

**ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA STROJNÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ**



DIPLOMOVÁ PRÁCE

**Použití metody pozitronové anihilační spektroskopie pro
studium nástřiků deponovaných nadzvukovou kinetickou
depozicí**

**Cold sprayed coatings characterized by positron annihilation
spectroscopy**

AUTOR: Bc. Filip Štefaník

STUDIJNÍ PROGRAM: Výrobní inženýrství

VEDOUCÍ PRÁCE: doc. Ing. Jan Čížek, Ph.D.

PRAHA 2022

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Štefaník** Jméno: **Filip** Osobní číslo: **473566**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav materiálového inženýrství**
Studijní program: **Výrobní inženýrství**
Specializace: **Bez specializace**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Použití metody pozitronové anihilační spektroskopie pro studium nástřiků deponovaných nadzvukovou kinetickou depozicí

Název diplomové práce anglicky:

Cold sprayed coatings characterized by positron annihilation spectroscopy

Pokyny pro vypracování:

Cíl: Analyzovat deformačně zpevněné materiály připravené technologií kinetického nanášení pomocí pozitronové anihilační spektroskopie.

Pokyny k vypracování:

1. Vypracovat rešerši o technologií kinetického nanášení (CS) a metodě pozitronové anihilační spektroskopie (PSA).
2. Charakterizovat zvolené kovové materiály nanesené CS pomocí PSA
3. Korelovat získané výsledky s mikrostrukturou a ostatními materiálovými charakteristikami.

Seznam doporučené literatury:

1. Papyrin, Kosarev, Klinkov, Alkhimov, Fomin: Cold Spray Technology. Elsevier Science, 2006.
2. Schmidt, Assadi, Gartner, Richter, Stoltenhoff, Kreye, Klassen: From Particle Acceleration to Impact and Bonding in Cold Spraying. J Therm Spray Technol, 18 (5–6), 2009, 794.
3. Cizek, Janecek, Srba, Kuzel, Barnovska, Prochazka, Dobatkin: Evolution of defects in copper deformed by high-pressure torsion. Acta Mater, 59 (6), 2011, 2322.
4. Cizek, Prochazka, Kocik, Keilova: Positron lifetime study of reactor pressure vessel steels. Phys Stat Solid A - Appl Res, 178 (2), 2000, 651.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

doc. Ing. Jan Čížek, Ph.D. Ústav materiálového inženýrství

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:

Datum zadání diplomové práce: **30.03.2022**

Termín odevzdání diplomové práce: **31.07.2022**

Platnost zadání diplomové práce: _____

doc. Ing. Jan Čížek, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce

prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomant bere na vědomí, že je povinen vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

Datum převzetí zadání

Podpis studenta



Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně, a to výhradně s použitím pramenů a literatury, uvedených v seznamu citovaných zdrojů. Nemám závažný důvod pro použití tohoto školního díla ve smyslu § 60 Zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon).

V Praze dne:

.....

Podpis



Poděkování

Chtěl bych poděkovat doc. Ing. Janu Čížkovi, Ph.D. za vedení této diplomové práce, cenné rady, připomínky k jejímu vypracování a pomoc při vypracování experimentální části. Dále bych chtěl poděkovat prof. Mgr. Jakubu Čížkovi, Ph.D. za pomoc s analýzami pomocí pozitronové anihilační spektroskopie a vysvětlení vyhodnocení těchto analýz. Také bych chtěl poděkovat Ing. Jakubu Klečkovi za pomoc s přípravou vzorků, Ing. Jakubu Veverkovi za pomoc s měřením tvrdosti a RNDr. Františku Lukáčovi Ph.D. za pomoc s XRD analýzami. Na závěr bych chtěl poděkovat své rodině za podporu během celého studia.



Anotace

Autor:	Bc. Filip Štefaník
Název:	Použití metody pozitronové anihilační spektroskopie pro studium nástřiků deponovaných nadzvukovou kinetickou depozicí
Rozsah práce:	47 str., 25 obr., 12 tab.
Akademický rok vyhotovení:	2021/2022
Škola:	ČVUT v Praze – Fakulta strojní
Ústav:	Ú12132 – Ústav materiálového inženýrství
Vedoucí diplomové práce:	doc. Ing. Jan Čížek, Ph.D.
Klíčová slova:	nadzvuková kinetická depozice, pozitronová anihilační spektroskopie, nástřiky, materiálové vlastnosti
Anotace:	Práce se zabývá studiem vlastností povrchových nástřiků tří zvolených technicky významných slitin deponovaných nadzvukovou kinetickou depozicí. Mimo SEM, EDS, XRD a měření tvrdosti jsou tyto nástřiky poprvé v historii charakterizovány pomocí metody pozitronové anihilační spektroskopie.



Annotation

Author:	Bc. Filip Štefaník
Title:	Cold sprayed coatings characterized by positron annihilation spectroscopy
Extent:	47 p., 25 fig., 12 tab.
Academic year:	2021/2022
University:	CTU in Prague – Faculty of Mechanical Engineering
Department:	Ú12132 – The Department of Materials Engineering
Supervisor:	doc. Ing. Jan Čížek, Ph.D.
Key words:	cold spray, positron annihilation spectroscopy, coatings, material properties
Annotation:	The thesis pertains to properties determination of surface coatings of three selected technically important alloys produced by cold spray technology. Aside from SEM, EDS, XRD and hardness measurement, these coatings are, for the first time in history, characterized by the positron annihilation spectroscopy method.



Obsah

1	Úvod.....	10
2	Rešerše literatury	11
2.1	Nadzvuková kinetická depozice.....	11
2.1.1	Princip metody	11
2.1.2	Zařízení pro nadzvukovou kinetickou depozici	12
2.1.3	Vlastnosti vzniklého povlaku.....	13
2.1.4	Aplikace	13
2.2	Pozitronová anihilační spektroskopie.....	17
2.2.1	Interakce pozitronu s materiálem	17
2.2.2	Měření doby života pozitronů.....	18
2.2.3	Měření Dopplerovského rozšíření.....	18
2.2.4	Aplikace	19
2.3	Vybrané slitiny	20
2.3.1	AISI 316L	20
2.3.2	Inconel 625.....	20
2.3.3	Ti6Al4V	21
3	Experimentální plán.....	22
3.1	Prášky	22
3.2	Depozice cold spray	25
3.3	Příprava vzorků	27
3.4	Charakterizace nástřiků	28
3.4.1	Skenovací elektronová mikroskopie.....	28
3.4.2	Měření tvrdosti	28
3.4.3	Rentgenová difrakce	28
3.4.4	Analýzy pomocí pozitronové anihilační spektroskopie	28
4	Výsledky a diskuse	30
4.1	Mikrostruktura	30
4.2	Chemické a fázové složení.....	32
4.3	Tvrдость.....	37
4.4	Pozitronová anihilační spektroskopie.....	38
5	Závěry	41
	Seznam obrázků	42



Seznam tabulek	43
Bibliografie	44



Seznam použitých symbolů a zkratk

ρ_D	střední hustota dislokací
v_{cr}	kritická rychlost
BSE.....	zpětně odražené elektrony
CS	cold spray
EDS	energiově disperzní spektroskopie
PAS.....	pozitronová anihilační spektroskopie
SEM.....	skenovací elektronová mikroskopie/mikroskop
TEM	transmisní elektronová mikroskopie/mikroskop
XRD.....	rentgenová difrakce



1 Úvod

S neustálým rozvojem technologií jsou na použité materiály kladeny stále větší požadavky. Tomu ovšem odpovídá vysoká cena takových materiálů a často není ekonomicky únosné z nich vyrobit celou komponentu. Jako jedno z možných řešení se v takových případech přistupuje k vytvoření odolných či funkčních povlaků a vrstev na levnějším materiálu. Technologií, kterou je možné vytvořit takové povlaky, jsou například různé typy žárových nástřiků. Tyto metody se vyznačují především vysokou produktivitou, ale na druhou stranu mají takto připravené nástřiky celou řadu nevýhod, převážně způsobených extrémním množstvím tepla vneseným do použitých materiálů.

Nadzvuková kinetická depozice je moderní metoda, která bývá zařazována mezi technologie žárových nástřiků. Oproti generačně starším žárovým metodám má vyšší produktivitu, a zároveň postrádá mnoho nevýhod těchto metod. Jedním z cílů této diplomové práce je seznámit čtenáře s principy této metody, vlastnostmi vytvořených nástřiků a s vybranými příklady aplikací. Druhá část teoretické rešerše je věnována unikátní nedestruktivní metodě zkoušení materiálů pozitronovou anihilační spektroskopií (PAS), a to včetně jejího principu, vyhodnocení a možných použití metody. Na závěr jsou v krátkosti představeny tři technicky hojně využívané materiály, konkrétně korozivzdorná ocel AISI 316L, niklová superslitina Inconel 625 a titanová slitina Ti6Al4V.

Hlavním cílem práce je aplikace metody PAS pro charakterizaci těchto tří slitin. U všech vstupních prášků byly nejprve ověřeny velikost a tvar částic a následně byly charakterizovány odpovídající nástřiky, vytvořené nadzvukovou kinetickou depozicí. Nástřiky byly pozorovány pomocí elektronového mikroskopu, byla změřena jejich tvrdost a provedeny analýzy pomocí rentgenové difrakce a pozitronové anihilační spektroskopie.

2 Rešerše literatury

2.1 Nadzvuková kinetická depozice

Metoda nadzvuková kinetická depozice rovněž známá pod anglickým názvem cold spray (CS) byla objevena v polovině 80. let minulého století doktorem Anatoliem Papyrinem a jeho kolegy z Ruské akademie věd v Novosibirsku. Po prvním představení metody mimo Rusko v roce 1994 se jí pro její unikátní vlastnosti začalo zabývat velké množství vědeckých pracovišť. V současné době se jedná o jednu z velmi progresivních metod pro tvorbu povlaků či výrobu celých dílů [1].

2.1.1 Princip metody

Při metodě CS je práškový materiál, z něhož má být vytvořen povlak, nanášen na podklad. Oproti žárovým metodám vytváření povlaků se ale metoda CS liší v tom, že částice materiálu během tvorby povlaku nejsou taveny; místo toho je využívána jejich plastická deformace. Mikrometrové částice materiálu jsou unášeny nosným plynem (nejčastěji dusík, případně helium) o vysokých rychlostech až $1\,200\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ a dopadají na základní materiál, kde ulpívají [1; 2; 3; 4].

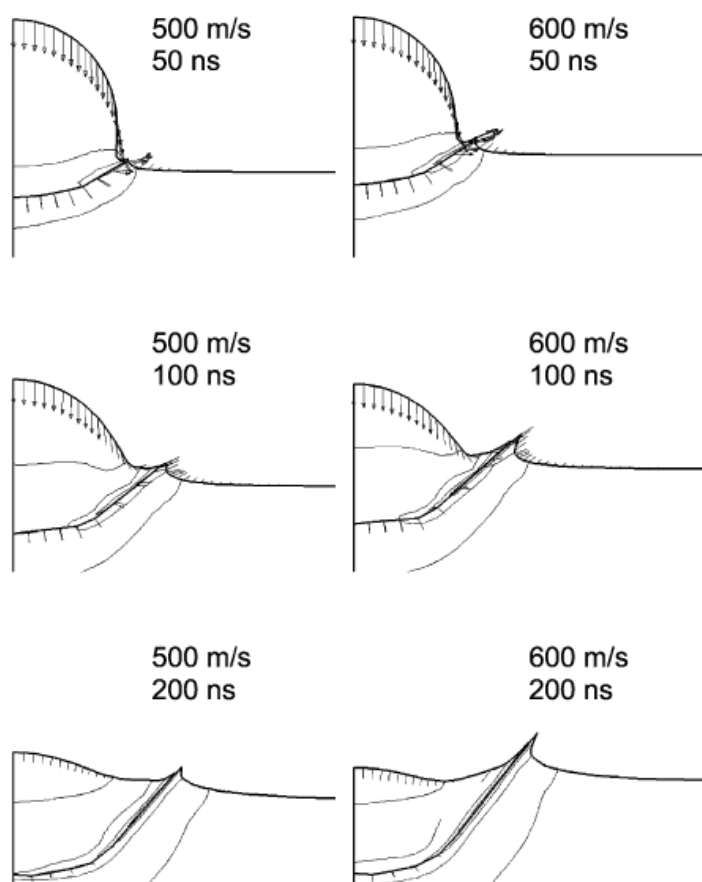
Aby byl proces úspěšný, musí částice při dopadu na podklad dosahovat alespoň kritické rychlosti v_{cr} , při níž začne docházet k adhezi částic k podkladu. Velikost v_{cr} je různá pro jednotlivé materiály, ale dá se rovněž ovlivnit parametry procesu. Velký vliv má teplota částic, kdy jejich ohřátí o několik stovek stupňů Celsia způsobí výrazný pokles v_{cr} . Tímto postupem lze mimo jiné umožnit vytvoření povlaků z materiálů a slitin, které by za pokojové teploty nebylo možné vytvořit. Dalším parametrem je velikost částic, kdy s rostoucí velikostí částic v_{cr} klesá, ale na druhou stranu velké částice se hůře urychlují a mají vyšší tepelnou kapacitu. Dále má vliv například zoxidování částic, které v_{cr} zvyšuje, a to především u malých částic díky jejich velkému specifickému povrchu. Kritickou rychlost lze spočítat z rovnice:

$$v_{cr} = \sqrt{A \frac{\sigma}{\rho} + B c_p (T_m - T)}$$

kde σ je mez kluzu materiálu částic, ρ je hustota materiálu částic, c_p je jeho teplotní kapacita, T_m jeho teplota tání, T je teplota částic při dopadu a A a B jsou konstanty [1; 2; 3; 4].

Při dopadu částice na povrch (Obrázek 1) dojde k rychlému nárůstu tlaku a po dosažení dynamické meze kluzu materiálu dojde k výrazné plastické deformaci částice. Jelikož je proces velmi rychlý (desítky nanosekund), nemůže dojít k odvodu tepla a dochází k adiabatické smykové nestabilitě, kdy je většina energie nárazu přeměněna na teplo. Teplota částice vzroste

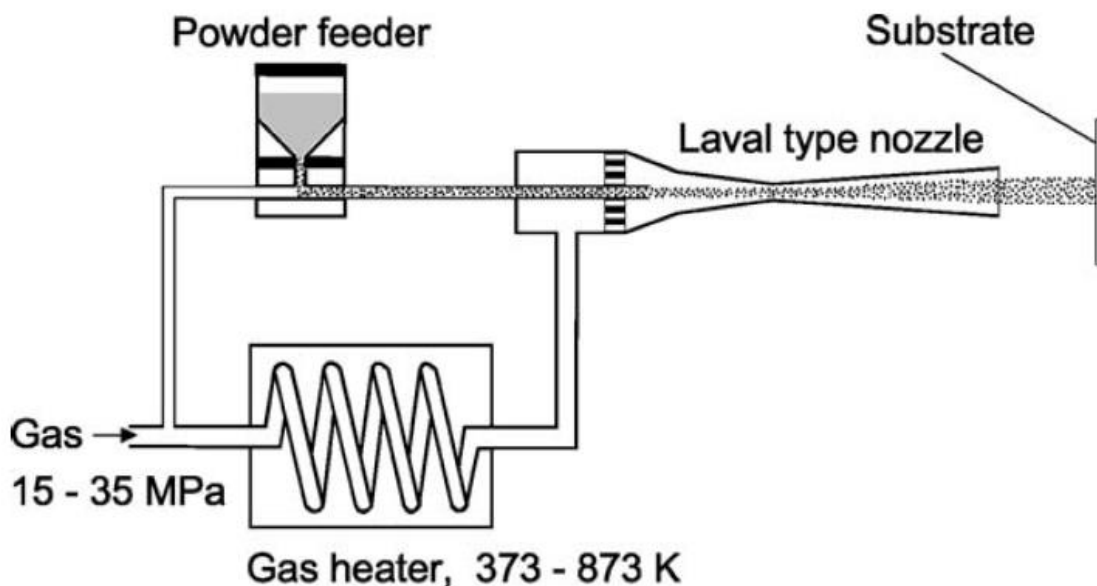
o několik stovek stupňů Celsia, což může u některých materiálů při nevhodném nastavení parametrů způsobit jejich lokální natavení. Zvýšení teploty částice rovněž způsobí její změknutí, čímž usnadní její deformaci. Výsledkem celého děje za vhodných podmínek je adheze částice k základnímu materiálu či již nanesenému povlaku a výrazně vyšší mechanické vlastnosti povlaku ve srovnání s generačně staršími technologiemi [1; 2; 3; 4].



