

**ČESKÉ VYSOKÉ
UČENÍ TECHNICKÉ
V PRAZE**

FAKULTA STROJNÍ

Ústav materiálového inženýrství



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Změny mikrostruktury žárových nástřiků při teplotním zatížení

Microstructural changes in thermal spray coatings during thermal loading

Autor: Jakub Minařík

Vedoucí práce: doc. Ing. Jan Čížek, Ph.D.

Rok: 2023

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Minařík** Jméno: **Jakub** Osobní číslo: **501337**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav materiálového inženýrství**
Studijní program: **Teoretický základ strojního inženýrství**
Studijní obor: **bez oboru**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Změny mikrostruktury žárových nástřiků při teplotním zatížení

Název bakalářské práce anglicky:

Microstructural changes in thermal spray coatings during thermal loading

Pokyny pro vypracování:

1. Vypracovat rešerši o metodách žárového stříkání hybridních plazmových nástřiků a metodách charakterizace takových nástřiků.
2. Připravit plazmové nástřiky vybraných sloučenin a provést jejich tepelné zatěžování při simulovaných provozních teplotách.
3. Provést vyhodnocení mikrostruktury na vzorcích před a po zatěžování.
4. Diskutovat získané výsledky a srovnat je s literaturou.

Seznam doporučené literatury:

1. Davis: Handbook of thermal spray technology. ASM International, USA, 2004.
2. Musalek, Tesar, Medricky, Lukac, Chraska, Gupta: Microstructures and thermal cycling properties of thermal barrier coatings deposited by hybrid water-stabilized plasma torch. J Therm Spray Technol, 29, 2020, 444.
3. Vassen, Kagawa, Subramanian, Zombo, Zhu: Testing and evaluation of thermal-barrier coatings. MRS Bull, 37, 2012, 911.
4. Ganvir, Joshi, Markocsan, Vassen: Tailoring columnar microstructure of axial suspension plasma sprayed TBCs for superior thermal shock performance. Mater Des, 144, 2018, 192.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

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


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


Ing. Radek Mušálek, Ph.D. Ústav fyziky plazmatu AV ČR v.v.i.

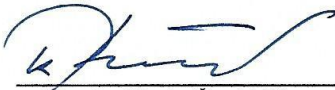
Datum zadání bakalářské práce: **23.03.2023**

Termín odevzdání bakalářské práce: **31.07.2023**

Platnost zadání bakalářské práce: _____


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


doc. Ing. Ladislav Cvrček, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry


doc. Ing. Miroslav Španiel, CSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

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

27.4.2023

Datum převzetí zadání



Podpis studenta

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona, ve znění pozdějších předpisů, zejména skutečnost, že České vysoké učení technické v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 citovaného zákona.

V Praze dne:

.....

Podpis autora

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval doc. Ing. Janu Čížkovi, Ph.D., jakožto vedoucímu bakalářské práce a zejména také školiteli Ing. Radku Mušálkovi, Ph.D. a odbornému konzultantovi Ing. Tomáši Tesařovi, Ph.D. za cenné rady vedoucí k vypracování této bakalářské práce a praktické zaškolení včetně asistence v jednotlivých laboratořích během experimentů. Dále bych rád poděkoval rodině a přátelům za jejich podporu, a rodičům za zázemí, bez nich by tato práce nevznikla.

Abstrakt

Mikrostruktura žárových nástřiků může být značně ovlivněna teplotním zatížením různého druhu. Tato práce se zabývá studiem změn mikrostruktury keramické svrchní vrstvy plazmově stříkané tepelné bariéry při vysokoteplotní expozici v režimu cyklování (tzv. TCF test), při jednorázovém zatížení a pod CMAS úsadou.

Na příčných řezech nástřikem byla studována porozita pomocí obrazové analýzy ze snímků z řádkovacího elektronového mikroskopu. Porozita byla rozdělena do čtyř kategorií dle velikosti pórů. Bylo zjištěno, že u jednotlivých typů pórů dochází k výrazným změnám jejich zastoupení v nástřiku (nárůst/pokles počtu i změna morfologie) a to v závislosti na typu teplotního zatížení vzhledem k výchozímu stavu nástřiku.

Abstract

The microstructure of the thermal spray coatings can be significantly affected by the various types of thermal loading. This thesis deals with the changes in the microstructure of a ceramic top layer of a plasma-sprayed thermal barrier during high-temperature exposure, both in cyclic mode (the so called TCF test) or single-time loading, also under CMAS sediment.

Porosity was studied on the cross-sections of the coating using image analysis of scanning electron microscope images. The porosity was divided into four categories according to the pore size. It was found that there are significant changes in their representation in the coating (increase/decrease of quantity and change in morphology) depending on the mode of temperature loading with respect to the initial, as-sprayed state.

Klíčová slova

Žárové stříkání, plazmové stříkání, tepelné bariéry, pórovitost, YSZ, test tepelné cyklické únavy (TCF)

Keywords

Thermal spray, plasma spray, thermal barrier coatings (TBC), porosity, YSZ, thermal fatigue test (TCF)

Obsah

1	Úvod.....	8
	Teoretická část	9
2	Vývoj technologií žárového stříkání	9
3	Žárové nástřiky	10
3.1	Příprava povrchu před stříkáním.....	10
3.1.1	Tvarování substrátu.....	11
3.1.2	Čištění povrchu	12
3.1.3	Aktivace povrchu	12
3.2	Vznik a struktura žárového nástřiku.....	13
3.3	Vlastnosti nástřiku.....	14
3.3.1	Tepelné vlastnosti.....	15
3.3.2	Mechanické vlastnosti	15
3.3.3	Elektrické vlastnosti	17
4	Metody žárového stříkání.....	17
4.1	Stříkání plamenem (Flame Spray).....	17
4.2	Detonační stříkání (D-gun)	18
4.3	Vysokorychlostní stříkání (HVOF, HVOF).....	19
4.4	Stříkání elektrickým obloukem (Wire-arc spray).....	20
4.5	Plazmové stříkání (Plasma spray)	20
4.6	Porovnání žárového stříkání s ostatními povrchovými metodami	22
5	Varianty a využití plazmového stříkání	23
5.1	Rozdělení dle stabilizace.....	24
5.2	Dělení dle okolního prostředí.....	24
5.3	Využití plazmových nástřiků	25
5.4	Tepelné bariéry stříkané pomocí PS.....	25
5.4.1	Pórovitost top coatu.....	28
5.4.2	Slinování	31
5.4.3	Termální cyklování	32
6	Charakterizace mikrostruktury nástřiků	34

6.1	Metody chemické analýzy.....	35
6.2	Metody využívající difrakci	35
6.3	Metody mikrostrukturální analýzy	35
6.3.1	Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)	36
	Experimentální část.....	38
7	Použité materiály.....	38
7.1	Stříkané prášky.....	38
7.2	Substrát Hastelloy X	38
8	Depozice žárového nástřiku	39
8.1	Depozice nástřiků.....	39
9	Termální zatěžování vzorků.....	41
9.1	Test TCF	41
9.2	Izotermální žíhání (HT) + CMAS	43
10	Metalografická příprava vzorků.....	43
11	Metalografická a chemická analýza	44
11.1	Optimalizace metody pro stanovení porozity.....	46
12	Vyhodnocení porozity nástřiku	47
12.1	Kvalitativní porovnání mikrostruktury na SEM snímcích	47
12.2	Vyhodnocení pórovitosti.....	49
12.2.1	Stříkaný stav.....	49
12.2.2	Vzorek po testu TCF	50
12.2.3	Izotermálně žíhaný vzorek (HT)	50
12.2.4	Vzorek vystavený CMAS úsadě	51
13	Porovnání porézních oblastí vzorků.....	52
14	Chemická analýza	55
15	Diskuze.....	57
16	Závěr	58
	Seznam použité literatury.....	59
	Seznam použitých zkratk a symbolů	64
	Přílohy.....	66

1 Úvod

V řadě průmyslových odvětví jsou kladeny vysoké nároky na správnou funkčnost a dlouhou životnost produktů. Ta však výrazně závisí na jakosti a kvalitě zpracování použitých materiálů a jejich odolnosti vůči působení prostředí. Nedílnou součástí průmyslové výroby je také ekonomické hledisko a s ním související snaha o snížení nákladů za dosažení co nejvyššího zisku. Do popředí se tak dostaly povlaky a nástřiky aplikované v tenkých vrstvách na levnější konstrukční materiály, které by požadované vlastnosti nedokázaly samy o sobě zajistit.

Žárové nástřiky dokáží efektivně měnit povrchové vlastnosti produktů a prodloužit tak jejich provozní životnost. Lze je vytvářet pomocí různých metod lišících se například ve způsobu ohřevu podávaného materiálu (chemický/elektrický) s možností změn velkého množství parametrů (složení a velikost podávaného materiálu, použití ochranné atmosféry, nastavení hořáku atp.), pomocí nichž lze dosáhnout různých typů povrchů dle požadovaných vlastností. Z tohoto důvodu našly široké uplatnění v mnoha průmyslových odvětvích včetně energetiky a leteckého průmyslu, kde jsou kladeny mimo jiné nároky na odolnost vůči opotřebení, teplotě a korozi. Na ochranu proti zmíněným nežádoucím vlivům jsou využívány komplexní, vícevrstvé a multimateriálové systémy zvané tepelné bariéry (z angl. TBC – Thermal Barrier Coatings).

Teoretická část této práce se zaměřuje na problematiku žárového stříkání se zaměřením na plazmové stříkání, tepelné bariéry a testování jejich odolnosti vůči tepelnému zatížení. Obsahuje základní informace týkající se vzniku žárového nástřiku, včetně přípravy povrchu substrátu před vlastním stříkáním, a také rozdělení metod žárového stříkání dle způsobu ohřevu nanášeného materiálu. Poslední kapitola teoretické části práce je zaměřena na metody charakterizace mikrostruktury, především na řádkovací elektronovou mikroskopii (z angl. SEM – Scanning Electron Microscopy), která byla využita pro získání podkladů pro obrazovou analýzu pro vyhodnocení porozity v experimentální části.

V rámci experimentální části byla vyhodnocena a porovnána porozita nástřiku YSZ stříkaného metodou hybridního plazmového stříkání. Po nanesení žárového nástřiku byla část vzorků vystavena vysokoteplotnímu cyklování (test TCF) či izotermálnímu žhání (vzorky označené HT – Heat Treated), příp. vystavené CMAS úsadě simulující korozní napadení polétavými částicemi. Porozita byla rozdělena do kategorií dle velikosti obsahu plochy (v rámci 2D reprezentace na příčném řezu) pro dosažení podrobnějšího popisu proběhlých změn. Změny hodnot celkové porozity a porozity v dílčích kategoriích byly následně porovnány s celkovou porozitou původního vzorku ve stříkaném stavu.

Teoretická část

2 Vývoj technologií žárového stříkání

První zmínky o žárovém stříkání se datují na konci 19. a přelomu 20. století s podáním patentů švýcarského vynálezce Maxe Ulricha Schoopa a jeho spolupracovníků. Patenty popisovaly proces, který přiváděl olovo a cínové dráty (kovy s nízkou teplotou tání) do upraveného kyslíko-acetylenového svařovacího hořáku (nanášení plamenem), který byl později upraven tak, aby přijímal i práškové materiály [1; 2].

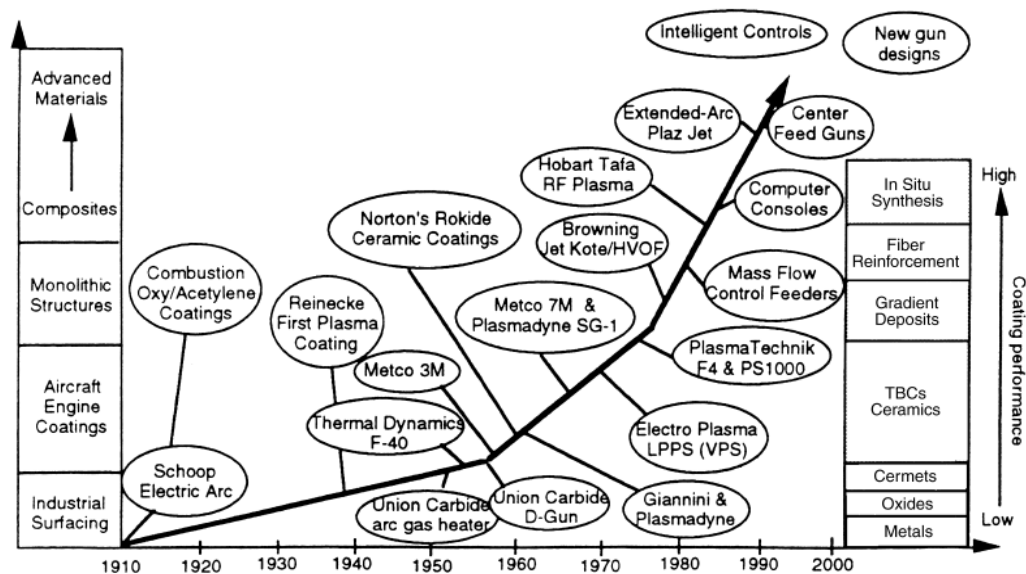
Důležitým milníkem byl rok 1908, ve kterém si Max Ulrich Schoop nechal patentovat stříkání elektrickým obloukem, což umožnilo žárově stříkat širší spektrum kovů, především zinek využívaný později průmyslově jako ochranný povlak vůči korozi [1]. Na obrázku 1 popisujícím vývoj žárového stříkání lze ilustrovat, že průmyslové využití žárových nástřiků nabývá na významu po roce 1910 a to zejména s patentem pokovování (metalizace) [1].

K dalšímu rozmachu a rozšíření této technologie došlo během druhé světové války, kdy německý vědec Bernhard Reinecke vyvinul práškový plazmový nástřik, který umožnil nanášet i kovy s vysokými teplotami tání (W, Cr) [1]. Při nanášení kovů technikami s vysokou procesní teplotou je však nutné zohlednit intenzivnější oxidaci. Velký pokrok byl zaznamenán ke konci 50. let s vynálezem detonačního procesu (D-Gun) pro práškové stříkání, které umožňovalo nanášení částic při vysokých rychlostech, což zajišťovalo nástřiku vlastnosti jako je vysoká pevnost, přilnavost a odolnost proti opotřebení [1].

Na základě potřeb leteckého průmyslu a vesmírných programů bylo v 70. letech provedeno velké množství úprav u technologie plazmového stříkání, ve snaze zlepšit vlastnosti povlaku a urychlit samotnou aplikaci [1]. Výsledkem uvedeným společností Metco bylo nanášení povlaku za sníženého tlaku, což vedlo především ke snížení obsahu oxidů vznikajících při průletu roztavených částic prášku běžnou atmosférou; v samotné struktuře povlaku [1].

V 80. letech zaznamenala technologie spalovacího stříkání pokrok díky vývoji HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) nástřiku [2]. Tato technologie spočívá v urychlení pracovních plynů na nadzvukové rychlosti, což je umožněno díky dosažení vyšších teplot a tlaků u výstupní trysky. V první polovině 90. let se také objevila technika založená na nanášení nástřiku tvárných materiálů v pevné fázi, tzv. „cold spray“ (český ekvivalent studená kinetizace). Výhodou je nenatavení výchozího materiálu, což má za následek zachování fázové struktury materiálu a zejména nízkého stupně oxidace [1].

V průběhu dalších let až do současnosti docházelo především k modernizaci a vylepšování konstrukce hořáků, diagnostiky, řízení procesů a také vývoji nových materiálů, které by bylo možno nanést [1]. V současnosti patří mezi hlavní aplikační sektory pro tepelné nástřiky především letecký průmysl, plynové turbíny, ropný a plynárenský průmysl, ale také automobilový, textilní, potravinářský a papírenský průmysl a kovovýroba [2].



Obrázek 1 Vývoj technologií žárového nanášení [1].

3 Žárové nástřiky

Žárové stříkání je dle definice proces, při kterém jsou roztavené, poloroztavené či pevné částice nanášeny na povrch substrátu. Prakticky použitelné povlaky na povrchu substrátu vznikají jen tehdy, pokud se částice při dopadu na povrch mohou deformovat, čehož je docíleno právě jejich natavením, resp. dostatečnou dopadovou rychlostí [3].

Cílem této technologie je úprava funkčnosti povrchu součástí, čímž dochází ke zlepšení jejich provozních vlastností, prodloužení životnosti, zpomalení degradace, nebo například zvýšení mechanické, teplotní či korozní odolnosti [1; 3].

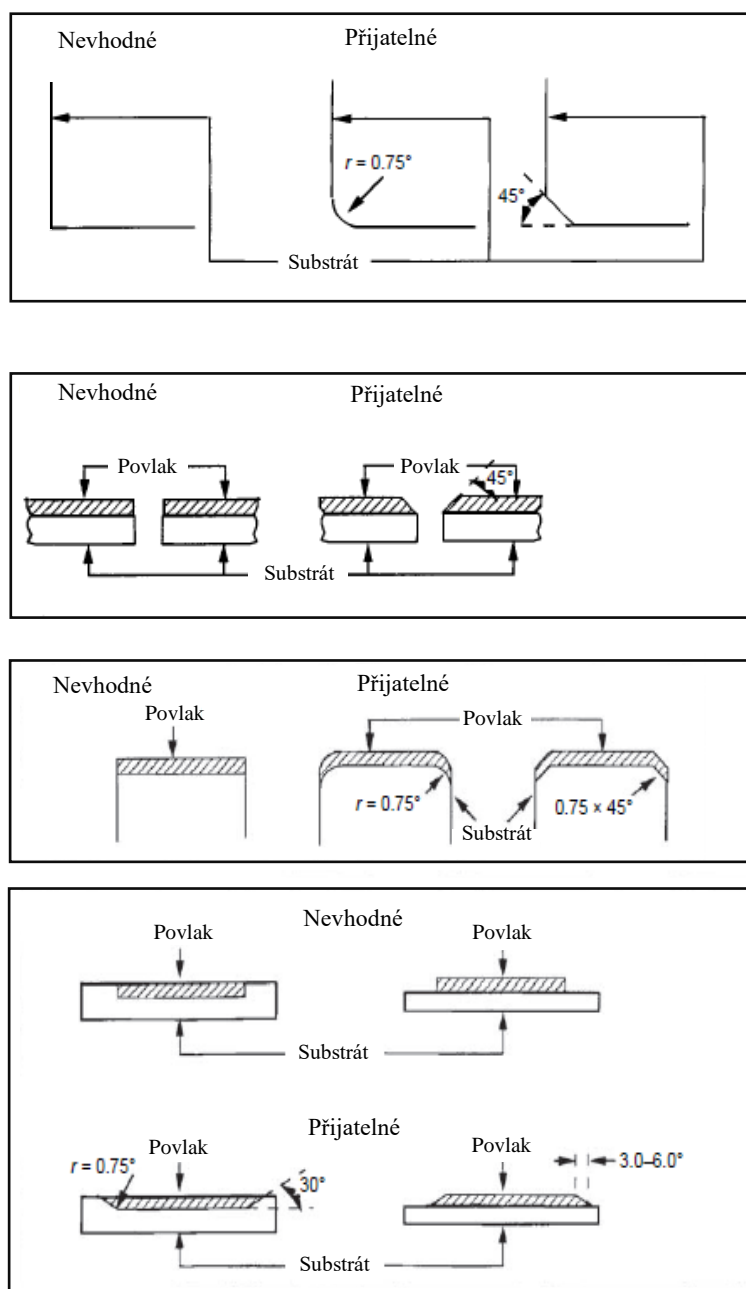
3.1 Příprava povrchu před stříkáním

Povrch je definován jako rozhraní mezi pevným objektem a jeho okolím. Objektem je myšlena pevná látka, kterou pak aplikované povlaky (nástřiky) chrání při interakcích s jinými pevnými, kapalnými či plynnými látkami [1]. Při provozu jsou tato rozhraní vystavena působení fyzikálních, chemických, elektrických a dalších sil. Pro zajištění dostatečné přilnavosti nástřiku schopného odolat výše zmíněným silám je třeba povrch substrátu nejprve připravit, např. otryskáním, odmaštěním, ultrazvukovým čištěním atp. [1].

3.1.1 Tvarování substrátu

Substrát je třeba vytvarovat tak, aby celá součást po nanesení povlaku vyhovovala rozměrovým specifikacím. Tvarování substrátu slouží také k odstranění ostrých úhlů (koutů), popřípadě ostrých hran, u kterých je nanášení problematické, protože nástřík je obecně třeba aplikovat pod pravým úhlem svíraným s povrchem substrátu. Adheze se v těchto místech také často snižuje kvůli vysoké koncentraci napětí uvnitř povlaků při depozici [3].

Náhled přijatelné a nevhodné geometrie substrátu je ilustrován na obrázku 2 a je třeba ji zohlednit při návrhu případně úpravě součásti pro nástřík [3].



Obrázek 2 Porovnání přijatelné a nevhodné geometrie substrátu, převzato a přeloženo z [3].

3.1.2 Čištění povrchu

Cílem operace čištění povrchu je zejména odstranění mastnoty (například konzervační olej, maziva) a nečistot (ulpělých částic, rzi, barvy) z povrchu součástí. Při vynechání této operace by nečistoty zůstávaly mezi nástřikem a substrátem, což by mělo za následek snížení velikosti kontaktní plochy mezi materiály v rámci rozhraní a pokles adheze nástřiku [3].

