transformován na prach



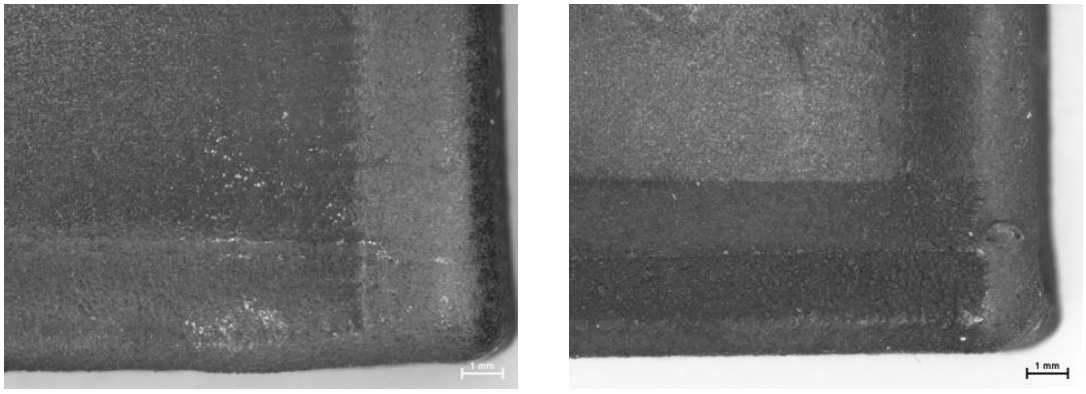

Obr. 7.3 Povrch vzorku s povlakem $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY po testu, materiál substrátu z ocelí 15 128 a P91, povlak není již téměř přítomen, lze pozorovat zoxidovaný substrát



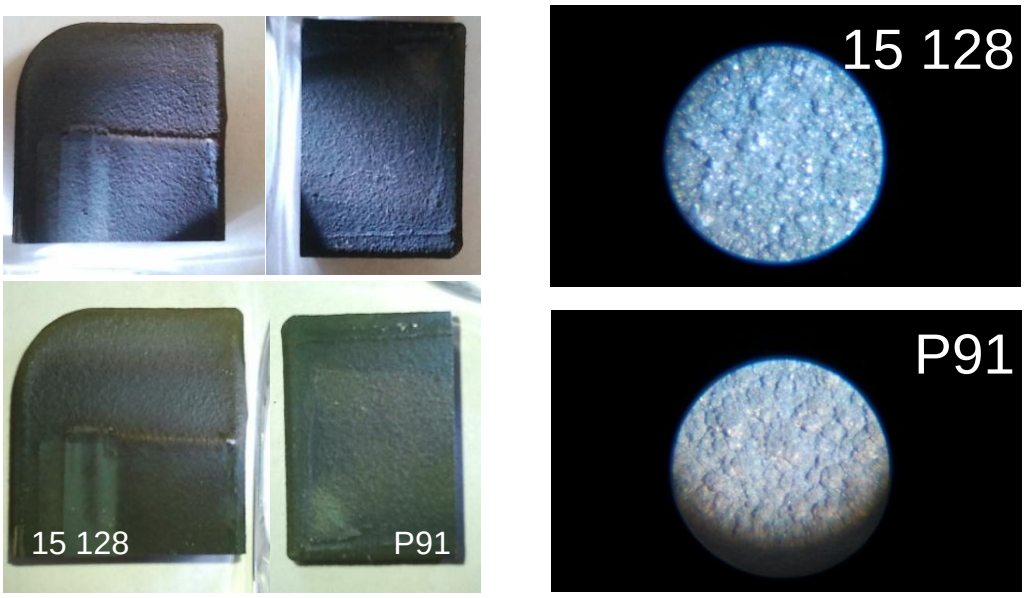
Obr. 7.4 Povrch vzorku s povlakem WC-$Cr_3C_2$-Ni před (vlevo) a po testu (vpravo), u vzorku došlo po testu ke snížení přilnavosti k substrátu a odlupování částí povlaku, jako kritická oblast byla identifikována hrana vzorku



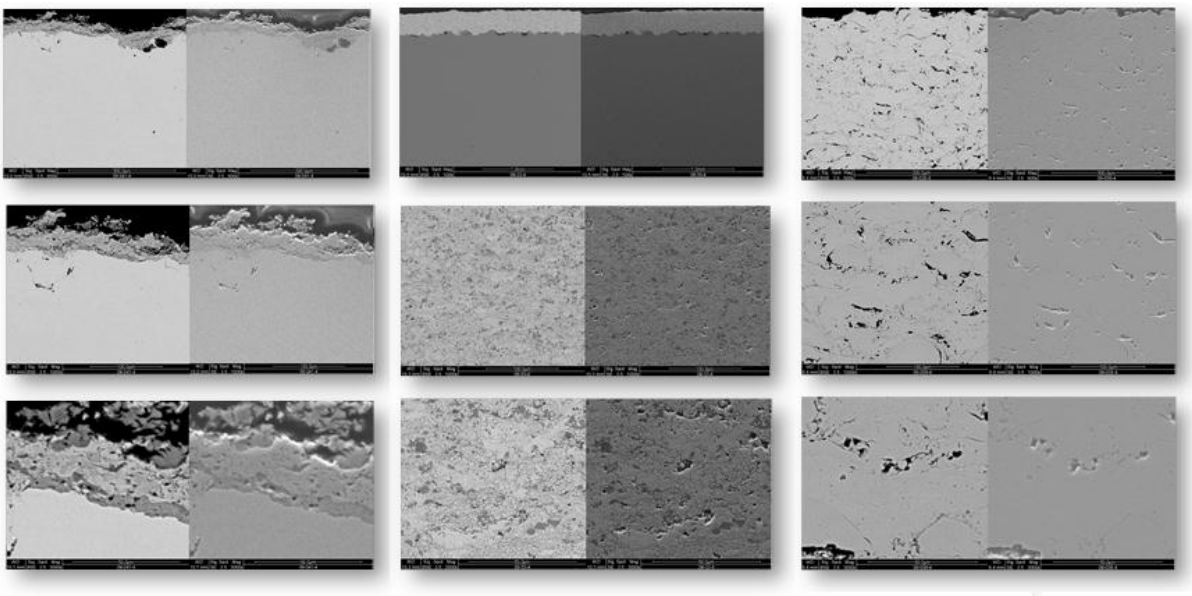

Obr. 7.5 Povrch vzorku s povlakem WC-$Cr_3C_2$-Ni po korozním testu na materiálu substrátu z ocelí 15 128 a P91, povrch povlaku



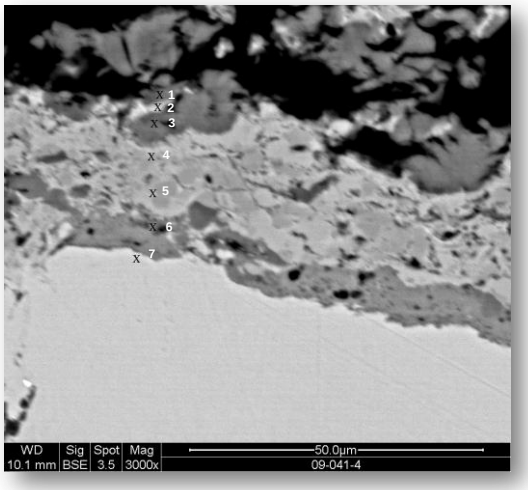
Obr. 7.6 Povrch vzorku s povlakem CoNiCrAlY před (vlevo) a po testu (vpravo), povlak si po testu zachoval soudržnost k substrátu, nedošlo k degradaci povlaku a jeho povrchová morfologie nevykazovala zvýšenou přítomnost oxidických produktů




Obr. 7.7 Povrch vzorku s povlakem CoNiCrAlY po korozním testu na materiálu substrátu z ocelí 15 128 a P91, povrch povlaku

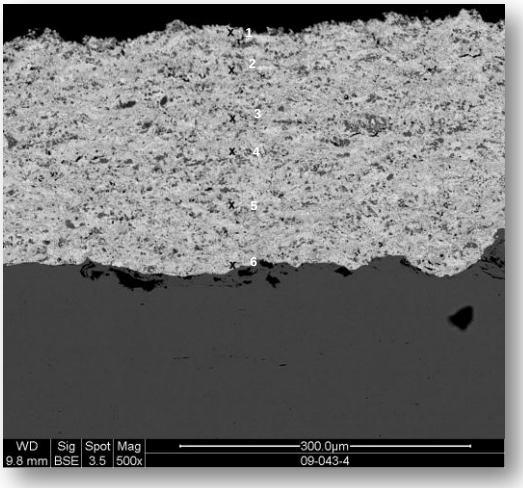


Obr. 7.8 Mikrostruktura povlaků na řezu po korozním testu v páře při teplotě 550°C a tlaku 24,5 MPa, zleva doprava povlaky $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY, WC-$Cr_3C_2$-NiCr a CoNiCrAlY zvětšení 100x, 1000x, 3000x, SEM, odražené (BSE) a sekundární (SE) elektrony



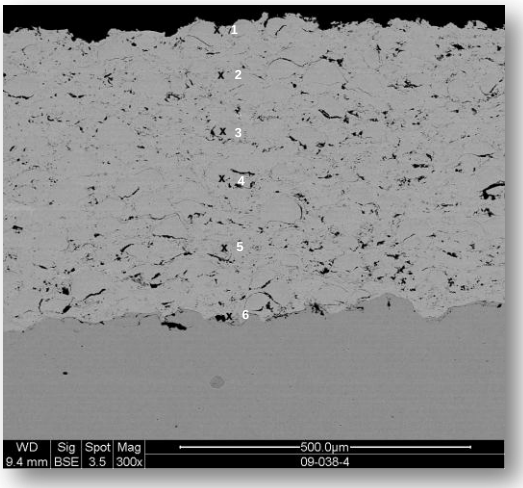

| spots | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| elements | | | | | | | |
| C | 14,39 | 16,73 | 11,04 | 10,98 | 13,34 | 6,22 | 4,74 |
| O | 28,56 | 13,7 | 28,54 | 3,28 | 0,98 | 23,1 | 0 |
| Al | 0,45 | 0,26 | 0,43 | 1,88 | 2,48 | 1,78 | 0,16 |
| Si | 0,45 | 0,25 | 0,52 | 0,33 | 0,34 | 0,26 | 0,43 |
| Cr | 50,83 | 51,5 | 45,27 | 65,58 | 57,52 | 8 | 2,4 |
| Fe | 0,27 | 0,23 | 0,18 | 0,26 | 0,68 | 59,11 | 92,23 |
| Co | 2,82 | 9,45 | 8,24 | 10,58 | 8,12 | 0,72 | 0 |
| Ni | 2,24 | 7,88 | 5,78 | 7,11 | 16,55 | 0,81 | 0,05 |

Obr. 7.9 Řez povlaku $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY po korozním testu a měření rozložení prvkového složení, naměřené hodnoty prvků v řezu povlaku $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY po korozním testu




| spots | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| elements | | | | | | |
| C | 8,48 | 9,07 | 8,23 | 7,36 | 7,36 | 11,15 |
| O | 0,66 | 0,41 | 1,04 | 2,65 | 4,08 | 2,65 |
| Ti | 0,22 | 2,34 | 0,58 | 0,59 | 0,20 | 0,11 |
| Cr | 12,26 | 15,48 | 14,20 | 13,50 | 12,93 | 16,87 |
| Fe | 0,30 | 0,13 | 0,27 | 0,15 | 0,15 | 2,16 |
| Ni | 8,28 | 8,57 | 9,14 | 9,30 | 1,46 | 7,15 |
| W | 69,81 | 64,00 | 66,53 | 66,46 | 73,81 | 59,91 |

Obr. 7.10 Řez povlaku WC-$Cr_3C_2$-Ni po korozním testu, měření rozložení prvkového složení, naměřené hodnoty prvků v řezu povlaku WC-$Cr_3C_2$-Ni po korozním testu




| spots | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| elements | | | | | | |
| C | 8,07 | 7,65 | 6,25 | 6,58 | 6,59 | 6,58 |
| O | 1,41 | 2,54 | 0,46 | 0,53 | 0 | 1,46 |
| Al | 6,69 | 7,93 | 7,72 | 7,77 | 7,57 | 7,30 |
| Si | 0,15 | 0,13 | 0,17 | 0,14 | 0,14 | 0,22 |
| Cr | 18,56 | 19,44 | 20,22 | 20,09 | 19,2 | 18,09 |
| Fe | 0,06 | 0,19 | 0,13 | 0,15 | 0,26 | 0,29 |
| Co | 31,36 | 33,62 | 35,02 | 34,63 | 32,1 | 32,36 |
| Ni | 27,23 | 28,5 | 29,28 | 29,16 | 31,17 | 27,56 |
| Y | 6,48 | 0 | 0,75 | 0,95 | 2,98 | 0,64 |

Obr. 7.11 Řez povlaku CoNiCrAlY po korozním testu a měření rozložení prvkového složení, naměřené hodnoty prvků v řezu povlaku CoNiCrAlY po korozním testu

# Kapitola 8

# Diskuze výsledků

## 8.1 Optimalizace nástřikových parametrů

Z výsledků optimalizace parametrů teploty plamene a tlaku ve spalovací komoře na pórovitost i mikrostrukturu povlaků lze vysledovat určité závislosti. Nejlepších výsledků s nízkými hodnotami pórovitosti bylo dosaženo u všech experimentálních povlaků nastříkaných parametry č. 6. Tyto parametry jsou charakterizovány nejvyšším ekvivalentním poměrem a tedy teplotou plamene. Teplota částic u těchto parametrů byla dále zvýšena pomocí delšího barelu v porovnání s ostatními parametry.