Obrázek 1 – Simulace dopadu částice mědi na měděný povrch [3].

2.1.2 Zařízení pro nadzvukovou kinetickou depozici

Jednotlivá komerční či laboratorní zařízení pro metodu CS se liší, ale v základu se vždy skládají ze stejných součástí (Obrázek 2). Do zařízení je přiváděn pracovní plyn (nejčastěji dusík, případně helium) o vysokém tlaku řádově až desítky MPa, který je ohříván na požadovanou teplotu. Další důležitou částí je podavač prášku, který do proudu plynu dávkuje správné množství prášku. Jednotlivé částice materiálu jsou urychleny a částečně ohřáty horkým plynem a společně proudí do de Lavalovy trysky. Jak se tryska zužuje, roste rychlost plynu s práškem, až v nejužším místě dosáhne rychlosti zvuku, a v následné postupně se rozšiřující části rychlost dále roste až k několika násobkům rychlosti zvuku. Ústí trysky je poté namířeno na substrát, kde při nastavení správných podmínek částice ulpívají a vytváří nový povlak [1; 2; 3; 4].



Obrázek 2 – Zařízení pro nanášení povlaků nadzvukovou kinetickou depozicí [3].

2.1.3 Vlastnosti vzniklého povlaku

Při vytváření povlaku metodou CS nejsou částice materiálu během nanášení roztaveny, a proto u nich nedochází k výrazné oxidaci a chemickým přeměnám. Vzniklý povlak má tak prakticky totožné chemické složení jako výchozí prášek a obsahuje minimum nečistot [1; 2; 5].

Díky výrazně menšímu teplu vnesenému do podkladu oproti žárovým metodám jsou i případné deformace a reziduální napětí způsobené chladnutím výrobku/komponenty na pokojovou teplotu minimální. Rovněž se použitím metody CS zabrání vzniku nevhodných fázových přeměn a struktur, které by při žárových metodách mohly vzniknout [1; 2; 5].

Částice povlaku jsou při dopadu silně deformovány a díky tomu se v materiálu povlaku nachází velké množství dislokací, které jej výrazně zpevňují. U silně deformovaného materiálu se rovněž výrazně sníží teplota rekrytalizace, která poté může být dosažena lokálním ohřevem způsobeným přeměnou kinetické energie dopadajících částic. Tento jev se nazývá dynamická rekrytalizace a má za následek výrazné zjemnění zrna a tím pádem zlepšení mechanických vlastností. Naproti tomu velká deformace částic má za následek výrazné snížení tažnosti. Alespoň částečně ji však můžeme obnovit tepelným zpracováním [1; 2; 5].

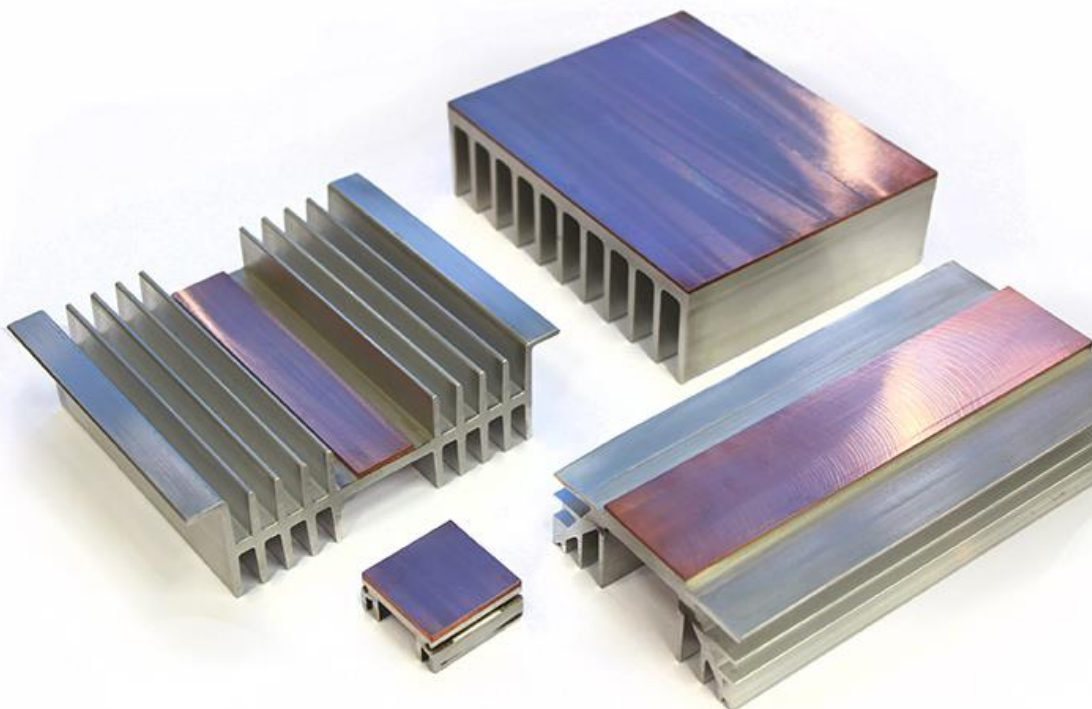
2.1.4 Aplikace

Samotný proces nanášení je vysoce produktivní s velkým využitím materiálu díky vysoké depoziční efektivitě a rovněž bezpečný kvůli nižším teplotám procesu. Další výhodou je, že před samotným nanášením není potřeba náročná příprava povrchu. Nevýhodami metody CS je problematické nanášení tvrdých materiálů s malou tažností například

keramik a vyšší cena plynu v případě použití helia. Díky výrazně převažujícím pozitivním vlastnostem nachází metoda CS celou řadu aplikací v různých oblastech [1; 2; 5].

První oblastí využití metody CS je tvorba povlaků, kdy se využívá jejich dobrých vlastností. CS povlaky se používají jako korozní ochrana například v automobilovém, leteckém, sklářském, papírnickém, chemickém, kovozpracovatelském a tiskařském průmyslu. Další možností využití povlaku vytvořeného metodou CS jsou díly s požadavkem na vysokou odolnost proti opotřebení jako například brzdové kotouče nebo formy na vstřikování plastů. Dále se tyto povlaky používají na ochranu potrubí v tepelných a jaderných elektrárnách, které musí odolávat erozi, korozi a vysoko-teplotní oxidaci [6; 7].

Díky dobré tepelné a elektrické vodivosti jsou CS povlaky rovněž vhodné pro řadu elektrotechnických aplikací jak ve výkonové elektronice, tak mikroelektronice. Například na hliníkový chladič lze metodou CS nanést měděný pásek, čímž se zlepší tepelné vlastnosti tohoto hybridního chladiče (Obrázek 3) na úroveň měděného, oproti kterému je však výrazně lehčí [6; 7].



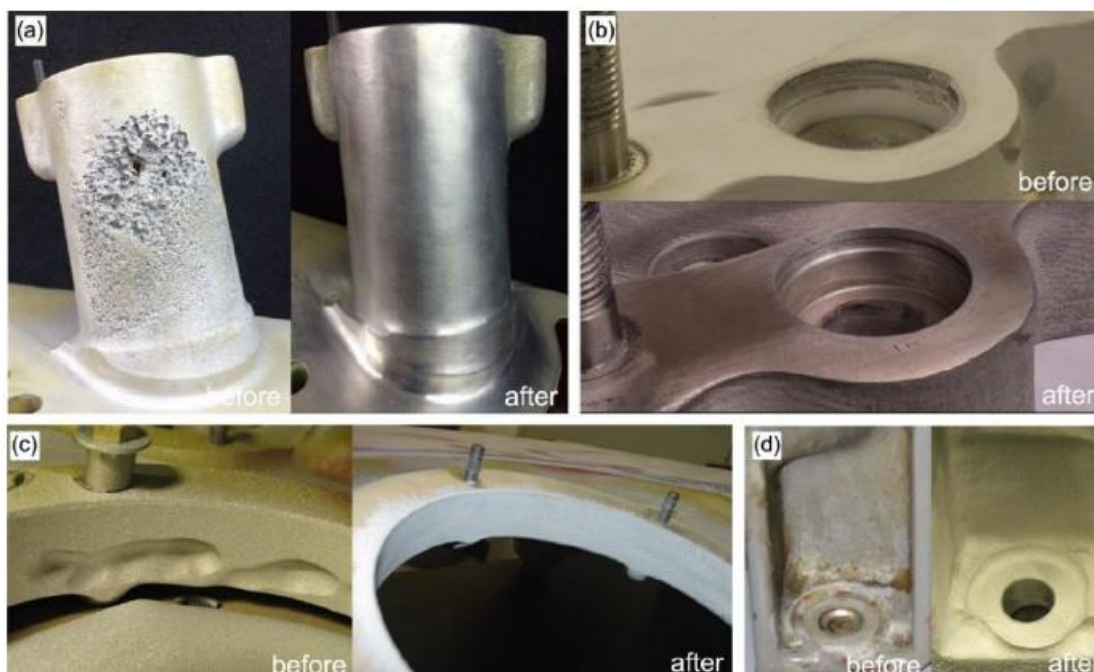
Obrázek 3 – Hybridní chladiče s vrstvou Cu nanesenou metodou CS [7].

Vaření pomocí elektrické indukce je velmi účinný a momentálně populární způsob přípravy pokrmů. Standardní materiály používané na nádobí (například hliníkové slitiny) mají nevhodné magnetické vlastnosti, a proto

je třeba na dno nádobí vyrobeného z těchto materiálů nanést feromagnetický povlak. K tomu se výborně hodí metoda CS, která je oproti běžně používaným metodám (pájení, žárové nanášení, lisování, ...) méně časově a energeticky náročná. [7]

Metodou CS je možné nahradit elektrolytické nanášení mědi při výrobě leteckého motoru, čímž došlo k výraznému zkrácení procesu (původně trval dva týdny), zlepšila se adheze povlaku a nebylo potřeba použít nebezpečné a jedovaté chemikálie potřebné pro elektrolytickou metodu [1]. Dalším příkladem použití je tvorba kompozitních povlaků skládajících se z kovové matrice (Cu, Co, Al, Ni), která dává povlaku tvárnost a umožňuje jeho nanesení, a tvrdých často keramických částic (SiC, WC, Al₂O₃), které zlepšují jeho mechanické vlastnosti [2].

Další aplikací metody CS je oprava poškozených součástí (Obrázek 4), a to především díky dobrým vlastnostem naneseného materiálu a minimálnímu tepelnému ovlivnění podkladu. Před samotnou opravou je třeba poškozené místo opracovat na hladký čistý povrch a po nanesení materiálu je nutné součást obrobit na požadovaný rozměr. Metodou CS se opravují například součástky v letectví, které musí odolávat velkému opotřebení a korozi, například převodovky z hořčíkové slitiny, lopatky z niklové slitiny, nebo hliníkové antikorozi potahy [6; 7; 8].



Obrázek 4 – Příklady oprav součástí pomocí metody CS [8].

Třetí oblastí využití metody CS je 3D tisk, kdy oproti ostatním metodám má několik výhod. Výrobní časy jsou výrazně kratší, velikost výrobku teoreticky neomezená, celá výroba je flexibilní a oproti laserovým technologiím není problém tisk z velmi odrazivých materiálů jako je měď a hliník. 3D tisk

pomocí metody CS má rovněž několik nevýhod. Podobně jako laserové technologie vytvořený povrch má značnou drsnost, a proto se metoda CS používá většinou pro výrobu polotovarů, které je třeba následně obrábět. Oproti těmto technologiím je 3D tisk metodou CS méně přesný a vytištěné součásti mají horší mechanické vlastnosti kvůli vadám přítomných ve struktuře, jejichž vliv lze výrazně potlačit tepelným zpracováním a tím zlepšit mechanické vlastnosti. Obvykle tištěné součásti (Obrázek 5) mají rotační symetrii, například se jedná o válce, hřídele, příruby, spalovací komory a trysky raket, ale s dobře navrženou oporou je možné tisknout i složitější součásti [6; 7; 8; 9].

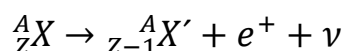


Obrázek 5 – Příklady součásti vyrobených 3D tiskem metodou CS [7].

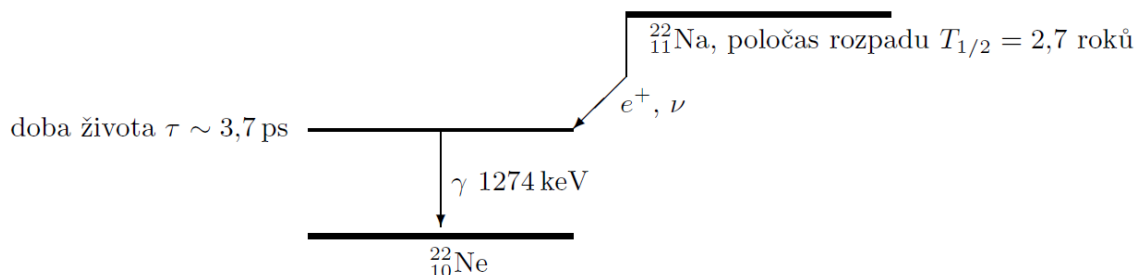
2.2 Pozitronová anihilační spektroskopie

Pozitronová anihilační spektroskopie (PAS) je nedestruktivní metoda zkoumání vlastností materiálu, která je obzvláště vhodná na detekci a kvantifikaci poruch krystalických mřížek (monovakance, shluky monovakancí, dislokace). Princip metody spočívá v bombardování zkoumaného materiálu pozitrony a následné analýze jejich interakce s materiálem vzorku [10; 11].

Pozitron je kladně nabitá částice, která je antičásticí elektronu. Vzniká například při β^+ rozpadu:



kdy se jádro radioaktivního izotopu (A_ZX) rozpadne na prvek s nižším protonovým číslem (${}^A_{Z-1}X'$) a dochází k emisi pozitronu (e^+) a neutrina (ν). Při metodě PSA se nejčastěji používá rozpad radioaktivního izotopu ${}^{22}\text{Na}$ (Obrázek 6). Energie vyzařovaných pozitronů je spojité spektrum, kdy minimální a maximální hodnoty jsou charakteristické pro prvek zářiče [10; 11; 12; 13; 14].



Obrázek 6 – Schéma rozpadu jádra radioaktivního izotopu ${}^{22}\text{Na}$ [10].