Odmaštění lze realizovat buď pomocí organických rozpouštědel jako je aceton, nebo vodní parou či horkou vodou za vysokého tlaku [1]. K odstranění mechanických nečistot lze použít ultrazvukové čištění, honování parou či o něco agresivnější proces suchého abrazivního tryskání využívající stlačeným vzduchem vysokorychlostně unášené abrazivní částice (např. křemičitý nebo korundový písek) [3].

Pokud se jedná o již použité součásti určené k renovaci, je často nutné odstranění původního povlaku v okolí poškozeného místa [3].

3.1.3 Aktivace povrchu

Po čištění povrchu substrátu se přistupuje k jeho zdrsnění, které zlepšuje mechanické ukotvení nástřiku na povrchu. Zároveň se povrch zbavuje adsorbovaných plynů, oxidů apod. Často se rovněž přistupuje k opakovanému čištění povrchu např. v ultrazvukové lázni v organických rozpouštědlech. Bez takovéto aktivace by povlak často vůbec nepřilnul k povrchu substrátu. Je důležité provést aktivaci povrchu, pokud možno bezprostředně před depozicí a připravený povrch chránit proti kontaminaci (typicky např. otisky prstů, prach, vysoké teploty apod.).

V současnosti se využívají například následující metody povrchového zdrsnění [3]:

- tryskání abrazivním pískem
- úprava vodním paprskem
- laserová ablace

Aktivace tryskáním abrazivním pískem zůstává v současnosti nejčastěji používaným procesem, jelikož je snadno automatizovatelná za udržení nízkých nákladů [1].

Tryskání spočívá v urychlení abrazivní částice stlačeným vzduchem na povrch substrátu. Při dopadu působí částice jako erozní médium, čímž dochází ke vzniku nerovností a navýšení drsnosti povrchu. Samotný proces tryskání závisí na mnoha parametrech jako je velikost zrna a morfologie částic, rychlost jejich dopadu, a především úhel dopadu [1]. Úhel dopadu tryskaných a zároveň nanášených částic by měl být ideálně shodný, aby bylo dosaženo nejvyšší adheze. Tryskání pod pravým úhlem umožňuje dosáhnout vyšší drsnosti povrchu v kratším čase za vystavení povrchu vyšší míře kontaminace [1]. V praxi se tryská s malým odklonem od přímky

kolmé na povrch, aby byly potlačeny vícenásobné odrazy abrazivních částic a bylo docíleno jejich snadného odvodu, což snižuje kontaminaci povrchu.

Další možnou technikou povrchové aktivace je úprava vysokotlakým vodním paprskem. Nevýhodou je možnost výskytu koroze [1; 3]. Alternativou je rovněž tryskání suchým ledem, které kontaminaci minimalizuje, ale je technologicky a finančně náročné.

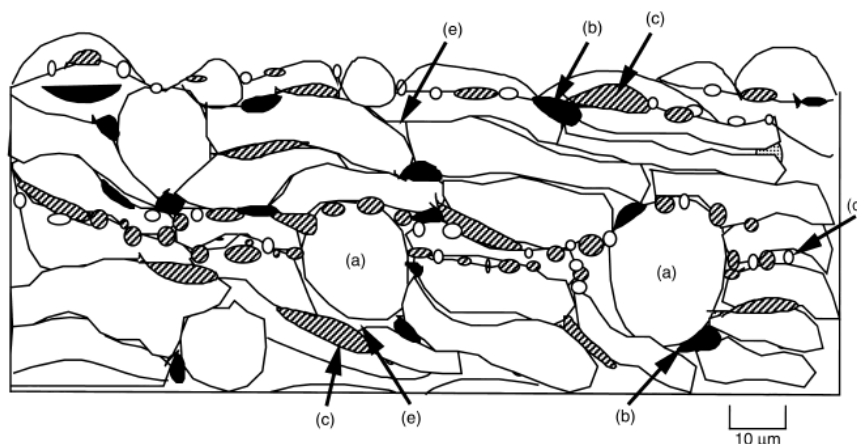
Laserová ablace je nejnovější metodou aktivace povrchu substrátu. K aktivaci povrchu se využívá laser, který rychle odpařuje povrchovou vrstvu substrátu případně vyvrhuje natavený materiál [3]. Výhodou laserové ablace je pravidelná struktura, které při tryskání nelze dosáhnout. Pokud se provádí ve vakuu nebo pod ochranným plynem, je kontaminace povrchu i pro kovové materiály minimální [3]. Rozvoj laserové ablace je ale prozatím bržděný její nízkou rychlostí a vysokými pořizovacími cenami zařízení.

3.2 Vznik a struktura žárového nástřiku

Žárový nástřik se vytváří z jednotlivých částic dopadajících na povrch substrátu, které se při dopadu deformují a vznikají zploštělé útvary označované jako splaty (z anglického „splat“ – nemá český ekvivalent) [3]. Částice mohou být v momentě dopadu na povrch substrátu zcela nebo částečně roztavené nebo pevné. U pevných částic, které během letu znovu ztuhly, hrozí nebezpečí jejich odražení či vytvoření slabé vazby s okolními splaty. Takové částice jsou nežádoucí, protože zhoršují většinu mechanických vlastností povlaku. Proto je třeba vždy před vlastním stříkáním provádět pečlivou optimalizaci depozičních parametrů (podávané množství vstupního materiálu, výkon hořáku, stříkací vzdálenost atd.) [3].

Na počátku tvorby povlaku dopadají částice přímo na povrch substrátu, kvalita spojení pak určuje tzv. adhezi povlaku k substrátu. Samotný tvar splatů je ovlivněn mnoha faktory, mezi nimiž jsou nejvýznamnější teplota, velikost a rychlost částic při dopadu. Splaty jsou po dopadu na povrch substrátu vystaveny působení prostředí, tedy oxidaci (pro kovy a jejich slitiny potenciálně velmi škodlivá) nebo nerovnoměrnému chlazení. Prudké ochlazení splatů vede ke generování zbytkových tepelných napětí, která by mohla případně způsobit prasknutí a odpadnutí povlaku. Proto se stříkaná komponenta obvykle předeřívá s cílem minimalizace tepelných napětí. Teplotu komponenty je nutné monitorovat a případně depoziční cyklus přerušovat, aby nedošlo k přehřátí součásti a degradaci její vnitřní struktury (např. popuštění ocelí apod.). Po depoziaci je povlak ochlazen na pokojovou teplotu, přičemž mohou vznikat další pnutí v důsledku rozdílné teplotní roztažnosti substrátu a povlaku [3].

Typická struktura žárového nástřiku je zobrazena na obrázku 3. Ve výsledném nástřiku se kromě splatů vyskytují také neroztavené částice, oxidy, nečistoty, miniaturní částice vzniklé například rozstříkem mateřských splatů a dále póry a trhliny [1].



Obrázek 3 Typická struktura žárového nástřiku. Neroztavené částice (a), oxidy (b), nečistoty (c), miniaturní částice vzniklé např. rozstříkem mateřských splatů (d), póry a trhliny (e) [1].

Splaty jsou k substrátu a mezi sebou vázány převážně mechanicky pomocí zakotvování na nerovnostech. V některých případech může na rozhraní dojít i k lokálnímu metalurgickému či chemickému spojení [1].

Cílem optimalizace depozičních parametrů je řízení mikrostruktury, tedy i vlastností nástřiku, a zajištění opakovatelnosti procesu. Póry jsou většinou pokládány za nežádoucí, protože snižují kohezní síly v samotném povlaku. Podobně jako oxidické částice také zhoršují odolnost vůči opotřebení a korozi [1]. V některých aplikacích jako např. v nástřicích implantátů či tepelně-izolačních povlaků (TBC), je však vyšší pórovitost často výhodou, protože způsobuje snazší přichycení kostních buněk a v případě TBC nižší tepelnou vodivost [3].

3.3 Vlastnosti nástřiku

Vlastnosti žárového nástřiku závisí mimo jiné na dopadové rychlosti a teplotě částic, a teplotě substrátu. Teplota substrátu je zvláště významná při nanášení na substráty s nízkou tepelnou kapacitou a teplotou tání [4]. V tomto případě parametry depozičního procesu neovlivňují pouze morfologii konečného naneseného povlaku, ale ovlivňují také úroveň poškození, které může substrát utrpět během procesu žárového stříkání [4]. Je tedy zřejmé, že depozice na některé typy substrátů může velmi obtížná (platí např. pro polymery).

Vlastnosti žárového nástřiku lze rozdělit do tří hlavních skupin:

- Tepelné
- Mechanické
- Elektrické a magnetické

Význam jednotlivých skupin vlastností nástřiků se různí dle aplikace daného nástřiku. V následujících podkapitolách budou jednotlivé skupiny vlastností relevantní pro tuto práci detailněji rozvedeny.

3.3.1 Tepelné vlastnosti

Mezi tepelné vlastnosti patří například tepelná vodivost a s ní úzce související tepelná difuzivita, tepelná roztažnost, emisivita a také odolnost proti vysokým teplotám a teplotním šokům [3; 4].

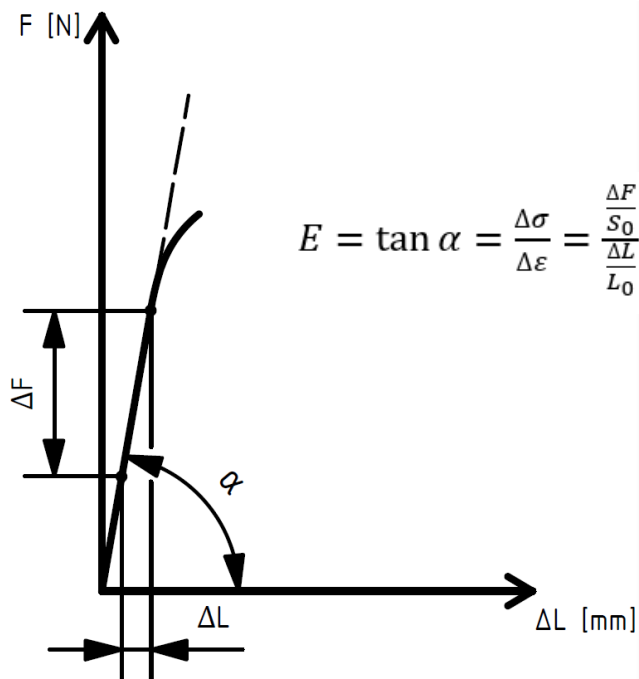
Tepelná vodivost a difuzivita jsou důležité např. pro tepelně-izolační oxidové keramiky jako jsou tepelné bariéry, které jsou vyráběny z oxidů zirkonia a/nebo hliníku s nízkou tepelnou vodivostí za účelem snížení množství přivedeného tepla k substrátu [3]. Takových nástřiků se využívá např. v proudových motorech, pozemních plynových turbínách či raketových motorech, kde keramická tepelně-izolační vrstva na kovových součástech umožňuje dosáhnout vyšších teplot ve spalovací komoře a tím ke zvýšení efektivity provozu. Tyto izolační oxidické nástřiky mohou také snížit tepelné ztráty a účinky vysokoteplotní oxidace snížením teploty základního materiálu [3].

Údaje o emisivitě povlaků jsou užitečné při pyrometrických měřeních teploty. Kromě toho, emisivita hraje významnou roli při vysokých teplotách, když je důležitý přenos tepla mezi povlaky a okolím sáláním. Odolnost proti tepelnému šoku určuje chování povlaků vystavených cyklickým a/nebo náhlým změnám teploty [3].

3.3.2 Mechanické vlastnosti

V praxi se nejčastěji k základnímu popisu mechanických vlastností využívají tvrdost, mikrotvrdost či adhezní/kohezní pevnost v různých módech zatížení. Speciálními zkouškami (např. instrumentovaná indentace nebo instrumentovaný 4-bodový ohyb) lze určit například i Youngův modul pružnosti E nebo odolnost proti mechanické deformaci [3; 4].

Pro vyhodnocení makroskopického Youngova modulu pružnosti se používá makroskopický mechanický test, kterým je možné změřit odlišné velikosti modulu při tahu a stlačení [5]. Jedná se např. o jednoduchou mechanickou zkoušku tahem, při které dochází k prodlužování zkušebního tělesa s rostoucí velikostí zatěžující síly. Ze závislosti síly na změně délky vzniká pracovní diagram $F = f(\Delta L)$, z jehož lineární části (elastická deformace) lze pomocí goniometrické funkce tangens získat modul pružnosti v tahu (viz obrázek 4).



Obrázek 4 Lineární část pracovního diagramu.

Takovéto vyhodnocení Youngova modulu je nicméně u nástřiků velmi problematické, protože je buď třeba odečíst tuhost substrátu, nebo připravit samonosné vrstvy, které se však v důsledku vnitřních pnutí snadno samovolně deformují a nelze zaručit čistý tah ve vzorku.

Hodnocení mechanických vlastností se tak nejčastěji provádí na základě měření mikrotvrdosti na řezu, případně na volném povrchu. V případě instrumentovaného měření lze vyhodnotit modul lokálně, tento však závisí na velikosti mikroobjemu ovlivněného indentací [5]. S ohledem na heterogenitu nástřiku je proto třeba odlišovat lokální a makroskopické vlastnosti a přizpůsobit i metodu vyhodnocení, např. modul získaný měřením pomocí makroskopického čtyřbodového ohybu se může výrazně lišit od modulu zjištěného nanoindentací [5].

Bylo prokázáno, že zároveň stříkané vrstvy často vykazují anizotropii elasticity mezi tahem a tlakem a hysterezní jevy v závislosti napětí na deformaci [3]. Otvírání/zavírání trhlin, jakož i vzájemné posouvání splatek mají za následek nelineární odezvu a umožňují vysokou toleranci deformací, protože poměrně volná struktura nástřiku se zatížením přizpůsobuje. Výsledné rozdíly lze pozorovat jako hysterezní smyčky v závislosti na typu zatížení (tah, tlak), velikosti a úrovni aplikovaného zatížení [4]. Bylo zjištěno, že Youngův modul pružnosti má tendenci klesat se zvyšováním pórovitosti povlaku [4].

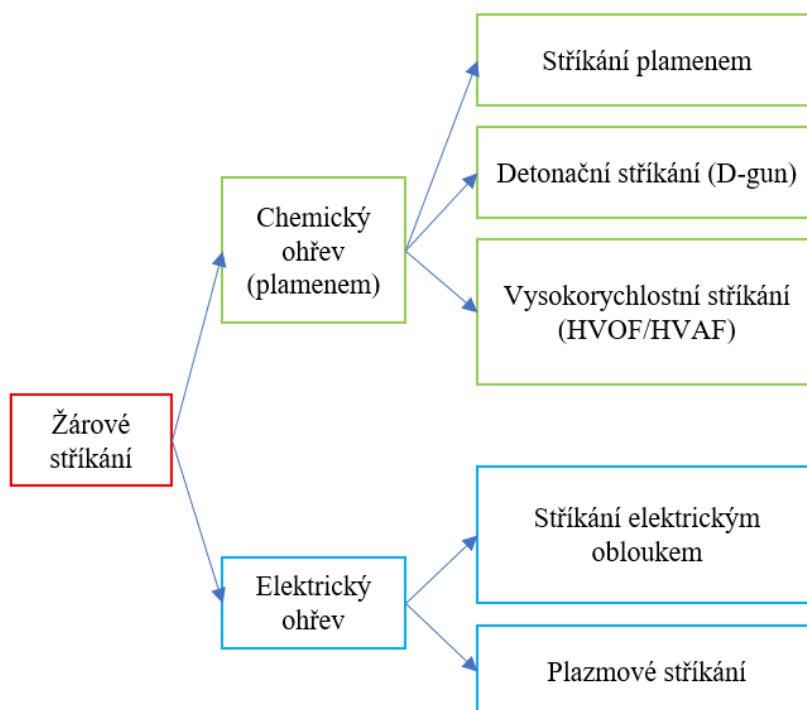
Dalšími důležitými mechanickými veličinami jsou tvrdost a mikrotvrdost či otěruvzdornost, které odrážejí odolnost povlaku vůči opotřebení [3].

3.3.3 Elektrické vlastnosti

V praxi se začíná stále více využívat technologie žárového stříkání nejen u dielektrických materiálů, ale i u elektrických vodičů či palivových článků. Mezi nejčastěji stříkané kovové prvky pro tyto aplikace patří měď, tantal, zlato, molybden a chrom. Pro vysokoteplotní aplikace jsou dále testovány keramické materiály na základě křemíku a boru jako jsou silicidy a boridy [3; 4].

4 Metody žárového stříkání

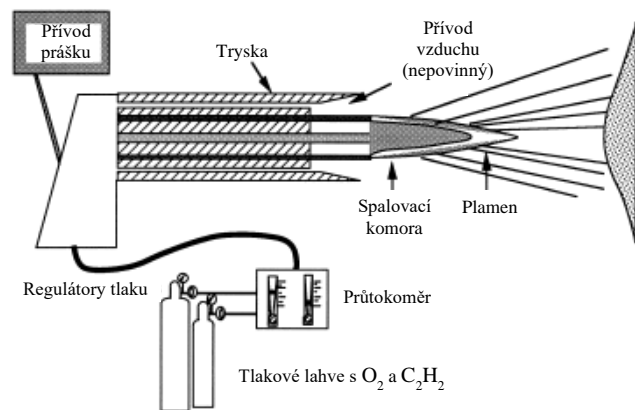
Žárové stříkání je skupina procesů využívajících koncentrovaný zdroj tepla k roztavení nanášeného materiálu. Základní rozdělení metod žárového stříkání lze provést dle způsobu ohřevu nanášeného materiálu (viz obrázek 5) [1].



Obrázek 5 Rozdělení metod žárového stříkání.

4.1 Stříkání plamenem (Flame Spray)

Stříkání plamenem je proces žárového stříkání využívající chemickou energii spalování paliva. Nejběžnější jsou kyslíko-acetylenové hořáky, kdy je acetylen využit jako hlavní palivo a kyslík zvyšuje teplotu plamene [1]. Nanášený materiál je ve formě prášku či drátu roztaven a urychlené částice dopadají na povrch substrátu. Na obrázku 6 je schematicky znázorněna typická stříkací pistole. Proces stříkání plamenem obvykle vykazuje teploty plynu mezi 2000 °C a 3000 °C, dopadová rychlost částic je obvykle nižší než 100 m/s [4]. Metodou lze provádět pouze nástřiky materiálů s poměrně nízkou teplotou tání a hrozí jejich významná oxidace.

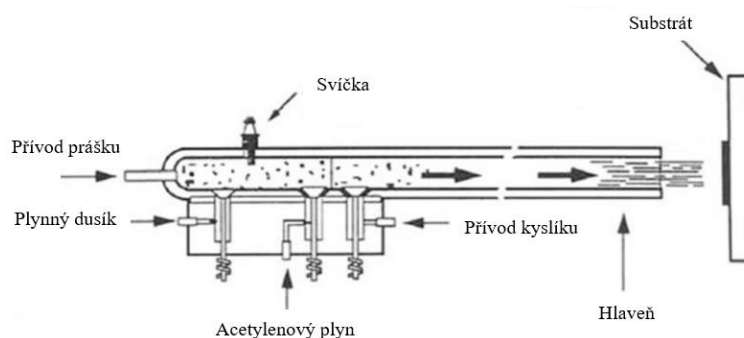


Obrázek 6 Stříkací pistole u stříkání plamenem, převzato a přeloženo z [1].

4.2 Detonační stříkání (D-gun)

Design konvenčních plamenových stříkacích hořáků omezuje jejich schopnost produkovat hutné (porozita <2 %), dobře přilnavé povlaky. Detonační stříkání je na rozdíl od jiných metod založené na pulzním režimu, kdy dochází k opakovanému zapálení a proplachování hořáku [1].

Jak je znázorněno na obrázku 7, prášek je spolu s kyslíkem a palivem přiváděn do komory, kde dojde k zažehnutí jiskrou [1]. Prudká expanze plynů při spalování směsi pak urychluje a zahřívá částice prášku, které jsou unášeny ven z komory skrz trysku směrem k substrátu. Během detonačního stříkání dosahují částice ještě vyšších rychlostí než u HVOF (přes 800 m/s) a vytváří nízkoporézní povlaky s vysokou hustotou, adhezí a vnitřní kohezí. V průběhu procesu stříkání zároveň dochází k periodickému proplachu dusíkem, který chrání hořák proti zpětnému zahoření [3]. Cyklus proplachování, vstřikování a zapalování probíhá s frekvencí 3 až 10 Hz [6].



Obrázek 7 Detonační hořák, převzato a přeloženo z [1].

4.3 Vysokorychlostní stříkání (HVOF, HVAF)

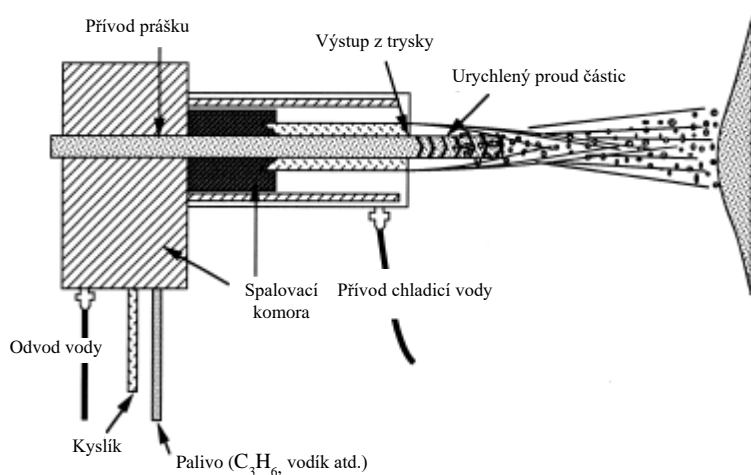
Hlavním rozdílem mezi HVOF a HVAF je plyn ve spalovací komoře. Zatímco u HVOF se jedná o kyslík, u HVAF je použit vzduch [6]. V procesu HVOF je zaveden topný plyn (vodík, propylen, acetylen) nebo kapalina (petrolej) do spalovací komory spolu s kyslíkem. Prvotním zapálením směsi je zahájeno kontinuální spalování a expandující spaliny prochází tzv. de Lavalovou tryskou do otevřené atmosféry. Nanášený materiál je zaveden radiálně či axiálně do vystupujícího proudu [1; 6].