Teplota částic se jeví jako hlavní parametr ovlivňující hodnoty pórovitosti a homogenitu mikrostruktury. Tlak ve spalovací komoře a tedy rychlost částic nemá tak významný vliv. To lze prokázat při porovnání s parametry č. 2. Teplota plamene byla stejná jako u parametrů č. 6, avšak byl použit kratší barel a celkové prohřátí částic tak bylo v porovnání s parametry č. 6 nižší. Namísto toho byl použit vyšší tlak ve spalovací komoře, čímž se zvýšila rychlost částic. Přesto byla pórovitost u parametrů č. 2 vyšší než u povlaků nastříkaných parametery č. 6.

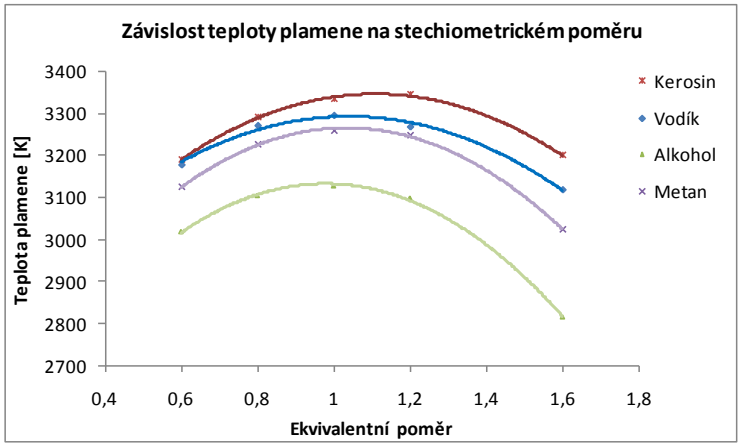
Vliv teploty částic na hodnoty pórovitosti byl dále ověřen použitím parametrů č. 4. Tyto parametry byly stejné jako u č. 6, avšak bez použití prodlouženého barelu a dále byla zvětšena depoziční vzdálenost. Efekt prodloužené depoziční vzdálenosti způsobil chladnutí částic a nižší teplotu substrátu. Rovněž u těchto

parametrů došlo k výraznému nárůstu pórovitosti. Výjimku tvoří povlak $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY, u kterého tento efekt nebyl významný.

Efekt teploty částic jako hlavního faktoru byl dále ověřen i výsledky u povlaků nastříkaných parametry č. 5. Tyto parametry jsou charakterizovány nízkou teplotou plamene, avšak nejvyšším tlakem ve spalovací komoře. I přes vysokou rychlost částic nebylo dosaženo nízké pórovitosti, neboť částice nebyly dostatečně nataveny.

Příliš vysoká rychlost částic má rovněž za efekt snížení doby setrvání částic v plameni a tím snížení jejich efektivního protavení. Tento efekt může být velice významný a je experimentálně podpořen porovnáním výsledků pórovitosti povlaků nastříkaných parametry č. 1 a č. 6. U obou povlaků $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY i WC-$Cr_3C_2$-Ni nebyl zjištěn významný vliv prodloužení barelu na hodnotu pórovitosti, což je zajímavý závěr s ohledem na předpokládaný efekt lepšího protavení částic, a tedy vlivu teploty. K významnému snížení pórovitosti díky použití delšího barelu došlo pouze u povlaku CoNiCrAlY.

Obecně bylo u cermetových materiálů dosaženo nízkých hodnot pórovitosti u povlaků nastříkaných s parametry s vyšším ekvivalentním poměrem, a tedy vyšší teplotou plamene.



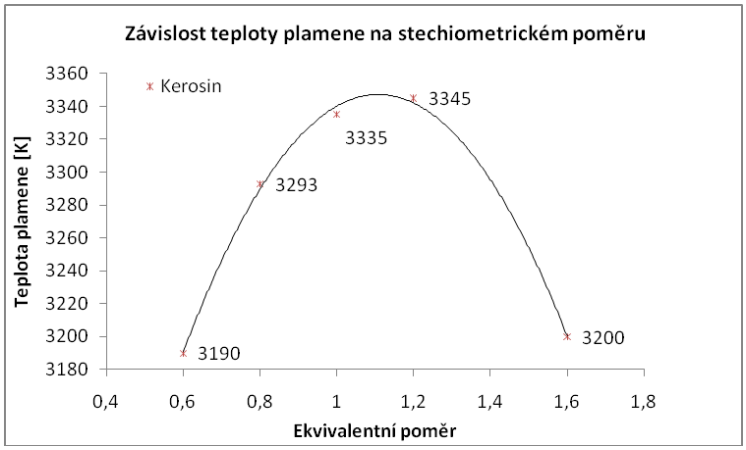

Obr. 8.1.1 Závislost teploty plamene na stechiometrickém poměru pro jednotlivé druhy paliva při tlaku 0,5 MPa [51]

Na *Obr. 8.1.1 – 8.1.3* jsou znázorněny grafy, charakterizující závislost teploty plamene na použitém ekvivalentním poměru pro různá paliva používaná pro technologie HVOF.

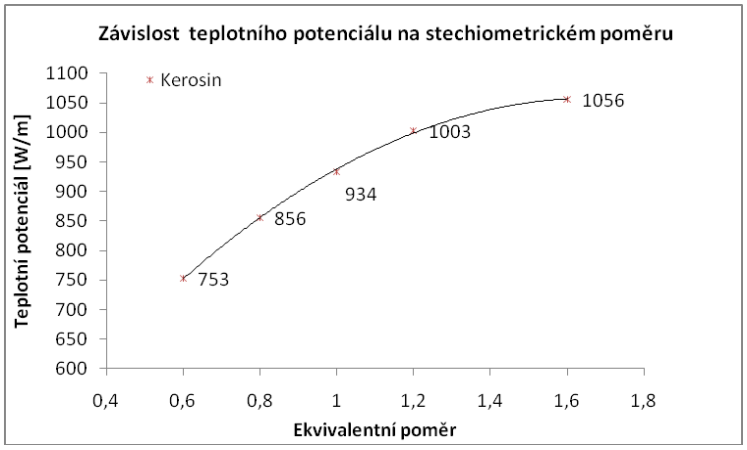
Z grafů na *Obr. 8.1.1* a *8.1.2* je vidět, že maximální teploty plamene lze docílit při použití ekvivalentního poměru kolem 1, u kapalného paliva na bázi kerosinu kolem hodnoty 1,1. Zajímavý závěr plyne z grafu *Obr. 8.1.3,* kde je znázorněn vliv použitého ekvivalentního poměru na teplený potenciál [HP, W/m]. Z uvedených grafů plyne, že ekvivalentní poměr má jen malý vliv na teplotu spalin. Má však značný vliv na tepelný potenciál, který charakterizuje účinnost přenosu tepla ze spalin na částice prášku.

Z toho plyne, že směsi bohaté na palivo (vysoký ekvivalentní poměr) významně zlepšují protavení částic díky efektivnějšímu přenosu tepelné energie, ačkoliv teplota spalin není výrazně zvýšena.

Tyto závěry pomáhají lépe pochopit procesy odehrávající se v hořáku a významně zpřesňují dosavadní pohled na vliv teploty plamene na protavení částic. S ohledem na tyto závěry je používání teploty plamene zavádějící pojem, avšak pro další úvahy bude s ohledem na zavedenou terminologii používán i nadále.




Obr. 8.1.2 Závislost teploty plynu na ekvivalentním poměru pro HVOF s kerosinovým palivem při tlaku 0,5 MPa [51]

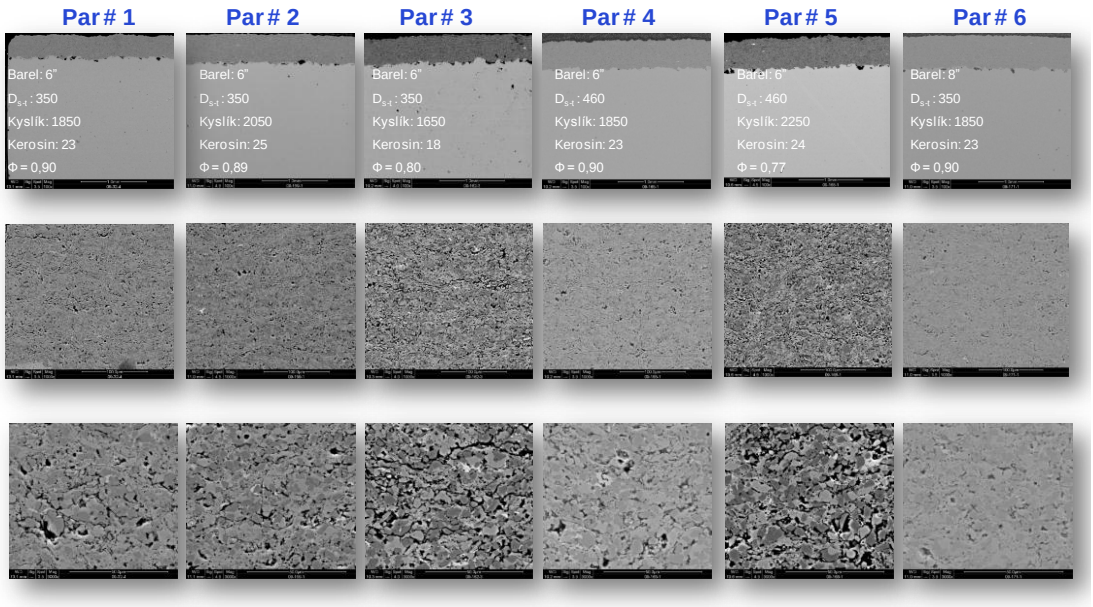



Obr. 8.1.3. Závislost tepelného potenciálu na stechiometrickém poměru pro HVOF s kerosinovým palivem při tlaku 0,5 MPa [51]

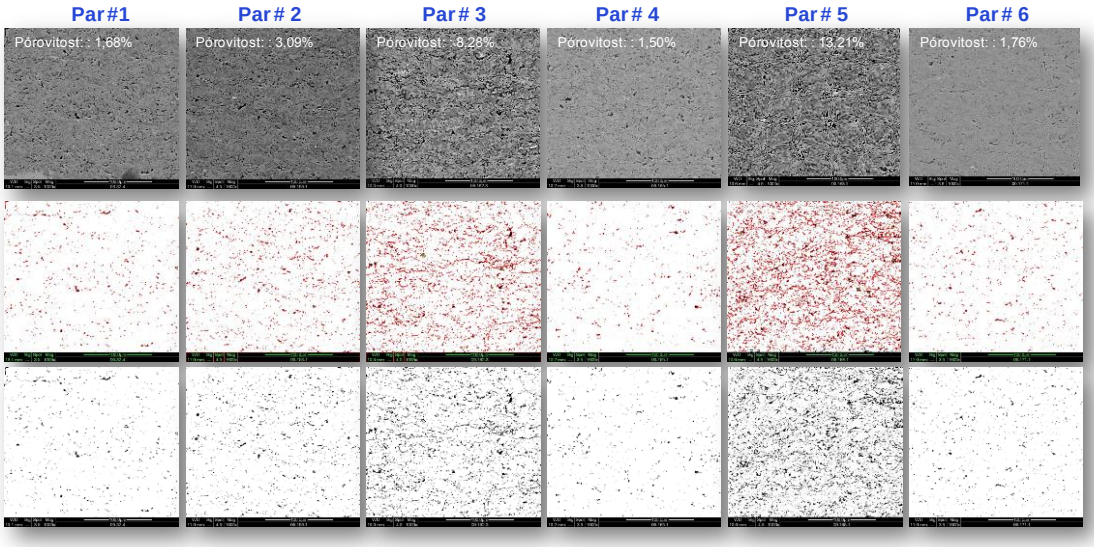
Porovnání jednotlivých mikrostruktur povlaků a jejich pórovitosti v závislosti na použitých nástřikových parametrech jsou uvedeny na *Obr. 8.1.4 - Obr. 8.1.9*. Z mikrostruktur jednotlivých povlaků je vidět snižující se hodnota pórovitosti se zvyšujícím se použitým ekvivalentním poměrem.

Z měření zbytkového napětí v experimentálních povlacích byla zjištěna jediná závislost společná pro všechny povlaky. Jednalo se o zvýšení tlakového napětí se zvyšujícím se tlakem ve spalovací komoře. Konkrétně došlo u povlaků $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY a WC-$Cr_3C_2$-Ni ke zvýšení tlakového napětí a ke snížení tahového napětí u povlaku CoNiCrAlY při použití parametrů č. 1 a č. 2, kdy byl zachován stejný ekvivalentní poměr, ale zvýšen tlak ve spalovací komoře a tedy rychlost částic. Jiný společný trend nebyl zjištěn.