2.2.1 Interakce pozitronu s materiálem

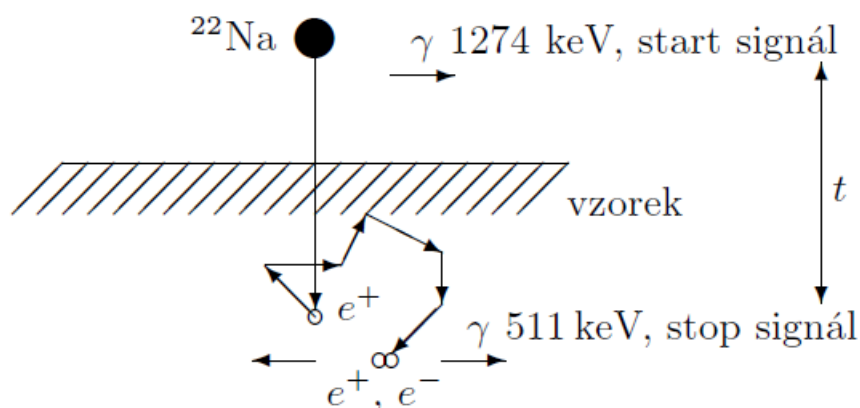
V materiálu začne v rámci procesu nazvaném termalizace pozitron velmi rychle ztrácet svoji původní kinetickou energii (stovky keV) až na hodnotu závislou na teplotě materiálu (0,039 eV při pokojové teplotě). V první fázi ztrácí pozitron svoji energii srážkami s vnitřními elektrony atomů materiálu. Tato fáze je velmi rychlá a trvá přibližně 1 ps. Když kinetická energie pozitronu klesne přibližně pod 100 eV, následuje druhá fáze. Při ní v kovových materiálech ztrácí pozitron energii především srážkami s vodivostními elektrony. Během několika ps klesne kinetická energie pozitronu pod 0,1 eV a následuje poslední fáze termalizace, kdy dochází především k rozptylu na fononech. Tato poslední fáze je nejdelší (zabere víc než 50 % celé termalizace), ale i tak se jedná o velmi rychlý proces, který trvá řádově jednotky ps [10; 11; 14; 15].

Poté, co pozitron dosáhne tepelné rovnováhy s materiálem, se pohybuje po zbytek svojí existence (v kovech řádově stovky ps) rychlostí závislou na teplotě materiálu. Jelikož původní energie pozitronu nabývá hodnot

ze spojitého intervalu, tak i penetrační hloubka se pro jednotlivé pozitrony mění. Pro zářič ^{22}Na se hodnoty pohybují přibližně od 10 do 500 μm . Rovněž je možné urychlit pozitrony na konkrétní hodnotu kinetické energie, čímž je možné přesně nastavit penetrační hloubku. Poté co dojde k anihilaci pozitronu s elektronem, jsou vyzářeny dva fotony navzájem opačným směrem. Tyto fotony mají charakteristickou energii pohybující se kolem 511 keV a jejich detekce je klíčová pro měřicí metody, kterých existuje několik typů [10; 11; 14; 15].

2.2.2 Měření doby života pozitronů

Pro tuto metodu je klíčové zachycení charakteristických fotonů (Obrázek 7), které vznikají během života pozitronu. První je vyzářen ze zářiče prakticky současně s pozitronem, má charakteristickou energii 1 274 keV a slouží jako start signál. Stop signál je detekce jednoho ze dvou fotonů vyzářených při anihilaci pozitronu. Čas mezi start a stop signálem je poté doba života daného pozitronu [10; 11; 14; 15].



Obrázek 7 – Princip měření doby života pozitronů [10].

Pro tuto měřicí metodu je zásadní, že doba životnosti pozitronu je různá nejen pro jednotlivé materiály, ale mění se i, pokud je pozitron zachycen nějakou vadou krystalové mřížky s volným objemem (například vakance, shluky vakancí a dislokace). Tím se výrazně prodlouží jeho doba života, což je způsobeno nižší hustotou elektronů v místě defektu. Jelikož jednotlivé mřížkové vady prodloužují životnost pozitronu různě, je možné určit nejen jejich typ, ale i jejich koncentraci v materiálu [10; 11; 14; 15].

2.2.3 Měření Dopplerovského rozšíření

Fotony vzniklé při anihilaci elektronu a pozitronu nemají vždy přesně energii 511 keV, ale jejich energie mírně kolísá. To je způsobeno pohybem částic během srážky (především elektronu), protože se uplatní Dopplerův jev. Čím větší má elektron hybnost, tím větší je posun od dané charakteristické energie, přičemž největší hybnost mají atomy nejbližší jádru atomu. Jednotlivé prvky mají specifickou elektronovou strukturu, z čehož vyplývá, že i naměřené hodnoty jsou pro každý prvek originální. Tak lze



porovnáním naměřených hodnot s hodnotami čistých prvků určit chemické složení materiálu v místě anihilace pozitronu, což je významná přednost této měřicí metody. Nevýhodou této metody je, že amplituda signálu je srovnatelná s energií pozadí, což je možné vyřešit použitím dvou detektorů [11; 14; 16].

2.2.4 Aplikace

Metoda PAS nachází díky svým unikátním vlastnostem široké uplatnění při studiu pevných látek, především kovů, slitin, polovodičů, polymerů a dalších makromolekulárních látek. Používá se především na zjištění typu defektů a koncentrace defektů v materiálu a s tím souvisejících vlastností materiálu. U kovů je tak možné metodu PAS například využít ke sledování radiačního poškození, které se projevuje vznikem vakancí. Kvůli malé velikosti této mřížkové poruchy je jejich detekce konkurenčními metodami (TEM, rentgenová difrakce, ...) problematická [11; 14].

Dalším příkladem aplikace metody PAS je zkoumání povrchové vrstvy oceli GCr15 po vysokorychlostním obrábění, kdy byla měřena koncentrace defektů v závislosti na zvolených parametrech obrábění. Tyto povrchové defekty mohou výrazně ovlivňovat vlastnosti celé součásti, jelikož mají velký vliv na mez únavy a tím i živostnost součásti [17].

Při studiu polovodičů lze metodou PAS velmi dobře určit množství přítomných vakancí a nečistot, které ovlivňují výsledné vlastnosti polovodiče. Základní volný objem je charakteristika polymerů, která má velký vliv na jeho fyzikální vlastnosti. Metoda PAS je jednou z moderních měřících metod, kterou je tento parametr měřitelný [18; 19].

2.3 Vybrané slitiny

2.3.1 AISI 316L

Austenitická ocel AISI 316L se vyznačuje velmi dobrou korozní odolností i v mořském prostředí a je dobře odolná i proti některým kyselinám. Dalšími výhodami této oceli jsou dobrá tvárnost, dobré mechanické vlastnosti za nízkých teplot a dobrá svařitelnost. Nevýhodami této oceli jsou nižší mechanické vlastnosti a horší obrobiteľnosť. Hlavními legujícími prvky (Tabulka 1) jsou chrom, nikl a molybden, kdy molybden výrazně zlepšuje odolnost oceli proti důlkové a štěrbinové korozi. Oproti variantě oceli AISI 316 má varianta AISI 316L nižší obsah uhlíku, což zlepšuje její korozní odolnost, ale zhoršuje mechanické vlastnosti [20; 21; 22].

Tabulka 1 – Chemické složení oceli AISI 316L udávané normou [21].

Prvek	Cr	Ni	Mo	C	Mn	Si
Hm. %	16,5-18,5	10-13	2-2,5	≤0,03	≤2	≤1

Všechny aplikace oceli AISI 316L využívají především její korozní odolnosti a její odolnosti proti chemikáliím. Používá se například v chemickém a potravinářském průmyslu na nádrže, potrubí, reaktory, výměníky tepla a další. Rovněž se hojně používá na konstrukce a součásti, které jsou v rámci svého provozu vystaveny působení mořského prostředí. Dále se z této oceli vyrábí například díly kotlů, bazény, zábradlí a čerpadla [20; 21; 22].

2.3.2 Inconel 625

Slitina niklu známá pod komerčním označením Inconel 625 má vysokou pevnost, velmi dobrou zpracovatelnost a vynikající korozní odolnost. Další výhodou této slitiny je velké rozpětí provozních teplot, které se pohybuje od kryogenních teplot až po vysoké teploty (982 °C [23]). Slitina má dobré vlastnosti díky svému chemickému složení (Tabulka 2), kdy hlavními legujícími prvky jsou chrom, molybden a niob. Vysoká pevnost slitiny je způsobena zpevněním matrice molybdenem a niobem, přičemž není potřeba precipitační vytvrzování [23; 24; 25].

Tabulka 2 – Chemické složení slitiny Inconel 625 udávané normou [23].

Prvek	Ni	Cr	Mo	Nb+Ta	Fe	Co
Hm. %	≥58	20-23	8-10	3,15-4,15	≤5	≤1

Díky své vysoké pevnosti a odolnosti proti korozi i za vysokých teplot je slitina Inconel 625 hojně používaná v letectví, především na tepelně namáhané díly jako jsou výfukové systémy, obrabeče tahu, lopatky kompresorů a další. Kvůli stejným příznivým vlastnostem je slitina rovněž hojně používaná v chemickém a jaderném průmyslu, kdy v chemickém průmyslu jsou z této slitiny vyráběny například potrubí, reakční nádoby

a výměníky. V jaderném průmyslu se slitina používá na součásti jádra reaktoru a regulačních tyčí. Kvůli své vysoké korozní odolnosti i proti působení mořské vody je Inconel 625 používán například na lodní šrouby, výfukový systém lodí, opláštění podmořských kabelů a části ponorek [23; 24; 25].

2.3.3 Ti6Al4V

Slitina Ti6Al4V je díky svým velmi dobrým vlastnostem jednou z nejpoužívanějších slitin titanu. Při své nízké hustotě $4,43 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$ [26] dosahuje vysokých pevností a dobré lomové houževnatosti. Zároveň je odolná proti korozi, vyjma prostředí s přítomností některých kyselin (například fosforečné, chlorovodíkové, sírové a fluorovodíkové). Další velkou výhodou této slitiny je její bio-kompatibilita a modul pružnosti podobný modulu pružnosti lidské kosti. Tyto vynikající vlastnosti má slitina díky své vnitřní struktuře, která je díky hlavním legujícím prvkům (Tabulka 3) hliníku (alfa stabilizátor) a vanadu (beta stabilizátor) složená z alfa a beta fáze [24; 26; 27; 28].

Tabulka 3 – Chemické složení slitiny Ti6Al4V udávané normou [24].

Prvek	Al	V	C	O	H	Fe	N
Hm. %	5,5-6,75	3,5-4,5	≤0,08	≤0,2	≤0,125	≤0,4	≤0,05

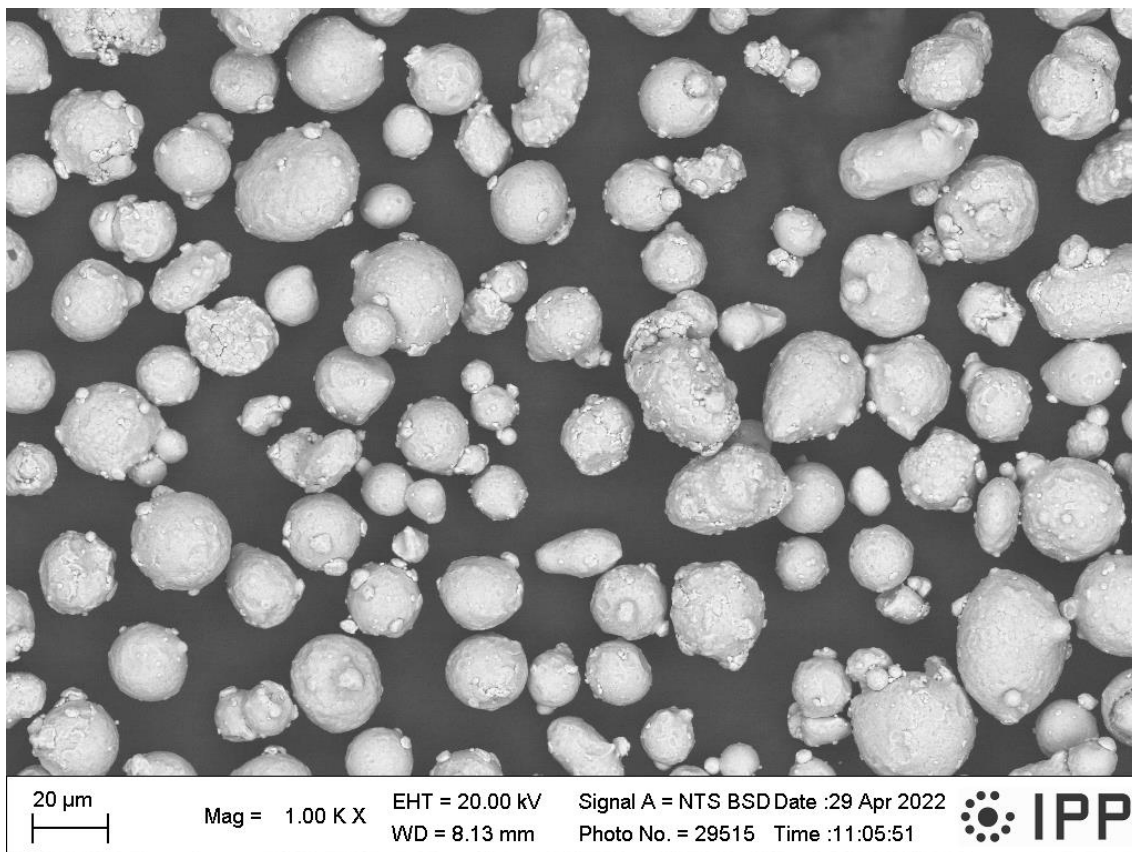
Slitina se běžně používá ve dvou stavech: žíhaném anebo precipitačně vytvrzeném, čímž se zvyšují její pevnostní vlastnosti. První velkou oblastí aplikací této slitiny je letectví a kosmonautika, kde se používá například na lopatky kompresorů, části trupu, křídla, či podvozku a další konstrukční prvky. V automobilovém průmyslu se kvůli úspoře hmotnosti nahrazuje touto slitinou ocel například u dílů karosérie, sacích ventilů a ojnice. Významné množství aplikací nachází slitina rovněž v medicíně, kde se z ní vyrábí například kloubní náhrady, nástroje, zubní implantáty a fixační prostředky. Dalšími příklady aplikací této slitiny jsou sportovní náčiní, chemická procesní zařízení a ruční nástroje [24; 26; 27; 28].