Pracovní teploty jsou podobné jako u stříkání plamenem, ale dosahuje se mnohem vyšší rychlosti proudu pracovních plynů (1500–1800 m/s) [3]. Navzdory relativně nízké teplotě částic vznikají vysoce kompaktní povlaky právě díky vysokým depozičním rychlostem. To znamená, že kovové, resp. kovokeramické částice často nemusí být plně roztaveny, aby vytvořily vysoce kvalitní povlak, protože vysoká energie nárazu deformuje i neroztavené částice [6]. Pro stříkání keramických nástřiků je tato metoda obecně nevhodná z důvodu jejich vysoké teploty tavení. Jedním z typických využití metody HVOF/HVAF je produkce vysoce kvalitních tvrdých cermetových povlaků, např. WC-Co [6].

Existují dvě odlišné třídy stříkacích pistolí, které se dělí dle použitého spalovacího paliva a tlaku v komoře [6].

- 1. třída → „vysoká rychlost“, překročení tlaku v komoře ($p = 240$ kPa)
- 2. třída → „hyperrychlost“, tlak v komoře v rozmezí od 600 do 800 kPa

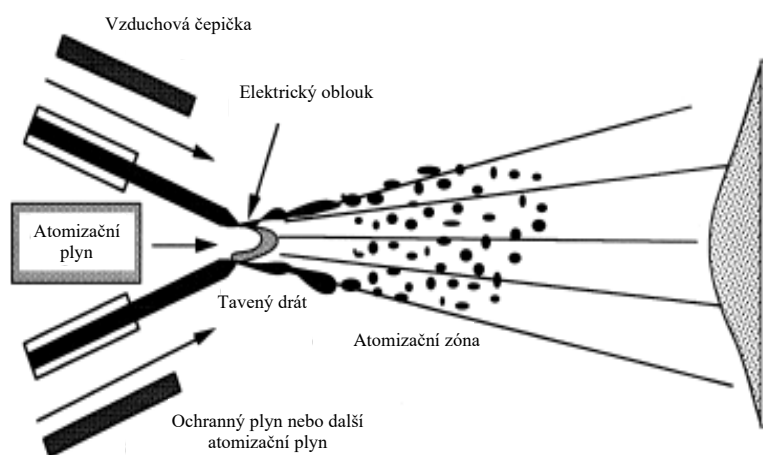
Typický stříkací hořák technologie HVOF je uveden na obrázku 8.



Obrázek 8 Stříkací hořák stříkací metody HVOF, převzato a přeloženo z [1].

4.4 Stříkání elektrickým obloukem (Wire–arc spray)

Stříkání elektrickým obloukem je proces žárového stříkání, u kterého vzniká teplo při výboji elektrického oblouku udržovaného mezi dvojicí drátových elektrod, které zároveň slouží jako zdroj deponovaného materiálu (viz obrázek 9). Dráty jsou taveny přímo obloukem a roztavený materiál je strháván a unášen proudem plynu. Teploty při stříkání elektrickým obloukem přesahují 5000 °C [1; 6].



Obrázek 9 Stříkání elektrickým obloukem, převzato a přeloženo z [1].

Tyto nástřiky mají obecně nižší jakost (např. větší pórovitost než jiné metody) [4]. Technologie má ale nízké provozní náklady, je často přenositelná a dostačuje pro depozici nízkotavitelných kovů. Proto ji lze využít např. pro nanášení korozní ochrany ocelových konstrukcí.

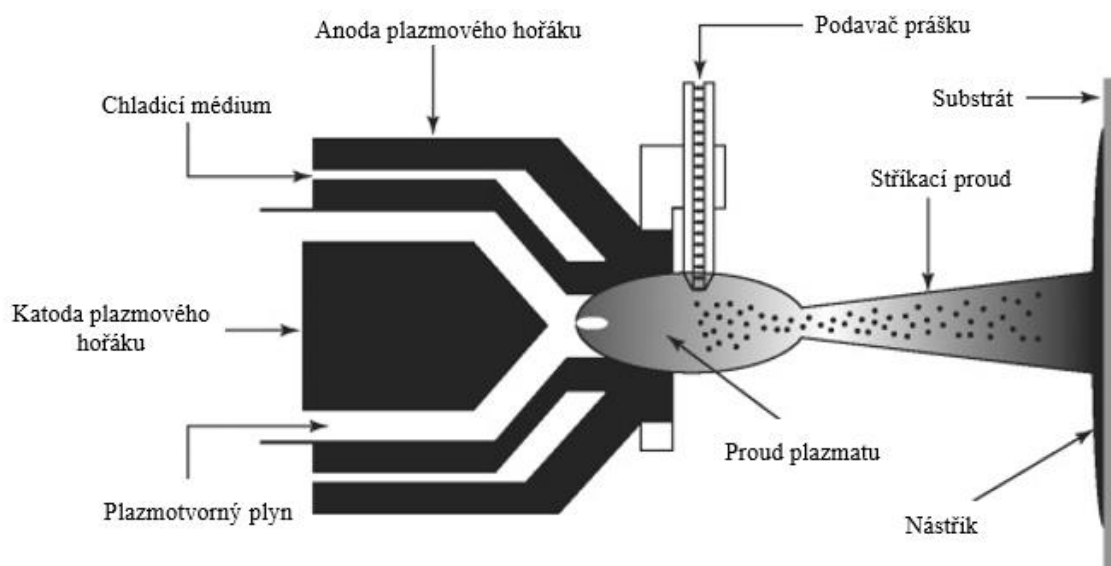
4.5 Plazmové stříkání (Plasma spray)

Plazmové stříkání (PS) používá pro tavení a urychlování částic vstupního materiálu proud plazmatu (tzv. „jet“) generovaný plazmovým hořákem.

Plazma je v hořáku tvořeno z tzv. plazmotvorných plynů (např. Ar, H₂, N₂, H₂O), které jsou ionizovány pomocí stejnosměrného elektrického oblouku nebo radiofrekvenčního indukčně vázaného plazmového výboje (RF–ICP) [3; 7]. RF–ICP funguje na principu vodou chlazené vysokofrekvenční cívky (vznik elektromagnetického pole) obklopující proud plynu. Při zapálení se v indukční cívce vytvoří vodivá zátěž, která se spojí s plynem a ionizuje jej za vzniku plazmatu. Bezelektroodové radiofrekvenční plazma nabízí minimální kontaminaci, velký objem, nízké gradienty rychlostí a axiální vstřikování suroviny, což umožňuje optimální zpracování a tavení velkých částic při vysokém výkonu. Kromě toho může být proces provozován v širokém rozsahu tlaků v inertním, redukčním nebo oxidačním prostředí [7; 8]. Hlavní nevýhodou je ale malá dopadová rychlost částic a nutnost použití depoziční komory, která omezuje velikost součástí, které je možné opatřit nástřikem.

Stříkání stejnsměrným plazmovým obloukem umožňuje nanášet materiály s vysokou teplotou tání díky extrémně vysokým teplotám, které v nejteplejší oblasti dosahují až 30000 K [3]. Metoda PS se obvykle provádí v otevřené atmosféře a je tak vhodná zejména pro oxidické keramické materiály (např. na bázi Al_2O_3 , ZrO_2), které v tomto prostředí nepodléhají oxidaci. Plazmovým stříkáním je možné nanášet i kovové materiály, na něž však mohou mít vysoké teploty negativní dopad v podobě nežádoucích fázových a strukturních změn (např. oxidace, segregace fází) [1; 3]. V takovém případě lze využít stříkání za sníženého tlaku (tzv. low-pressure plasma spraying nebo vacuum plasma spraying), případně stříkání za přítomnosti ochranné atmosféry, které nežádoucí vlivy minimalizují nebo zcela eliminují [3].

Konstrukce a základní komponenty stejnsměrného plazmového hořáku je znázorněna na obrázku 10 [9].



Obrázek 10 Schéma stříkání plazmovým hořákem, převzato a přeloženo z [9].

Stejnsměrný elektrický oblouk je udržován mezi katodou (obvykle wolframovou) a anodou, která může zároveň sloužit jako výstupní tryska. Stabilizace (udržování) oblouku je prováděna buď plynem (gas-stabilized plasma, GSP) nebo vodou (water-stabilized plasma, WSP) nebo jejich kombinací (hybrid water-stabilized plasma, WSP-H) [1].

4.6 Porovnání žárového stříkání s ostatními povrchovými metodami

Žárové stříkání patří do široké skupiny metod přípravy povrchových vrstev. Dalšími široce rozšířenými metodami jsou například:

- Elektrolytické pokovování
- Chemická depozice v plynné fázi (CVD)
- Nanášení odpařením z pevné fáze (PVD)

V Tabulce 1 jsou shrnuty charakteristické vlastnosti žárového stříkání ve srovnání s nejméně kompetitivními povlakovacími metodami.

Výhodou procesu elektrolytického pokovování je zejména nízká cena, problémem je však skladování a likvidace toxických vedlejších produktů [1].

Chemickou depozici v plynné fázi (CVD) lze definovat jako syntetický proces, při kterém dochází k chemické reakci plynů v blízkosti nebo na povrchu zahřátého substrátu [10]. Pomocí této metody lze vytvářet vysoce teplotně stabilní vrstvy o rovnoměrné tloušťce i u tvarově složitých součástí a nástrojů. Další výhodou je vysoká adheze vrstev a odolnost proti opotřebení. Mezi nevýhody se řadí vysoká energetická náročnost, riziko přehřátí substrátu (depoziciční teploty okolo 800–1000 °C), délka pracovního cyklu (běžně 8–10 hodin) a také ekologicky nevyhovující pracovní plynné směsi, které jsou často toxické a musí být neutralizovány [10]. Ve vzniklé vrstvě jsou navíc často přítomna i tahová prnutí z důvodu rozdílných koeficientů tepelné roztažnosti.

Fyzikální depozice (PVD) je založena na odpaření či odprašování pevné látky z terčíku (targetu) a její depozici na povlakanou součást [11]. Depoziciční teploty se pohybují okolo 180–600 °C a proces probíhá v řízené atmosféře. Nejčastěji dělíme PVD metody na čtyři základní typy:

- Vakuové napařování
- Katodové obloukové napařování
- Magnetronové napařování – pracovní tlak okolo 1 Pa
- Iontová implantace – pracovní tlak cca 10^{-4} Pa

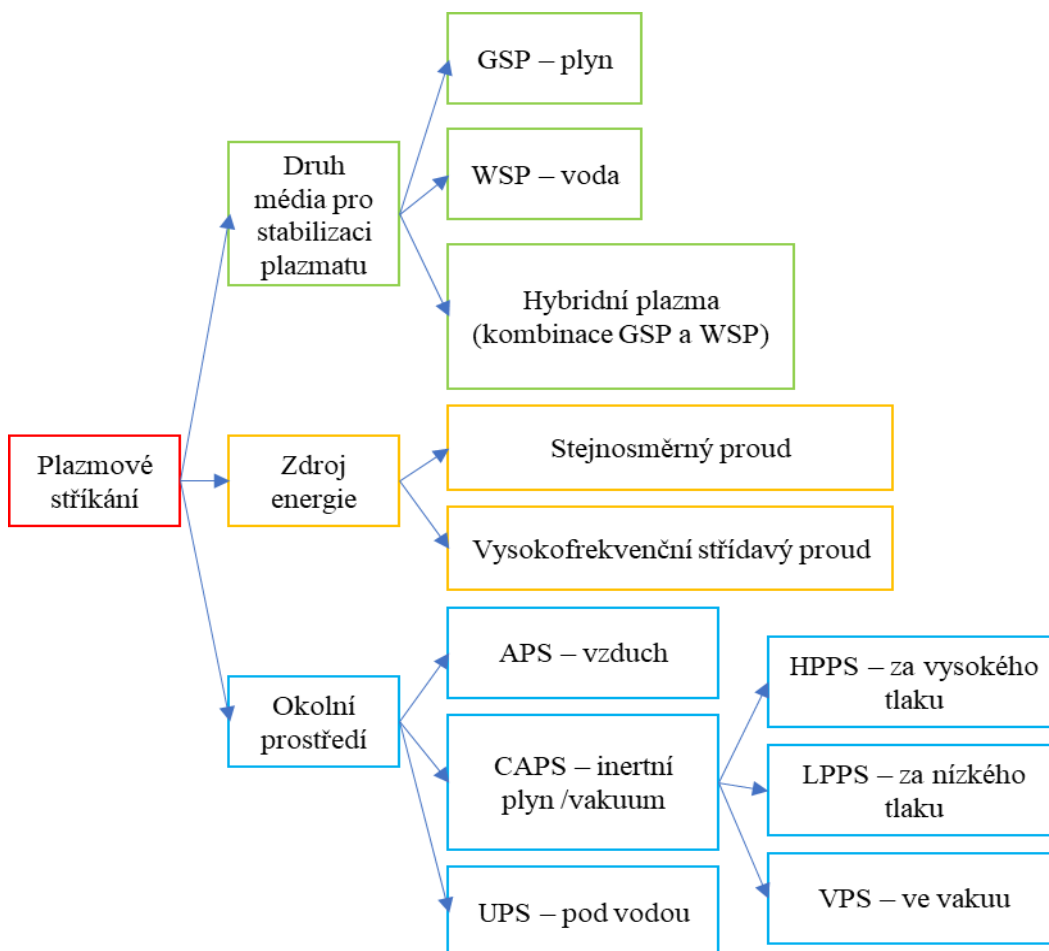
Výhodou procesů PVD je nižší pracovní teplota, při níž klesá riziko tepelného ovlivnění povlakaného materiálu a také nezávadnost vůči životnímu prostředí při porovnání s metodami CVD a elektrolytického pokovování. Nevýhodami jsou depozice materiálu pouze na místa substrátu v přímé viditelnosti k targetu, špatná rovnoměrnost nástřiku a snížená adheze při odlišných fyzikálních a chemických vlastnostech, kdy kvůli nízkým pracovním teplotám často nedochází k dostatečné difuzi mezi povlakem a substrátem [11].

Tabulka 1 Základní charakteristika hlavních povlakovacích metod [1].

Parametry	Elektrolytické pokovení	CVD	PVD	Žárové stříkání
Náklady	nízké	střední	střední až vysoké	nízké až střední
Provozní prostředí	vodný roztok	atmosférické až střední vakuum	atmosférické až střední vakuum	hrubé vakuum
Povlakovaná geometrie	všesměrová	všesměrová	přímá viditelnost	přímá viditelnost
Tloušťka povlaku	střední až tlusté (10 μm – mm)	tenké až tlusté (0,1 μm – mm)	velmi tenké až střední (1 nm – 5 μm)	tlusté (50 μm – jednotky cm)
Přilnavost	střední mechanická až velmi silná chemická vazba	výborná chemická vazba a difuzní vazba	střední mechanická až silná chemická vazba	silná mechanická vazba
Výsledný povrch	středně hrubý až lesklý	hladký a lesklý	hladký a velice lesklý	hrubý až hladký
Povlakovací materiály	kovy	kovy, keramika, polymery	kovy, keramika, polymery	prášky, dráty, polymery, kovy/keramika

5 Varianty a využití plazmového stříkání

V rámci skupiny procesů plazmového stříkání existuje několik principiálních a technologických rozdělení, z nichž vybrané jsou ilustrovány na obrázku 11 [12].



Obrázek 11 Rozdělení plazmového stříkání dle různých hledisek.

5.1 Rozdělení dle stabilizace

Jak je uvedeno výše na obrázku 11, dle druhu stabilizujícího média lze plazmové stříkání dělit na GSP a WSP (-H). V případě GSP (gas-stabilized plasma) se jedná o plynem stabilizovaný plazmový hořák, který je obecně nejpoužívanějším. Funguje na principu elektrického oblouku, jenž vzniká pomocí výboje mezi wolframovou katodou a vodou chlazenou měděnou anodou [1]. Elektrický oblouk způsobuje disociaci a ionizaci molekul či atomů pracovního plynu, čímž vzniká plazma. Díky následné rekombinaci elektronů a iontů se uvolňuje značné množství tepelné energie, která se využívá ke zpracování vstupního materiálu [1]. Nejpoužívanějším plazmotvorným plynem u plazmového stříkání je argon díky nízkému opotřebování elektrod, snadné přeměně na plazma a neovlivnění chemického složení stříkaných materiálů [13]. Ten bývá obvykle doplněn vodíkem a/nebo nahrazen dusíkem pro vyšší tepelnou výtěžnost [13].

Systémy stabilizované pomocí vody – WSP (water-stabilised plasma) byly zkoumány již od 20. let 20. století. Značného rozmachu pro plazmové stříkání však bylo dosaženo až v polovině 80. let na ÚFP AV ČR [1]. V hořáku systému WSP se vytváří oblouk mezi grafitovou katodou a externí rotující měděnou anodou. Mezi katodou a anodou prochází oblouk vnitřní komorou hořáku, jejíž stěny jsou chráněny vodním vírem. Voda je obloukem disociována, a ten dále ionizuje kyslík a vodík a vytváří se plazma s vysokou entalpií. Vysoká entalpie (vztah uveden v rovnici 1) neboli celková energie uložená v termodynamickém systému, umožňuje depozici kovů a keramik při rychlostech až okolo 40 kg/h [1].

$$H = U + p \cdot V \quad (1)$$

kde: H – entalpie [J]; U – vnitřní energie soustavy [J]; p – tlak v soustavě [Pa]; V – objem soustavy [m³]

Díky vysokým depozičním rychlostem je vodou stabilizované plazma vhodné pro tlusté nástřiky velkoplošných oxidových keramických povlaků. Evolucí WSP hořáků vznikly hybridní vodou stabilizované plazmové WSP-H hořáky, které také poskytují plazma s vysokou entalpií. Lze ji využít pro vysokoobjemové a zároveň ekonomické stříkání povlaků nejen z prášků, ale i suspenzí a roztoků [14]. Jejich výhodou je možnost vyšší variability depozičních parametrů, tedy snadnější přizpůsobení širokému rozsahu aplikací včetně nástřiků pro tepelné bariéry [15].

5.2 Dělení dle okolního prostředí

Nejstarším typem plazmového stříkání je stříkání na vzduchu APS (air plasma spraying) za využití plazmotvorného plynu. Teplota plazmatu v oblasti ohřevu se pro GSP hořáky pohybuje v rozmezí 15000 až 20000 °C a u WSP(-H) dosahuje až 30000 °C [3].

Druhým způsobem je vakuové stříkání (VPS), také běžně označované jako nízkotlaké (LPPS). Při tomto způsobu stříkání při tlacích v rozmezí 10 až 50 kPa dochází ke značnému snížení negativních dopadů vysokých teplot jako je oxidace a zlepšuje se adheze [3].

5.3 Využití plazmových nástřiků

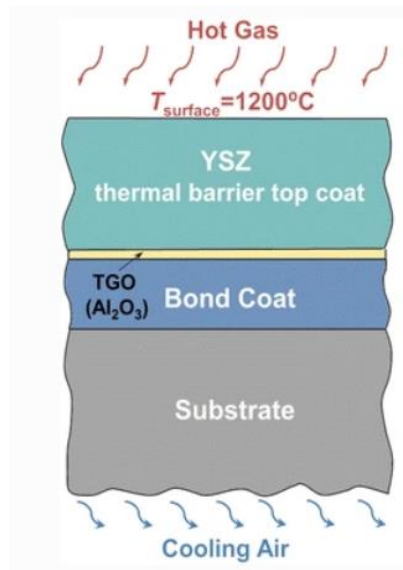
Plazmové/žárové nástřiky nacházejí uplatnění v řadě průmyslových odvětví, kde slouží například jako:

- ochrana proti mechanickému opotřebení (tribologické vrstvy) [16]
- ochrana proti vysokým teplotám (tepelné bariéry – TBC) [17; 18]
- ochrana proti korozi a oxidaci (antikorozní vrstvy) [19]
- elektrické izolanty nebo vodiče (substráty pro el. součástky, nebo přímo stříkané elektronické komponenty, např. antény, topné elementy atd.) [20]

Tepelným stříkáním je možné připravit vrstvy s nízkou teplotní vodivostí (např. z keramických materiálů).