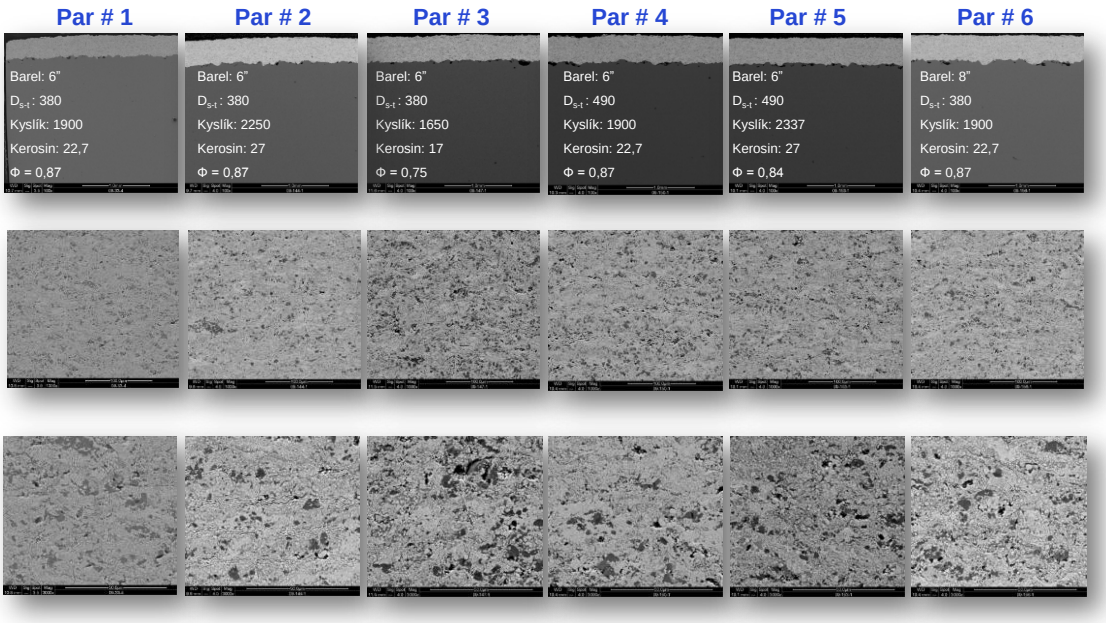
Mechanismus posunu k tlakovým napětím může být spojen s vyšší rychlostí částic, čímž roste vliv tzv. peening efektu, kdy dopadající částice působí svojí velkou kinetickou energií na již vytvořenou vrstvu. To má za následek vnesení tlakového napětí do povlaku.



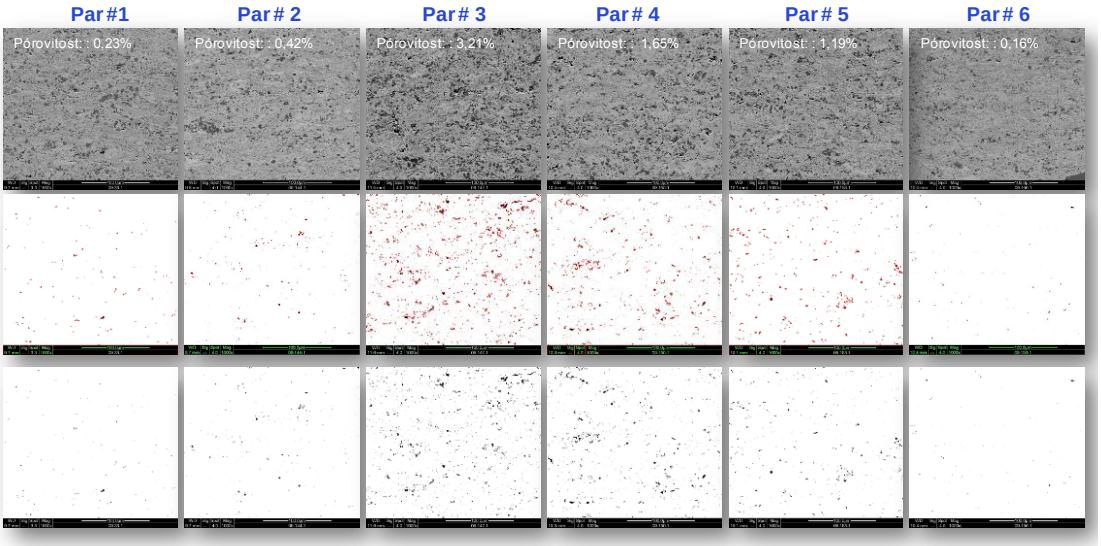

Obr. 8.1.4 Srovnání mikrostruktury povlaku $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY stříkaného různými parametry, zv. 100× 1000×, 3000× shora dolů



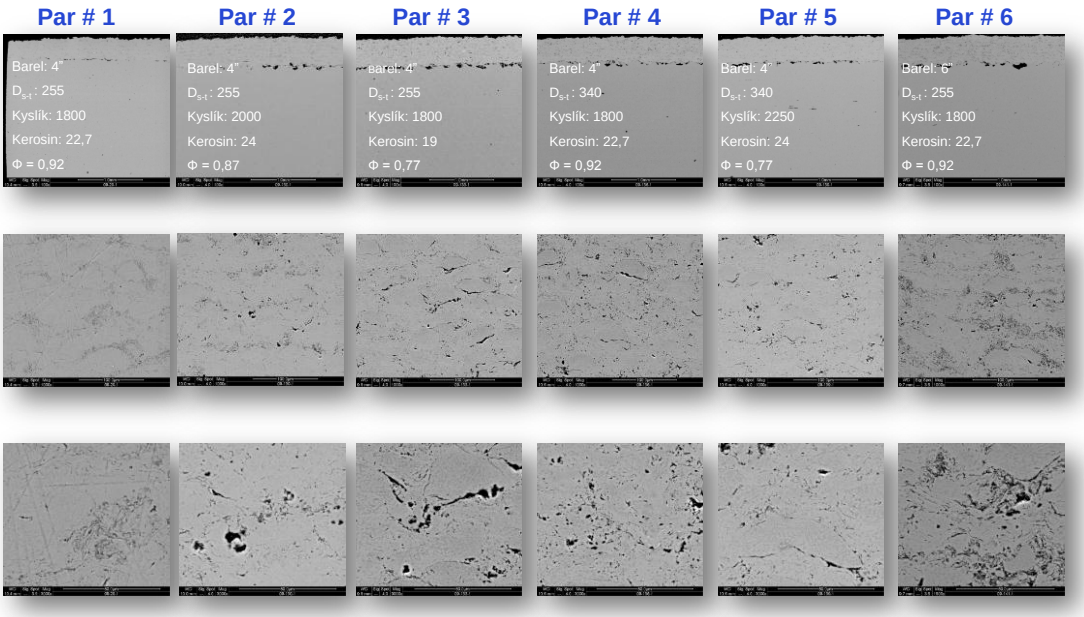

Obr. 8.1.5 Hodnocení pórovitosti pomocí obrazové analýzy povlaku $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY stříkaného různými parametry, zv. 1000×



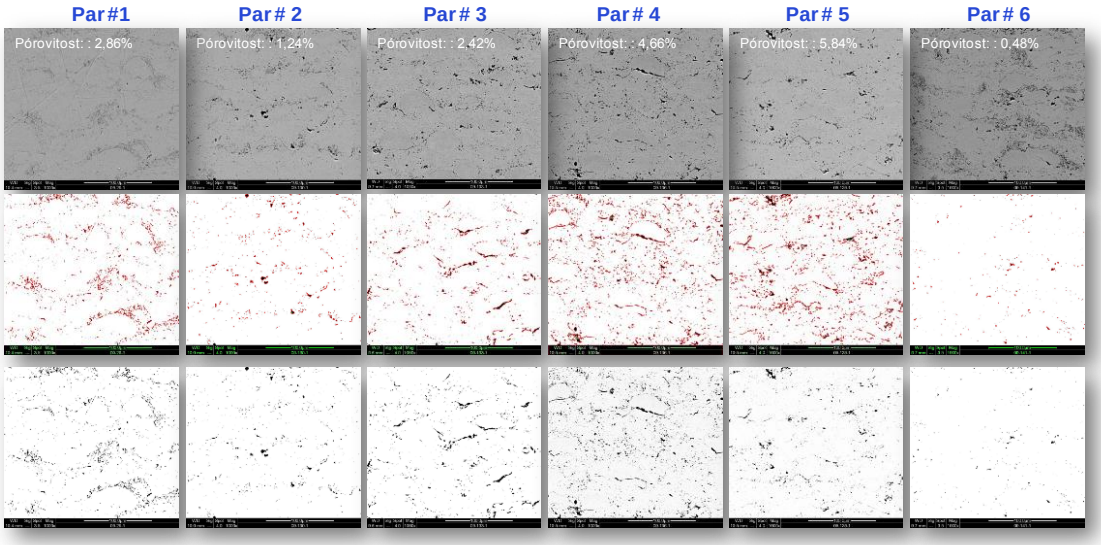

Obr. 8.1.6 Srovnání mikrostruktury povlaku WC-$Cr_3C_2$-Ni stříkaného různými parametry, zv. 100× 1000×, 3000× shora dolů




Obr. 8.1.7 Hodnocení pórovitosti pomocí obrazové analýzy povlaku WC-$Cr_3C_2$-Ni stříkaného různými parametry, zv. 1000×




Obr. 8.1.8 Srovnání mikrostruktury povlaku CoNiCrAlY stříkaného různými parametry, zv. 100× 1000×, 3000× shora dolů




Obr. 8.1.9 Srovnání mikrostruktury povlaku CoNiCrAlY stříkaného různými parametry, zv. 1000×

Zajímavé je, že nebyl potvrzen pozitivní vliv rostoucí teploty na tlakové napětí v povlacích popsaný v pracích [38,39]. Naopak byl pozorován opačný efekt. Pozitivní vliv rostoucí teploty bývá spojen s větším teplotním ovlivněním substrátu s povlakem, a tím i s vnesením většího termálního napětí (thermal stress) do povlaku v důsledku rozdílného koeficientu teplotních roztažností povlaku a substrátu.

Tento efekt se pravděpodobně neprojevil, neboť experiment pro zkoumaní tohoto efektu nebyl experiment vhodně nastaven. Použití jiné délky barelu u parameterů č. 1 a č. 6 totiž mělo pouze za následek lepší protavení částic (viz výsledky pórovitosti par. č. 1 a č. 6), avšak minimálně ovlivnilo teplotu substrátu, která má vliv na velikost termálního napětí.

Naopak se pravděpodobně díky lepšímu protavení částic projevil vliv tahového napětí vneseného do povlaku vlivem kontrakce jednotlivých částic prášku (tzv. quenching stress), který má za následek zpravidla vnesení tahového napětí.

Mechanismus posunu k tahovému napětí při použití delšího barelu lze tedy vysvětlit pomocí většího efektu quenching než thermal efektu u obou povlaků $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY a WC-$Cr_3C_2$-Ni. Výsledky pro povlak CoNiCrAlY nejsou hodnotné, neboť pro parametry č. 1 nebylo možno hodnoty změřit.

U všech experimentálních povlaků bylo pozorováno snížení jejich drsnosti s rostoucím tlakem ve spalovací komoře. Tento fakt je zajímavý, neboť u některých autorů nebyl tento efekt pozorován [38]. Rovněž byl pozorován pozitivní vliv větší délky barelu na snížení hodnot drsnosti a to u všech měřených povlaků.

Výsledky měření drsnosti povlaků stříkaných různými parametry ukazují na poměrně velkou závislost. Vysledované závislosti poukazují na fakt, že u povlaků s nižšími naměřenými drsnostmi se rovněž projevují lepší mechanické vlastnosti jako např. hodnoty tvrdosti, nebo odolnost proti opotřebení. To platí pro všechny tři druhy povlaků.

Příčinou snížení drsnosti povrchu povlaků je pravděpodobně lepší protavení částic a jejich vyšší dopadové rychlosti. To způsobí vhodnější podmínky pro ideální rozprostření jednotlivých splatů, čímž dojde rovněž k zvýšení homogenizace struktury, snížení pórovitosti apod.

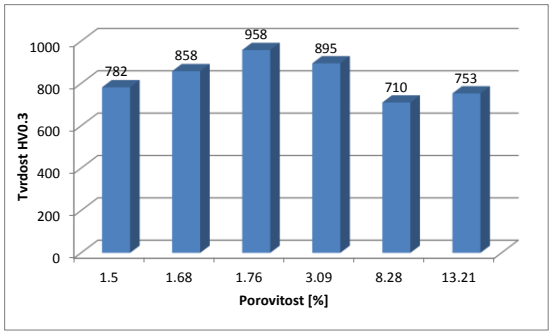
Výsledky měření depoziční účinnosti se lišily v závislosti na experimentálním materiálu. Nebylo tedy možno vysledovat společný trend pro všechny materiály. To je pravděpodobně spojeno s různými vlastnostmi materiálů prášku, jejich tvarem a způsoben výroby.

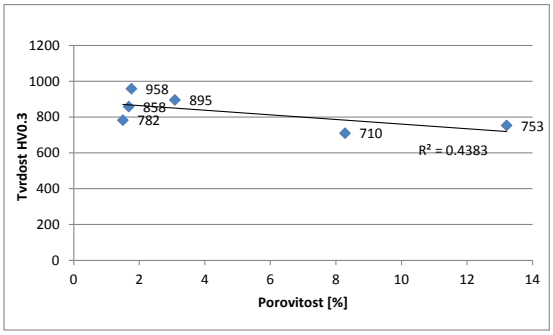
Výsledky měření mikrotvrdosti povlaků prokázaly výrazný vliv nástřikových parametrů na stav mikrostruktury, a tedy i tvrdosti jednotlivých materiálů. Obecně se dá říci, že tvrdost povlaků roste se zvyšujícím se tlakem ve spalovací komoře. Tento efekt byl pozorován u všech měřených povlaků.