3 Experimentální plán

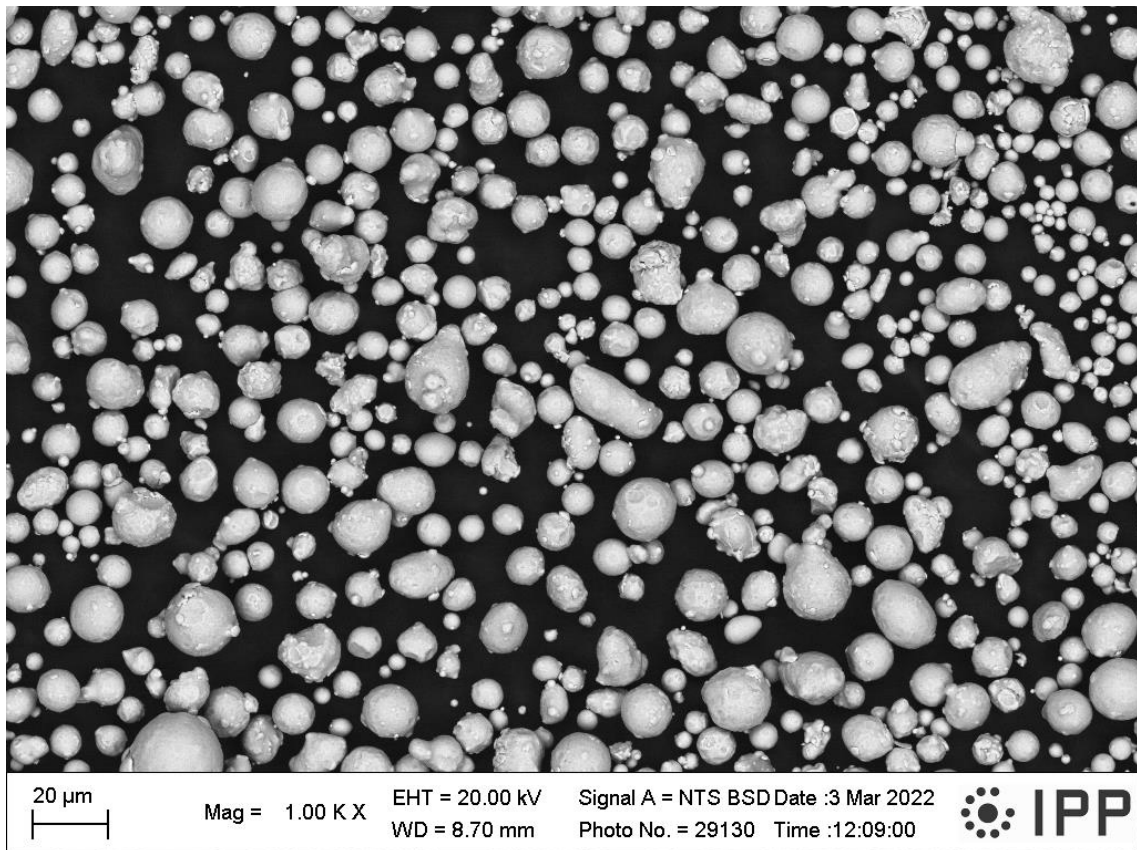
V rámci praktické části diplomové práce byly použity tři technicky hojně využívané slitiny, konkrétně korozivzdorná ocel AISI 316L, niklová superslitina Inconel 625 a titanová slitina Ti6Al4V. Všechny tyto materiály byly zakoupeny v práškové podobě a byly deponovány pomocí metody cold spray. Na vzniklých nástřících byla poté provedena charakterizace pomocí SEM, a dále měření chemického a fázového složení pomocí EDS a XRD, tvrdosti a konečně charakterizace metodou PAS.

3.1 Prášky

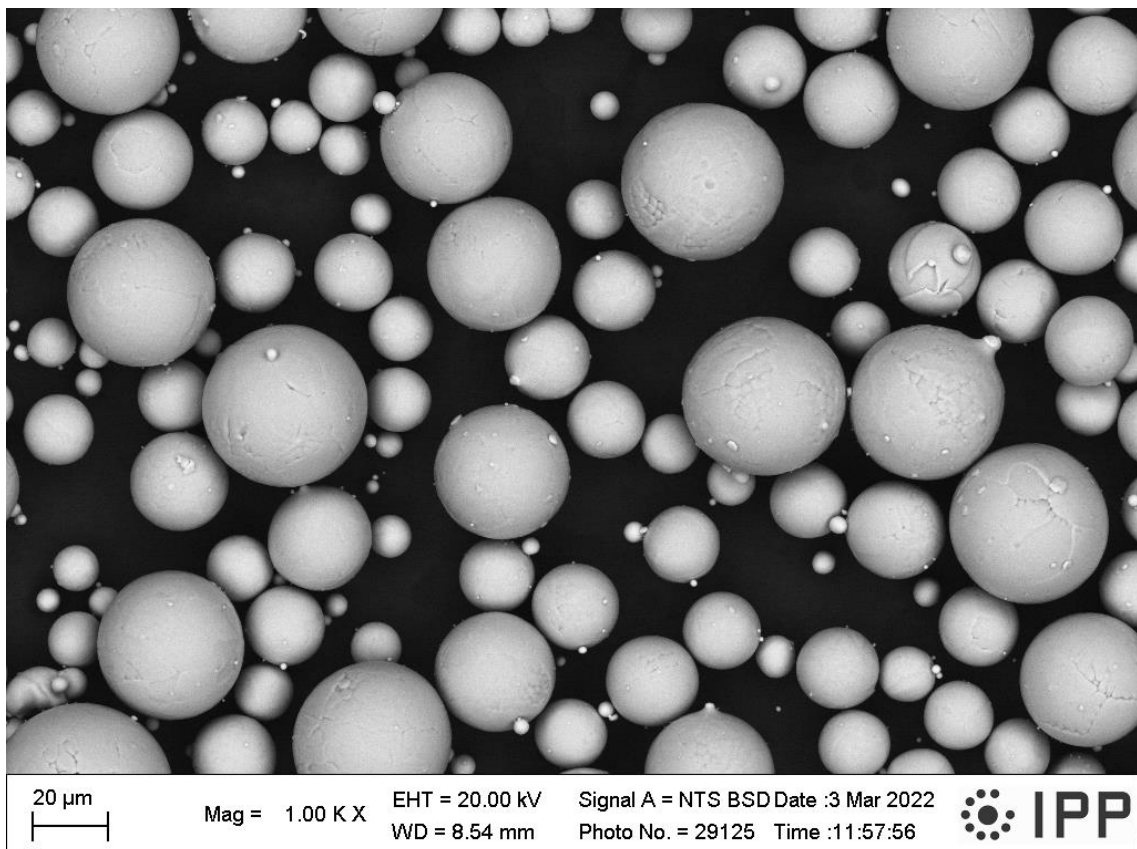
Výchozí prášky slitin AISI 316L a Inconel 625 byly atomizovány vzduchem a prášek slitiny Ti6Al4V byl atomizován plazmatem. To koresponduje s jejich převážně sférickou morfologií a částečně viditelnou dendritickou strukturou, viz Obrázek 8, Obrázek 9, Obrázek 10 (SEM Zeiss EVO MA 15). Prodejce prášků, společnost Impact Innovations GmbH, udává velikosti částic v rozmezí 15–38 μm pro AISI 316L, 5–25 μm pro Inconel 625 a 15–45 μm pro Ti6Al4V [7], což bylo ověřeno pomocí laserového difrakčního analyzátoru Mastersizer 3000 (Malvern, Velká Británie).



Obrázek 8 – Morfologie vstupního prášku oceli AISI 316L.

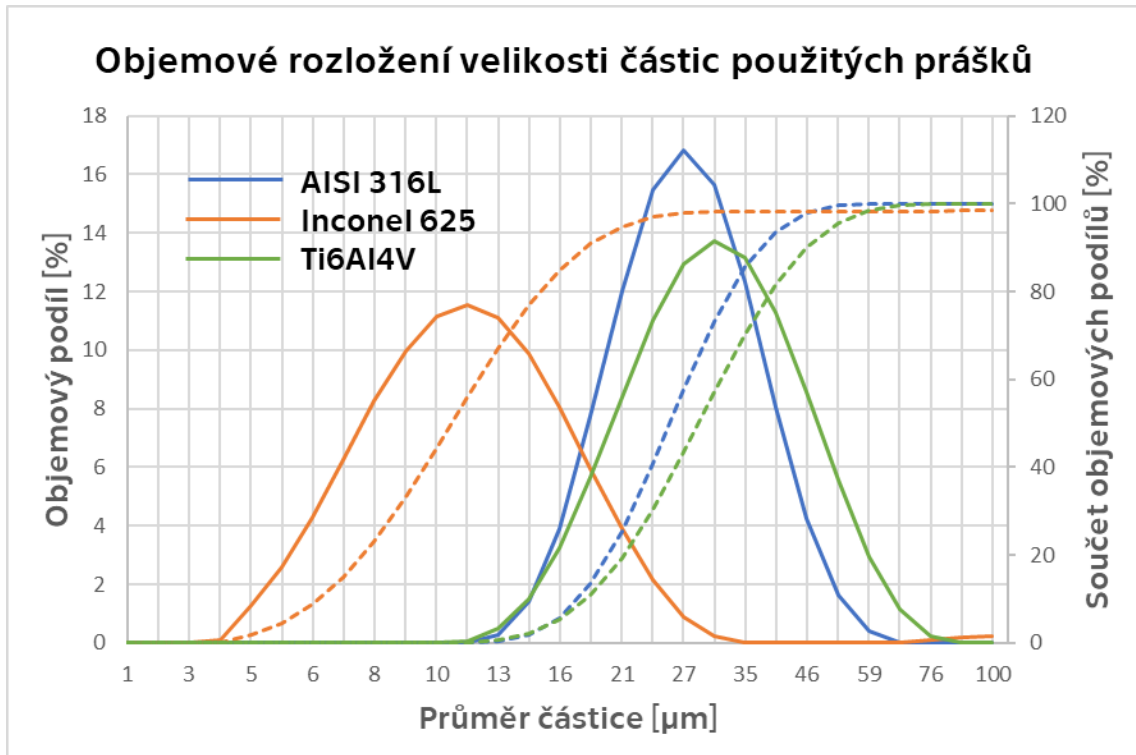


Obrázek 9 – Morfologie vstupního prášku slitiny Inconel 625.



Obrázek 10 – Morfologie vstupního prášku slitiny Ti6Al4V.

Z grafu (Obrázek 11) je patrné, že většina částic se nachází v rozmezí udávaném výrobcem. U oceli AISI 316L je to přibližně 84 % všech částic, u Inconelu 625 je v udávaném rozsahu přibližně 92,5 % všech částic, a u Ti6Al4V přibližně 88 %.



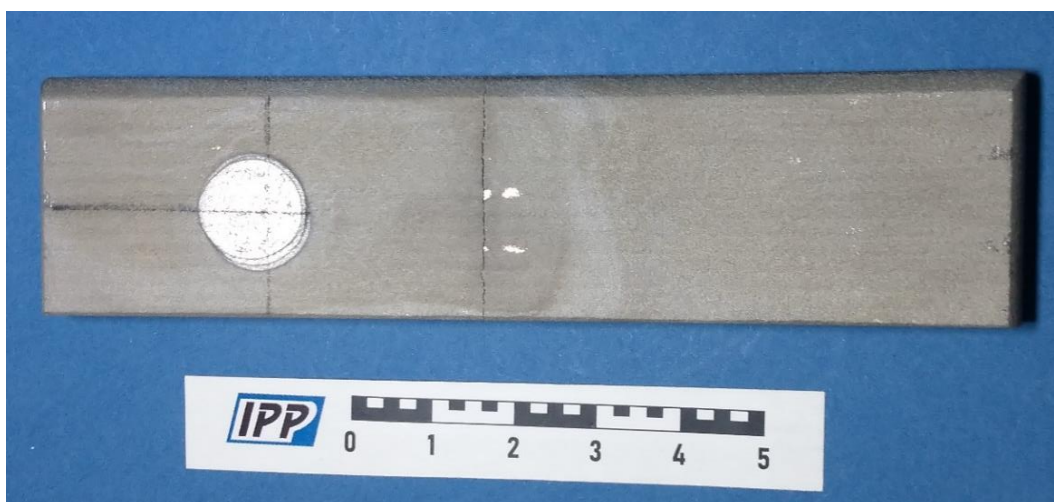
Obrázek 11 – Graf naměřeného objemového rozložení velikosti částic použitých prášků. Plnou čarou jsou zobrazeny objemové podíly a čárkovanou součty objemových podílů.

3.2 Depozice cold spray

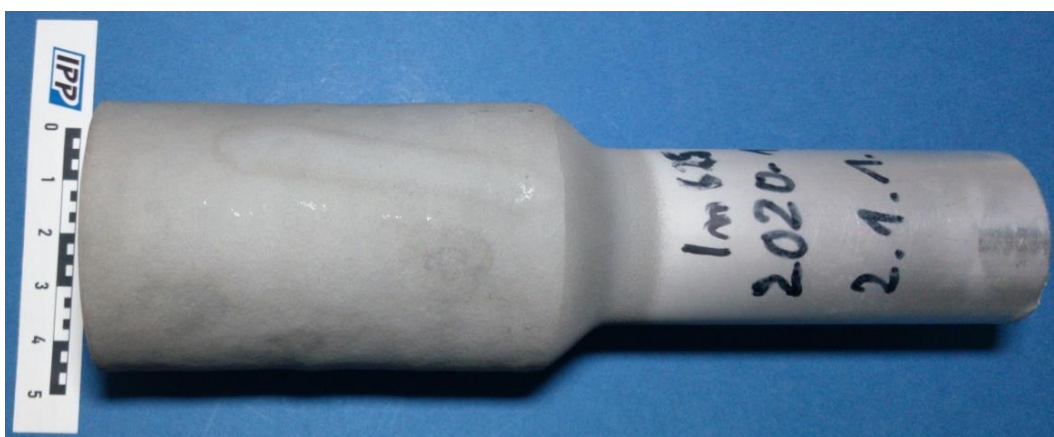
Prášky byly deponovány metodou CS pomocí systému Impact Spray System 5/11 (Impact Innovations GmbH, Německo). Jelikož mají všechny tři slitiny vysokou v_{cr} , bylo třeba pro úspěšné vytvoření povlaků použít vysoké procesní parametry (Tabulka 4). Nástřiky byly vyfotografovány (Obrázek 12, Obrázek 13, Obrázek 14) a poté z nich byly pomocí vodou chlazené pily s diamantovým kotoučem odříznuty jednotlivé vzorky.

Tabulka 4 – Procesní parametry depozice CS.

Slitina	Teplota (°C)	Tlak (MPa)	Stříkací vzdálenost (mm)
316L	1 100	5	30
Inconel 625	1 000	5,5	25
Ti6Al4V	1 000	5	30



Obrázek 12 – Nástřik oceli AISI 316L metodou CS.



Obrázek 13 – Nástřik Inconelu 625 metodou CS.



Obrázek 14 – Nástřík Ti6Al4V metodou CS.

3.3 Příprava vzorků

Pro první část měření (SEM, tvrdost, XRD) bylo z nástřiků odříznuto šest vzorků (dva od každého materiálu). Po obroušení otřepů byly tři vzorky zalisovány do černé vodivé pryskyřice PolyFast za tepla, tj. působením zvýšené teploty a tlaku. Díky obsahu uhlíku je tato pryskyřice elektricky vodivá, což bylo klíčové pro některé analýzy. Zároveň ale mohlo dojít k ovlivnění vzorků zvýšenou teplotou při zalisování, proto bylo jako referenční použito ještě zalití za studena do průzračné pryskyřice Epofix tuhnoucí po přidání činidla samovolně na vzduchu. Z výsledků je však patrné, že žádné ovlivnění zalitím za tepla nebylo při analýzách pozorováno.

Vzorky byly poté broušeny brusnými papíry s rostoucí jemností, pak diamantovou suspenzí nejprve s velikostí částic 3 μm a poté 1 μm . Na závěr bylo přistoupeno k chemicko-mechanickému leštění koloidním roztokem oxidu křemičitého OP-S.

Pro analýzy PAS byl z každého nástřiku odříznut tenký plíšek, na jehož plochu muselo být kvůli velikosti zdroje pozitronů možné vepsat kružnici o průměru minimálně 6 mm. Tloušťka plíšku přitom musí být taková, aby všechny pozitrony zinteragovaly s materiálem, což závisí na hustotě materiálu. Pro kovy je ideální, aby se tloušťka vzorku pohybovala v rozmezí 0,5–1 mm. Před samotným měřením nebylo potřeba žádné povrchové úpravy, jelikož pozitrony neinteragují s povrchem.