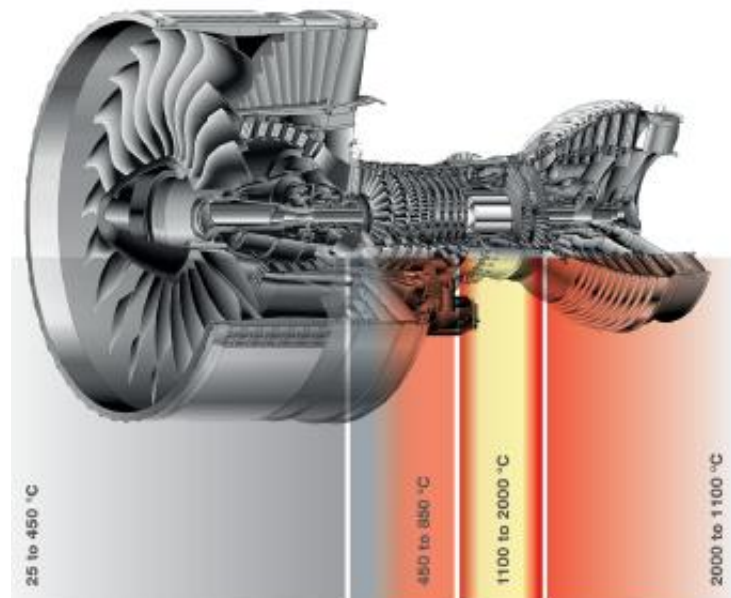
5.4 Tepelné bariéry stříkané pomocí PS

Tepelné bariéry (z angl. Thermal Barrier Coatings – TBC) jsou komplexní, vícevrstvé a multimateriálové systémy s mnoha variantami lišícími se složením, zpracováním a mikrostrukturou. Tepelné bariéry jsou primárně dvouvrstvé, skládají se z porézní keramické svrchní vrstvy (top coat) obsahující oxid zirkoničitý (ZrO_2) částečně nebo plně stabilizovaný přibližně 7 hm. % oxidu yttritěho (Y_2O_3) obecně označovaný jako YSZ a spodní vazné mezivrstvy (bond coat) zajišťující odolnost proti korozi a zlepšení přilnavosti povlaku na substrát [17]. Na obrázku 12 je zobrazena typická struktura TBC [21].



Obrázek 12 Schéma typické struktury TBC nástřiku na příčném řezu [21].

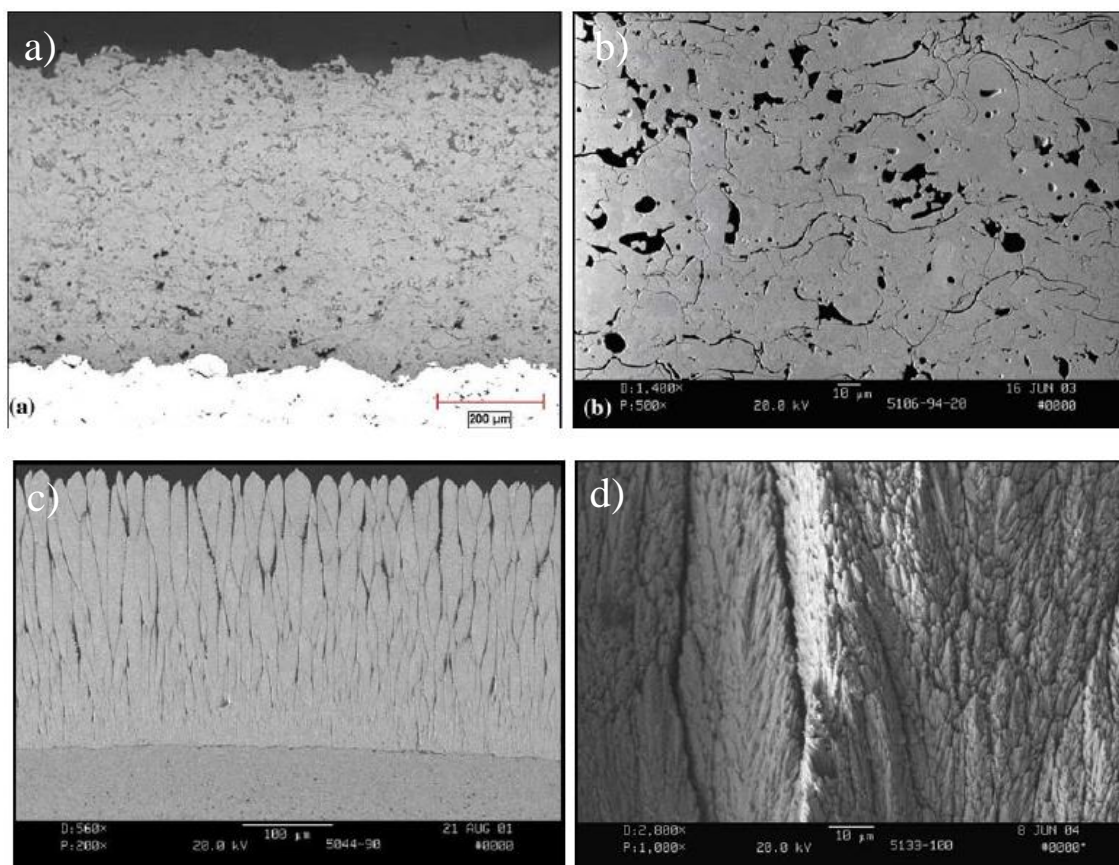
Tepelné bariéry slouží k ochraně součástí turbínových motorů (spalovací komory, lopatky, trysky) pracujících při vysokých teplotách (viz obrázek 13) [17]. TBC vrstvy slouží jako izolační vrstva mezi prostorem spalovací komory a chráněnou součástí tím, že snižují množství tepla absorbovaného součástí [22]. Nejnovější oblastí využití je pak povlakování součástí vyrobených z kompozitů s keramickou maticí [17; 23]. Jedná se o speciální vrstvy pro extrémně vysoké teploty, které se též označují zkratkou EBC (Environmental Barrier Coatings).



Obrázek 13 Příklad využití TBC v leteckém motoru [23].

Vrchní vrstva slouží jako tepelná izolace, pro kterou se využívá oxid zirkoničitý stabilizovaný oxidem yttritým. YSZ je stabilní i při vystavení vysokým teplotám, má nízkou tepelnou vodivost, vysokou teplotu tání a relativně vysoký koeficient tepelné roztažnosti ve srovnání s jinými oxidy [17]. YSZ se aplikuje buď pomocí plazmového stříkání (Obr. 14a, 14b), nebo fyzikálního napařování elektronovým paprskem EB-PVD (Obr. 14c, 14d) [18]. Oba tyto procesy činí YSZ „tolerantním“ vůči deformaci vytvářením struktury s vysokým obsahem pórů, mezer, mikrotrhlin a rozhraní [17]. Tolerance vůči zátěži jsou nezbytné pro kompenzaci rozdílné teplotní roztažnosti mezi substrátem a vrchní vrstvou a deformacím při provozu tepelného stroje (motoru/ turbíny).

Nevýhodou YSZ je, že jej nelze použít při teplotách nad cca 1200 až 1250 °C, protože v něm dochází k nežádoucí fázové transformaci a degradaci svrchní vrstvy [17]. Pro tyto teploty je tedy nezbytné hledat alternativní materiálové složení.



Obrázek 14 Průřez tepelnou bariérou TBC stříkanou 2 metodami (a, b) APS; c, d) EB-PVD [18].

Je vyvíjeno značné úsilí na vývoj nových keramických kompozic s nižší tepelnou vodivostí pro další zvyšování účinnosti motorů a turbín. Kromě nízké tepelné vodivosti patří mezi požadované vlastnosti TBC vrstev také dlouhodobá fázová stabilita při vystavení vysokým teplotám a tepelným cyklům, odolnost proti erozi a znečišťujícím látkám jako je např. polétavý sopečný nebo pouštní prach, tzv. CMAS (směs oxidů vápníku, hořčíku, hliníku a křemíku,

angl. Calcia-Magnesia-Alumina-Silica), který může infiltrovat póry v povlaku, velmi rychle reagovat s materiálem a zničit celistvost povlaku tepelné bariéry [18].

Jako substráty pro TBC vrstvy se nejčastěji volí niklové superslitiny, které mají dobrou kombinaci odolnosti proti oxidaci a vzniku korozních trhlin a disponují také vysokoteplotní pevností (odolávají tečení). Superslitiny jsou hojně aplikovány v plynových turbínách či vysokoteplotních pecích díky své odolnosti vůči oxidační, redukční i neutrální atmosféře. Na ochranu substrátu před vysokoteplotní oxidací a korozí se využívá spodní vazná mezivrstva (bond coat) obohacená hliníkem, který za provozu vytváří pomalu rostoucí ochranný film oxidu hlinitého označovaný jako TGO (z anglického thermally grown oxide) a zpomaluje tak další oxidaci (viz obrázek 12) [21]. Vrstva oxidu hlinitého je ideální bariérou proti difuzi kyslíku, protože má jednu z nejnižších rychlostí difuze kyslíku ze všech ochranných oxidových filmů [18].

Pomocí v průmyslu hojně využívané metody plazmového stříkání na vzduchu (APS) je vytvořena porézní mikrostruktura vrchní vrstvy (top coat). Mezi její výhody patří zejména nízká tuhost a tepelná vodivost, tedy klíčové vlastnosti pro funkci tepelných bariér. Tepelně izolační schopnost a také toleranci vůči deformaci a teplotním šokům při tepelném cyklování zajišťuje v případě APS nástříků lamelární mikrostruktura a mezisplatové mikrotrhliny. S cílem zlepšení odolnosti proti tepelným šokům jsou někdy do povlaků APS implementovány tzv. vertikální trhliny (vertical cracks), které dále zvyšují toleranci vůči deformaci nosné komponenty [24]. Na základě metody APS byla nedávno vyvinuta technologie SPS neboli plazmové stříkání suspenzí, která umožnila přípravu nových mikrostruktur [24]. Pomocí volby správných parametrů lze získat vertikálně segmentovanou, resp. sloupcovou mikrostrukturu, která je obdobou EB-PVD vrstev, avšak připravená s výrazně nižšími náklady. Segmentovaná mikrostruktura zajišťuje výrazné zlepšení odolnosti proti tepelným šokům a toleranci vůči deformacím.

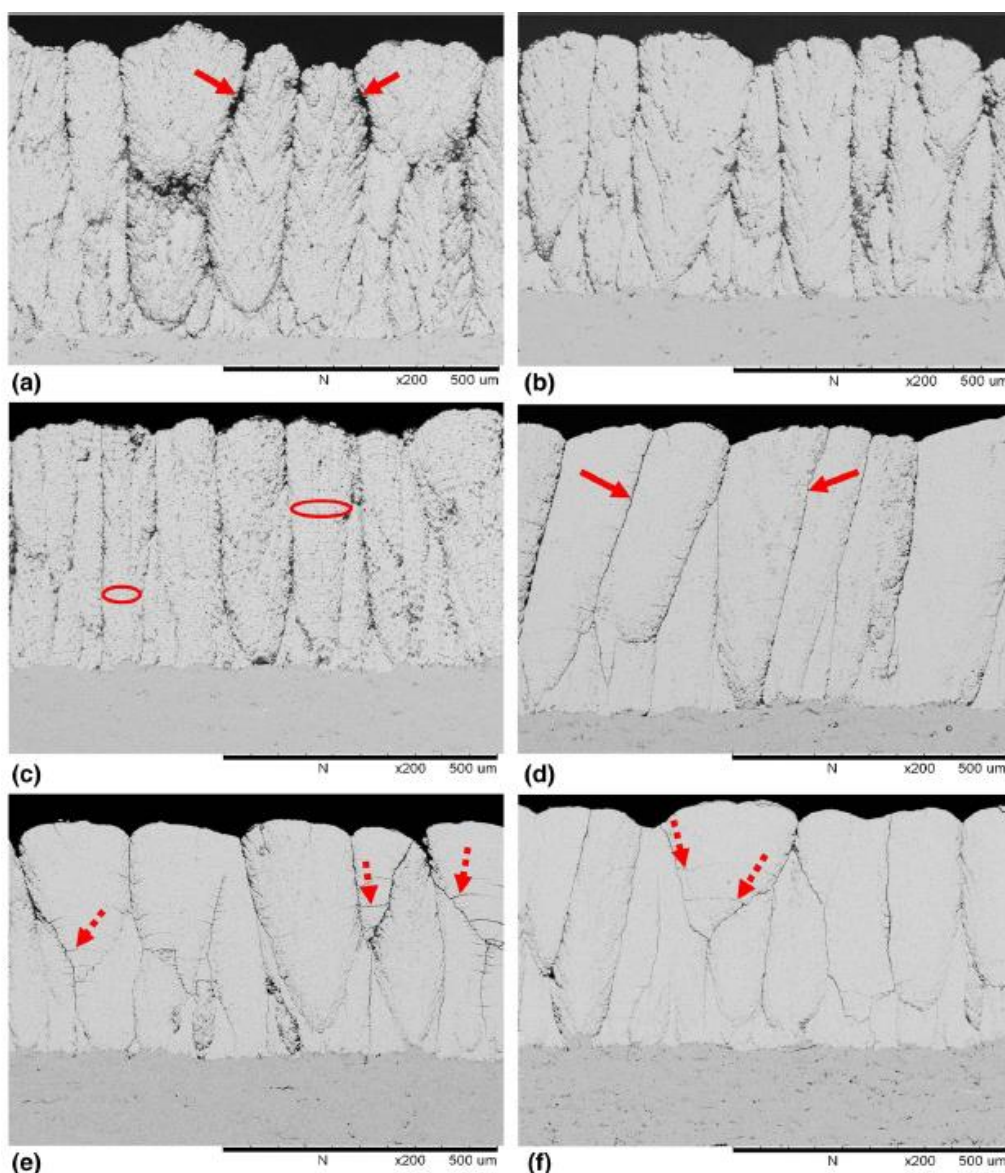
Izolační schopnost TBC umožňuje vyšší provozní teploty tepelných strojů, čímž se zlepšuje účinnost a poměr výkon/hmotnost a snižuje emise [22]. Další faktory, které určují teplotu komponent v motoru, zahrnují geometrii součástí, její umístění, chlazení, tepelný tok, koeficienty prostupu tepla, přístup vzduchu k zadní straně, tloušťku vrstvy a v neposlední řadě její tepelnou vodivost.

5.4.1 Pórovitost top coatu

Top coat (svrchní vrstva TBC) je ve většině případů velice porézní, neboť póry (resp. rozhraní mezi póry a pevnou fází) pomáhají rozptylovat tepelné vlny v materiálu a tím dále snižují jeho už tak velmi nízkou tepelnou vodivost [17]. Měření pórovitosti je však poměrně náročné, protože nástříky obsahují póry o různých velikostech, počínaje póry o velikosti v řádu nanometrů až po póry mikrometrické (např. mezisplatové dutiny, trhliny nebo mezery mezi sloupci u kolumnárních nástříků) [25]. Póry pak mohou být otevřené, tj. spojené s okolním prostředím,

anebo uzavřené, které jsou zcela obklopeny materiálem nástřiku. Tyto vlastnosti ovlivňují měřitelnost porozity pomocí různých technik a mohou mít také vliv na výsledné hodnoty. Problematika měření porozity a vliv měřících metod na zjištěnou hodnotu porozity byly diskutovány např. v [26].

Na obrázku 14a je ilustrována typická struktura top coatu deponovaného z prášku. Na obrázku 15 jsou zobrazeny snímky mikrostruktury šesti vrchních vrstev připravených pomocí plazmového stříkání suspenzí (označeny a – f). Na první pohled lze pozorovat vizuálně odlišné mikrostruktury od tzv. peříčkovité (angl. feathery) po hustě shlukovanou sloupcovou (angl. columnar) strukturu. Různých morfologií vrstev bylo dosaženo změnami depozičních parametrů. Na obrázcích 15a, 15d lze pozorovat relativně široké mezisloupcové mezery (označeny šipkami) procházející celým nástřikem [25].



Obrázek 15 Průřez mikrostruktury vrchních vrstev vzorků [25].

Na obrázku 15b vykazujícím peříčkovitou sloupcovou strukturu jsou mezisloupcové mezery výrazně užší. Jedná se o důsledek snížení rychlosti podávání stříkané suspenze, který způsobil vyšší zahřívání a natavení částic [25]. Nástřík na obrázku 15c vykazuje sloupcovitou strukturu s pásy pórovitosti vzniklými mezi jednotlivými přejezdy hořáku přes substrát (naznačeno ovály), které jsou důsledkem nižší rychlosti podávání stříkané suspenze a nižší míry natavení částic v okrajové části plazmatu [25]. U vzorků 15e, 15f lze pozorovat sloupcovitou strukturu s výraznými horizontálními trhlinami (označeny přerušovanými šipkami) propojujícími sousední mezisloupcové mezery. Tyto horizontální trhliny, tzv. rozvětvené trhliny, jsou typické pro kompaktní top coatsy s vysokou kohezí deponované s velmi vysokými depozičními rychlostmi [25].

Z předchozího je patrné, že struktury nástříků se mohou velmi lišit a může být obtížné rozdíly kvantifikovat. Úloha snímků mikrostruktury je tedy klíčová. Jednou z široce rozšířených metod vyhodnocení pórovitosti žárově stříkaných vrstev se stala obrazová analýza (angl. image analysis, IA) snímků výbrusů [25]. Výhodou IA je zejména její rychlost a dostupnost, a dále schopnost zachytit v materiálu jak otevřenou, tak uzavřenou pórovitost, tj. póry, které nejsou přímou cestou spojeny s vnějším prostředím. Hodnocení lze provádět na snímcích pořízených světelným mikroskopem, mnohem vhodnější ale je jejich pořízení pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu, který lépe zachycuje strukturu částečně průsvitných keramik. Relativně snadno proveditelnou a základní formou vyhodnocení porozity je tzv. prahování, jehož výsledkem je binarizovaný obrázek. Binarizací jsou pixely ve vyhodnocovaném snímku v úrovních stupňů šedi rozděleny dle zvolené hranice (tzv. prahu). Hodnota celkové porozity je stanovena jako podíl počtu pixelů pod prahem představující póry vůči celkovému počtu pixelů matrice ve vyhodnocované oblasti. V případě podrobnějšího vyhodnocení lze využít kategorizaci pórů např. dle jejich velikosti.

Pro získání kvalitního odhadu objemu všech typů pórů se doporučuje analyzovat snímky při různých úrovních zvětšení a v dostatečném počtu (statistické vyhodnocení) [25]. Pro reprezentativní výsledky obrazové analýzy je nezbytně nutné mít zajištěnou opakovatelnost přípravy výbrusů a zamezit vzniku artefaktů, což často s ohledem na heterogenitu vrstev vyžaduje náročnou optimalizaci přípravy vzorků. Obecně se rovněž doporučuje, aby vyhodnocení prováděl, pokud možno, jeden pracovník, protože součástí metody je prahování snímků (odlišení pórů a trhlín od okolního materiálu), které je značně subjektivní a může být velmi citlivé na zkušenosti pracovníka. Alternativními metodami vyhodnocení pórovitosti může být Archimedova metoda, rtuťová porozimetrie, heliová pyknometrie či difrakční metody, které jsou však mimo rámec této práce a každá z nich má rovněž výrazné nevýhody [3].

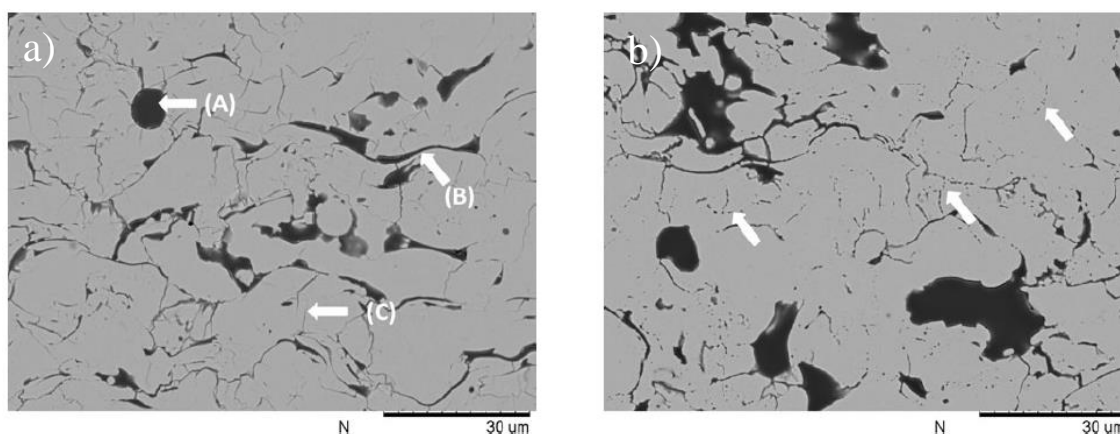
5.4.2 Slinování

Slinování neboli spékání (angl. sintering) je jedním z klíčových jevů způsobujících selhání povlaku ve vysokoteplotních aplikacích. Způsobuje změny morfologie, velikosti a distribuci pórů a dochází k němu v důsledku difuze materiálu uvnitř nástřiku za vysokých teplot během provozu zařízení [24].

Během působení provozní teploty (pro YSZ typicky cca 1100 °C) dochází v TBC nástřicích ke slinování [24]. Slinování je difuzní proces způsobený propojením splatů v důsledku redukce povrchové energie, což má za následek změny mikrostruktury a také změnu mechanických vlastností jako je Youngův modul pružnosti [24]. Při slinování dochází k anihilaci pórů, zhojení mikrotrhlin a pevnějšímu spojení mezi jednotlivými splaty, což vede např. k výraznému nárůstu modulu pružnosti, zhoršení tepelné vodivosti a ztrátě poddajnosti nástřiku [27].

Slinování v TBC je také zodpovědné za smršťování nástřiku, což vyvolává dodatečné pnutí v povlaku a vyšší hnací sílu pro jeho odlupování (delaminaci) [27]. V důsledku vývoje mikrostruktury vyvolaného slinováním se mechanické vlastnosti TBC během provozu za vysokých teplot postupně zhoršují [24; 27].

Mikrostruktura typického plazmového TBC nástřiku deponovaného z prášku a její přeměna při vystavení vysokým teplotám je znázorněna na obrázku 16. Na obrázku 16a je mikrostruktura ve stavu ihned po nastříkání. Povlak obsahuje globulární póry, velké množství obvykleji se vyskytujících lamelárních pórů, mikrotrhliny uvnitř jednotlivých splatů a také tenké čočkovité póry [27].