Rovněz byl zjištěn vliv teploty na hodnoty tvrdosti. S rostoucí teplotou docházelo k nárůstu tvrdosti. Tento efekt byl prokázán testem s použitím delšího barelu u porovnání parametrů č. 1 a č. 6. U všech měřených povlaků došlo k nárůstu tvrdosti při použití delšího barelu. Tento efekt je pravděpodobně způsoben lepším protavením částic. To má za efekt snížení pórovitosti povlaků, které má rovněž pozitivní vliv na zvýšení hodnot tvrdosti. Tyto závěry jsou graficky znázorněny na *Obr. 8.1.10-8.1.12.*

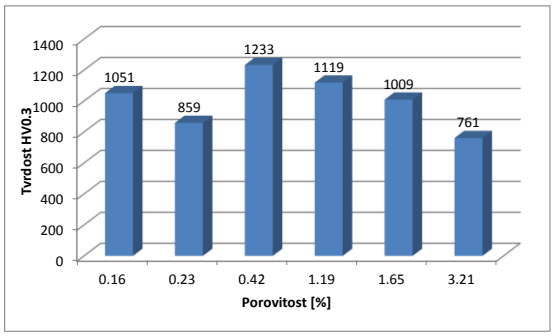
Vyšší teplota může rovněž zvýšit obsah oxidů v povlaku, čímž může narůst hodnota tvrdosti. Rovněž může v některých případech docházet k tvorbě sekundárních fází, které se vyznačují vyšší tvrdostí než původní karbidické fáze. Jejich přítomnost pak může ovlivnit naměřené hodnoty tvrdosti. Přítomnost těchto fází je však zpravidla považován za negativní jev.

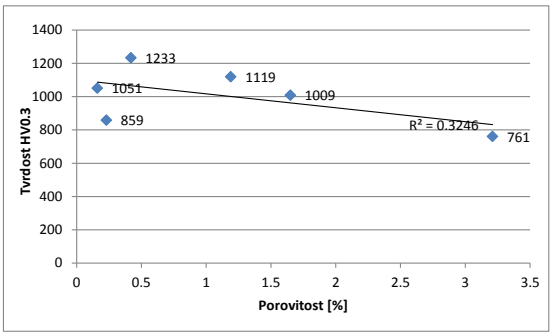
Výsledky měření odolnosti proti abrazivnímu opotřebení korespondují s výsledky měření tvrdosti dle Archardova zákona - vztahu mezi tvrdostí a odolností proti abrazivnímu opotřebení, jak je znázorněno na *Obr. 8.1.13.* Největší odolnost byla u povlaků na bázi cermetů a to především u povlaku na bázi WC-$Cr_3C_2$-Ni.



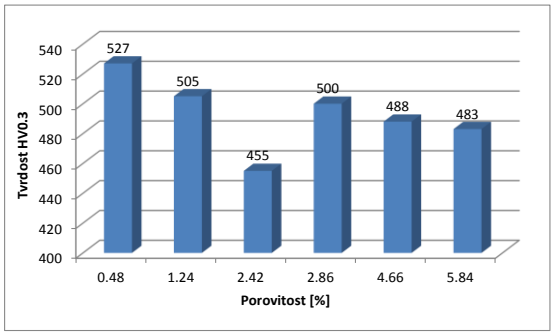



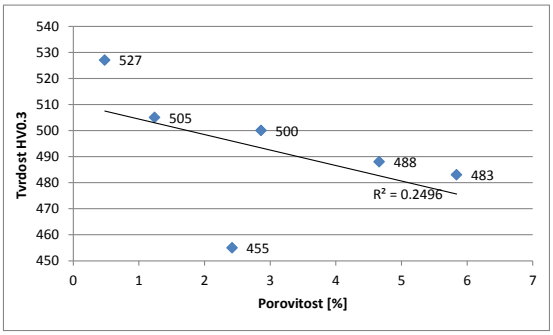

Obr. 8.1.10 Závislost hodnot mikrotvrdosti HV0,3 na změřené pórovitosti povlaků $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY,



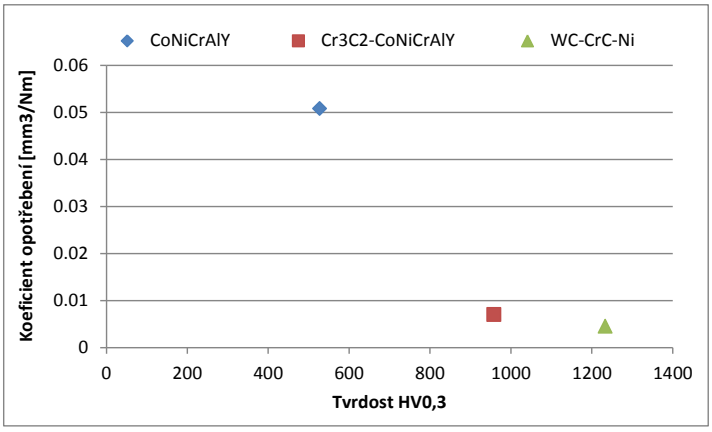

Obr. 8.1.11 Závislost hodnot mikrotvrdosti HV0,3 na změřené pórovitosti povlaků WC-$Cr_3C_2$-Ni



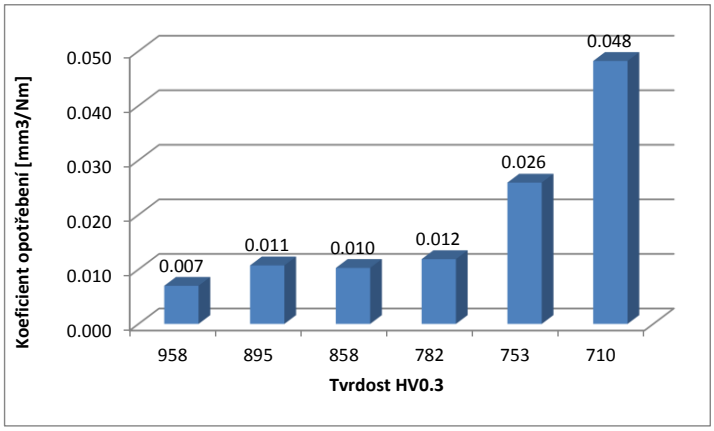

Obr. 8.1.12 Závislost hodnot mikrotvrdosti HV0,3 na pórovitosti povlaků CoNiCrAlY

U povlaku $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY byla zjištěna závislost odolnosti opotřebení na mikrotvrdosti v povlaku, jak je uvedeno na *Obr. 8.1.14*. To může být spojeno s mechanismem opotřebení u cemetových povlaků, u kterých je mechanismus opotřebení zpravidla spojen s tzv. pull-out efektem, kde dochází k postupnému vytlačování jednotlivých karbidických částic. Tento mechanismus je pozorován u povlaků s homogenní mikrostrukturou a nízkým obsahem pórovitosti [52].




Obr. 8.1.13 Graf srovnání abrazivní odolnosti experimentálních povlaků v závislosti na jejich tvrdosti, povlaky nastříkané parametry s nejvyšší tvrdostí jednotlivých povlaků

V případě povlaků s vyšší pórovitostí a nehomogenní strukturou může docházet ke změně mechanismu opotřebení, kdy jsou abrazivními zrny odstraňovány větší objemy materiálu. To je způsobeno nízkými hodnotami koheze a slabou vazbou jednotlivých splatů, popř. nedokonalým uchycením karbidických zrn v kovové matrici [53].

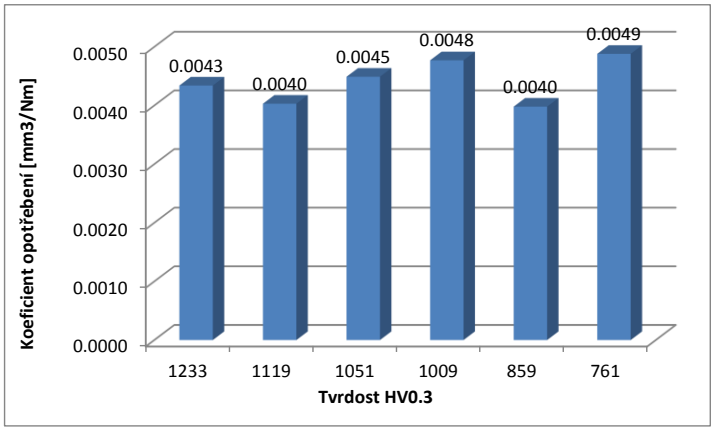



Obr. 8.1.14 Závislost abrazivního koeficientu opotřebení na změřené mikrotvrdosti HV0,3 povlaků $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY

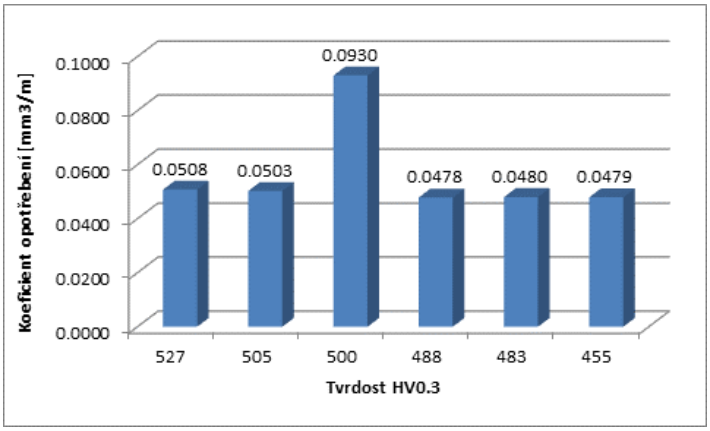
Na *Obr. 8.1.17* je povrch povlaku $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY po abrazivním testu. Jednalo se o povlak s maximální tvrdostí nastříkaný parametry č. 6. Z fotografie v módu sekundárních elektronů je z povrchové topografie vidět, že mechanismus opotřebení je částečně spojen s odstraňováním větších objemů materiálu, dále pak praskáním karbidických zrn karbidů $Cr_3C_2$ a rýhováním v povrchu spojeným s plastickou deformací.

U povlaku WC-$Cr_3C_2$-Ni na *Obr. 8.1.15* je mechanismus odlišný především s ohledem na poměr výše popsaných mechanismů. Jelikož pórovitost pro všechny použité nástřikové parametry povlaků WC-$Cr_3C_2$-Ni byla výrazně nižší než u povlaků $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY není mechanismus odstraňování objemů materiálu na úrovni splatů prakticky přítomen. To vysvětluje výrazně nižší objemové úbytky u tohoto povlaku. Hlavním mechanismem opotřebení je tedy porušování karbidů a jejich postupné odstraňování spolu s kovovou matricí abrazivními zrny [54, 55].

Na *Obr. 8.1.18* je znázorněn povrch povlaku WC-$Cr_3C_2$-Ni po testu s typickým porušením jednotlivých karbidických zrn. Delaminace splatů není přítomna. Rozdíly v opotřebení jsou pro všechny povlaky WC-$Cr_3C_2$-Ni téměř neznatelé.




Obr. 8.1.15 Závislost abrazivního koeficientu opotřebení na změřené mikrotvrdosti HV0,3 povlaků WC-$Cr_3C_2$-Ni

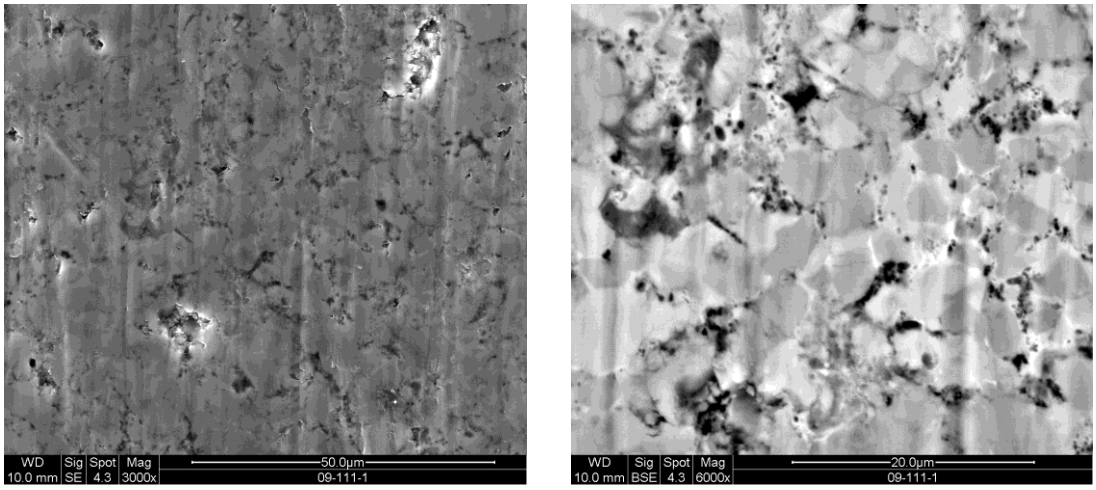



Obr. 8.1.16 Závislost abrazivního koeficientu opotřebení na změřené mikrotvrdosti HV0,3 povlaků CoNiCrAlY

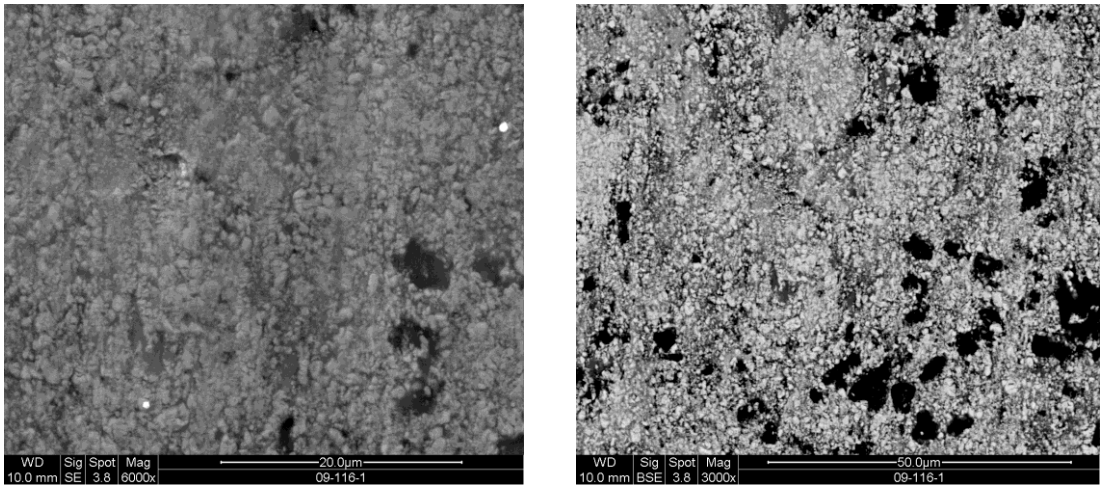
Výsledky testů abrazivního opotřebení jsou zajímavé, neboť ačkoliv byly zjištěny významné rozdíly v hodnotách tvrdosti povlaků, odolnost proti opotřebení se lišila velmi málo. V tomto případě je zřejmé, že mechanismy opotřebení jsou ovlivňovány i jinými faktory než pouze tvrdostí. Jako hlavní faktory podílející se na odolnosti byly identifikovány hodnoty a charakter zbytkových napětí, který má vliv na hodnoty lomové houževnatosti povlaků. Podrobněji je tato problematika rozebrána např. v [56, 57].