3.4 Charakterizace nástřiků

3.4.1 Skenovací elektronová mikroskopie

Před samotným pozorováním bylo třeba vzorky přilepit na držák vodivou páskou a pomocí stříbrné pásky vytvořit vodivé spojení mezi vzorky a držákem. Pro pozorování byl použit řádkovací elektronový mikroskop EVO MA 15 (Carl Zeiss, Německo), kdy bylo pro vyhodnocení mikrostruktury ze dvou míst každého nástřiku pořízeno osm snímků při různých zvětšeních a dále osm snímků při konstantním zvětšení z různých míst každého nástřiku. Tyto snímky byly použity na vyhodnocení porozity nástřiků analýzou obrazu (software ImageJ, NIH, USA). Zároveň bylo také změřeno chemické složení nástřiků metodou EDS a porovnáno se složením udávaným normou, z důvodu potvrzení absence chemických změn (především oxidace) během depozice metodou CS.

3.4.2 Měření tvrdosti

Pro naměření tvrdosti nástřiků byl použit univerzální tvrdoměr Q10A+ (Qness, Rakousko) a metoda podle Vickerse při zatížení 0,3 kp (1 kp = 9,81 N). Celkem bylo pro každý nástřik provedeno 25 náhodně umístěných vtisků, přičemž hodnoty výrazně se odchylojí od průměru naměřených hodnot (např. z důvodu indentace v místě lokální porozity) byly z analýzy vyřazeny.

3.4.3 Rentgenová difrakce

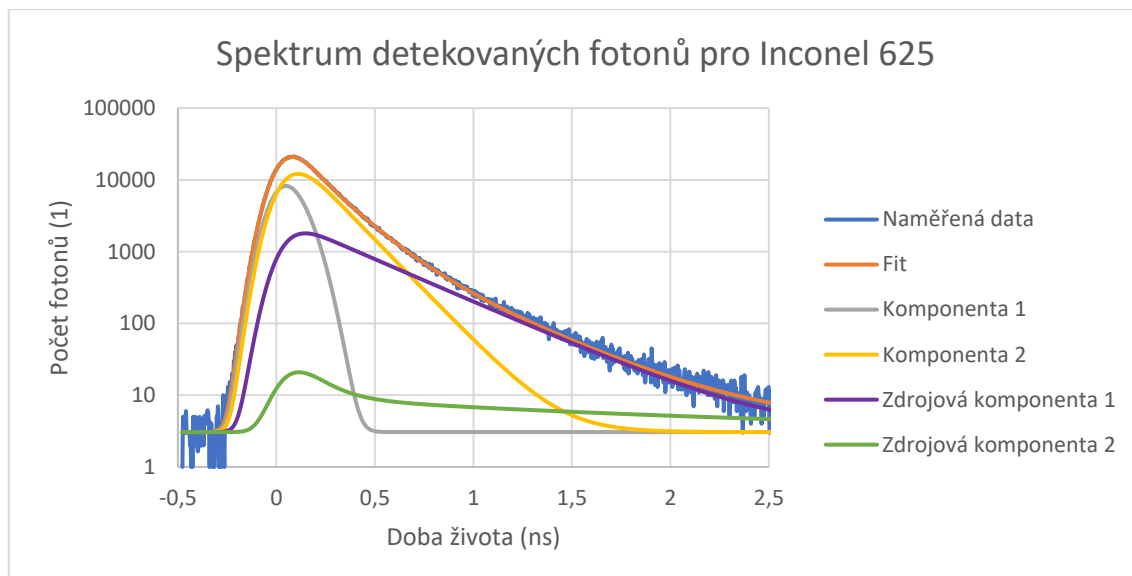
Cílem analýzy XRD bylo porovnat fázové složení vstupních prášků a odpovídajících nástřiků, přičemž měřené parametry byly zastoupení fází (vzhledem k faktu, že u zvolených slitin bylo očekáváno prakticky jednofázové složení, se jednalo spíše o potvrzení správnosti této hypotézy) a velikost krystalitů. Měření bylo provedeno na difraktometru D8 Discovery s 1D detektorem LynxEye (Bruker, USA). Naměřená spektra byla poté porovnána s databází a vyhodnocena v softwaru TOPAS (Bruker, USA).

3.4.4 Analýzy pomocí pozitronové anihilační spektroskopie

Během měření metodou PAS jsou vzorek a zářič umístěny mimo osu dvou detektorů H3378 (Hamamatsu, Japonsko), aby byl detektory zachycen pouze jeden z dvojice fotonů emitovaných při anihilaci pozitronu, které ze vzorku vylétávají opačnými směry. Část fotonů má takovou energii, že detektory proletí nedetekovány, ale i tak jich je detekováno řádově několik tisíc za sekundu. Pro analýzu je ovšem použitelné pouze malé procento, protože je třeba, aby byly úspěšně detekovány jak foton emitovaný při vzniku pozitronu, tak při jeho anihilaci. Použitelná data jsou vyfiltrována pomocí logického obvodu a jsou zaznamenána pomocí dvou digitizérů DC211 (Acqiris, Švýcarsko) s frekvencí 4 GHz.

Zpracování dat probíhá ve dvou fázích. Nejprve jsou vyfiltrovány ty fotony, jejichž energie neodpovídá energiím, které mají fotony emitované

při vzniku a zániku pozitronu. Další část dat je odfiltrována kvůli špatnému tvaru zaznamenaných pulzů, což může být způsobeno například dopadem jiného fotonu (pulz má dvě maxima amplitudy). Výrazně zredukovaná naměřená data jsou poté vynesena do grafu, kdy na ose x je doba života pozitronu a na ose y je počet detekovaných pozitronů.



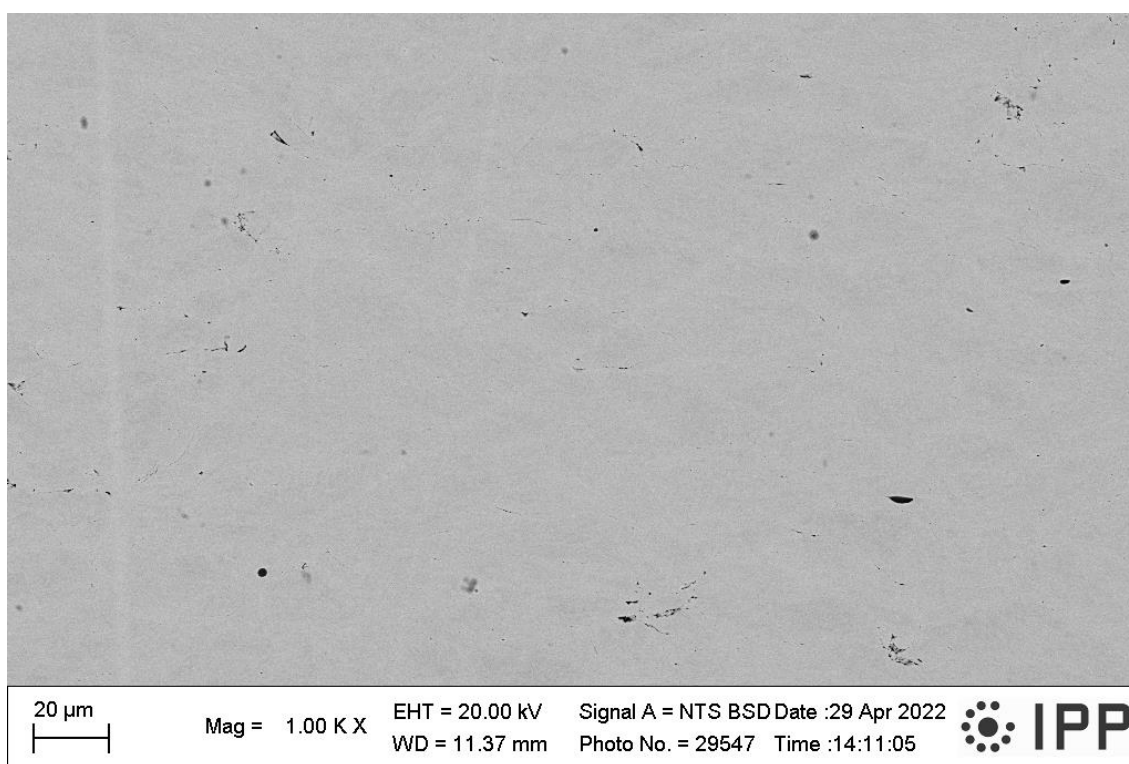
Obrázek 15 – Ukázka nafitovaného spektra pro Inconel 625.

Vynesené spektrum (Obrázek 15) je poté potřeba nafitovat pomocí matematického modelu, který se skládá z několika komponent. Vždy jsou součástí dvě zdrojové komponenty, jelikož část pozitronů anihiluje již v samotném zdroji a jeho krytu. Zbylé komponenty popisují stav vzorku a jejich počet odpovídá množství typů poruch krystalové mřížky přítomných v materiálu, či pozitronům anihilujícím v nezachyceném stavu. Z času žvostnosti pozitronů jednotlivých komponent je poté určeno, o jakou vadu se jedná a z jejich intenzit je možné vadu matematicky kvantifikovat (např. určit hustotu dislokací).

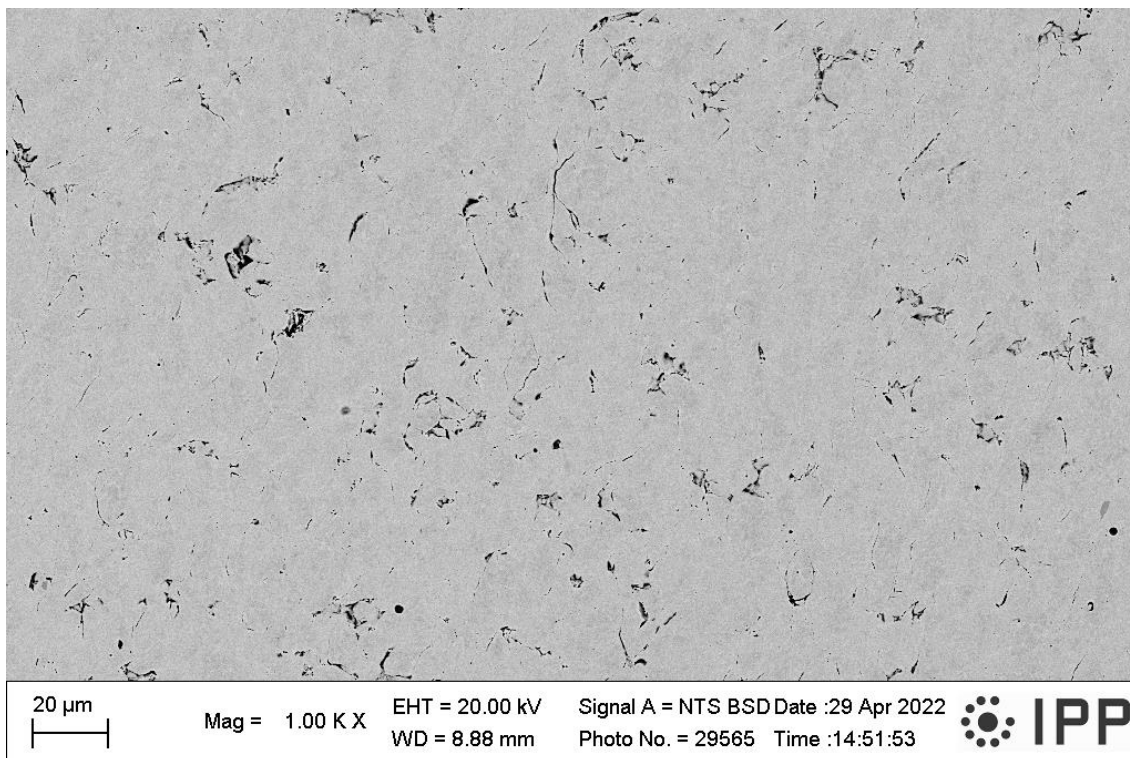
4 Výsledky a diskuse

4.1 Mikrostruktura

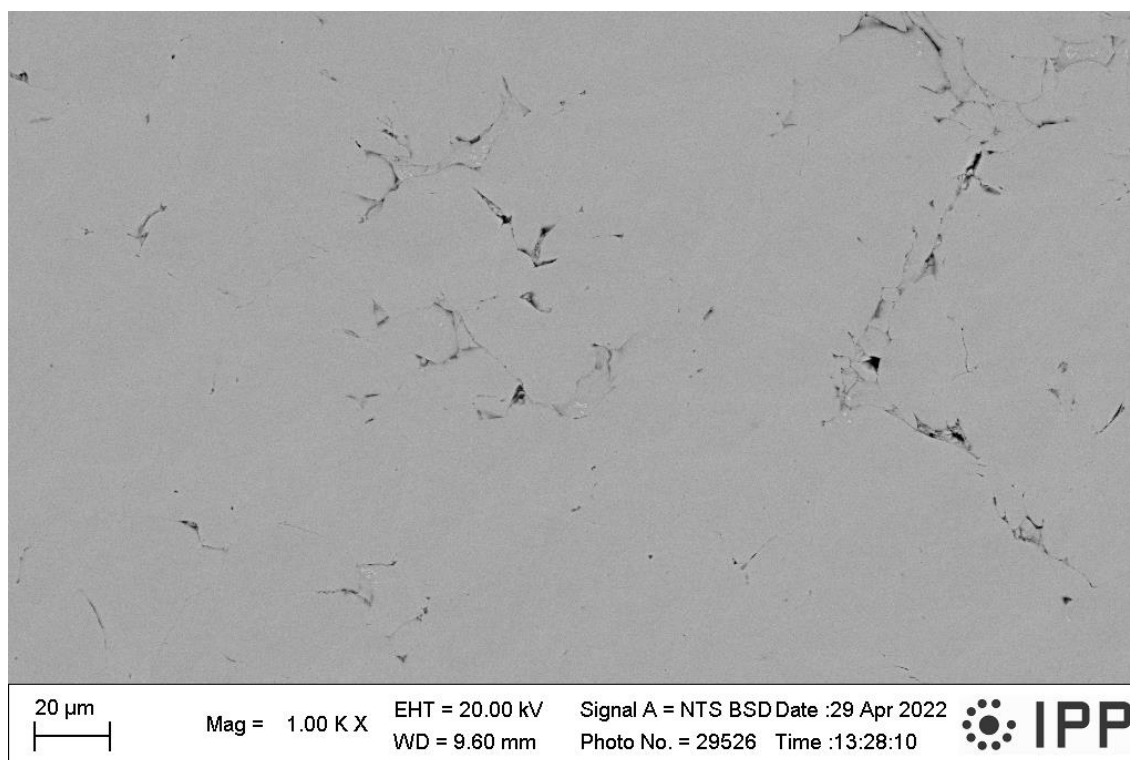
Ze snímků SEM (Obrázek 15, Obrázek 16, Obrázek 17) focených v módu zpětně odražených elektronů BSE lze vidět, že povlaky vytvořené metodou CS jsou velmi hutné, s malou porozitou především v porovnání s žárovými metodami. U nástřiku oceli AISI 316 L byla změřena porozita 0,43 %, u Inconelu 625 2,16 % a u Ti6Al4V 1,01 %. Jednotlivé částice původních prášků jsou jen těžko viditelné a porozita se vyskytuje výhradně mezi nimi, jelikož během nanášení povlaku nedocházelo k jejich praskání. Protože mají nástřiky v módu BSE téměř jednolitou barvu, dá se předpokládat, že jsou chemicky a fázově homogenní. Tato domněnka byla následně potvrzena pomocí analýzy XRD.