Obrázek 16 Mikrostruktura ve stříkaném stavu a její změny po tepelném zpracování. Globulární póry (A), lamelární póry (B), mikrotrhliny uvnitř splatů (C) [27].

Na obrázku 16b je zachycena struktura po 400 hodin trvajícím tepelném zatížení za teploty 1150 °C [27]. Struktura evidentně prošla významnými změnami způsobenými slinováním. V případě menších struktur jako jsou tenké čočkovité póry nebo mikrotrhliny došlo k tzv. přemostění a vzniku malých kulovitých pórů (označeny pomocí šipek v obrázku 16b)

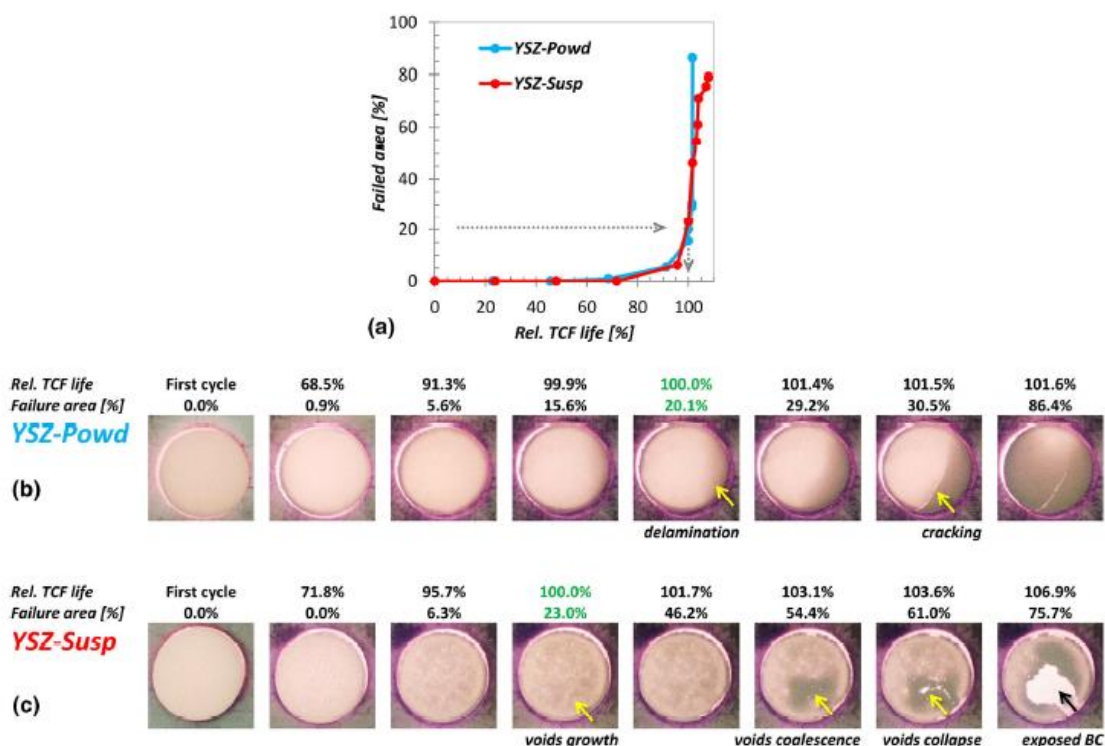
v důsledku snahy o snížení povrchové energie. U velkých globulárních pórů, které zůstávají víceméně neovlivněny, dochází např. k zaoblení hran.

5.4.3 Termální cyklování

Testování tepelné cyklické únavy (TCF) se využívá k posouzení životnosti nástřiků při dlouhé a opakované expozici vysokým teplotám. Testovací cyklus používaný na ÚFP AV ČR se obvykle skládá z rychlého zahřátí vzorků na vzduchu na teplotu 1100 °C, následné hodinové výdrže, a nakonec ochlazení na 100 °C během 10 minut pomocí stlačeného vzduchu [15].

Tento cyklus se opakuje až do konvencí definovaného selhání nástřiku, tedy do doby, kdy lze pozorovat např. více než 20% resp. 25% odlupování povlaku od substrátu. Selhání nástřiku při tomto typu testu je typicky způsobeno především postupným vznikem příliš tlusté TGO vrstvy v důsledku oxidace spodní vazné mezivrstvy a vzájemným nesouladem koeficientů tepelné roztažnosti jednotlivých vrstev [15; 25].

Na obrázku 17 je zobrazena postupná degradace práškového (Obr. 17b) i suspenzního (Obr. 17c) nástřiku deponovaného pomocí WSP-H hořáku. Selhání testovaných nástřiků se začalo velmi rychle rozvíjet až na samém konci životnosti nástřiků (viz Obr. 17a).



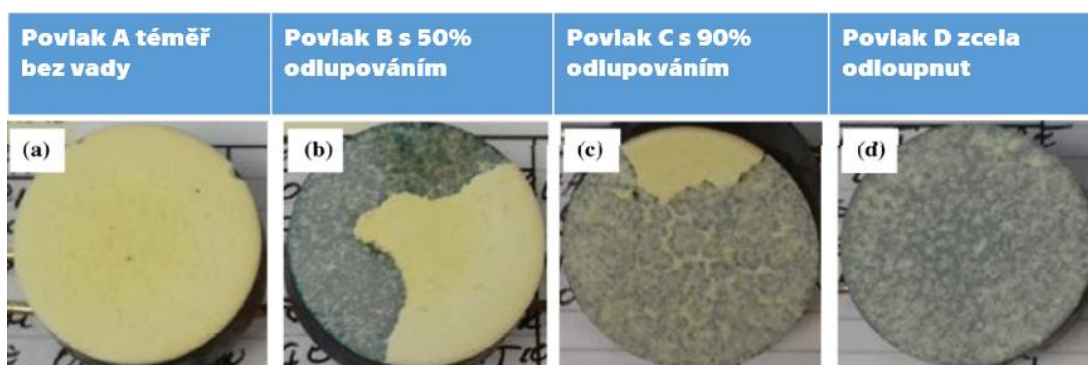
Obrázek 17 Postupné selhání TBC při testu TCF [15]

U nástřiků stříkaných ve formě prášku docházelo k šíření jedné hlavní delaminační trhliny od okrajů vzorku. Vrchní vrstvy měly tendenci k delaminaci v jednom kuse doprovázené možným vznikem sekundárních trhlin kvůli relativně vysoké tuhosti nástřiku [15].

U suspenzního nástřiku vznikaly spíše dutiny v centrální oblasti vzorků, které se postupně sloučily za vzniku větších dutin následovaných selháním top coatu a odhalením vazné mezivrstvy [15]. Primární příčinou selhání všech deponovaných nástřiků byl rozdíl v tepelných roztažnostech jednotlivých vrstev a postupná tvorba souvislé TGO vrstvy [15].

Pokročilejším typem testu je pak testování tepelné únavy s použitím silných teplotních gradientů v rámci TBC vrstvy, tzv. burner-rig test [28]. Při tomto testu je nástřiková strana vzorku ohřívána pomocí zdroje tepla (hořák nebo laser) a opačná chlazená proudem vzduchu. Test se navíc opakovaně přerušuje, čímž dochází k agresivním teplotním cyklům.

Na obrázku 18 je ilustrován výsledek takového tepelného cyklování čtyř různých vzorků nástřiků při teplotě povrchu 1550 °C. Fotografie prvních tří vzorků (Obr. 18a-c) z níže uvedených byly zachyceny po 8000 cyklech, každý s délkou 7 minut, zatímco u vzorku D se povlak zcela delaminoval již po 1850 cyklech [28]. Jediným nástřikem, který ve studii [28] úspěšně prošel testem při teplotě 1550 °C po 8000 cyklech (odlupování méně než 20 %), je povlak A.



Obrázek 18 Vzhled vzorků po cyklování při teplotě 1550 °C, převzato a přeloženo z [28].

6 Charakterizace mikrostruktury nástřiků

Chování nástřiků v provozních podmínkách je obecně ovlivněno jejich vlastnostmi. Charakterizace povlaků je tak velice důležitá jak pro oblast vědy a výzkumu, tak i pro kontrolu kvality v praxi [3]. V oblasti vědy a výzkumu je povlak důkladně charakterizován pomocí mnoha technik, zatímco kontrola kvality je většinou jednodušší a zaměřená na konkrétní vlastnost nástřiku. Nejjednodušším způsobem často využívaným v praxi je vizuální hodnocení povrchu povlaku, umožňující zachycení vad jako jsou poruchy adheze, povrchové trhliny atd. Pokročilejší mikrostrukturální vyhodnocení zahrnují např. řádkovací (SEM) či transmisní elektronovou mikroskopii (TEM), rentgenovou difrakci (XRD) nebo rtuťovou intruzní porozimetrii (MIP) [3].

Je známo, že chování nástřiků v provozních podmínkách je dáno jejich vlastnostmi. Nejlepší možný laboratorní test je pak takový test, který co nejdříve simuluje skutečné provozní podmínky [3]. Jeho cena je však typicky příliš vysoká, proto se nejčastěji přistupuje k laboratornímu testování fyzikálních a chemických vlastností, ideálně pak k jejich kombinaci.

Komplexní charakterizace mikrostruktury nástřiku by měla poskytovat následující informace:

- chemické složení na mikro- a makroúrovni
- morfologie zrn/splatů a jejich orientace
- defekty – dutiny, mikrodefekty (poruchy na hranicích, dislokace)

Při různých charakterizacích mikrostruktury žárově stříkaných vzorků se využívají následující způsoby buzení:

- elektronovým svazkem (SEM, EMPA, EDS, TEM, WDS)
- neutrony v neutronové difrakci
- infračerveným zářením (IRS)
- viditelným zářením (světlem) – optická mikroskopie
- rentgenovým zářením (XRD, XRF)

Technik charakterizace mikrostruktury nástřiků je nepřehledné množství (detailnější rozdělení v Tabulce 2), lze je zhruba rozdělit jako techniky související s:

- 1) Analýzou chemického složení
- 2) Analýzou fázového složení
- 3) Morfologickou analýzou

Tabulka 2 Rozdělení technik charakterizace stříkaných nástřiků [3].

Chemická analýza	Difrakce (lom)	Mikrostrukturální analýza
EDS	SAD	AFM (povrch)
EMPA	XRD	OM (průřez)
IR	Neutronová difrakce	SEM (průřez)
RS	-	STM (povrch)
XPS	-	TEM (malé krystaly)
XRF	-	-

6.1 Metody chemické analýzy

Jak vyplývá z tabulky 2, mezi metody analýzy chemického složení nástřiků patří především analýza elektronovou mikrosondou EMPA a s ní související metody energiově disperzní spektroskopie (EDS) a vlnové disperzní spektroskopie (WDS). Mnoho elektronových mikroskopů je vybaveno mikrosondovým analyzátozem, jehož úkolem je analyzovat chemické složení ve vybraných mikro-oblastech pozorovaného vzorku. Elektrony primárního paprsku generují emitované rentgenové záření [3]. Existují dva základní typy analyzátorů (EDS a WDS), které se liší způsobem detekce rentgenového záření [29]. Výhodou EDS je především rychlost, která se využívá např. pro identifikaci prvků v materiálu, vytvoření 2-D map distribuce prvků či kvantitativní analýzu prvkového složení. V porovnání s WDS metodou je však EDS metoda méně přesná.

6.2 Metody využívající difrakci

Pro krystalografické analýzy nástřiků se používají zejména metody založené na principu difrakce rentgenového záření (XRD) nebo vln spojených s elektrony (difrakce ve zvolené oblasti SAD, z angl. selected area diffraction) [3]. Tyto metody jsou velice významné při určování fází přítomných ve vzorku, textury krystalových zrn a stupně krystalizace zrn.

6.3 Metody mikrostrukturální analýzy

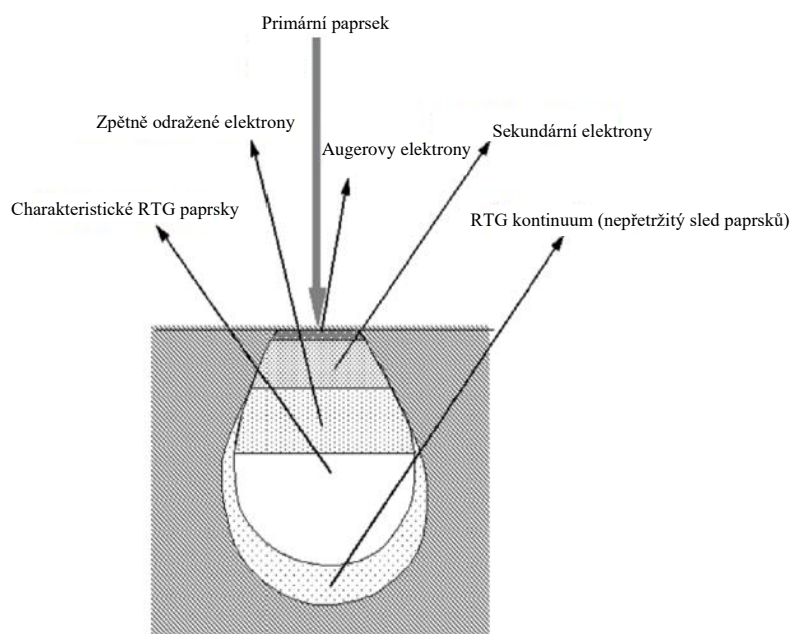
Pro pozorování mikrostruktury na povrchu i uvnitř nástřiku se využívají techniky světelné mikroskopie (SM), skenovací (rastrovací) elektronové mikroskopie (SEM) a rastrovací tunelové mikroskopie (STM) [3]. Znaky mikrostruktury o velikosti v řádu mikrometrů (póry a trhliny), lze někdy zobrazit i pomocí světelného mikroskopu. Pozorování vnitřní struktury extrémně malých krystalů umožňuje transmisní elektronový mikroskop TEM. U nástřiků se typicky studují jejich příčné řezy, lomy a volné povrchy.

6.3.1 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Ke skenování povrchu vzorku se využívají elektronové svazky o energii až 50 keV [30]. Tvorba obrazu v SEM je závislá na akvizici produkovaných signálů z interakcí mezi elektronovým paprskem a vzorkem. Tyto interakce lze rozdělit na elastické (pružné) a neelastické.

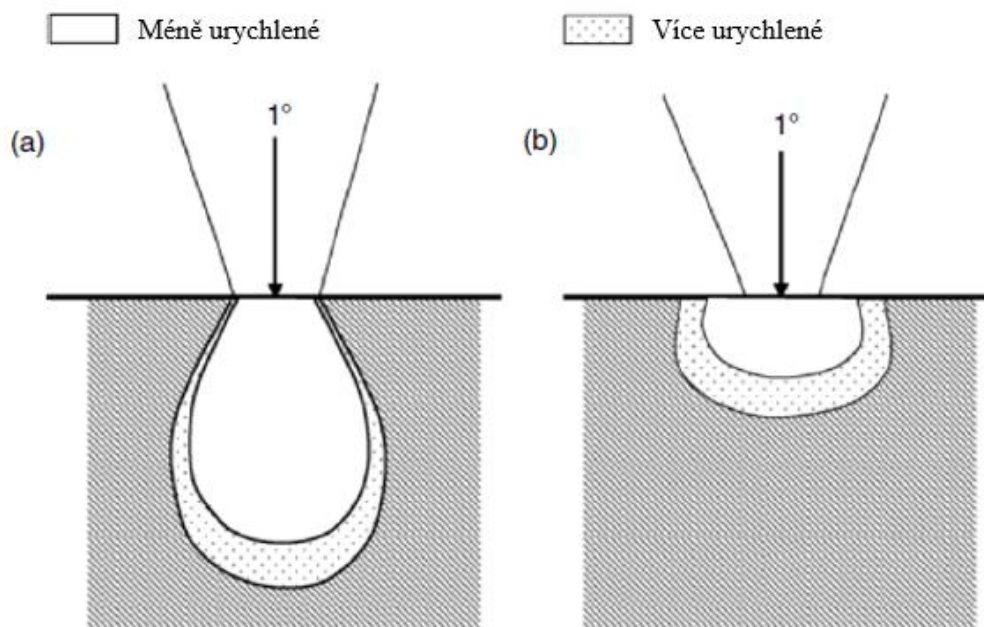
Elastický rozptyl je výsledkem vychýlení dopadajícího elektronu pomocí atomového jádra vzorku nebo elektronem vnějšího obalu na podobné energetické hladině. Tento typ interakce je charakterizován zanedbatelnou ztrátou energie při srážce [30]. Pokud jsou dopadající elektrony pružně rozptýleny pod velkým úhlem, nazývají se zpětně odražené elektrony (BSE) a nesou s sebou informaci o lokálním průměrném atomovém čísle materiálu pod svazkem (materiál s vyšším průměrným protonovým číslem se typicky v BSE módu jeví jako světlejší) [30].

K neelastickému rozptylu dochází prostřednictvím různých interakcí mezi dopadajícími elektrony a atomy a elektrony vzorku. Výsledkem je výrazná ztráta energie primárního elektronu. Množství předané energie při nepružné srážce závisí na vazebné energii elektronu k atomu a také způsobu excitace, tedy zda jsou elektrony vzorku excitovány jednotlivě či skupinově. Výsledkem jsou zejména elektrony excitované ze vzorku s nízkou energií (desítky eV) označované jako sekundární elektrony (SE), které se s výhodou využívají pro studium morfologie vzorků [29]. Kromě těchto signálů používaných k vytvoření obrazu vzniká při srážce elektronu na vzorek celá řada dalších signálů. Mezi ně patří emise charakteristických RTG paprsků (použitelné v EDS/WDS analýze), Augerových elektronů a katodoluminiscence [29; 30]. Na obrázku 19 jsou zobrazeny oblasti detekce jednotlivých signálů [30].



Obrázek 19 Zobrazení jednotlivých signálů elektronového paprsku po srážce se vzorkem, převzato a přeloženo z [30].

Ve většině případů se dopadající elektron při nárazu na povrch vzorku okamžitě neodrazí, částečně do něj pronikne a srazí se s atomy vzorku [30]. Současně je primárním elektronovým paprskem vytvořena oblast primární excitace, z níž následně vznikají různé typy signálů. Velikost a tvar této zóny do značné míry závisí na energii elektronového paprsku a atomovém čísle atomů ve vzorku. Na obrázku 20 je znázorněna změna interakčního objemu s ohledem na různé urychlovací napětí a atomové číslo vzorku [30]. Při zachování stejného urychlovacího napětí je tvar interakčního objemu odlišný pro vzorky s nízkým a vysokým atomovým číslem. Pro vzorek s nízkým atomovým číslem má tvar „slzy“ (Obr. 20a) a pro vysoká atomová čísla tvar „hemisféry“ (Obr. 20b). Objem a hloubka průniku se zvyšuje s nárůstem energie svazku a klesá s rostoucím atomovým číslem vzorku, jelikož materiály s vyšším atomovým číslem mají ve své struktuře větší a těžší atomy k zastavení pronikajících elektronů. [30]



Obrázek 20 Vliv urychlovacího napětí na excitační objem, převzato a přeloženo z [30].

Experimentální část

Cílem experimentální části této práce je zhodnocení vlivu tepelného zatížení, případně i tepelného cyklování, na změny mikrostruktury experimentálních hybridních nástřiků termálních bariér připravených metodou plazmového stříkání.

7 Použité materiály

7.1 Stříkané prášky

Pro nástřik svrchního keramického povlaku (tzv. top coatu) bylo využito kombinace běžně dostupného komerčního prášku a suspenze:

- prášek YSZ řady Amperit 831.006 od společnosti Höganäs (Švédsko)
- suspenze prášku YSZ od společnosti Treibacher (Rakousko) s podílem pevné složky 25 hm.% v ethanolu

YSZ prášek bílé barvy řady Amperit je složen z oxidu zirkoničitého ZrO_2 a oxidu yttritího Y_2O_3 v hmotnostním poměru 93-7. Udávaná velikost částic prášku je 45–125 μm . Prášek je vhodný především pro výrobu tepelných bariér v průmyslových aplikacích jako jsou stacionární plynové turbíny a letecký průmysl, zejména díky odolnosti vůči vysokoteplotní korozi a dobrým tepelně-izolačním vlastnostem.

Pro nástřik adhezivní mezivrstvy (tzv. bond coatu) byl použit komerčně dostupný prášek Amperit 431.006 (NiCrAlY) od výrobce Höganäs (Švédsko).

7.2 Substrát Hastelloy X

Pro depozici experimentálních nástřiků byla jako materiál substrátu zvolena niklová (super)slitina Hastelloy X, která se využívá pro výrobu komponent např. v plynových turbínách či vysokoteplotních pecích.

Byly využity dvě tvarové variace substrátů z důvodu odlišných požadavků jednotlivých testovacích metod na tvar a velikost vzorku:

- Tepelné cyklování \rightarrow 3 substráty tvaru válce o průměru 25 mm a výšce 5 mm
- Izotermální žíhání s a bez přítomnosti korozního prostředí (CMAS) \rightarrow obdélníkový substrát $30 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$

Chemické složení použitých substrátů udávané výrobcem je uvedeno v Tabulce 3.

Tabulka 3 – Chemické složení substrátu Hastelloy X dle výrobce [31].