U povlaků na bázi slitiny CoNiCrAlY nebyla zjištěna závislost velikosti opotřebení na použitých nástřikových parametrech viz *Obr. 8.1.15*. Pouze u povlaku nastříkaného parametry č. 1 byl pozorován vyšší koeficient opotřebení. S ohledem na fakt, že hlavním mechanismem opotřebení je oddělování větších objemů materiálu rýhováním, spojeným s výraznou plastickou deformací viz *Obr. 8.1.19* nelze důvod výrazné odchylky v koeficientu opotřebení u parametrů č.1 blíže identifikovat.

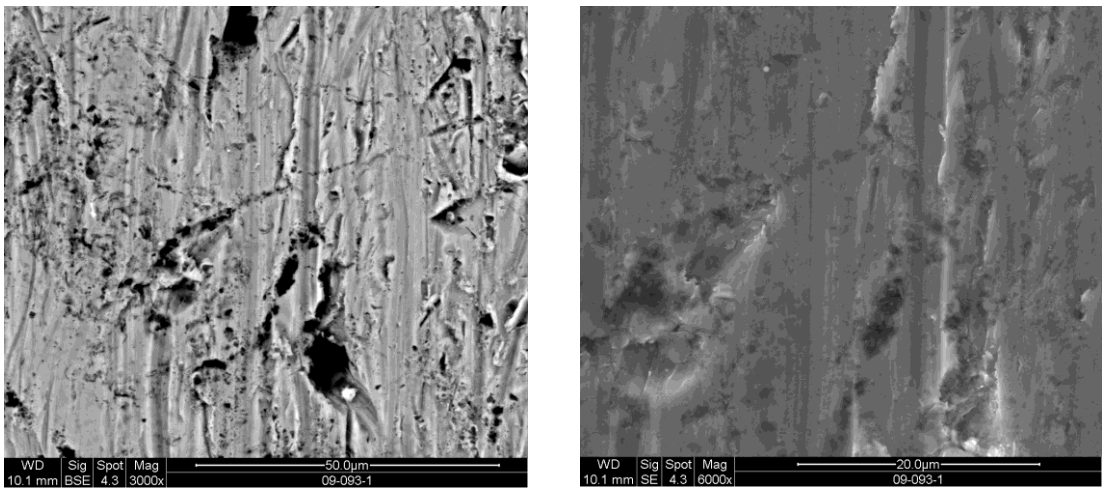
Z výsledků abrazivních odolností povlaků pro všechny experimentální druhy povlaků vyplývá, že ačkoliv je tvrdost jedním z hlavních faktorů ovlivňujících odolnost proti opotřebení pro jednotlivé druhy materiálů, z výsledků pro jednotlivé materiály je vidět, že i další faktory, jako strukturní stav nebo obsah a velikost pórů mohou hrát důležitou roli, takže tvrdost jakožto hlavní hodnotící faktor může být v některých případech zavádějící.




Obr. 8.1.17 Detail povrchu povlaku $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY po abrazivním testu, SEM, sekundární elektrony, zvětšeno 3000× (vlevo), $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY, SEM, zpětně odražené el. zvětšeno 6000× (vpravo)




Obr. 8.1.18 Detail povrchu povlaku WC-$Cr_3C_2$-Ni po abrazivním testu, SEM, sekundární elektrony, zvětšeno 6000× (vpravo), zpětně odražené zvětšeno 3000× (vpravo)




Obr. 8.1.19 Detail povrchu povlaku CoNiCrAlY po abrazivním testu, SEM, zpětně odražené el., zvětšeno 3000× (vlevo), SEM, sekundární elektrony, zvětšeno 6000× (vpravo)

Výsledky jednotlivých testů pro všechny hodnocené materiály jsou uvedeny v kapitole 5. Výsledky měření podávání prášku ukázaly pro všechny měřené typy povlaků lineární závislost na otáčkách podávacího šneku. Ze zjištěných závislostí lze velice dobře stanovit potřebné otáčky pro dané podávání a naopak.

Při nastavování podávání prášku je však vždy nutno zohlednit jejich měrnou hmotnost. Ta se pro jednotlivé druhy materiálů výrazně liší a tak se u některých materiálů může stejné váhové množství projevit až dvojnásobným množství objemu prášku podávaného do nástřikové pistole. To může způsobit ovlivnění nástřikových parametrů a stabilitu procesu nástřiku. V nejhorším případě může dojít až k zacpání barelu v nástřikové pistoli.

Hodnoty měření přilnavosti v tahu bylo u všech povlaků stříkaných různými parametry vyšší než 60 MPa, což jsou poměrně vysoké hodnoty poukazující na vysoké rychlosti částic při dopadu. V závislosti na hodnotách přilnavosti nebyla vysledována žádná zásadní souvislost mezi hodnotami přilnavosti a nástřikovými parametry.

Dále byl pro jednotlivé hodnocené materiály změřen vliv množství průtoku nosného plynu. Ten byl hodnocen především s ohledem na stopu plamene po dopadu částic na podložku. Z hlediska praktických průmyslových aplikací se jedná podobně jako měření množství podávání prášku o technologický parametr, který musí zajistit kruhovitost stop a zamezit zacpání barelu nástřikové pistole, čímž by došlo přerušení procesu nástřiku. Pro všechny povlaky byl vyhodnocen optimální průtok mezi 6-10 l /min. Ideální hodnota byla stanovena jako 8 l / min.

V *Tab 8.1.1* jsou uvedeny jednotlivé typy zkoušek, k nimž jsou přiřazeny jednotlivé nástřikové parametry, které byly vyhodnoceny jako nejvhodnější pro dosažení požadovaných vlastností povlaku.

| Optimalizace parametrů MOK | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Materiál | Drsnost | Mikrostruktura | Napětí | Mikrotvrdost | Opotřebení | Vyhodnocení |
| 594.074 (Cr3C2-CoNiCrA | par # 6/2 | par # 6/4 | par # 1/6 | par # 2/6 | par # 6 | par # 6 |
| 551.074 (WC-Cr3C2-Ni) | par # 2/5 | par # 2/6 | par # 5/2 | par # 5/2 | par # 2-5 | par # 5 |
| 427.25 (CoNiCrAlY) | par # 4/5 | par # 2/5 | par # 4/5 | par # 2/6 | par # 4-5 | par # 5 |

Tab. 8.1.1 Tabulka výsledků základních zkoušek s vyhodnocením nejvhodnějších parametrů pro danou zkoušku a celkové vyhodnocení parametrů pro daný materiál metodou MOK, uvedeny jsou dvoje parametry s nejvhodnějšími hodnocenými vlastnostmi

Pro některé sledované odezvy se však vliv některých faktorů rozšiřuje, u některých naopak redukuje. Srovnání vyhodnocení hlavních efektů na výsledné sledované vlastnosti povlaků jsou shrnuty v *Tab. 8.1.2.*

| Faktor / Odezva | Metoda DOE | Metoda MOK | Společné faktory / Vliv na |
|---|---|---|---|
| **Drsnost Ra** | Průtok kyslíku<br>Průtok kerosinu<br>Délka barelu<br>Ekvivalentní poměr<br>Depoziční vzdálenost | Průtok kyslíku<br>Průtok kerosinu<br>Délka barelu | Průtok kyslíku<br>Průtok kerosinu<br>/<br>Rychlost částic<br>Teplota částic |
| **Zbytkové napětí** | Depoziční vzdálenost<br>Délka barelu | Průtok kyslíku<br>Průtok kerosinu | - |
| **Tvrdost HV0,3** | Ekvivalentní poměr<br>Depoziční vzdálenost<br>Průtok kyslíku<br>Průtok kerosinu<br>Délka barelu | Průtok kyslíku<br>Průtok kerosinu<br>Délka barelu<br>Depoziční vzdálenost | Délka barelu<br>Průtok kyslíku<br>Průtok kerosinu<br>Depoziční vzdálenost<br>/<br>Rychlost částic<br>Teplota částic |
| **Abrazivní odolnost** | Depoziční vzdálenost<br>Délka barelu | Nebylo hodnoceno | - |
| **Pórovitost** | Nebylo hodnoceno | Ekvivalentní poměr<br>Depoziční vzdálenost | - |

Tab. 8.1.2. Tabulka srovnání hodnocení hlavních faktorů na vybrané měřené odezvy pro metody DOE a MOK

V případě výsledků abrazivní odolnosti povlaků metoda DOE pomáhá podpořit teorii o vlivu vyšší teploty částic a tedy lepší homogenitě povlaků s nižším obsahem pórů, která je považována za hlavní vliv u abrazivní odolnosti povlaků. Tento efekt nebyl pomocí metod MOK přímo identifikován.

Naopak interpretace výsledků měření zbytkových napětí se pro jednotlivé metody liší. Zatímco u metodoy DOE byl identifikován jako jeden z hlavních faktorů ovlivňující hodnoty zbytkových napětí teplota částic, u metody MOK byl jako hlavní faktor identifikována rychlost částic. Zde je možno využít výsledků metody DOE pro interakce na *Obr. 5.8*. Z jednotlivých interakcí pro odezvu „zbytkové napětí" vyplývá, že pro kombinaci faktorů průtok kyslíku a kerosinu pro jednotlivé měřené experimentální materiály je tato interakce statisticky významná. Zvýšení průtoků má za efekt zvýšení tlaků ve spalovací komoře, a tedy vyšší rychlosti částic. Tyto závěry pak rovněž umožňují interpretaci výsledků dle metody MOK.

Podobně lze srovnat výsledky porovnání obou optimalizačních metod pro odezvu drsnost a mikrotvrdost povlaků. V tomto případě byla nalezena shoda u obou metod, kdy jako hlavní efekty byly identifikovány jak teplota, tak rychlost částic. Metoda DOE pak doplňuje některé faktory viz *Tab. 8.1.2*. Porovnání obou metod z hlediska časových a finančních kritérií je uvedeno v *Tab. 8.1.3*.

| Metoda / Kritérium | DOE | MOK |
|---|---|---|
| **Přesnost metody** | vyšší | nižší |
| **Rychlost generování výsledků** | vyšší | nižší |
| **Rychlost analýzy výsledků** | vyšší | nižší |
| **Náročnost na zavedení metody** | vyšší | nižší |
| **Pořizovací náklady** | vyšší | nižší |
| **Náročnost interpretace výsledků** | nižší | vyšší |
| **Citlivost na přesnost vstupních dat** | shodná | shodná |
| **Celkové náklady na optimalizaci** | nižší | vyšší |

Tab. 8.1.3. Tabulka srovnání hodnocení hlavních parametrů optimalizačních metod DOE a MOK

## 8.2 Diskuze výsledků tepelně-mechanické únavy a korozní odolnosti

Výsledky měření odolnosti systému povlak-substrát při tepelně-mechanické únavě poukázaly pro experimentální systémy rozdílné závislosti. U povlaku WC-$Cr_3C_2$-Ni nebyly po testu zjištěny žádné trhliny v povlaku, naopak u povlaku $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY se vyskytla trhlina v povlaku nastříkaném na substrátu z oceli 15 128 a u povlaku CoNiCrAlY byly zjištěny trhliny naopak u substrátu z oceli P91.

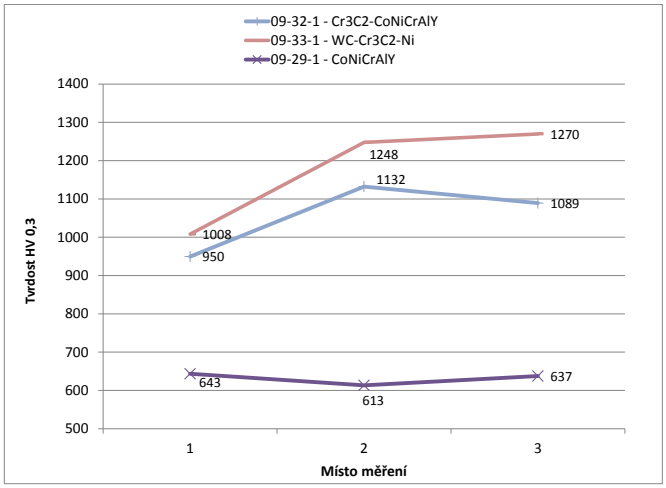
Zatímco u povlaku $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY byla zjištěna pouze jedna trhlina po celé hodnocené ploše vzorku, u povlaku CoNiCrAlY se jednalo o velký počet trhlin téměř pravidelně rozmístěných po hodnocené ploše.