Obrázek 16 – Mikrostruktura CS nástřiku oceli AISI 316L.



Obrázek 17 – Mikrostruktura CS nástřiku slitiny Inconel 625.



Obrázek 18 – Mikrostruktura CS nástřiku slitiny Ti6Al4V.

4.2 Chemické a fázové složení

Z chemických složení naměřených metodou EDS (Tabulka 5, Tabulka 7, Tabulka 9) lze usoudit, že se většina obsahů prvků nachází v intervalech udávaných příslušnými normami (Tabulka 6, Tabulka 8, Tabulka 10). Výjimku tvoří obsahy niklu v oceli a vanadu v titanové slitině, které vycházejí mírně pod spodní hranici intervalu a obsah chromu v niklové superslitině, který je o pár procent vyšší než horní hranice udávaná normou. Rovněž během depozice nástřiků došlo k pouze minimální oxidaci, protože obsah kyslíku je na hranici detekčních možností metody EDS.

Tabulka 5 – Naměřené chemické složení CS nástřiku oceli AISI 316L.

Prvek	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si
Hm. %	69,1	16,9	9,9	2,3	1,4	0,5

Tabulka 6 – Chemické složení oceli AISI 316L udávané normou [21].

Prvek	Cr	Ni	Mo	C	Mn	Si
Hm. %	16,5-18,5	10-13	2-2,5	≤0,03	≤2	≤1

Tabulka 7 – Naměřené chemické složení CS nástřiku slitiny Inconel 625.

Prvek	Ni	Cr	Mo	Fe	Nb
Hm. %	59,5	25	9,4	3,3	2,9

Tabulka 8 – Chemické složení slitiny Inconel 625 udávané normou [23].

Prvek	Ni	Cr	Mo	Nb+Ta	Fe	Co
Hm. %	≥58	20-23	8-10	3,15-4,15	≤5	≤1

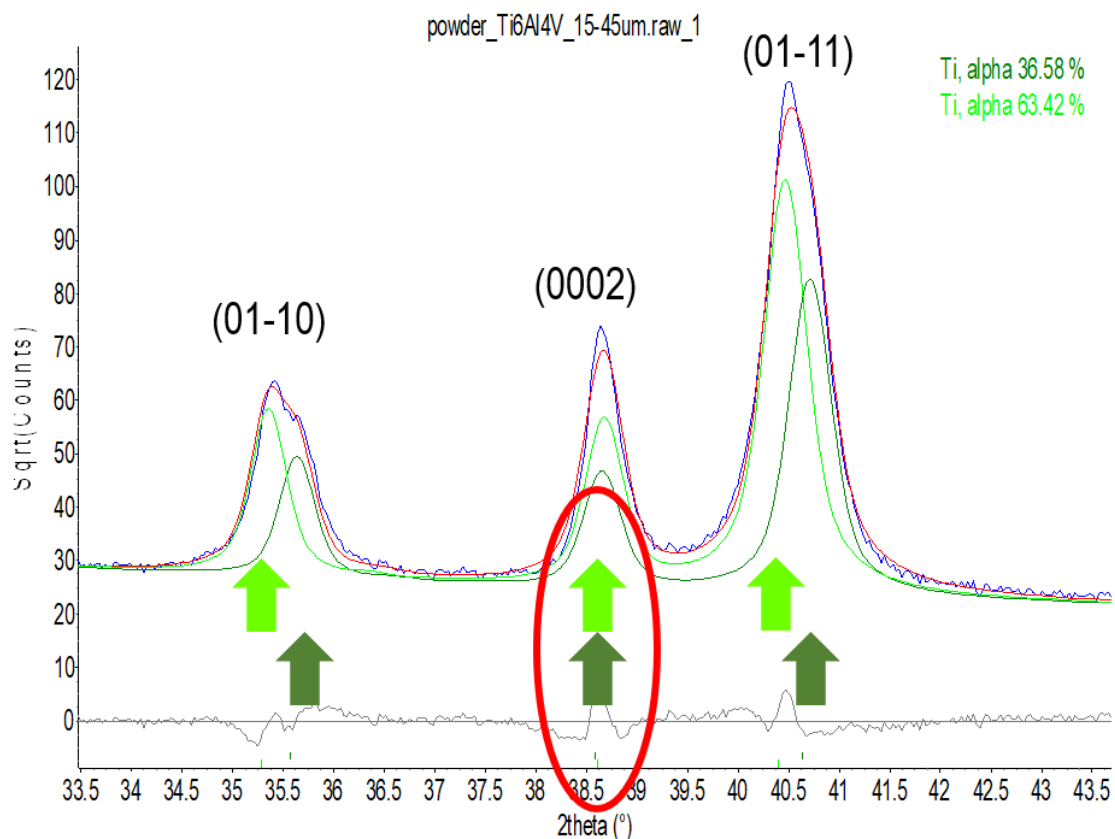
Tabulka 9 – Naměřené chemické složení CS nástřiku slitiny Ti6Al4V.

Prvek	Ti	Al	V
Hm. %	91	6,1	2,8

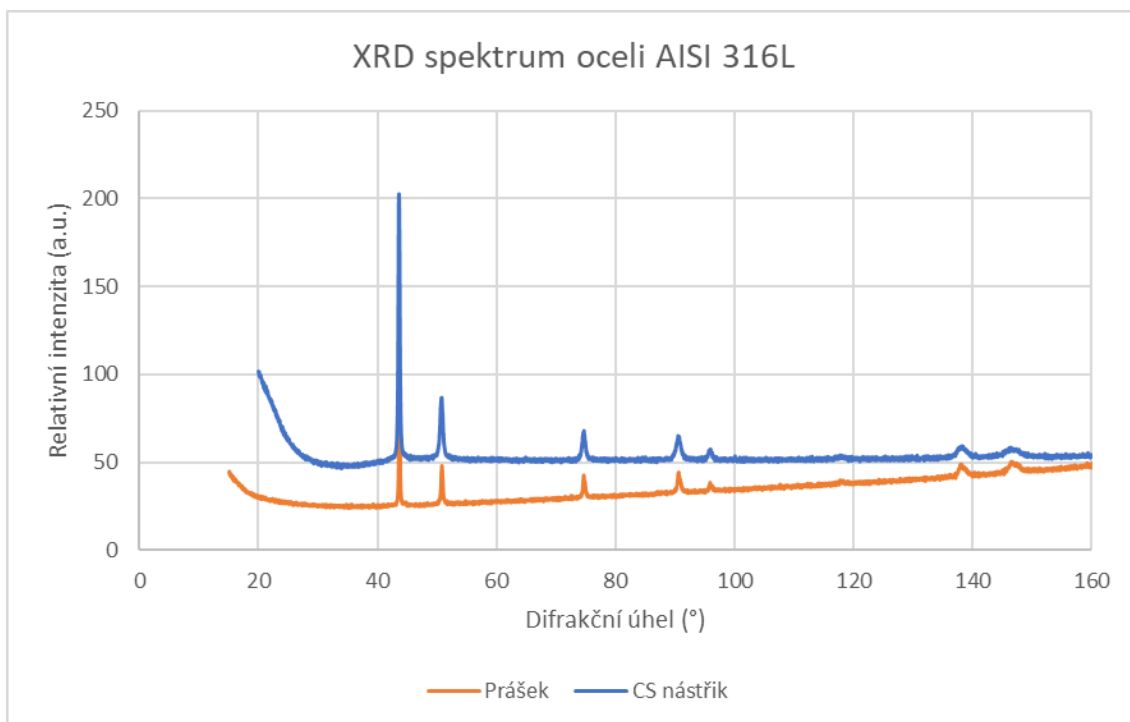
Tabulka 10 – Chemické složení slitiny Ti6Al4V udávané normou [24].

Prvek	Al	V	C	O	H	Fe	N
Hm. %	5,5-6,75	3,5-4,5	≤0,08	≤0,2	≤0,125	≤0,4	≤0,05

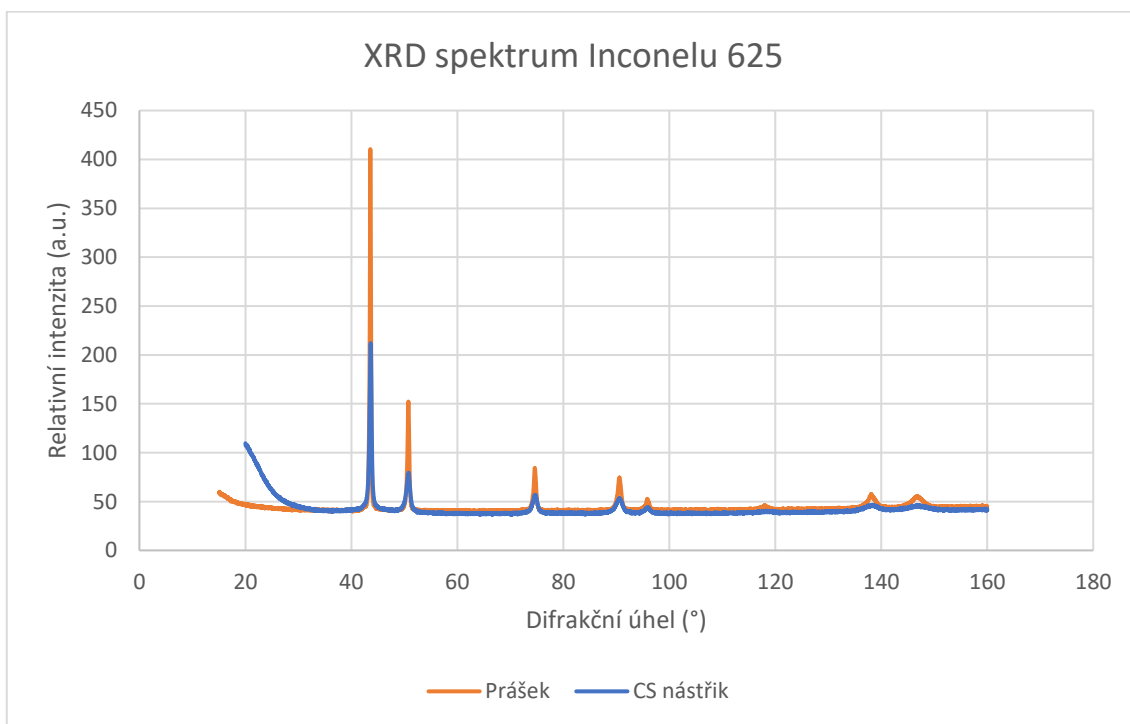
Z XRD spekter vstupních kovových prášků a CS nástřiků z nich vytvořených (Obrázek 19, Obrázek 20, Obrázek 21) lze usoudit, že během nanášení povlaku nedošlo k významnějším fázovým přeměnám. Na detailu XRD spektra titanové slitiny (



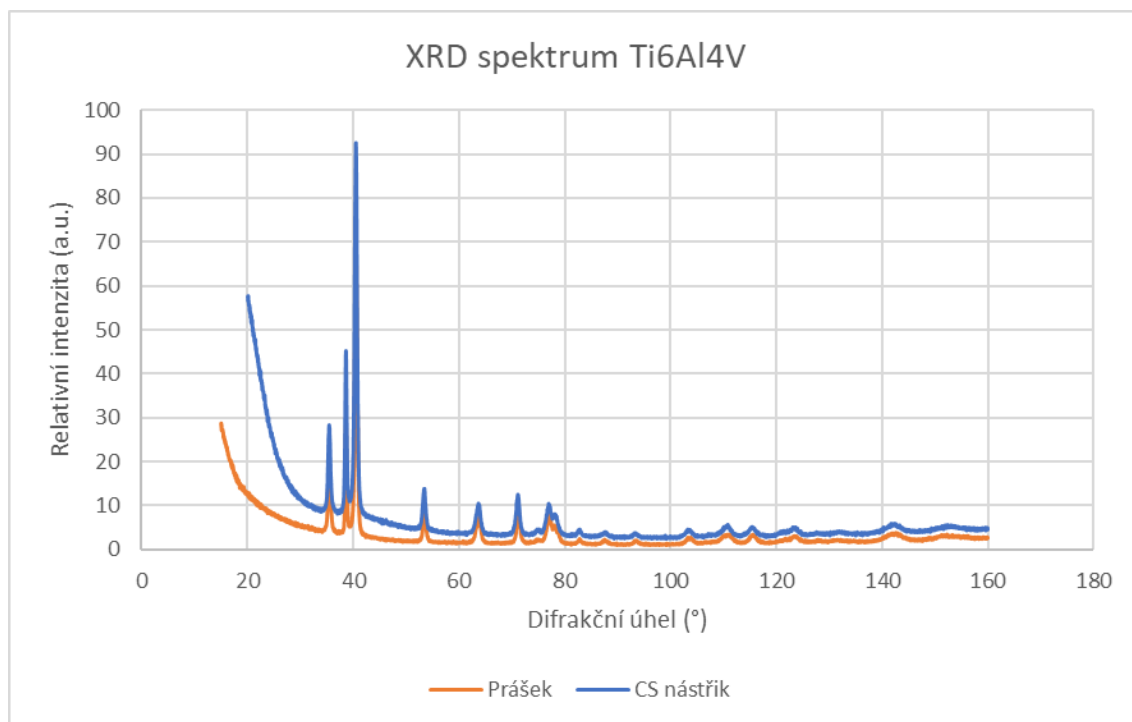
Obrázek 22) můžeme vidět dvě fáze se stejným typem krystalové mřížky, které byly přítomny i u niklové slitiny. Původní domněnka, že se tyto fáze liší velikostí mřížkového parametru se nepotvrdila. V takovém případě by se totiž měly odpovídající píky posunout, a to všechny stejným směrem k nižším či vyšším difrakčním úhlům. Jak lze ovšem vidět na detailu u píku označeného (0002) k posunu nedošlo. Pravděpodobným vysvětlením tak je, že jedna ze dvou pozorovaných fází je lehce zdeformovaná ve směru mřížkového parametru. Jelikož jsou tyto dvě fáze přítomny již ve vstupním prášku, dá se předpokládat, že se jedná o pozůstatek výroby prášků.