Prvek	Hm. zastoupení [%]
Ni	Bal.
Cr	22
Fe	18
Mo	9
Co	1,5
W	0,6
C	0,1
Mn	1 (max)
Si	1 (max)
B	0,008 (max)
Nb	0,5 (max)
Al	0,5 (max)
Ti	0,15 (max)

Všechny substráty byly před depozicí prvního nástřiku bond coatu otryskány tvrdým ostrohranným korundovým práškem pro zvýšení povrchové drsnosti a zajištění přilnavosti nástřiku. Po otryskání byly substráty ponořeny do acetonu v ultrazvukové lázni pro odmaštění a odstranění reziduálních částic tryskacího prášku z povrchu substrátu. Pro depozici byly substráty upnuty do karuselového držáku. Během depozice karuselový držák rotoval a substráty byly chlazeny vzduchem.

8 Depozice žárového nástřiku

Všechny níže uvedené žárové nástřiky byl nanášeny na pracovišti Ústavu fyziky plazmatu AV ČR v Praze 9 (Letňany).

8.1 Depozice nástřiků

Substráty Hastelloy X byly opatřeny povrchovou úpravou spočívající v nanesení adhezivní mezivrstvy (bond coat) ze slitiny NiCrAlY (na obrázku 21 jsou zobrazeny vzorky upnuté v karuselovém držáku). Na adhezivní mezivrstvě byl top coat deponován přímo, tj. nebylo provedeno tryskání, které by mohlo nanesený vazebný nástřik poškodit.



Obrázek 21 Vzorok upnuté na karuselovém držáku opatřené adhezivní vrstvou.

Žárový nástřik top coatu byl poté nanesen během trojice cyklů pomocí hybridního hořáku stabilizovaného vodou (WSP-H). Každý cyklus se skládal ze 3 vertikálních přejezdů hořáku nahoru a dolů (o dráze 70 mm) před rotačním karuselem. Před depozicí bond coatu i top coatu byly substráty předeřřaty na depoziciční teplotu pomocí přejezdu hořáku s vypnutým podáváním prášků. Teplota substrátů byla monitorována pomocí termočlánku umístěného ve středu rotujícího karuselu. Depozice probíhala v tzv. hybridní variantě, kdy byly současně nanášeny YSZ prášek i suspenze.

Parametry procesu žárového stříkání jsou uvedeny v Tabulce 4.

Tabulka 4 – Parametry žárového stříkání TBC vrstvy.

Vrstva	Bond coat	Top coat	
Materiál	NiCrAlY prášek	YSZ prášek	YSZ suspenze
Stříkací vzdálenost (mm)	200	130	130
Podávací vzdálenost (mm)	75	40	25
Podávané množství (g/min)	105	125	120
Teplota předeřřevu (°C)	170	250	

Teplota mezi cykly (°C)	180	300
Počet cyklů	3	3

Stříkací vzdálenost je definována jako vzdálenost mezi tryskou hořáku a povrchem substrátu. Má vliv na jemnost výsledné struktury, tzn. s rostoucí vzdáleností dochází k růstu velikosti zrn (splatů), poklesu adhezní síly a snížení tvrdosti a odolnosti vůči opotřebení [32; 33]. Menší stříkací vzdálenosti obecně zvyšují deponiční účinnost (poměr deponovaných částic vůči všem podaným ze zásobníku), nevýhodou je zvýšené riziko tepelného ovlivnění substrátu.

Prášek je při stříkání přiváděn do plazmového oblouku pomocí podavačů. Podávací vzdálenost značí vzdálenost, ve které přiváděný prášek vstupuje do plamene hořáku.

Na obrázku 22 jsou zobrazeny finální vzorky bezprostředně po stříkacím procesu upnuté v karuselovém držáku.



Obrázek 22 Nanesení svrchní vrstvy nástřiku.

9 Termální zatěžování vzorků

9.1 Test TCF

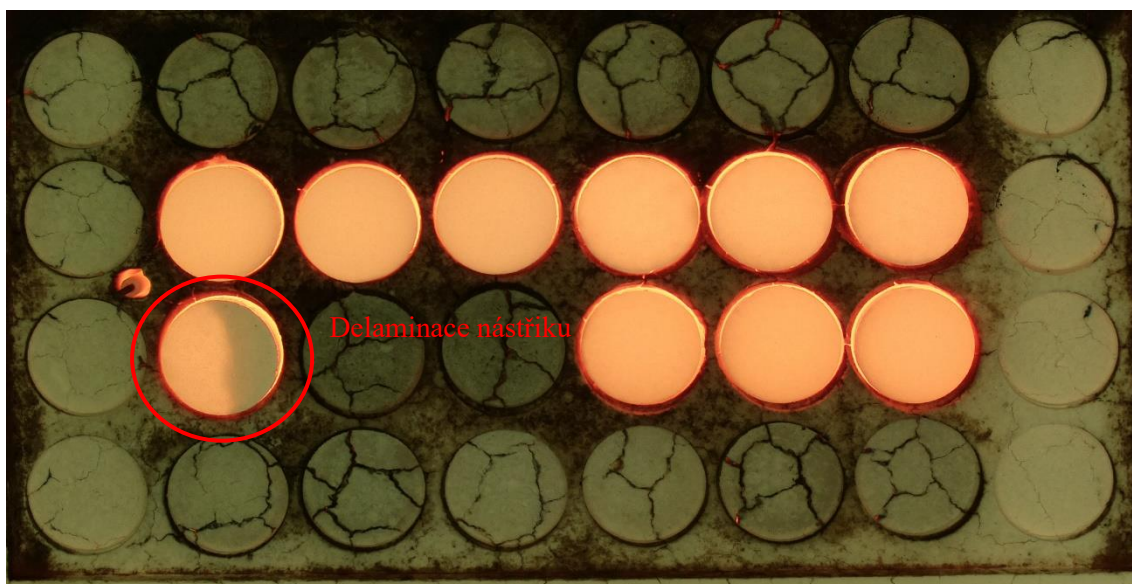
Nástřiky byly testovány cyklickou změnou teploty s cílem vyhodnocení odolnosti vůči tepelné únavě. Vzorky byly umístěny do cyklovací pece od švédské společnosti ENTECH (pec zobrazena na obrázku 23). Každý cyklus měl dvě části:

- rychlý ohřev na teplotu 1100 °C a výdrž po dobu 1 hodiny
- ochlazení na 100 °C během 10 minut pomocí stlačeného vzduchu



Obrázek 23 Cyklovací pec od společnosti ENTECH.

Po každém cyklu byly vzorky automaticky vyfoceny pro vyhodnocení delaminované plochy vzorku (viz obrázek 24). Nutná byla jen občasná kontrola, zda test probíhá bez jakýchkoli problémů a zda nedošlo již k definovanému selhání některého nástřiku vzorku. Definované selhání neboli hranice konce životnosti byla stanovena na 20% odlupování (delaminaci) povlaku od substrátu [15].



Obrázek 24 Delaminace nástřiku při testu TCF.

9.2 Izotermální žihání (HT) + CMAS

Nástřiky nanesené hybridním stříkáním byly izotermálně žihány ve vzduchové atmosféře bez a s přítomností CMAS simulujícím nasátí částic do motoru v prašném prostředí. Pro testování odolnosti nástřiku vůči vniku částic CMAS byl na vzorky nanesen prášek AFRL-2 (Powder Technology Inc, USA) v množství 20 mg/cm².

Vzorky byly ohřívány rychlostí 20 °C za minutu až na cílovou teplotu 1250 °C, která byla následující 2 hodiny udržována. Nakonec došlo k vypnutí ohřevu a samovolnému ochlazení na vzduchu na teplotu okolí.

10 Metalografická příprava vzorků

Vzorky nástřiků byly nařezány pomocí pily Setocom-50 (Struers, Dánsko) s diamantovým kotoučem M0D20 určeným pro keramické materiály. Následovalo vakuové zalévání nařezaných vzorků do pryskyřice Epofix (Struers, Dánsko).

Broušení a leštění bylo provedeno na poloautomatické leštičce Tegramin-25 (Struers, Dánsko). Jednotlivé kroky, mezi nimiž byly vzorky pečlivě očištěny pomocí vody a isopropanolu od suspenzí a lubrikantů z předchozích operací, jsou podrobněji rozepsány včetně jednotlivých parametrů v Tabulce 5. Po každém kroku broušícího a lešticího procesu byla uskutečněna kontrola kvality povrchu vzorku vizuální metodou, zejména zda byly eliminovány stopy po předchozím kroku.

Tabulka 5 – Sled jednotlivých kroků při broušení a leštění vzorků.

Operace	#1 - Broušení	#2 - Jemné broušení	#3 - Hrubé leštění	#4 - Jemné leštění	#5 - Dokončovací operace
Typ kotouče	SiC-Pap. #220	MD-Largo	MD-Dac	MD-Nap	MD-Chem
Suspenze	X	DiaPro 9 µm	DP-Suspension 3 µm	DP-Suspension 1 µm	OP-S
Lubrikant	Voda	X	DP-Lubricant Green	DP-Lubricant Green	X
Otáčky kotouče [ot/min]	300	150	150	150	150
Otáčky držáku vzorků [ot/min]	150	150	150	150	150
Vzájemný smysl rotace	Souhlasný	Souhlasný	Souhlasný	Souhlasný	Protiběžný
Přítlačná síla na vzorek [N]	25	30	30	25	15
Doba trvání [min]	2	6	5	5	1

Po dokončovacím kroku se suspenzí koloidního oxidu křemičitého OP-S bezprostředně následovalo ještě minutové finální čištění vzorků pomocí vody.

11 Metalografická a chemická analýza

Metalografická analýza byla provedena na elektronovém mikroskopu Apreo 2S (Thermo Fisher Scientific, Česká republika) zachyceném na obrázku 25. Byly pořízeny snímky výbrusů příčných průřezů svrchní vrstvy všech typů vzorků. Cílem bylo především zkoumání změn pórovitosti ve svrchní vrstvě nástřiku (top coat) v závislosti na typu tepelného namáhání nástřiku, ale také pozorování morfologie rozhraní mezi nástřikem a substrátem. Na elektronovém mikroskopu byla u tepelně ovlivněného vzorku vystaveného CMAS provedena také analýza chemického složení pomocí EDS detektoru Ultim Max (Oxford Instruments, VB) pro vytvoření 2-D map chemického složení při dvou různých nominálních zvětšeních 200× a 1000×. Cílem bylo pozorovat hloubku a způsob vniknutí materiálu CMAS do struktury vlastního nástřiku.



Obrázek 25 Elektronový mikroskop Apreo 2S včetně EDS detektoru (vlevo nahoře).

Obsah pórovitosti byl vyhodnocen ze SEM snímků metodou obrazové analýzy pomocí volně dostupného programu ImageJ (verze v1.53t) včetně rozdělení pórů do velikostních skupin (viz Tabulka 6).

Tabulka 6 Rozdělení pórů do velikostních kategorií.

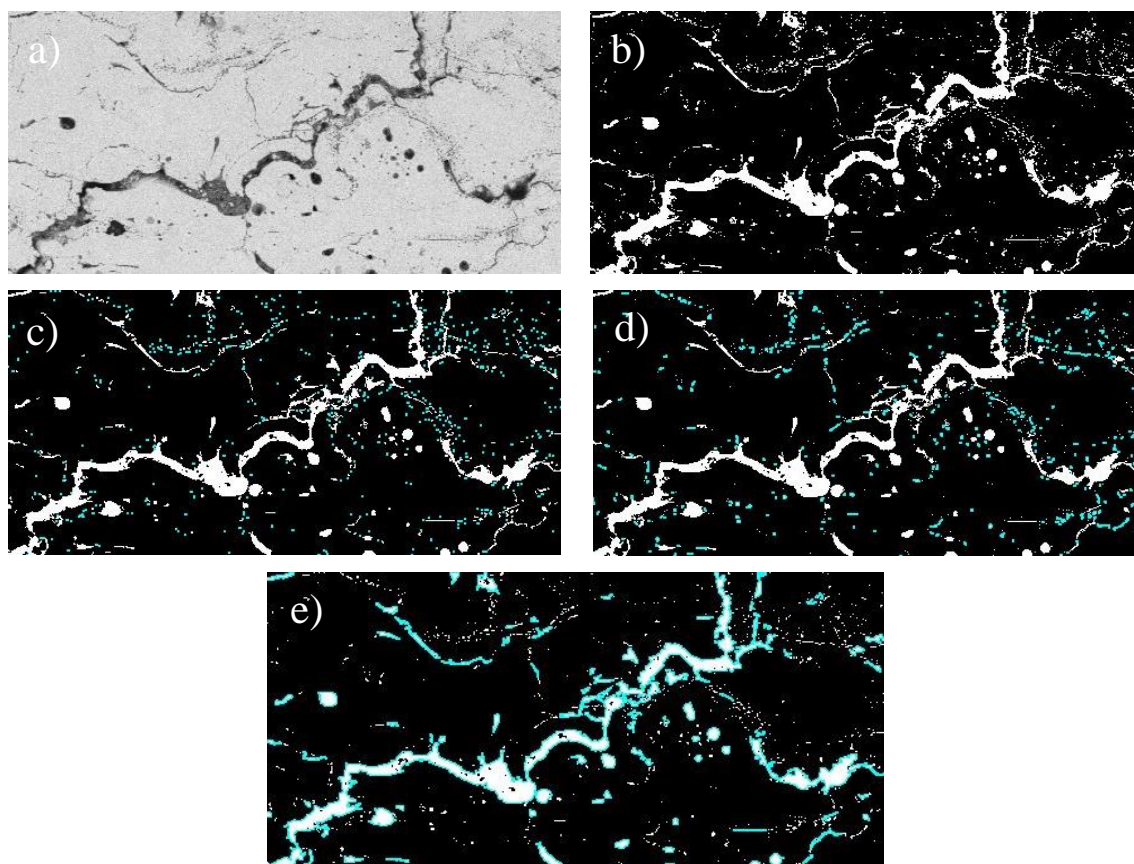
Nanoporozita	Submikroporozita	Mikroporozita	Supermikroporozita
$\leq 500 \text{ nm}^2$	$500 \text{ nm}^2 - 2 \text{ }\mu\text{m}^2$	$2 \text{ }\mu\text{m}^2 - 10 \text{ }\mu\text{m}^2$	$> 10 \text{ }\mu\text{m}^2$

První dvě kategorie odpovídají převážně pórům vzniklým nedokonalým slinováním. Druhou dvojici pak tvoří typicky mezisplatové póry a trhliny.

Samotné vyhodnocení porozity bylo provedeno u všech typů vzorků zvláště ze snímků zachycujících nástřík po celé délce řezu. Tyto snímky vznikly automatickým seskládáním z překrývajících se snímků o standardní velikosti (viz jednotlivé mikrofotografie na Obr. 28).

Vyhodnocení každého vzorku probíhalo vždy z jedenácti sousedících oblastí ROI (Region of Interest) z důvodu zajištění statistických údajů (optimalizace metody uvedena níže v kapitole 11.1). Vyhodnocení bylo provedeno za využití funkce prahování, jež vytvoří černobílý obrázek s bíle vyznačenými póry a trhlinami. Každá matricí ohraničená dutina (pór, trhlina) je pak hodnocena samostatně (viz Obr. 26e), což bylo využito k vyhodnocení zastoupení jednotlivých velikostí pórů v nástříku a jejich vývoje během tepelného zatížení. Celková hodnota pórovitosti byla poté programem vypočtena z poměru plochy bílých pixelů a celkové plochy zkoumané oblasti ROI.

Princip vyhodnocení je ilustrován na obrázku 26. Na obrázku 26a je zobrazena struktura izotermálně žíhaného vzorku vystaveného CMAS před naprahováním v programu ImageJ. Naprahovaný snímek je zobrazen na obrázku 26b. Na zbývající trojici obrázků (26c-e) jsou vyznačeny jednotlivé velikostní kategorie pórovitosti (kategorie nanoporozity a submikroporozity byla z důvodu přehlednosti ilustrace sloučena dohromady na obrázku 26c).

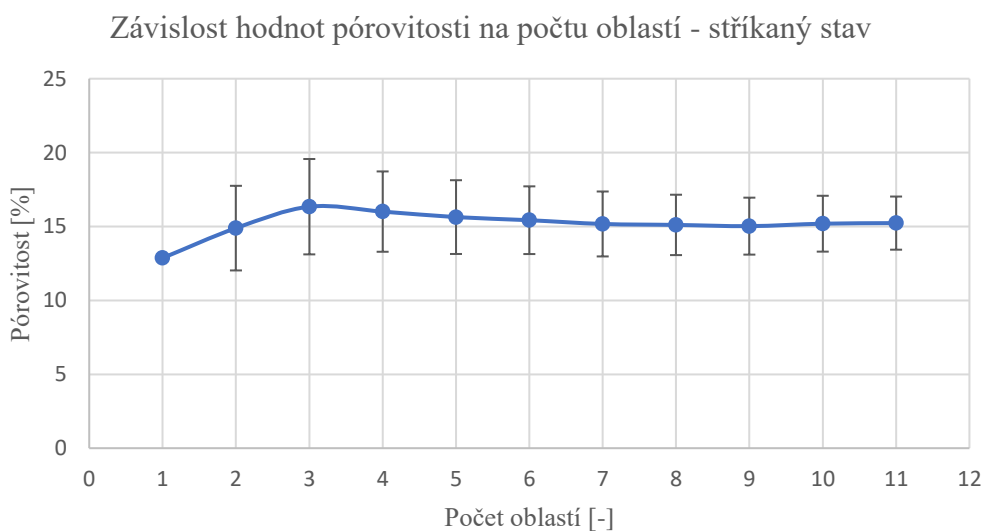


Obrázek 26 Izotermicky žíhaný vzorek vystavený CMAS, a) před naprahováním, b) po naprahování, c) póry o ploše do $2\mu\text{m}^2$, d) velikostní kategorie mikroporozity, e) velikostní kategorie supermikroporozity s vyznačením jednotlivých dutin (pórů a prasklin).

11.1 Optimalizace metody pro stanovení porozity

Pro vyhodnocení střední hodnoty pórovitosti včetně směrodatné odchylky bylo nutné nejdříve metodu vyhodnocení optimalizovat. Optimalizace metody sloužila ke zjištění dostatečného počtu snímků potřebného k zajištění reprezentativních hodnot pórovitosti.

Optimalizace metody spočívala v postupném vyhodnocování pórovitosti v jednotlivých oblastech ROI. Hodnoty pórovitosti v těchto oblastech byly poté zprůměrovány pomocí aritmetického průměru a do grafu (viz Obrázek 27) byla vynesena závislost střední hodnoty pórovitosti na počtu oblastí, ze kterých byla tato hodnota vypočtena. Pomocí funkce StDeva (MS Excel) byla pro každou střední hodnotu vyhodnocena směrodatná odchylka souboru dat. Cílem bylo zjistit dostatečný počet vyhodnocených oblastí ROI, u kterých již při vytvoření aritmetického průměru dochází jen k minimálním změnám hodnot porozity v porovnání s hodnotou směrodatné odchylky. Po vynesení průměrných hodnot včetně směrodatných odchylek do grafu bylo zjištěno, že pro dostatečně reprezentativní vyhodnocení plně postačovala skupina jedenácti oblastí ROI u každého ze čtyř typů vzorků (viz Obrázek 27, příslušné číselné hodnoty jsou uvedeny v příloze v Tabulce 8a).

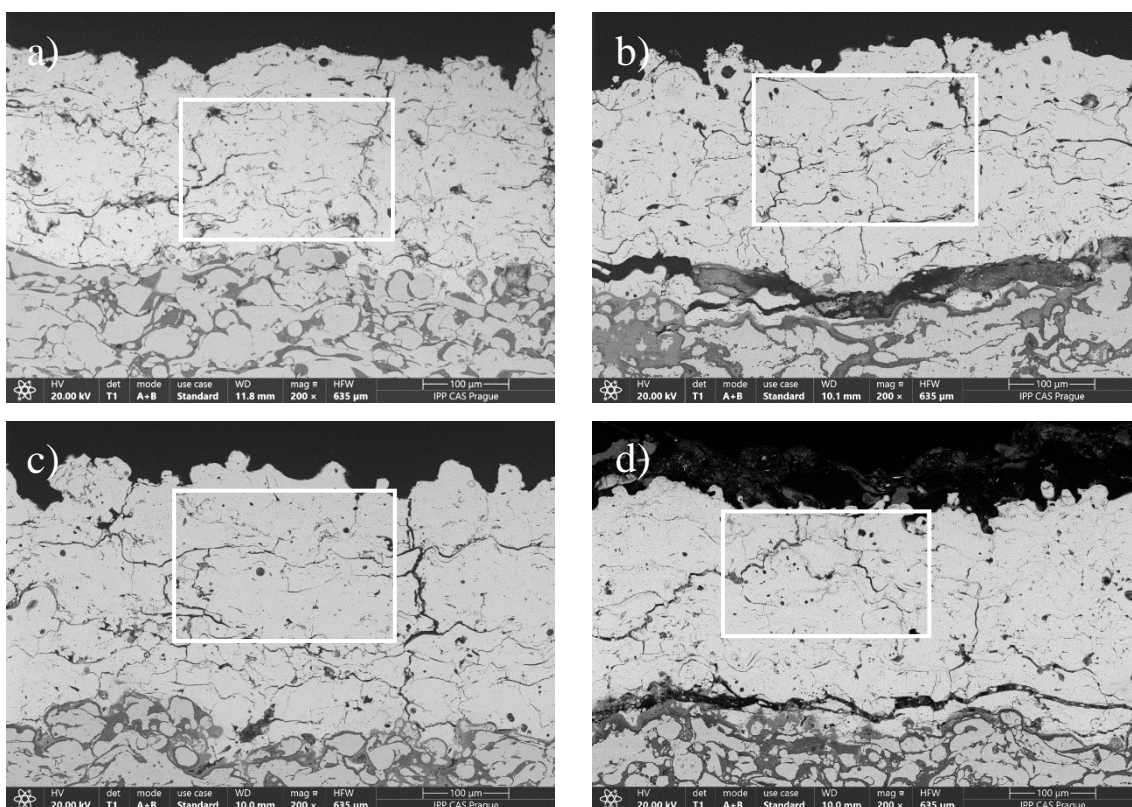


Obrázek 27 Optimalizace metody vyhodnocení – stříkaný stav.