V případě vyloučení vzniku trhliny u povlaku $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY nevhodným způsobem přípravy metalografických vzorků, je příčina vzniku trhliny u tohoto systému pravděpodobně spojena se zvýšenou pórovitostí a horším mikrostrukturním stavem povlaku. Toto vyplývá z naměřených hodnot pro oba cermetové povlaky, kdy jak pro WC-$Cr_3C_2$-Ni, tak i pro $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY byla pro použité parametry nástřiku č. 1 změřena srovnatelná velikost zbytkového tlakového napětí, čili vznik trhliny u povlaku $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY pravděpodobně nebude spojen s relaxací napětí povlaků při tepelně cyklickém testu. Relaxace může být spojena jak s napětím popsaném v předchozích kapitolách, tak i s krystalizací kvaziamorfní struktury povlaků po nástřiku. Její přítomnost v povlacích je prokázána např. v [57].

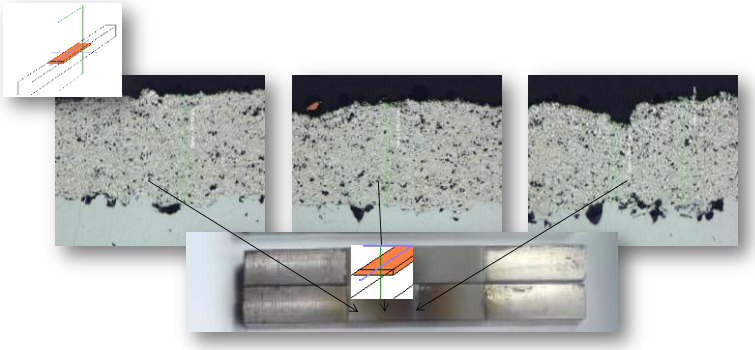
Podobně nelze předpokládat vliv materiálu substrátu, neboť amplituda při tepelně-cyklickém testu byla u obou materiálů rovněž srovnatelná. Rovněž ani nárůst tvrdosti povlaku po tepelně cyklickém testu nemusí být spojen s výskytem trhliny u povlaku $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY, neboť nárůst tvrdosti se rovněž v podobné míře projevil u obou experimentálních povlaků viz *Obr. 8.2.1.-8.2.2.*

Nárůst tvrdosti pak může být spojen s fázovými změnami v povlaku během teplotní expozice. Tyto změny a jejich vliv jsou uvedeny např. [58]. Výsledky fázové difrakční analýzy prokázaly vznik oxidických fází během tepelně-cyklické

únavy, nebyla však nalezena žádná spojitost mezi přítomností oxidických fází a trhlin v povlacích *Obr. 8.2.3.-8.2.4.*

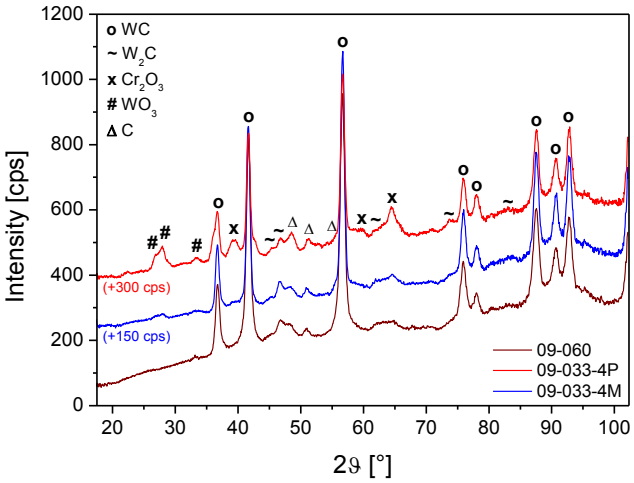



Obr. 8.2.1. Průběh tvrdosti experimentálních povlaků po testu tepelně-cyklické únavy nastříkaných parametry č. 1, místa měření 1 značí oblast konce povlaku, oblast 3 značí střed vzorku s max. tepelným ovlivněním a oblast měření tepelné roztažnosti sondou

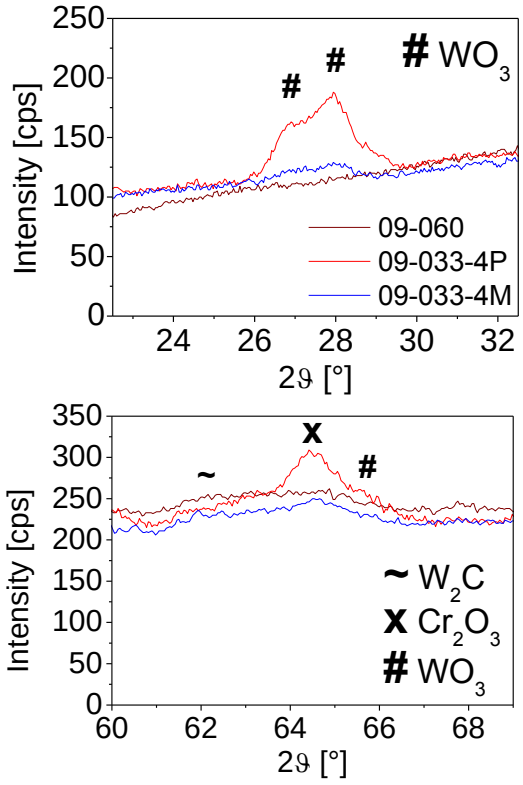


Obr. 8.2.2. Schéma směrů a oblastí odběru vzorků pro metalografické vzorky a měření mikrotvrdosti HV0,3 po testu TSR, zvětšení 100×

Hlavním faktorem ovlivňující vznik a šíření trhlin pak může být mikrostrukturní stav povlaku a především hodnota pórovitosti. Ta byla u povlaku $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY s trhlinou změřena 1,68%, zatímco u povlaku WC-$Cr_3C_2$-Ni pouze




Obr. 8.2.3. Difraktogram povlaku WC-$Cr_3C_2$-Ni, 4M značí krajní část povlaku po testu a 4P značí střední část vzorku s povlakem s maximálním teplotním ovlivněním povlaku, linie označná 09-060 je povlak bez tepelného ovlivnění




Obr. 8.2.4. Detail difrakčních linií pro jednotlivé tepelně ovlivnění části vzorku s povlakem WC-$Cr_3C_2$-Ni, u tepelně ovlivněného povlaku je v jeho středu jasně zřejmý nárůst píků oxidických fází $WO_3$ (#) a $Cr_2O_3$ (X)

0,23%. Fakt, že hodnota pórovitosti u povlaku CoNiCrAlY je 2,88% a přesto se u povlaku na substrátu 15 128 neobjevily trhliny, lze odůvodnit nižším modulem pružnosti povlaku CoNiCrAlY v porovnání s tvrdým cermetem $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY. Nelze však zcela vyloučit, že přítomnost trhliny u povlaku $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY na substrátu P91 může být způsobena vyšší amplitudou tepelné roztažnosti tohoto substrátu při tepelně cyklickém testu v porovnání se substrátem oceli 15 128.

Vliv nehomogenity povlaku, dané zpravidla nedokonale spojenými splaty, na únavovou odolnost povlaků na bázi CoNiCrAlY a TBC uvádí např. i Okazaki [59]. Ten popsal mechanismus porušení na těchto nehomogenitách, na kterých došlo k porušení povlaků dříve než na uměle vytvořené trhlině.

Podobný mechanismus vzniku trhlin bylo možno identifikovat pro systém substrát P91 a povlak CoNiCrAlY. Rovněž u tohoto povlaku byla přítomnost trhliny spojena s druhem substrátu, u kterého byla během tepelně cyklického testu změřena vyšší hodnota amplitudy tepelné roztažnosti substrátu. Zde se však projevil opačný trend, neboť trhliny v povlaku byly zjištěny u systému povlak-substrát P91.

Vliv tepelné únavy u systémů MCrAlY a TBC na degradaci takového systému uvádí např. i Kim [60]. Ten však narozdíl od výsledků této práce zjistil delaminaci mezi vrchním povlakem (TBC) a mezivrstvou na bázi MCrAlY. Šíření trhliny však probíhalo paralelně s rozhrnaním se substrátem, zatímco výsledky získané v našem experimentu prokázaly vznik trhlin kolmých k rozhraní. Jako mechanismus však Kim rovněž uvádí vliv teplotních gradientů na soudržnost systému.

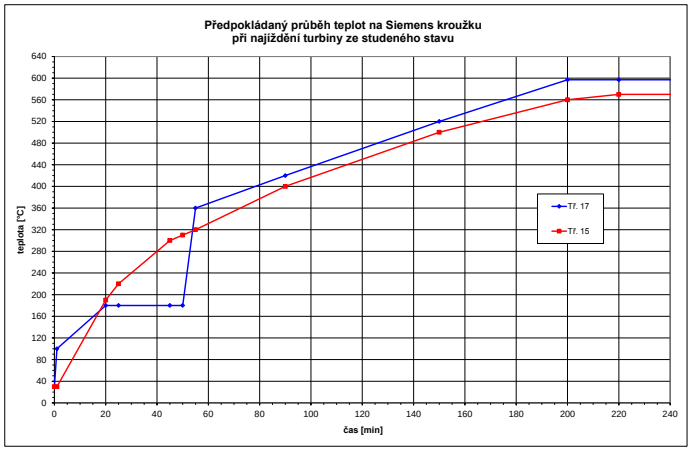
Přítomnost trhlin u systému povlak-substrát 15 128 u povlaku CoNiCrAlY, jak v oblasti maximální teploty, tak v oblasti nižších teplot poukazuje na nutnost věnovat úsilí rovněž na hodnocení systémů za nízkých teplot.

Obecně byla prokázána přítomnost kritických trhlin v experimentálních povlacích po tepelně cyklickém testu v rozpětí teplot 200-660°C. Příčina není zcela jasná, avšak na základě výsledků lze předpokládat, že pro každý systém povlak-substrát

je nutno hledat specifické mechanismy vzniku a šíření trhlin s ohledem na jejich odlišné vlastnosti.

Zajímavým jevem je experimentálně zjištěný nižší rozkmit amplitudy roztažnosti u systémů substrát-povlak s cermetovými povlaky. Vysoký modul pružnosti těchto povlaků jakoby omezoval roztažnost materiálu substrát,u a tím zvyšoval pevnost celého systému. Zde je však nutno podotknout, že tato domněnka nekoresponduje s normou, kde je zmíněno, ze žárově stříkané povlaky nezvyšují pevnost substrátu.

K podmínkám testu je nutno podotknout, že parametry byly nastaveny velmi tvrdě a rychlost ohřevu 15°C/s několikanásobně převyšuje teoretické hodnoty kalkulované pro případ reálných komponent v turbínách. Příklad nárůstu teploty při nabíhání turbníny u součásti těsnící kroužek v regulační části páry parní turbíny je uveden na *Obr. 8.2.5.* Tato skutečnost je velmi důležitá. Zhou např. popsal značný vliv rychlosti ohřevu a ochlazování na vznik a šíření trhlin [61].




Obr. 8.2.5. Předpokládaný teplotní průběh u součásti při najíždění turbíny ze studeného stavu v závislosti na druhu materiálu pro oceli tř. 15 (červeně) a tř. 17 (modře)

Dalším mechanismem způsobující vznik trhlin může být i změna poměru H/E, tedy základních mechanických vlastností, a to nejen u povlaku, ale i u substrátu.

Odolnost systému jako celku se může výrazně změnit při změněně tvrdosti a modulu pružnosti a to jak substrátu, tak povlaku. Změny v povlacích, spojené s strukturními procesy během tepelně-únavového testu, jsou např. dokumentovány v grafu na *Obr. 8.2.1* nebo na *Obr. 8.2.4*. U povlaku CoNiCrAlY jsou popsány změny mechanických vlastností především díky růstu oxidů $Al_2O_3$ při expozici povlaku v korozním prostředí. Ty jsou po nástřiku homogenně rozloženy v povlaku vlivem oxidace v plameni. Při expozici povlaku dochází k jejich růstu a dochází k vyčerpávání hliníku na úkor růstu stabilního $Al_2O_3$. To má za výsledek změnu lokálních vlastností a při působení vnějších sil dochází k porušení. Tento mechanismus je např. popsán Mercierem [62].

Výsledky povlaků po korozní zkoušce neprokázaly očekávané výsledky vysoké korozní odolnosti všech experimentálních povlaků, avšak významně přispěly k prohloubení znalostí o experimentálních povlacích za exterémních podmínek.

Stav povlaků není zcela v souladu s výsledky měření váhových změn vzorků během oxidačního testu. Tento fakt je značný např. u vzorku s povlakem $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY, kde byla hmotnostní změna v porovnání se vzorkem s povlakem WC-$Cr_3C_2$-Ni výrazně nižší, avšak jeho degradace byla značná. Naopak stav povlaku WC-$Cr_3C_2$-Ni nevykazoval vysoký stupeň degradace, neboť jeho celistvost byla na většině vzorku zachována, avšak váhová změna u tohoto vzorku byla největší ze všech měřených povlaků. Tento efekt může být vysvětlen rozdílným mechanismem degradace jednotlivých vzorků. Zatímco charakter poškození vzorku s povlakem WC-$Cr_3C_2$-Ni je způsoben spíše odlupováním povlaku z povrchu substrátu, u vzorku s povlakem $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY je charakter poškození spojen přímo s degradací samotného povlaku.