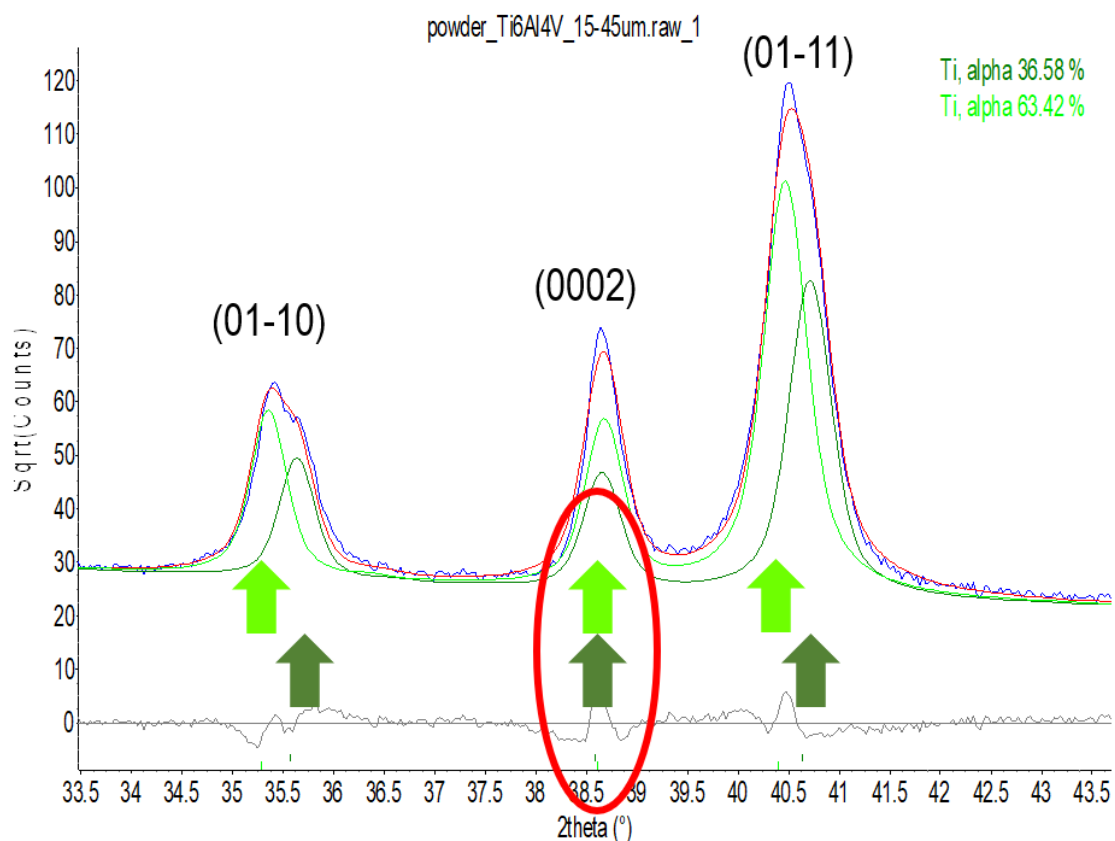
Obrázek 19 – Naměřené XRD spektrum oceli AISI 316L.



Obrázek 20 – Naměřené XRD spektrum Inconelu 625.



Obrázek 21 – Naměřené XRD spektrum Ti6Al4V.



Obrázek 22 – Detail XRD spektra prášku Ti6Al4V vykazující nestejný posuv difrakčních píků. Obě fáze se tedy nemohou lišit velikostí mřížky, předpokládá se spíše deformace jedné z mřížek.



Z výsledků (**Chyba! Chybný odkaz na záložku.**) dále vyplývá, že u všech materiálů došlo během vzniku nástřiku ke zmenšení krystalitů, což by mohlo indikovat zmenšení zrn v materiálu. Jelikož během procesu dojde k lokálnímu zvýšení teploty díky extrémní plastické deformaci, a především povrch částic je velmi silně deformován, mohlo by docházet k dynamické rekrytalizaci. Zde je nutno podotknout, že ke zmenšení krystalitů může dojít i při zachování rozměrů zrna, takže pro potvrzení této domněnky je potřeba provést další analýzy.

Tabulka 11 – Naměřené velikosti krystalitů metodou XRD prášků a CS nástřiků z nich vytvořených.

Materiál	AISI 316L	Inconel 625	Ti6Al4V
Velikost krystalitů prášků (nm)	59,6	21,0	24,7
Velikost krystalitů CS nástřiků (nm)	33,2	18,4	18,4



4.3 Tvrdost

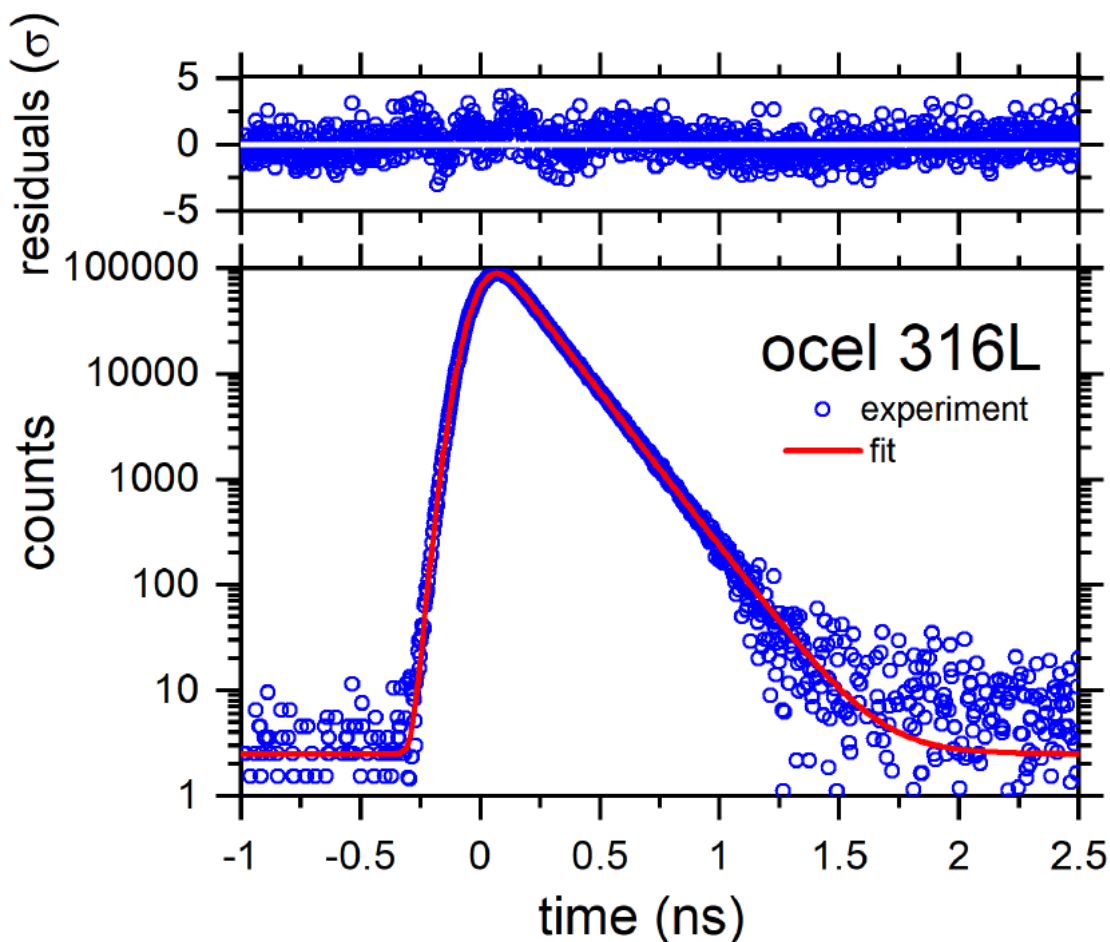
Naměřené tvrdosti nástřiků (Tabulka 12) byly porovnány s hodnotami konvenčně vyráběných materiálů v žíhaném stavu. Pro ocel AISI 316L je udávána tvrdost HV 155 [29]. Pro Inconel 625 se tvrdost pohybuje kolem HV 200 [23] v závislosti na žíhací teplotě. Tvrdost titanu je uváděna okolo HV 350 [26]. Oproti žíhanému stavu tedy došlo u CS nástřiků k nárůstu tvrdosti, kdy především u oceli a niklové slitiny je tento nárůst velmi výrazný. Tento efekt je způsoben silnou plastickou deformací, kterou materiály prodělaly během nanášení povlaků, přičemž lze předpokládat, že tento efekt souvisí s nárůstem hustoty dislokací podobně jako u tváření za studena.

Tabulka 12 – Naměřené tvrdosti HV_{0,3} CS nástřiků.

Materiál	AISI 316 L	Inconel 625	Ti6Al4V
HV _{0,3}	412 ± 13	517 ± 17	398 ± 16

4.4 Pozitronová anihilační spektroskopie

Spektrum naměřené metodou PAS na nástřiku oceli AISI 316L (Obrázek 23) obsahuje pouze jednu komponentu s dobou života ($148,5 \pm 0,5$) ps, což dobře odpovídá anihilaci pozitronů zachycených ve šroubových dislokacích v železe. Jelikož spektrum obsahuje pouze jednu komponentu, znamená to, že CS nástřik má tak vysokou hustotu dislokací, že prakticky všechny pozitrony anihilují zachycené v dislokacích. Tento stav se nazývá satureovaný záchyt a dá se tudíž pouze odhadnout, že střední hustota dislokací je minimálně $5 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$.

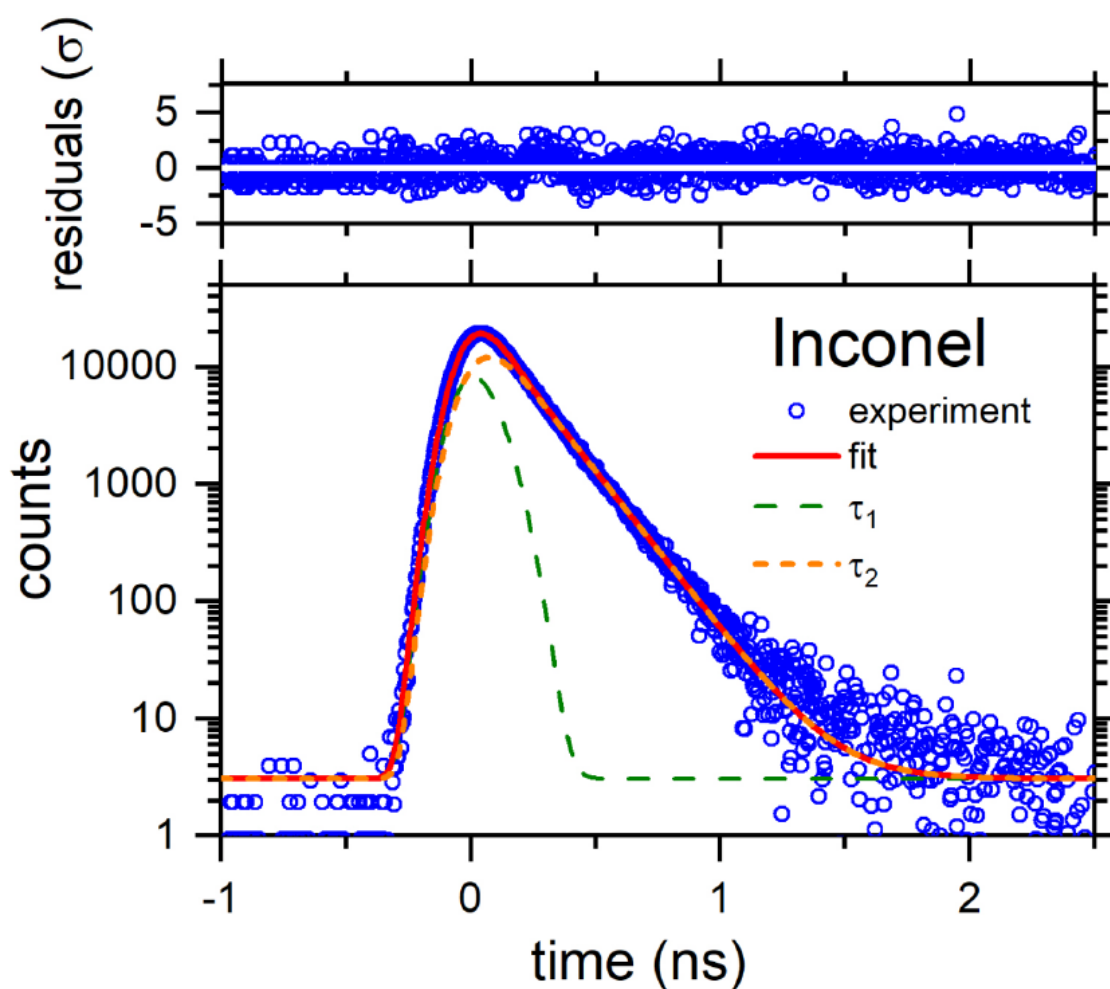


Obrázek 23 – PAS spektrum nástřiku oceli AISI 316L.

V PAS spektru pro nástřik slitiny Inconel 625 (Obrázek 24) jsou přítomny komponenty dvě. Jedna kratší s dobou života $\tau_1 = (65 \pm 5)$ ps a intenzitou $I_1 = (29 \pm 3)$ %, která odpovídá anihilaci nezachycených pozitronů. Druhá, delší komponenta s dobou života $\tau_2 = (160 \pm 2)$ ps a intenzitou $I_2 = (71 \pm 3)$ % pochází od pozitronů zachycených v dislokacích. Střední hustota dislokací ρ_D se zde dá poté dopočítat ze dvou-stavového záchyťového modelu:

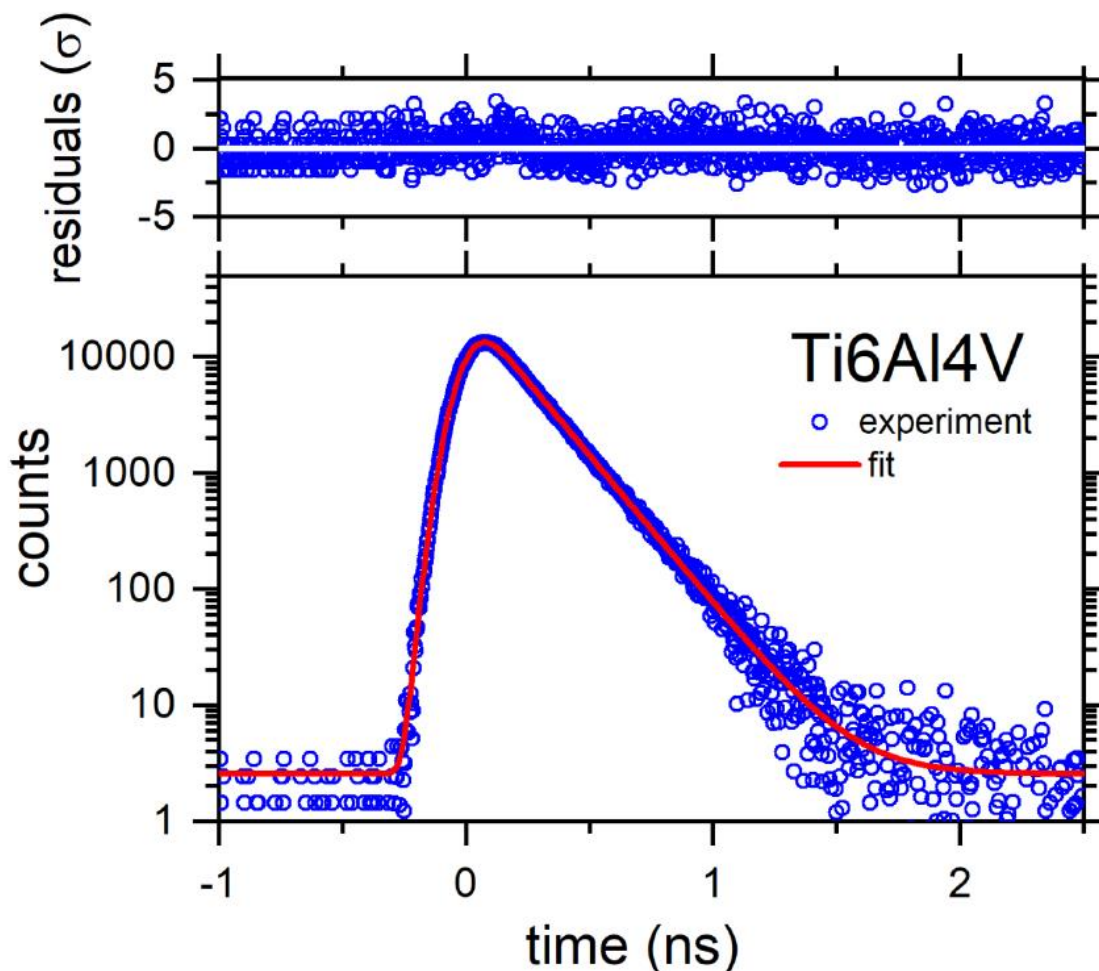
$$\rho_D = \frac{I_2}{v_D} \left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right)$$

kde $v_D = (0,5 \times 10^{-4}) \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ je specifická záchyťová rychlost pozitronů v dislokacích. Po dosazení nám vyjde střední hustota dislokací v tomto materiálu $\rho_D = (1,3 \pm 0,3) \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$.