12 Vyhodnocení porozity nástřiku

12.1 Kvalitativní porovnání mikrostruktury na SEM snímcích

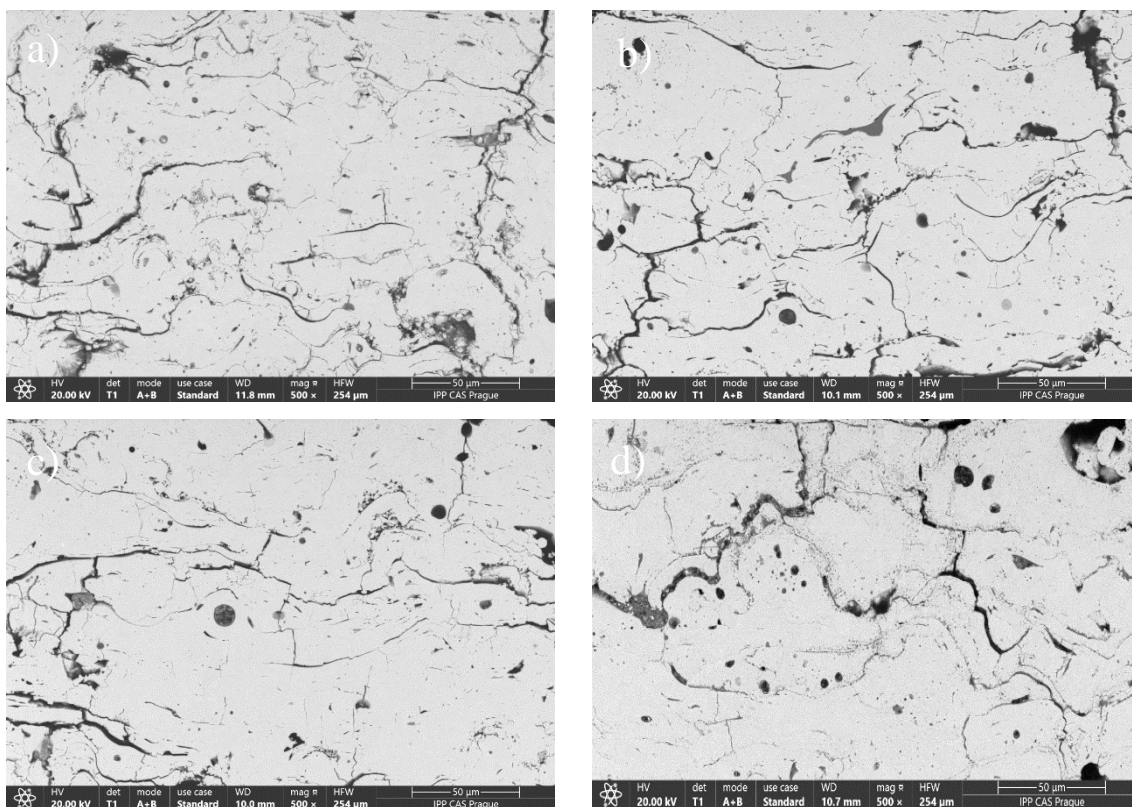
Mikrostruktura jednotlivých typů vzorků při nominálním zvětšení 200× je zachycena na SEM snímcích na obrázku 28. Bíle ohraničené oblasti označují oblasti zájmu, na kterých byly následně pořízeny snímky při větším nominálním zvětšení (500×) viz obrázek 29.



Obrázek 28 Mikrostruktura nástřiků všech typů vzorků při nominálním zvětšení 200×, a) stříkaný stav, b) tepelné cyklování TCF, c) izotermální žihání (HT), d) HT + CMAS.

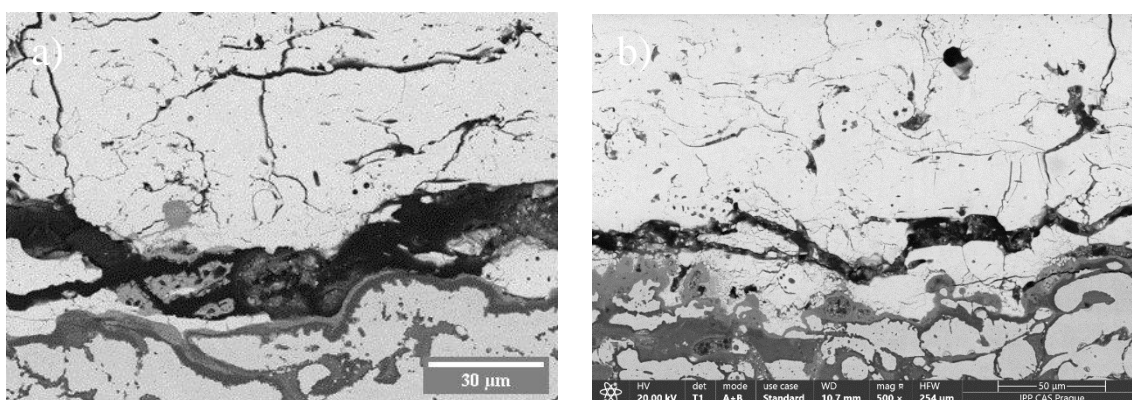
Na všech snímcích je možno pozorovat relativně hustou síť lamelárních splatů a rozeznat i jednotlivé hranice mezi splaty. Nástřiky obsahují charakteristické vertikální mikrotrhliny, které vznikly zřejmě v důsledku prudkého ochlazování taveniny po dopadu doprovázeného nerovnoměrným smršťováním jednotlivých splatů i celého nástřiku. Nástřiky obsahovaly i trhliny horizontální, které často kopírovaly hranice mezi sub-vrstvami nanášenými během jednotlivých cyklů.

U vzorku po TCF testu na obrázku 28b došlo v důsledku oxidace adhezivní mezivrstvy ke vzniku TGO vrstvy, kolem níž se během cyklování začala šířit horizontální trhlinka, která způsobila postupnou delaminaci top coatu a tím celkové selhání nástřiku.



Obrázek 29 Mikrostruktura nástřiků všech typů vzorků při nominálním zvětšení 500×.

Vzorek po izotermálním žíhání na vyšší teplotě (Obr. 29c), se vyznačuje dle očekávání slinutou strukturou a částečným vymizením „nanopórovitosti“ (póry o ploše nižší než 500 nm²). Opačná tendence změny mikrostruktury je zřejmá na obrázku 29d s tepelně ovlivněnou strukturou vystavenou přítomnosti CMAS. Zde došlo k viditelnému nárůstu počtu malých globulárních pórů zejména v horní části svrchní vrstvy nejvíce vystavené a poškozené vnikajícím roztaveným materiálem CMAS. U obou izotermálně žíhaných vzorků došlo ke vzniku oxidické TGO vrstvy, která však byla tenčí než v případě vzorků po TCF testu kvůli výrazně kratšímu působení zvýšené teploty (viz obrázek 30).



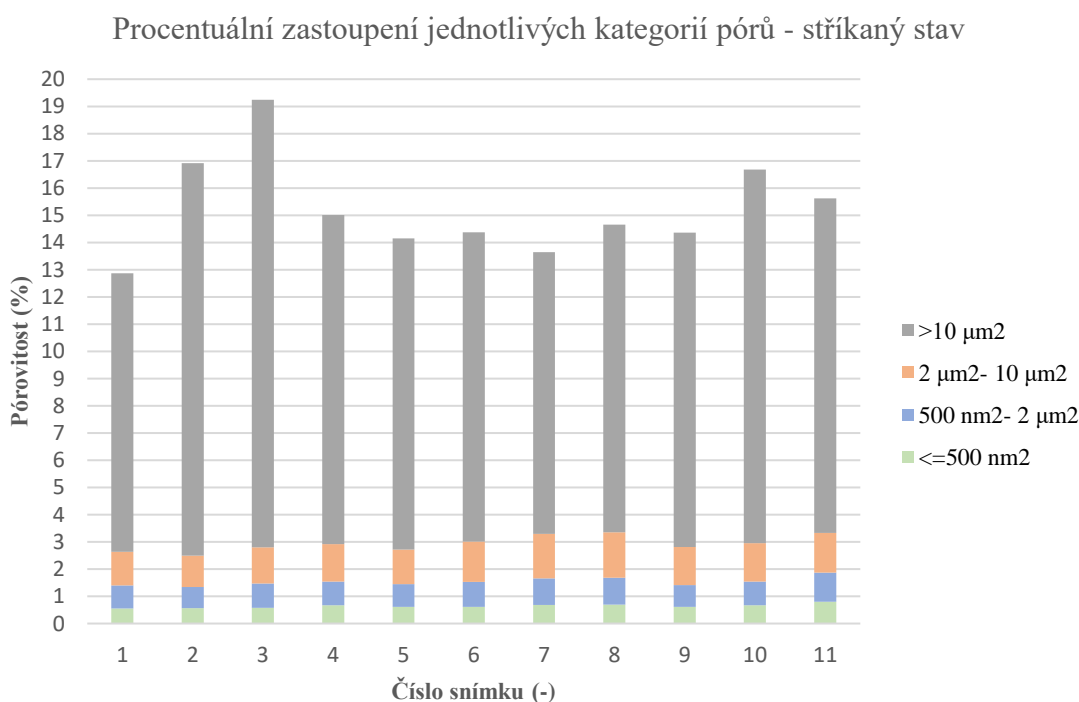
Obrázek 30 Vznik TGO a porušení rozhraní svrchní a adhezivní vrstvy – a) TCF, b) HT + CMAS.

12.2 Vyhodnocení pórovitosti

Provedení kvantifikované metalografické analýzy probíhalo u všech čtyř typů vzorků dle postupu uvedeného v kapitole 11. Pórovitost nástřiku byla vždy vyhodnocena obrazovou analýzou ze souboru jedenácti SEM snímků. U vzorku po testu TCF nebyla při vyhodnocení uvažována delaminační trhlinka mezi svrchní a adhezivní mezivrstvou, jelikož se nejedná o součást nástřiku.

12.2.1 Stříkaný stav

Zastoupení jednotlivých kategorií porozity z hlediska velikosti obsahu plochy ve stříkaném stavu je zachyceno na obrázku 31, příslušné číselné hodnoty jsou v příloze v Tabulce 9.



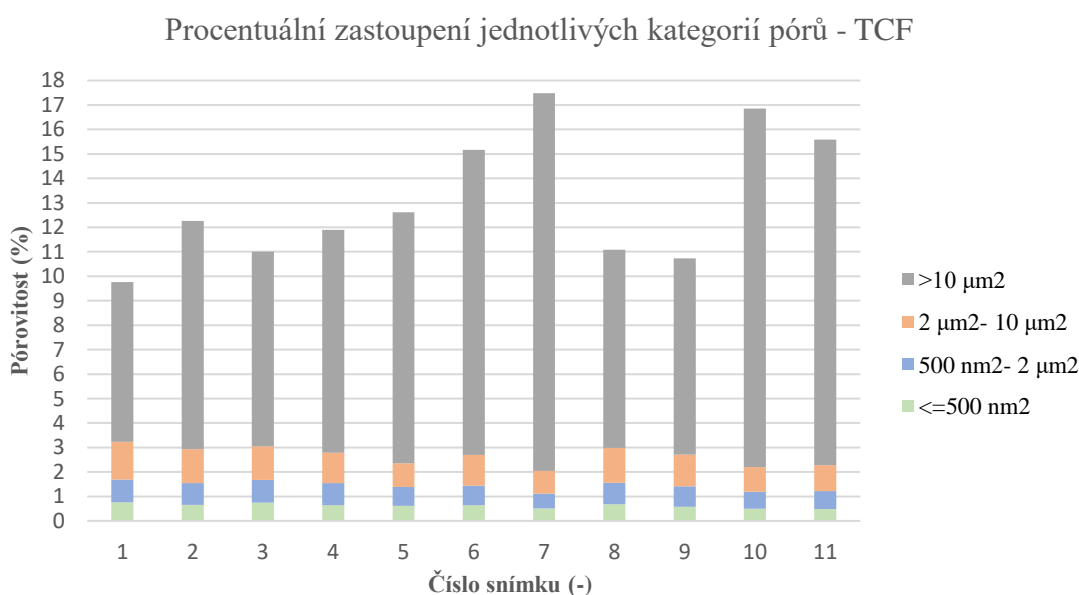
Obrázek 31 Zastoupení jednotlivých velikostních kategorií pórů v nástřiku – stříkaný stav.

Celková průměrná hodnota pórovitosti byla vyhodnocena jako součet průměrných hodnot pórovitosti jednotlivých kategorií a odpovídala hodnotě $15,2 \pm 1,8 \%$.

12.2.2 Vzorek po testu TCF

Vzorky byly vystaveny testu tepelné cyklické únavy (TCF) při teplotě 1100 °C po dobu 60 minut a následnému desetiminutovému chlazení vzduchem. K definovanému selhání způsobenému vznikem vrstvy TGO na rozhraní svrchní vrstvy a vazné mezivrstvy došlo až po 567 cyklech, vzorky tak byly vystaveny teplotě 1100 °C celkem po dobu 567 hodin.

Zastoupení jednotlivých kategorií porozity u vzorku po testu TCF je zachyceno na obrázku 32 a příslušné číselné hodnoty jsou v příloze v Tabulce 10.



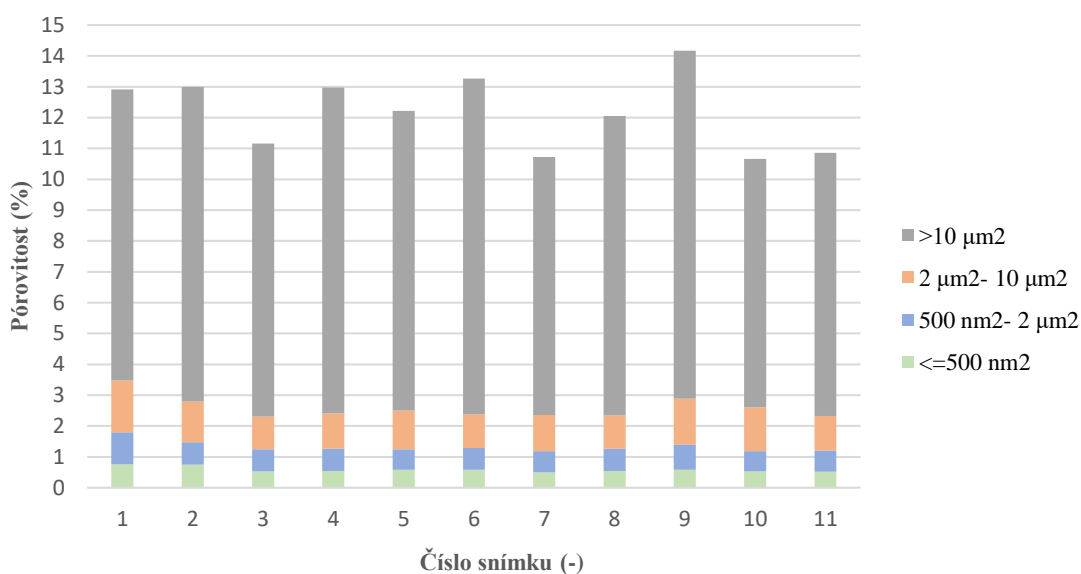
Obrázek 32 Zastoupení jednotlivých velikostních kategorií pórů v nástříku – TCF.

Celková hodnota porozity je v případě vzorku po testu TCF rovna hodnotě $13,1 \pm 2,7$ %. Došlo tedy k poklesu celkové porovitosti při porovnání se vzorkem ve stříkaném stavu, zároveň ale k většímu rozptylu hodnot.

12.2.3 Izotermálně žíhaný vzorek (HT)

Zastoupení jednotlivých velikostních kategorií porozity v izotermicky žíhaném stavu (tj. 2 hodiny na maximální teplotě 1250 °C) je zachyceno na obrázku 33 a příslušné číselné hodnoty jsou v příloze v Tabulce 11.

Procentuální zastoupení jednotlivých kategorií pórů - HT



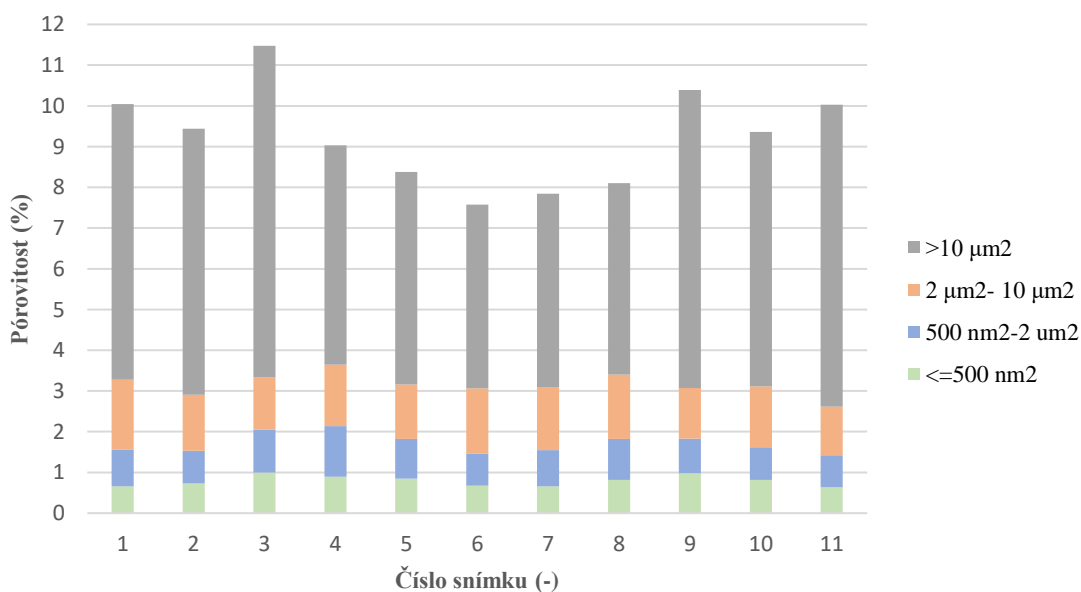
Obrázek 33 Zastoupení jednotlivých velikostních kategorií pórů v nástřiku – HT.

Celková pórovitost je v případě tepelně ovlivněného vzorku rovna hodnotě $12,2 \pm 1,2$ %.

12.2.4 Vzorek vystavený CMAS úsadě

Zastoupení jednotlivých kategorií porozity z hlediska velikosti obsahu plochy izotermicky žíhaného vzorku testovaného CMAS je zachyceno na obrázku 34 a příslušné číselné hodnoty jsou v příloze v Tabulce 12.

Procentuální zastoupení jednotlivých kategorií pórů - CMAS

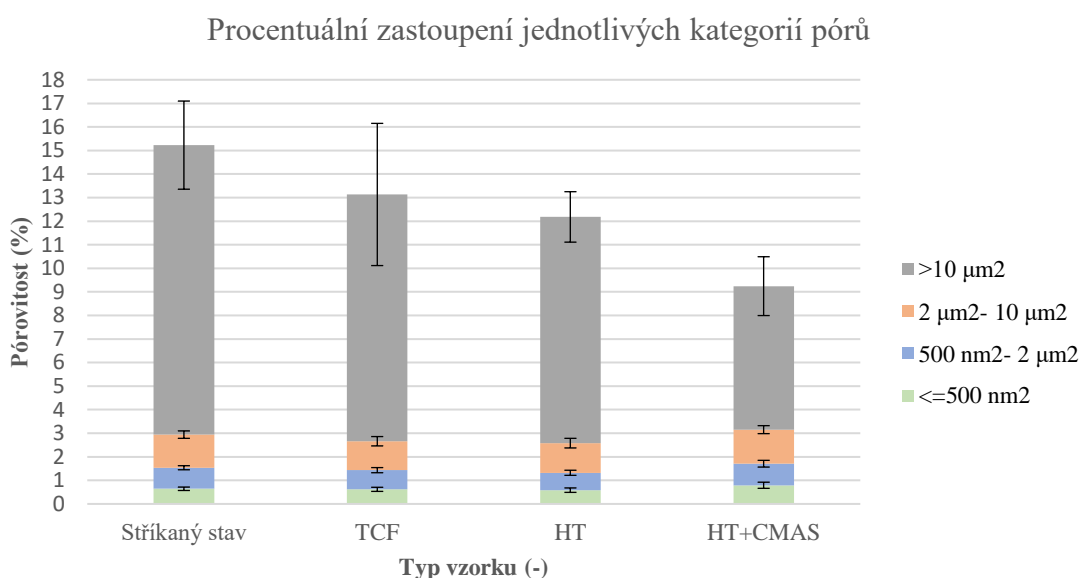


Obrázek 34 Zastoupení jednotlivých velikostních kategorií pórů v nástřiku – HT+CMAS.

Celková hodnota porozity je v případě izotermicky žíhaného vzorku vystaveného CMAS rovna hodnotě $9,2 \pm 1,2\%$, což je nejnižší hodnota celkové porozity ze všech testovaných typů vzorků.