Tato skutečnost je velmi důležitá a potvrzuje experimentání výsledky z testů tepelné únavy. S ohledem na fakt, že vyšší korozní odolnost se předpokládala u povlaku $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY je velmi pravděpodobné, že hlavním faktorem ovlivňujícím odolnost proti korozi byl v tomto případě opět stav mikrostruktury povlaku, především homogenita rozložení jednotlivých fází a stupeň pórovitosti.

Výrazně vyšší stupeň pórovitosti povlaku $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY umožnil při vysokých tlacích páry její penetraci skrze póry dovnitř povlaku a tím jeho silnou vnitřní degradaci, jak bylo dokumentováno na *Obr. 7.8*. Adheze však u tohoto systému zůstala zachována.

Naopak povlak WC-$Cr_3C_2$-Ni si i po testu zachoval mikrostrukturní integritu a stupeň jeho degradace byl v porovnání s povlakem $Cr_3C_2$-CoNiCrAlY nízký. Větší váhový přírůstek tak může být způsoben prudkou oxidací substrátu po proniknutí na rozhraní substrátu a povlaku.

Tento mechanismus degradace nemusí být prakticky významný, neboť jeho efekt se dá eliminovat vhodným konstrukčním řešením přechodu povlaku do substrátu. S ohledem na prostorově omezenou konstrukci experimentálního enklávu bylo nutno zhotovit vzorky malých rozměrů a s ohledem na náročnost nástřiku vzorků po celém povrchu byla oblast hran vzorku, jakožto kritického místa iniciace koroze, očekávána.

# Kapitola 9

# Závěr

Předkládaná práce přispívá k rozvoji poznání v oblasti vytváření HP/HVOF cermetových povlaků $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY, WC-20%$Cr_3C_2$7%Ni a superslitiny CoNiCrAlY. Práce měla za cíl nalezení optimálních nástřikových parametrů pro tyto materiály pomocí dvou experimentálních metod. Metody umožnily objasnit závislosti mezi použitými depozičními parametry a výslednými vlastnostmi povlaků. Obě metody byly porovnány s ohledem na jejich časovou náročnost, rychlost uvedení do praxe, jejich přesnost a interpretaci výsledků. Byly zvládnuty dostupné techniky pro analýzu povlaků a měření jejich vlastností. Byly popsány hlavní faktory ovlivňující hodnocené vlastnosti povlaků u obou metod. Vlastnosti vytvořených povlaků byly srovnány v rámci možnosti s údaji v odborné literatuře.

Dále byly provedeny pre-testy tepelně-mechanické únavy a koroze na neoptimalizovaných povlacích za účelem zhodnocení jejich chování při podmínkách simulující provozní podmínky u součástí pracující v prostředí vysokých tlaků a teplot páry v parních turbinách. Cílem těchto testů bylo posoudit potenciál žárově stříkaných povlaků jako alternativy povrchových ochran součástí pracující v podmínkách páry.

Pro řešení disertační práce byly vyvinuty a odzkoušeny metody zkoumání žárově stříkaných povlaků:

- metodika hodnocení abrazivního opotřebení dle ASTM G-65 [63,64,65]
- metodika optimalizace pomocí metody DOE [66]
- přípravek pro měření zbytkových napětí povlaků
- metodika pro reprodukovatelné lepení vzorků pro zkoušku tahem dle ČSN EN 582

Při řešení práce byly získány následující důležité poznatky:

- Pro nástřik povlaků materiálu $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY s optimálními vlastnostmi se na základě výsledků experimentálních testů doporučují nástřikové parametry č. 6.

- Pro nástřik povlaků materiálu WC-20%$Cr_3C_2$-7%Ni s optimálními vlastnostmi se na základě výsledků experimentálních testů doporučují nástřikové parametry č. 5.

- Pro nástřik povlaků materiálu CoNiCrAlY s optimálními vlastnostmi se na základě výsledků experimentálních testů doporučují nástřikové parametry č. 5.

- Byl experimentálně prokázán vliv teploty částic na hodnoty pórovitosti, drsnosti a mikrotvrdosti HV0,3 u všech experimentálních povlaků, u povlaku CoNiCrAlY nebyl zjištěn vliv teploty částic na změnu mikrotvrdosti.

- Teplota částic je řízena především použitým ekvivalentním poměrem. Ekvivalentní poměr pouze mírně ovlivňuje teplotu plamene, ale výrazně

ovlivňuje tepelný potenciál, který způsobuje přenos tepelné energie z plamene na částice stříkaného materiálu ve formě prášku.

- Změna ekvivalentního poměru neměla v hodnoceném rozmezí zásadní vliv na hodnoty zbytkového napětí, u povlaku CoNiCrAlY nebylo možno závislost změřit.

- Teplota částic ovlivňuje stupeň pórovitosti povlaků. Pro dosažení nízkého stupně pórovitosti je nutno použít vyššího ekvivalentního poměru.

- Pórovitost byla určena jako jeden z hlavních faktorů charakterizující kvalitu a odolnost povlaků proti jejich degradaci. Byla prokázána souvislost se stupněm pórovitosti povlaků a hodnotami mikrotvrdosti HV0,3.

- Byl experimentálně prokázán vliv rychlosti částic na hodnoty zbytkových napětí, drsnosti a mikrotvrdosti HV0,3 u všech experimentálních povlaků, u povlaku CoNiCrAlY nebyl zjištěn vliv teploty částic na změnu mikrotvrdosti HV0,3.

- Změna rychlosti částic neměla v hodnoceném rozmezí zásadní vliv na hodnoty pórovitosti u všech experimentálních povlaků. Naopak u povlaku $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY byl zjištěn mírný vliv rychlosti částic na změnu hodnot pórovitosti.

- Rychlost částic je řízena tlakem ve spalovací komoře.

- U obou cermetových materiálů $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY a WC-20%$Cr_3C_2$-7%Ni bylo pro všechny použité nástřikové parametry změřeno tlakové zbytkové napětí v povlacích. Naopak u povlaku CoNiCrAlY bylo změřeno pouze tahové zbytkové napětí.

- Byl experimentálně prokázán vliv různé délky barelu na drsnost a tvrdost povlaku u všech experimentálních povlaků. Naopak nebyl prokázán jeho vliv na změnu hodnot zbytkových napětí a pórovitosti. Vliv použité délky barelu na hodnotu pórovitosti byl zjištěn pouze u povlaku CoNiCrAlY.

- Byl experimentálně prokázán vliv depoziční vzdálenosti na hodnoty zbytkového napětí, mikrotvrdosti HV0,3 a pórovitosti u všech měřených povlaků. Vliv depoziční vzdálenosti na hodnoty pórovitosti nebyl zjištěn pouze u povlaku $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY

- Naopak nebyl prokázán vliv depoziční vzdálenosti na hodnoty drsnosti u všech hodnocených povlaků. Vliv depoziční vzdálenosti na hodnoty drsnosti byl zjištěn pouze u povlaku CoNiCrAlY.

- Nebyla prokázána obecná závislost mezi hodnotami mikrotvrdosti povlaků a jejich odolností proti abrazivnímu opotřebení. Zvyšující se tvrdost se neprojevila zvyšující se odolností proti opotřebení. Abrazivní odolnost je pravděpodobně řízena dalšími parametry jako je charakter a velikost zbytkových napětí, které ovlivňuje hodnotu lomové houževnatosti povlaků.

- Byla zaveden nový přístup pro optimalizaci procesu nástřiku pomocí metody Design of Experiments (DOE) a provedeno srovnání se stávající metodou objektivní komaparace (MOK).

- Výsledky metody DOE prokázaly dobrou shodu s výsledky MOK. V některých případech výsledky metody MOK doplnila. Zavedení metody DOE po počáteční investici do software (30.000,-Kč) a pochopení základních principů, výrazně ušetří nejen čas při vyhodnocování výsledků a jejich závislostí, ale i výrazně ušetří náklady na počty vzorků, a tím i celkové náklady na získání relevantních výsledků.

- V závislosti na výběru designu experimentu a použité metody, umožňuje metoda DOE získání validity výsledků s přesností 95 a více procent.

- Nevýhodou metody DOE je závislost na přesnosti vstupních dat a automatické nastavení úrovní faktorů při designu na takové úrovně, při kterých nemusí být získány požadované odezvy.

- Experimentální výsledky získané v této práci zatím neprokázaly vhodnost použití hodnocených žárově stříkaných povlaků pro aplikace v podmínkách vysokých teplot za spolupůsobení páry s ohledem na výsledky pre-testů tepelně-mechanické únavy (TMF) a korozních testů (SCW).

- Experimentálně byla prokázána dobrá adhezivní soudržnost cermetových povlaků $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY a WC-20%$Cr_3C_2$-7%Ni pro oba druhy substrátů ocelí 15 128 a P91. Výjimku tvořil povlak $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY na substrátu oceli 15 128. Zde byla nalezena pouze jedna trhlina. Naopak povlak CoNiCrAlY vykazoval přítomnost několika trhlin kolmých k rozhraní po celé délce povlaku.

- Experimentálně byla prokázána závislost přítomnosti trhlin kolmých k rozhraní na druhu substrátu u povlaku CoNiCrAlY. Trhliny byly prokázány pouze u systému povlak-substrát z oceli P91.

- Pravděpodobný mechanismus vzniku trhlin je na základě obdržených výsledků spojován především s kvalitou mikrostrukturního stavu s ohledem na pórovitost. Póry jsou spojovány s koncentrátory napětí a iniciátorem vzniku a šíření trhlin.

- Experimentálně nebyl prokázán vliv jiných faktorů než je změna mechanických vlastností, neboť tyto změny byly mnohem výraznější u cermetových povlaků, u kterých nebyla přítomnost trhlin identifikována.

- Vyšší odolnost cermetových povlaků může být na základě experimentálních výsledků spojena s přítomností tlakového zbytkového napětí v povlacích, které zlepšuje jejich únavové charakteristiky.

- Byla experimentálně ověřena korozní odolnost experimentálních povlaků v podmínkách páry za teploty 550°C a 24,5 tlaku MPa na substrátech ocelí 15 128 a P91. U obou systémů substrát-cermetové povlaky ($Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY a WC-20%$Cr_3C_2$-7%Ni) došlo po 150 h k jejich degradaci.

- Byla experimentálně zjištěn odlišný mechanismus degradace systémů substrát-povlak. U systémů substrát-povlak $Cr_3C_2$-25%CoNiCrAlY došlo k degradaci povlaku vlivem vnitřní oxidace kvůli vysokému stupni pórovitosti povlaku. U systémů substrát-povlak WC-20%$Cr_3C_2$-7%Ni byl mechanismus spojen s vysokým stupněm oxidace na rozhraní povlak-substrát.

- Systém povlak-substrát s povlakem CoNiCrAlY prokázal vysokou oxidační odolnost. Nebyla pozorována degradace povlaku ani na rozhraní subtrát-povlak.

- Výsledky korozní zkoušky poukazují na důležitou roli nízké pórovitosti povlaků a jejich homogenní struktury jako jednoho z činitelů ovlivňující korozní odolnost v uvedených podmínkách.

- U testů tepelně-mechanické únavy byl experimentálně prokázán vliv druhu substrátu na přítomnost trhlin. Naopak korozní testy byly na druhu substrátu jen velmi málo závislé.

S ohledem na výsledky a zkušenosti získané v experimentální části této práce se doporučuje v dalších etapách podrobnější zkoumání experimentálních povlaků za těchto podmínek:

- Testy tepelně-mechanické únavy a korozní SCW testy provést na povlacích nastříkaných vyvinutými optimalizovanými parametry a testy provést na statisticky hodnotném souboru vzorků.

- Testy tepelně-mechanické únavy a korozní SCW testy provést s různými rychlostmi ohřevu pro nalezení kritických rychlostí způsobující vznik trhlin.

- Zaměřit se na hodnocení vlivu velikosti zbytkových napětí na odolnost povlaků proti vzniku trhlin. Experimentální vzorky pro zjištění tohoto efektu by měly být nastříkány za jinak stejných podmínek, avšak s různým tlakem ve spalovací komoře.

- Vzorky pro korozní testy nastříkat na válcové vzorky s konstrukční úpravou na přechodu dle doporučení ČSN 15 520 Žárové stříkání - Doporučení pro konstrukční řešení součástí s žárově stříkanými povlaky, pro omezení vzniku koroze na hranách kvádrových vzorků.

- Měření charakteristik H/E před a po testech TMF a SCW jak u experimentálních povlaků, tak u substrátů pro poznání změn jejich vlastností.

- Přítomnost trhlin u systému povlak-substrát 15 128 u povlaku CoNiCrAlY jak v oblasti maximální teploty, tak v oblasti nižších teplot poukazuje na nutnost věnovat úsilí rovněž na hodnocení systémů za nízkých teplot.