Obrázek 24 – PAS spektrum nástřiku slitiny Inconel 625.

PAS spektrum naměřené na nástřiku slitiny Ti6Al4V (Obrázek 25) obsahuje podobně jako spektrum naměřené pro ocel pouze jednu komponentu, s dobou života $(169,9 \pm 0,5)$ ps, která podobně jako u nástřiku 316L odpovídá saturovanému záchytu pozitronů v dislokacích. Střední hustotu dislokací nelze tedy přesně stanovit a lze pouze odhadnout, že je minimálně $5 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$.



Obrázek 25 – PAS spektrum nástřiku slitiny Ti6Al4V.

Oproti CS nástřikům některých čistých kovů (Al, Ni a Cu), které byly metodou PAS analyzovány dříve (výsledky budou teprve publikovány) neobsahují CS nástřiky slitin žádné klastry vakancí. To je nejspíš způsobeno vysokou hustotou dislokací homogenně rozmístěných v celém materiálu, na rozdíl od zmíněných čistých kovů, u kterých tvoří dislokace buněčnou strukturu. Hustá síť dislokací umožňuje snadnou difuzi vakancí, vzniklých během plastické deformace, k norům, kde rychle vymizí.

5 Závěry

V rámci této diplomové práce byly analyzovány CS nástřiky tří technicky významných slitin (korozivzdorná ocel AISI 316L, niklová superslitina Inconel 625 a titanová slitina Ti6Al4V). Byly pořízeny snímky mikrostruktury pomocí SEM, změřeno chemické složení, naměřena tvrdost a provedena fázová analýza XRD a analýza pomocí metody PAS, která byla na zvolené nástřiky slitin aplikována historicky poprvé. Z výsledků analýz plynou následující závěry:

- CS nástřiky jsou velmi hutné, s minimální porozitou a během procesu nedochází k praskání částic.
- Díky vlastnostem metody rovněž nedochází k významným změnám chemického (například oxidaci) či fázového složení.
- Nástřiky vykazují vyšší tvrdost oproti svým konvenčně vyráběným protějškům v žíhaném stavu, což je způsobeno zpevněním velkou plastickou deformací.
- Střední hustota dislokací byla určena pro CS nástřik oceli minimálně $5 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$, niklové slitiny $(1,3 \pm 0,3) \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ a titanové slitiny minimálně $5 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$.
- Oproti CS nástřikům některých čistých kovů (Al, Ni a Cu) neobsahují CS nástřiky slitin klastry vakancí. To je nejspíš způsobeno homogenním rozmístěním dislokací u slitin oproti buněčné struktuře, kterou tvoří dislokace u zmíněných čistých kovů.

Seznam obrázků

Obrázek 1 – Simulace dopadu částice mědi na měděný povrch [3].	12
Obrázek 2 – Zařízení pro nanášení povlaků nadzvukovou kinetickou depozicí [3].	13
Obrázek 3 – Hybridní chladiče s vrstvou Cu nanesenou metodou CS [7].	14
Obrázek 4 – Příklady oprav součástí pomocí metody CS [8].	15
Obrázek 5 – Příklady součásti vyrobených 3D tiskem metodou CS [7].	16
Obrázek 6 – Schéma rozpadu jádra radioaktivního izotopu ^{22}Na [10].	17
Obrázek 7 – Princip měření doby života pozitronů [10].	18
Obrázek 8 – Morfologie vstupního prášku oceli AISI 316L.	22
Obrázek 9 – Morfologie vstupního prášku slitiny Inconel 625.	23
Obrázek 10 – Morfologie vstupního prášku slitiny Ti6Al4V.	23
Obrázek 11 – Graf naměřeného objemového rozložení velikosti částic použitých prášků.	24
Obrázek 12 – Nástřík oceli AISI 316L metodou CS.	25
Obrázek 13 – Nástřík Inconelu 625 metodou CS.	25
Obrázek 14 – Nástřík Ti6Al4V metodou CS.	26
Obrázek 15 – Ukázka nařítovaného spektra pro Inconel 625.	29
Obrázek 16 – Mikrostruktura CS nástřiku oceli AISI 316L.	30
Obrázek 17 – Mikrostruktura CS nástřiku slitiny Inconel 625.	31
Obrázek 18 – Mikrostruktura CS nástřiku slitiny Ti6Al4V.	31
Obrázek 19 – Naměřené XRD spektrum oceli AISI 316L.	34
Obrázek 20 – Naměřené XRD spektrum Inconelu 625.	34
Obrázek 21 – Naměřené XRD spektrum Ti6Al4V.	35
Obrázek 22 – Detail XRD spektra prášku Ti6Al4V vykazující nestejný posuv difrakčních píků.	35
Obrázek 23 – PAS spektrum nástřiku oceli AISI 316L.	38
Obrázek 24 – PAS spektrum nástřiku slitiny Inconel 625.	39
Obrázek 25 – PAS spektrum nástřiku slitiny Ti6Al4V.	40



Seznam tabulek

Tabulka 1 – Chemické složení oceli AISI 316L udávané normou [21].	20
Tabulka 2 – Chemické složení slitiny Inconel 625 udávané normou [23].	20
Tabulka 3 – Chemické složení slitiny Ti6Al4V udávané normou [24].	21
Tabulka 4 – Procesní parametry depozice CS.	25
Tabulka 5 – Naměřené chemické složení CS nástřiku oceli AISI 316L.	32
Tabulka 6 – Chemické složení oceli AISI 316L udávané normou [21].	32
Tabulka 7 – Naměřené chemické složení CS nástřiku slitiny Inconel 625.	32
Tabulka 8 – Chemické složení slitiny Inconel 625 udávané normou [23].	32
Tabulka 9 – Naměřené chemické složení CS nástřiku slitiny Ti6Al4V.	32
Tabulka 10 – Chemické složení slitiny Ti6Al4V udávané normou [24].	32
Tabulka 11 – Naměřené velikosti krystalitů metodou XRD prášků a CS nástřiků z nich vytvořených.	36
Tabulka 12 – Naměřené tvrdosti HV0,3 CS nástřiků.	37

Bibliografie

- [1] POPYRIN, Anatolii. *Cold spray technology*. Amsterdam: Elsevier, 2007. ISBN 978-0-08-045155-8.
- [2] ASSADI, H., H. KREYE, F. GÄRTNER a T. KLASSEN. Cold spraying – A materials perspective. *Acta Materialia* [online]. 2016, **116**, 382-407 [cit. 2021-12-20]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2016.06.034
- [3] ASSADI, Hamid, Frank GÄRTNER, Thorsten STOLTENHOFF a Heinrich KREYE. Bonding mechanism in cold gas spraying. *Acta Materialia* [online]. 2003, **51**(15), 4379-4394 [cit. 2021-12-19]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/S1359-6454(03)00274-X
- [4] SCHMIDT, Tobias, Hamid ASSADI, Frank GÄRTNER, Horst RICHTER, Thorsten STOLTENHOFF, Heinrich KREYE a Thomas KLASSEN. From Particle Acceleration to Impact and Bonding in Cold Spraying. *Journal of Thermal Spray Technology* [online]. 2009, **18**(5-6) [cit. 2021-12-25]. ISSN 1059-9630. Dostupné z: doi:10.1007/s11666-009-9357-7
- [5] POZA, Pedro a Miguel GARRIDO-MANEIRO. Cold-sprayed coatings: Microstructure, mechanical properties, and wear behaviour. *Progress in Materials Science* [online]. 2022, **123** [cit. 2022-03-04]. ISSN 00796425. Dostupné z: doi:10.1016/j.pmatsci.2021.100839
- [6] KUMAR, Santosh, Manoj KUMAR a Neeru JINDAL. Overview of cold spray coatings applications and comparisons: a critical review. *World Journal of Engineering* [online]. 2020, **17**(1), 27-51 [cit. 2022-02-14]. ISSN 1708-5284. Dostupné z: doi:10.1108/WJE-01-2019-0021
- [7] *Impact Innovations* [online]. Rattenkirchen: Impact Innovations GmbH, 2020 [cit. 2022-02-14]. Dostupné z: <https://impact-innovations.com/en/>
- [8] YIN, Shuo, Pasquale CAVALIERE, Barry ALDWELL, Richard JENKINS, Hanlin LIAO, Wenya LI a Rocco LUPOI. Cold spray additive manufacturing and repair: Fundamentals and applications. *Additive Manufacturing* [online]. 2018, **21**, 628-650 [cit. 2022-02-16]. ISSN 22148604. Dostupné z: doi:10.1016/j.addma.2018.04.017
- [9] BAGHERIFARD, Sara, Gianluca ROSCIOLI, Maria ZUCCOLI et al. Cold Spray Deposition of Freestanding Inconel Samples and Comparative Analysis with Selective Laser Melting. *Journal of Thermal Spray Technology* [online]. 2017, **26**(7), 1517-1526 [cit. 2022-02-28]. ISSN 1059-9630. Dostupné z: doi:10.1007/s11666-017-0572-3

- [10] ČÍŽEK, Jakub. Měření doby života pozitronů a jeho využití při studiu kovových materiálů. *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie* [online]. Praha: DML-CZ, 1999, **44**(3), 201-217 [cit. 2022-03-02]. Dostupné z: <https://dml.cz/handle/10338.dmlcz/140997>
- [11] PROCHÁZKA, I. POSITRON ANNIHILATION SPECTROSCOPY. *MATERIALS STRUCTURE* [online]. Krystalografická společnost, 2001, **8**(2) [cit. 2022-03-05]. Dostupné z: <https://xray.cz/ms/bul2001-2/prochazka.pdf>
- [12] ČÍŽEK, J., M. JANEČEK, O. SRBA, R. KUŽEL, Z. BARNOVSKÁ, I. PROCHÁZKA a S. DOBATKIN. Evolution of defects in copper deformed by high-pressure torsion. *Acta Materialia* [online]. 2011, **59**(6), 2322-2329 [cit. 2022-03-06]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2010.12.028
- [13] ČÍŽEK, J. *Procházka, I., Kočík, J. a Keilová, E. (2000), Positron Lifetime Study of Reactor Pressure Vessel Steels. fyz. stat. sol. (a), 178: 651-662. https://doi.org/10.1002/1521-396X(200004)178:2<651::AID-PSSA651>3.0.CO;2-O.*
- [14] SELIM, F.A. Positron annihilation spectroscopy of defects in nuclear and irradiated materials- a review. *Materials Characterization* [online]. 2021, **174** [cit. 2022-03-17]. ISSN 10445803. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchar.2021.110952
- [15] PUSKA, M. a R. NIEMINEN. Theory of positrons in solids and on solid surfaces. *Reviews of Modern Physics* [online]. 1994, **66**(3), 841-897 [cit. 2022-03-07]. ISSN 0034-6861. Dostupné z: doi:10.1103/RevModPhys.66.841
- [16] BRUSA, R.S, W DENG, G.P KARWASZ a A ZECCA. Doppler-broadening measurements of positron annihilation with high-momentum electrons in pure elements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* [online]. 2002, **194**(4), 519-531 [cit. 2022-03-15]. ISSN 0168583X. Dostupné z: doi:10.1016/S0168-583X(02)00953-9
- [17] LI, Jinquan, Roman LAPTEV, Iurii BORDULEV, Krzysztof SIEMEK, Pawel HORODEK, Haolun SHEN, Anton LOMYGIN a Jian CUI. Positron Annihilation Spectroscopy Study of Metallic Materials after High-Speed Cutting. *Materials* [online]. 2022, **15**(3) [cit. 2022-03-18]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma15031017
- [18] KARWASZ, G.P., A. ZECCA, R.S. BRUSA a D. PLISZKA. Application of positron annihilation techniques for semiconductor studies. *Journal of*



- Alloys and Compounds* [online]. 2004, **382**(1-2), 244-251 [cit. 2022-03-18]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2004.05.037
- [19] BIGANEH, A., O. KAKUEE, H. RAFI-KHEIRI, M. LAMEHI-RACHTI, N. SHEIKH a E. YAHAGHI. Positron Annihilation Lifetime and Doppler Broadening Spectroscopy of polymers. *Radiation Physics and Chemistry* [online]. 2020, **166** [cit. 2022-03-17]. ISSN 0969806X. Dostupné z: doi:10.1016/j.radphyschem.2019.108461
- [20] Charakteristika nerezových ocelí. In: *Intersign* [online]. Praha: Intersign, 2022 [cit. 2022-04-25]. Dostupné z: https://www.intersign.cz/index.php?c_id=18
- [21] F316/L, TP316/L, 1.4404, 1.4401 - STAINLESS STEEL. In: *Virgamet* [online]. Koło: Virgamet, 2022 [cit. 2022-04-25]. Dostupné z: <https://virgamet.com/1-4404-1-4401-aisi-316-316l-s31603-s31600-stainless-steel>
- [22] 316L Austenitic Stainless Steel. In: *CIVMATS* [online]. Changzhou: CIVMATS, 2021 [cit. 2022-04-25]. Dostupné z: <https://www.civmats.com/grades/GRADES-316L.HTML>
- [23] INCONEL alloy 625. In: *Special Metals* [online]. Huntington: Special Metals, 2022 [cit. 2022-04-19]. Dostupné z: <https://www.specialmetals.com/documents/technical-bulletins/inconel/inconel-alloy-625.pdf>
- [24] *NeoNickel* [online]. Hranice: NeoNickel [cit. 2022-04-05]. Dostupné z: <https://www.neonickel.com/>
- [25] SHANKAR, Vani, K BHANU SANKARA RAO a S.L MANNAN. Microstructure and mechanical properties of Inconel 625 superalloy. *Journal of Nuclear Materials* [online]. 2001, **288**(2-3), 222-232 [cit. 2022-04-23]. ISSN 00223115. Dostupné z: doi:10.1016/S0022-3115(00)00723-6
- [26] Titan Grade 5. In: *Inkosas* [online]. Praha: Inkosas, 2022 [cit. 2022-04-28]. Dostupné z: <https://www.inkosas.cz/download/titanove-slitiny-grade/titan-grade-5.pdf>
- [27] VEIGA, Celestino, J. DAVIM a A. LOUREIRO. PROPERTIES AND APPLICATIONS OF TITANIUM ALLOYS: A BRIEF REVIEW. *Reviews on Advanced Materials Science* [online]. 2012, **32**(2), 133-148 [cit. 2022-04-12]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/283863116_Properties_and_applications_of_titanium_alloys_A_brief_review



- [28] SIDAMBE, Alfred. Biocompatibility of Advanced Manufactured Titanium Implants—A Review. *Materials* [online]. 2014, 7(12), 8168-8188 [cit. 2022-04-05]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma7128168
- [29] AISI Type 316L Stainless Steel, annealed bar. In: *MatWeb* [online]. Blacksburg: MatWeb, c1996–2022 [cit. 2022-08-07]. Dostupné z: <https://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=a2d0107bf958442e9f8db6dc9933fe31>