# Použitá literatura


[1] Zahálka, F., Enžl R.: Žárově stříkané povlaky - moderní technologie tvorby povrchových ochran; časopis MM průmyslové spektrum, str. 78, Únor (2005)

[2] Zahálka, F., Enžl R.: Progresivní řešení náhrady tvrdého chromování; Odborná příloha - časopis MM průmyslové spektrum str. XX, Duben (2005)

[3] Houdková, Š., Zahálka, F., Kašparová, M., Berger, L.-M.: Tribological behaviour of thermaly sprayed coatings by elevated temperature, ITSC, Maastricht, 2.-4. June, (2008)

[4] Berger L.-M., Saaro S., Jordan, C., Neuman, T., Kasparova, M., Zahalka, F.: HVOF sprayed WC-(W,Cr)2C-Ni Coating an their properties, ITSC, Maastricht, 2.-4. June, (2008)

[5] Duchek, K., Peleška, J., Kapic, M.: Parní turbína a zvýšení účinnosti cyklu českých uhelných elektrárnách, All for Power, Březen (2009)

[6] Zahálka, F., Kašparová, M., Medlín, R.: Hodnocení poškození žárově stříkaného povlaku $Cr_3C_2$-NiCr na regulačním vřetenu, Technická zpráva VYZ/TZ/33/81/09, ŠKODA VÝZKUM, Říjen (2009)

[7] Zahálka, F., Kašparová, M.: Hodnocení poškození žárově stříkaného $Cr_3C_2$-NiCr povlaku na vřetenu VT ventilu, Technická zpráva VYZ/TZ/33/288/11, ŠKODA VÝZKUM, Říjen (2011)

[8] Novak, R.C.: Coatings for high temperature structural materials, NMAB report of the NRC, National Academic Press, Washington DC, (1996)

[9] Matějíček, J., Sampath, S. - Brand, P. C., Prask, H. J.: Quenching, Thermal and Residual Stress in Plasma Sprayed Deposits: NiCrAlY and YSZ Coatings; Acta Materialia, 1999, Vol. 42, No.7, 607-617

[10] Matějíček, J.: Processing Effects on Residual Stress and Related Properties of Thermally Sprayed Coatings, PhD Thesis, SUNY at Stony Brook, (1999)

[11] Keller, T., Pirling, T., Margadant, N., Wagner, W., Siegmann, S., Matějíček, J.: Residual Stress Measurements in Thermally Sprayed Metallic Coatings; Proceedings ILL Millenium Symposium & European User Meeting. Grenoble, Institute Laue Langevin,. s. 261-263. (2001)

[12] Bernstein, H., L., Grant, T., S., McClung, R., C., Allen, J., M.: Prediction of thermal-mechanical fatigue life for gas turbine blades in electric power generation, Sehitoglu (Ed.), ASTM STP 1186, ASTM, Philadelphia, , s. 212-238, (1993)

[13] Okazaki, M.: High Temperature Strength of Ni-base superalloy coatings, Science and Technology of Advanced Materilas 2 357-366, (2001)

[14] Raffaitin, A., Crabos, F., Andrieu, A., Monceau, D.: Advanced burner-rig test for oxidation–corrosion resistance, evaluation of MCrAlY/superalloys systems, Surface & Coatings Technology 201, 3829–3835, (2006)

[15] Stringer, J., Viswanathan, J.: Gas turbine hot section materials and coatings in electric utility application, Proceedings of ASM 1993 Materials Week 93 ASM, Pittsburgh, , s. 995-1001, (1993)

[16] He, M., Y., Hutchinson, J., W.: Crack deflection at an interface between dissimilar elastic materilas, International Journal of Solid Structures 25,s. 1053-1066, (1989)

[17] Oliveira, F., Hernández, L., Berríos, J.A., Villalobos, C., Pertuz, A., Puchi Cabrera, E.S.: Corrosion-fatigue properties of a 4340 steel coated with Colmonoy 88 alloy, applied by HVOF thermal spray, Surface and Coatings Technology 140, s. 128-135, (2001)

[18] Jonas, O.: Steam Turbine Corrosion and Deposit Problems and Solutions, Proceedings of the thirty-seventh turbomachinery symposium, , s. 211-228, (2008)

[19] Wenchao, W.: Application of a high temperature self-lubricating composite coating on steamturbine components, Surface and Coatings Technology 12–17, s. 177 –178, (2004)

[20] Berger, L.-M., S. Saaro, C. Jordan, T. Naumann, Dresden/D, Kašparova M., and Zahálka F.: HVOF-sprayed WC-(W,Cr)2C-Ni coatings and their properties, ITSC, (2008)

[21] Berger, L.-M., Saaro, S., Tobias Naumann, Kašparova, M., Zahálka, F.: Influence of feedstock powder characteristics and spray processes on microstructure and properties of WC–(W,Cr)2C–Ni hardmetal coatings, Surface & Coatings Technology, (2010)

[22] Berger, L.-M., Saaro, S., Naumann, T.,Kašparova, M. and F. Zahálka: Microstructureand properties of HVOF-sprayed WC-(W,Cr)2CNi coatings. Journal of Thermal Spray Technology (2008)

[23] Berger, L.-M, Woydt, M., Saaro, S.: Comparison of self-mated hardmetal coatings under dry sliding conditions up to 600 °C, Wear 266, s. 406–416, (2009)

[24] European patent specification No.: EP 0961 017B1, High temperature resistant rating, , Mitsubishi Heavy Industries Ltd., (1999)

[25] Houdková, Š., Zahálka, F., Kašparová, M.: Sliding Friction Behavior of HVOF Sprayed Hardmetal Coatings Under Different Load Conditions, Metal 2011, 18. - 20. 5. 2011, Brno, Czech Republic, (2011)

[26] Bolelli, G., Lusvarghi, L., Giovanardi, R.: A comparison between the corrosion resistances of some HVOF-sprayed metal, alloy coatings, Surface & Coatings Technology 202, s. 4793–4809, (2008)

[27] Brandl, W., Toma, D., Kruger, j., Grabke, H.J., Matthaus, G., in: The oxidation behaviour of HVOF thermal-sprayed MCrAlY coatings, Surface and Coatings Technology 93-95, s. 21-26, (1997)

[28] Zhang, Q., Tang, R., Yin, K., Luo, X., Zhang, L.: Corrosion behavior of Hastelloy C-276 in supercritical water, Corrosion Science 51, s. 2092–2097, (2009)

[29] Itoh Y, Saitoh M, Tamura M.: Trans ASME J Eng Gas Turbines Power 2000;122:43-9, (2000)

[30] Waki H, Ogura K, Nishikawa I, Ohmori A.: Mater Sci. Eng. A 2004; 374:129–36, (2004)

[31] Pawlowski, L.: The Science and engineering of thermal spray coatings, ISBN 0 471 952 53 2, (1995)

[32] Nicholls, J.R., Simms, N.J., Chan, W.Y., Evan, H.E.: Smart overlay coatings - concept and practice, Surface and Coatings Technology 149, 236–244, (2002)

[33] Mom , A.J.A.: NLR Report, MP 81003U, Amsterdam. (1981)

[34] Novak, R.C.: Coatings for high temperature structural materials, NMAB report of the NRC, National Academic Press, Washington DC, (1996)

[35] Lugscheider, E., Herbst, Ch., Zhao, L.: Parameter studies on high-velocity oxy-fuel spraying of MCrAlY coatings, Surface and Coatings Technology 108–109, s. 16–23, (1998)

[36] Belzunce, F.,J.,, Higuera, V., Poveda S.: High temperature oxidation of HFPD thermal-sprayed MCrAlY coatings, Materials Science and Engineering A297, s. 162–167, (2001)

[37] Scrivani, A., Carafiello, L., Lavacchi, A., Niccolai, F., Rizzi. G.: A comparative Study of High Velocity Oxygen Fuel, Vacuum Plasma Spray, and Axial Plasma Spray for the Deposition of CoNiCrAlY Bond Coat Alloy, Journal of Thermal Spray Technology, Volume 12(4) December, s. 504-507, (2003)

[38] Enžl, R.: Vysokorychlostní nástřik povlaků karbidu wolframu, Disertační práce, Západočeská univerzita v Plzni, (2001)

[39] Fiala, P.: Žárový nástřik povlaků karbidu chromu, Disertační práce, Západočeská univerzita v Plzni, (2001)

[40] Fisher, R. A.: Statistical Methods, Experimental Design, and Scientific Inference: A Re-issue of Statistical Methods for Research Workers, The Design of Experiments, and Statistical Methods and Scientific Inference; August 9, (1990)

[41] Pierlot, Ch., Pawlowski, L., Bigan, M., Chagnon, P.: Design of experiments in thermal spraying: A review, Surface & Coatings Technology 202, s. 4483–4490, (2008)

[42] Rozum, O.: Manuál k metodě DOE v software MINITAB část I (Factorial design), Technická zpráva ŠKODA VÝZKUM s.r.o., VYZ TZ-33-41-09, Plzeň, Listopad (2009)

[43] Rozum, O.: Manuál k metodě DOE v software MINITAB část II (Taguchi design), Technická zpráva ŠKODA VÝZKUM s.r.o., VYZ TZ-33-90-09, Plzeň, Listopad (2009)

[44] Rozum, O.: Manuál k metodě DOE v software MINITAB část III (Response surface design), Technická zpráva ŠKODA VÝZKUM s.r.o., Technická zpráva ŠKODA VÝZKUM s.r.o., VYZ TZ-33-84-09, Plzeň, Listopad (2009)

[45] Rozum, O.: Manuál k metodě DOE v software MINITAB část IV (Mixture design) Technická zpráva ŠKODA VÝZKUM s.r.o., VYZ TZ-33-98-09, Plzeň, Listopad (2009)

[46] Rozum, O.: Výběr návrhů experimentů v MINITAB 15 (Obecné o DOE v Minitab), Technická zpráva ŠKODA VÝZKUM s.r.o., VYZ TZ-33-42-09, Plzeň, Listopad (2009)

[47] Schwarz, D., Koukal, J., Sondel, M.: Ověření vlastností svarového spoje ocelí P91 a 15128 po dlouhodobé teplotní expozici, časopis Konstrukce, , ISSN 1803-8433, Listopad (2010)

[48] Kašparová, M., Zahálka, F., Hop, M.: Přípravek pro měření zbytkových napětí, Technologická zpráva VYZ TGZ/88/8/20, ŠKODA VÝZKUM s.r.o, Plzeň, (2009)

[49] Žárové stříkání - stanovení přilnavosti v tahu, ČSN EN 582

[50] Davis, J.R.: Handbook of Thermal Spray Technology, ASM International, Materials Park Ohio, ISBN 0-87170-795-0, (2004)

[51] Voronetski, A., Belaschenko, V.; Analysis of Potential Improvements of HVOF Based Processes, Proceedings of the 2006 Internal Thermal Spray Conference, May 15-18, Seattle, Washington, USA, (2006)

[52] Kašparová, M., Zahálka, F., Houdková, Š., Ctibor, P.: Abrasive wear of WC-NiMoCrFeCo thermally sprayed coatings in dependence on different types of abrasive sands, Kovove Mater. 48, 1–12, (2010)

[53] Zahálka, F., Houdková, Š., Kašparová, M.: Influence of properties of abrasives on wear of tungsten carbide based thermally sprayed coatings, MSMF 2007, Brno, (2007)

[54] Houdková, Š., Zahálka F. and Kašparová M.: The influence of thermally sprayed coatings microstructure on their mechanical and tribological characteristics. In: Material Science Forum, s.567-568 (2008)

[55] Zahálka, F. Houdková, Š., Enžl, R., Bláhová, O.: Trbological properties and wear mechanisms of wear resistant thermally sprayed coatings, 16th European Conference of Fracture, ECF16, Alexandroupolis, Greece, 3.-7. July, (2006)

[56] Houdková, Š., Zahálka, F., Kašparová, M.: Fracture Toughness of HVOF Sprayed Cermet Coatings Measured by Vickers Indentation, Key Engineering Materials Vol. 465, s. 475-478, (2011)

[57] Medlín R., Bláhová O., Zahálka F., Říha J.: Microstructural changes of thermally sprayed coatings after high temperature cycling, Metal 2010, 18. - 20. 5. 2010, Rožnov pod Radhoštěm, Česká Republika, (2010)

[58] Lovelock, H. L.: Powder/processing/structure relationships in WC-Co thermal spray coatings: A review of the published literature; Journal of Thermal Spray Technology, Volume 7, Issue 3, s. 357-373

[59] Okazaki, M., Yamano, H.: Mechanisms and mechanics of early growth of debonding crack in an APSsd Ni-Based supealloy TBSs uder cyclic load, Intrnational Journal of Fatigue 27, s. 1613-1622, (2005)

[60] Kim, D., J., Shin, I., H., Koo, J., M., Seok, CH., S., Lee, T., W.: Failure mechanisms of coin-type plasma-sprayed thermal barrier coatings with therml fatigue, Surface & Coatings Technology 205, , s. 451-458, (2010)

[61] Zhou, Y., C., Hashida, T.: Thermal fatigue failure induced by delamination in thermal barrier coating,: International Journal of Fatigue 24, s. 407-417,(2004)

[62] Mercier, D., Ganutt. D., B., Brochu, M.: Thermal stabilitz and oxidation behavior of nanostructured NiCoCrAlY coatings, Surface&Coatings Technology 205, s. 4162-4168, (2011)

[63] Zahálka, F.: Zařízení pro hodnocení kluzných vlastností materiálů, výzkumná zpráva VYZ 0864/06, (2006)

[64] ZAHÁLKA F.: Zařízení pro hodnocení abrazivní odolnosti materiálů, výzkumná zpráva VYZ 0866/06, (2006)

[65] Kašparová, M., Zahálka, F., Hop, M.: Zařízení pro hodnocení abrazivní odolnosti materiálů, Technologická zpráva VYZ TGZ/88/5/20, ŠKODA VÝZKUM s.r.o, Plzeň, (2009)

[66] Rozum, O., Zahálka, F., Kašparová, M., Houdková Š.: Design of Experiments in the Branch of Thermal Spraying: Key Engineering Materials Vol. 465, s. 137-140, (2011)