13 Porovnání porézních oblastí vzorků

Cílem práce je zhodnocení vlivu tepelného zatížení na změnu porozity v rámci svrchní vrstvy nástřiku (top coat). Porovnání celkové porozity u všech čtyř typů vzorků je graficky znázorněno na obrázku 35. Hodnoty celkové průměrné porozity včetně směrodatných odchylek jsou následně uvedeny v Tabulce 7.



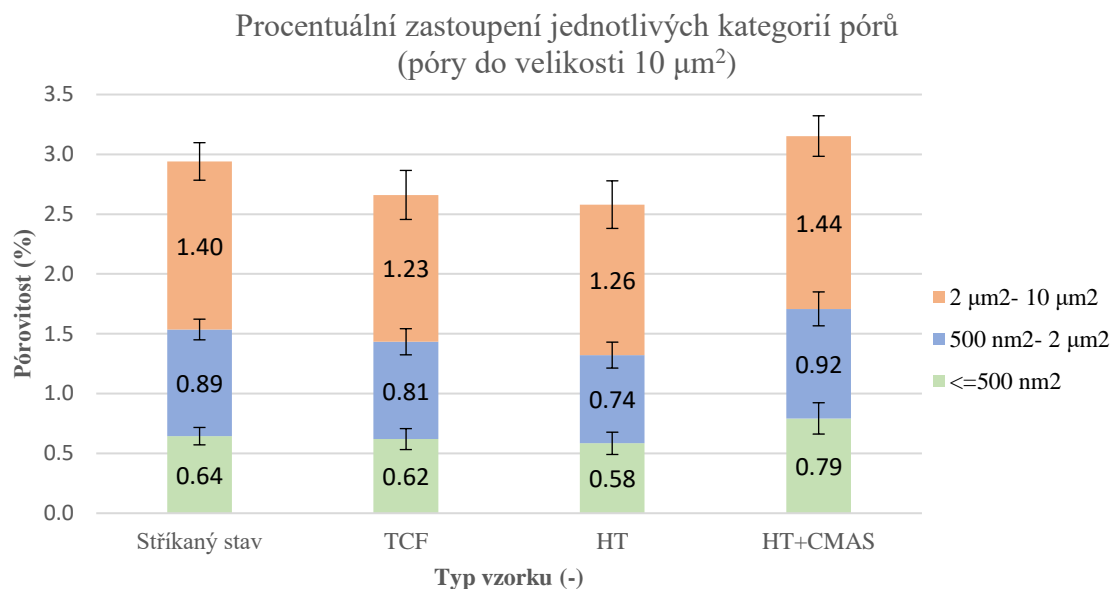
Obrázek 35 Porovnání celkové průměrné porozity u jednotlivých typů vzorků.

Tabulka 7 Numerické hodnoty celkové průměrné porozity u vzorků.

Typ vzorku	Podíl celkové porozity v nástřiku (%)
Stříkaný stav	$15,2 \pm 1,8$
TCF	$13,1 \pm 2,7$
HT	$12,2 \pm 1,2$
HT+CMAS	$9,2 \pm 1,2$

Mikrostruktura svrchní keramické vrstvy nástřiku ve stříkaném stavu vykazovala relativně hustou síť lamelárních splatů a bylo možné rozeznat i jednotlivé hranice mezi nimi. U všech ostatních typů vzorků došlo během izotermálního i cyklického tepelného namáhání k poklesu celkového podílu porozity. Následkem tepelného ovlivnění (izotermálního i cyklického) bylo slnutí mikrostruktury a snížení obsahu pórů o ploše do $2 \mu\text{m}^2$. Pouze u vzorku vystavenému žíhání za přítomnosti roztaveného prášku CMAS byl potvrzen nárůst jemné porozity ve všech kategoriích do $2 \mu\text{m}^2$ (viz příloha Tabulka 12), který však nekompensoval pokles podílu

největších pórů, které byly infiltrovány CMAS úsadou (viz dále). Vliv slinutí mikrostruktury je lépe viditelný na grafu obrázku 36, kde je znázorněna pouze porozita nepřesahující svou plochou hodnotu $10 \mu\text{m}^2$ (popisky dat značí obsah pórovitosti každé z velikostních kategorií za využití zdrojových dat z tabulek uvedených v přílohách → Tabulky 9 až 12).



Obrázek 36 Zastoupení porézních kategorií do $10 \mu\text{m}^2$ u všech typů vzorků.

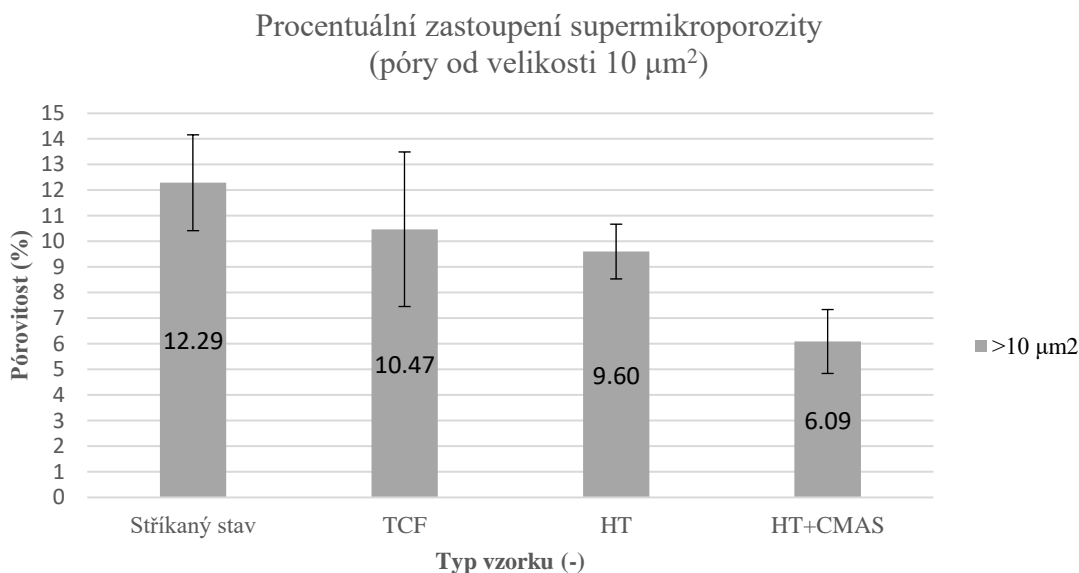
Pokles počtu nanoporézních a submikroporézních pórů však nebyl v případě vzorků po tepelném ovlivnění (HT) či testu TCF tak výrazný. Zřejmě došlo k tzv. přemostění (z angl. bridging) větších trhlin (supermikroporozita) a tím opticky k jejich rozdělení na vícero menších pórů, což mělo za následek mírnou kompenzaci anihilace nanoporézních a submikroporézních pórů, proto nebyl jejich pokles tak razantní.

U vzorku po tepelném ovlivnění vystavenému CMAS úsadě byl potvrzen nárůst porozity na rozdíl od zbylých vzorků právě v kategorii nanoporozity a submikroporozity. Vyšší hodnoty porozity dvou zmíněných kategorií byly dosaženy i přesto, že proběhlo částečné slinutí mikrostruktury. Top coat byl penetrován CMAS materiálem, přičemž jeho interakcí s YSZ matricí se vytvářely porézní struktury nejen na povrchu, ale i hlouběji v nástřiku (infiltrace skrze otevřenou pórovitost až k rozhraní s adhezivní mezivrstvou), což má za následek potlačení vlivu slinutí struktury a zmíněný nárůst porozity o ploše do $2 \mu\text{m}^2$.

CMAS napadá a rozpouští především hranice mezi sploty YSZ. V extrémním případě dochází k jejich oddělení. Vznik globulárních nebo vláknitých struktur (malých pórů) je způsoben vysrážením oxidu zirkoničitého s nízkým obsahem oxidu yttritího z taveniny [34]. Závažnost napadení je ovlivněna jak mikrostrukturou, tak chemickou čistotou povlaků. U běžných nástřiků dochází k silnějšímu napadení jemnozrnných oblastí produkovaných částicemi YSZ než oblastí hrubozrnných tvořených neroztavenými částicemi. Následkem infiltrace CMAS může být

narušení celkové soudržnosti povlaku. Z toho důvodu lze pro provoz v „prašném“ prostředí doporučit použití vysoce čistého materiálu k omezení rozsahu rozpouštění [34].

Na obrázku 37 je samostatně porovnán i obsah supermikroporozity, tedy pórů s obsahem plochy nad $10 \mu\text{m}^2$. Z něj je patrné, že hodnoty celkové porozity nástřiků se liší především v kategorii supermikroporozity tedy u pórů s plochou převyšující $10 \mu\text{m}^2$.



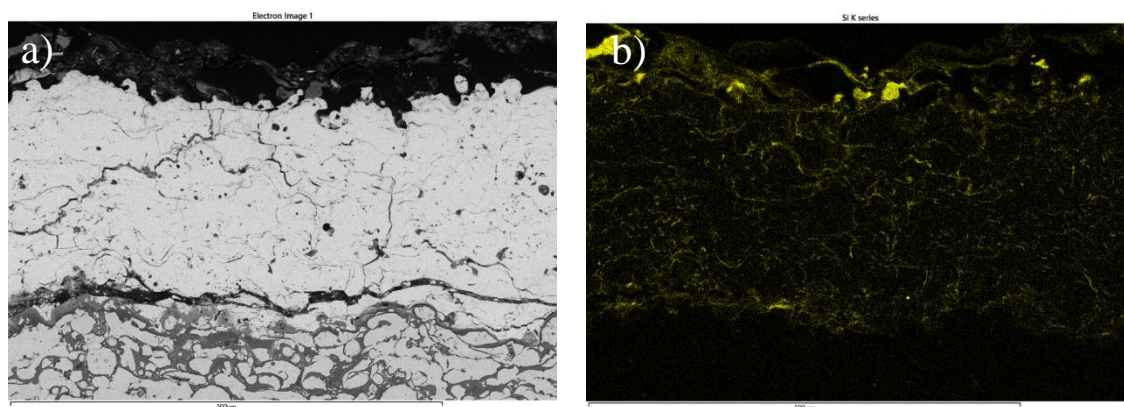
Obrázek 37 Zastoupení supermikroporozity v celkové ploše top coatu u všech typů vzorků.

Dle obrazové analýzy byl nejvyšší obsah supermikroporozity pozorován v nástřiku přímo po depozici. U vzorku po vysokoteplotním cyklování byly zachyceny změny supermikroporozity po délce nástřiku. Její příčinou byly nerovnoměrně rozložené trhliny, které také způsobily vyšší hodnotu směrodatné odchylky. U vzorku po izotermálním žhání vystaveného CMAS byl zaznamenán nejvýraznější pokles u supermikroporozity, což potvrdil i pohled na snímek nástřiku obsahující minimální množství rozsáhlých trhlín (viz Obrázek 28d). CMAS zřejmě infiltroval trhliny a větší porézní struktury, ve kterých po ochlazení zatuhl. Došlo k vyplnění vnikající taveninou a tím i zániku velkých pórů a trhlín.

14 Chemická analýza

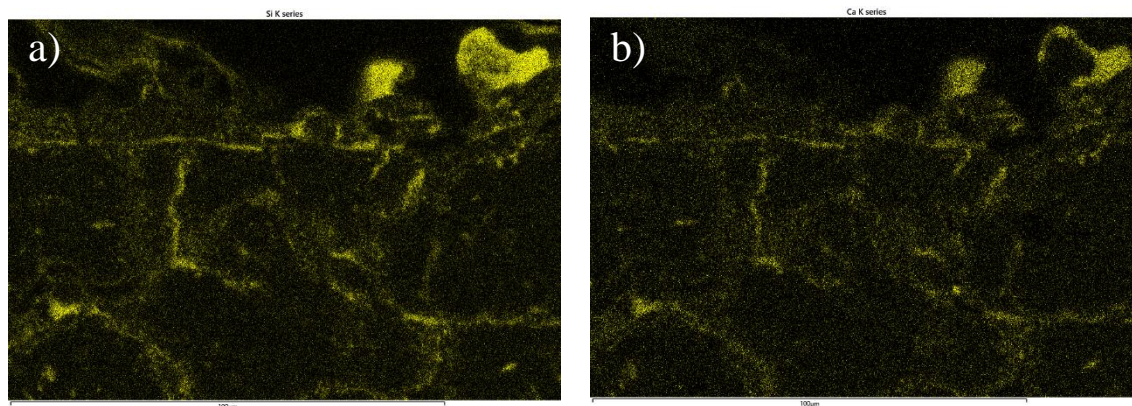
U izotermicky žíhaného vzorku vystaveného CMAS byla dále provedena orientační analýza chemického složení pro zjištění hloubky průniku CMAS do svrchní keramické vrstvy. Byly vytvořeny mapy chemického složení obou vrstev nástřiku (bond coat i top coat), které zobrazují plošné rozložení detekovaných prvků na řezu nástřikem. Vzhledem k chemickému složení stříkaných prášků a suspenze, byly dle očekávání ve svrchní vrstvě nejvíce zastoupeny prvky jako zirkonium (Zr), yttrium (Y) a kyslík (O). V rámci adhezivní vazné mezivrstvy (bond coat) převládaly prvky obsažené ve slitině NiCrAlY.

Na obrázku 38a je zachycen snímek ze SEM mikroskopu a na obrázku 38b je zobrazeno rozložení křemíku, který byl ze čtveřice „invazivních“ prvků (Ca, Mg, Al, Si) ve struktuře nástřiku nejvýraznější, přičemž jej lze použít pro označování pronikání CMAS do nástřiku.



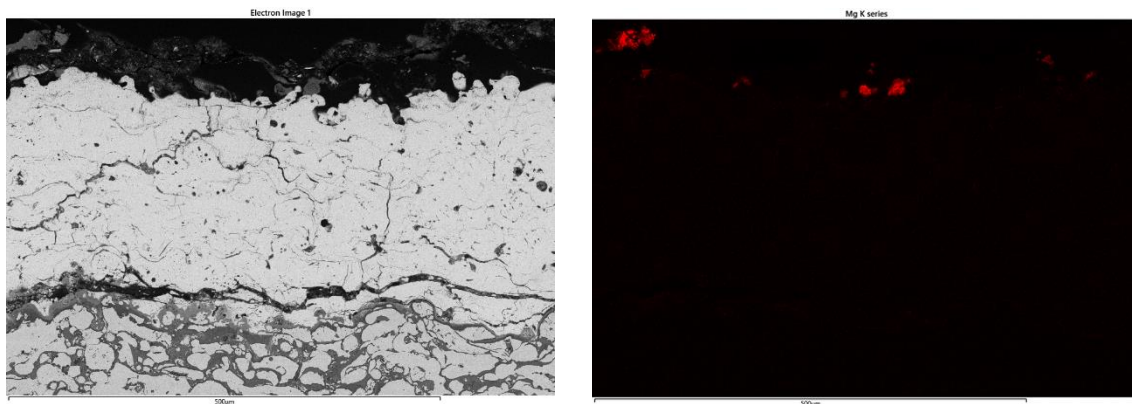
Obrázek 38 Rozložení křemíku (Si) ve struktuře nástřiku.

Ze snímků na Obr. 38 je zřejmé, že CMAS vnikal do nástřiku skrz trhliny, ve kterých se také usazoval a pronikl až na rozhraní svrchní vrstvy a vazné mezivrstvy. Byl tak obsažen v celé části vrchní vrstvy nástřiku. Křemík měl stejné nebo alespoň velice podobné „invazivní“ cesty jako vápník a jejich rozložení v rámci nástřiku bylo tedy téměř totožné (viz obrázek 39).



Obrázek 39 Rozložení křemíku (a) a vápníku (b) při nominálním zvětšení 1000×.

Hliník je nejvýrazněji zastoupen v adhezivní mezivrstvě (bond coat), jelikož byl součástí stříkané slitiny NiCrAlY popsané v kapitole 8.1 a jeho mapování je tak pro určení pronikání CMAS do nástřiku nepraktické. Hořčík do nástřiku pronikl omezeně a byl obsažen preferenčně v povrchových vrstvách nástřiku resp. ve zbytku úsady (viz Obr. 40).



Obrázek 40 Rozložení hořčíku pouze na povrchu nástřiku při nominálním zvětšení 200×.

15 Diskuze

Výsledky experimentální části této práce jsou v rámci následujících odstavců porovnány s dostupnou literaturou, konkrétně s články [15; 22].

Dle studie [15] docházelo během TCF testu ke slinování mikrostruktury top coatu připraveného rovněž WSP-H hořákem ale klasickým způsobem buď z prášku nebo ze suspenze (tj. ne hybridní cestou). Slinování mikrostruktury bylo pozorováno i u námi zkoumaných nástřiků. Submikronová porozita (o ploše nižší než $10 \mu\text{m}^2$) zůstala srovnatelná s nástřikem ve stříkaném stavu, jelikož úbytek porozity slinutím struktury jemných pórů byl kompenzován slinutím některých rozsáhlejších porézních útvarů (např. trhlin mezi splaty) [15]. Stejný jev byl pozorován u hybridních nástřiků zkoumaných v této práci. Na rozdíl od změn porozity vrchní vrstvy nástřiků zkoumaných v této práci došlo během tepelného zatížení (test TCF, izotermální žíhání) k nárůstu celkové průměrné hodnoty porozity nástřiků [15]. Důsledkem byla zřejmě tvorba rozsáhlých trhlin v rámci vrchní vrstvy nástřiku.

Dle studie [22] existuje při testu TCF silná spojitost mezi celkovou pórovitostí a životností, přičemž životnost progresivně klesá s nárůstem celkové porozity [22]. Vyšší celková pórovitost nástřiku má však v případě TBC bariér vliv na klíčové vlastnosti jako např. nižší tepelnou vodivost. Z uvedeného vyplývá, že hodnoty celkové porozity přítomné v nástřiku nejsou zanedbatelné a je třeba se jimi zabývat. V článku byla porozita rozdělena také do čtyř kategorií, u nichž byly pozorovány změny mikrostruktury při vystavení tepelnému zatížení. Oproti nástřikům zkoumaným v této práci byl u suspenzních nástřiků po 200 hodinách izotermálního žíhání zaznamenán nárůst největších pórů třídy 1 (o průměru vyšším než $10 \mu\text{m}$), což bylo pravděpodobně dáno shlukováním velmi jemných pórů, které jsou pro suspenzní nástřiky typické [22]. Naproti tomu, supermikroporozita nástřiků zkoumaných v této práci zaznamenala vždy pokles v porovnání se stříkaným stavem, což bylo dáno celkově kompaktnější strukturou nástřiku a menším obsahem jemných pórů ve výchozím stavu.

16 Závěr

Hlavním cílem této práce bylo zkoumání mikrostruktury tepelných bariér stříkaných technologií hybridního plazmového stříkání. Nástřiky byly vystaveny tepelnému zatížení či cyklování a změny mikrostruktury po testování byly porovnány s nástřikem ve stříkaném stavu. Byly vyhodnoceny změny porozity svrchní vrstvy (top coat) nástřiku. Svrchní vrstva (top coat) byla tvořena materiálem YSZ deponovaným současně z prášku i suspenze. Výsledkem byla relativně hustá lamelární struktura, ve které bylo možné rozeznat i jednotlivé hranice mezi sploty. V hojném počtu byly ve struktuře nástřiku zastoupeny také trhliny.

Část vzorků byla vystavena testu cyklické tepelné únavy (TCF test) při teplotě 1100 °C po dobu 60 minut a následnému desetiminutovému chlazení vzduchem. K definovanému selhání, způsobenému vznikem vrstvy TGO na rozhraní svrchní vrstvy a vazné mezivrstvy, došlo až po 567 cyklech, což je porovnatelné se standardními komerčně dostupnými a používanými plazmovými nástřiky.

Porozita keramické svrchní vrstvy byla studována na řezech, přičemž byla rozdělena do čtyř kategorií (viz Tabulka 6). Pomocí obrazové analýzy pořízených snímků mikrostruktury byly zkoumány individuální změny jednotlivých porézních kategorií a jejich zastoupení ve svrchní vrstvě nástřiku. Nejvyšší hodnota celkové porozity byla zaznamenána u vzorků ve stříkaném (výchozím) stavu, konkrétně $15,2 \pm 1,8$ %. U ostatních vzorků vystavených tepelnému zatížení docházelo v důsledku slinování ke změnám mikrostruktury vedoucím k poklesu celkové porozity nástřiku. Hlavním důvodem byl výrazně klesající obsah největších pórů v porovnání se stříkaným stavem.

U vzorků po testu TCF či izotermickém žíhání (HT) docházelo ke slinování struktury za snížení počtu pórů v oblasti nano- a submikroporozity. Zároveň docházelo k rozpadu mikrotrhlin na vícero menších pórů, což mělo za následek mírnou kompenzaci, a proto nebyl pokles počtu nejmenších pórů tak razantní. Celková pórovitost klesla u vzorku po testu TCF na hodnotu $13,1 \pm 2,7$ % a u vzorku po izotermálním žíhání na hodnotu $12,2 \pm 1,2$ %.

Posledním typem vzorků byl izotermicky žíhaný vzorek vystavený CMAS úsadě, u kterého bylo ještě následně zkoumáno chemické složení (zastoupení „invazivních“ prvků v nástřiku) pomocí map chemického složení. Dle očekávání vzrostl počet pórů v kategorii nano- a submikroporozity. Příčinou bylo vystavení top coatu vniku agresivního CMAS, který vytvářel porézni struktury nejen na povrchu, ale i hlouběji v nástřiku (až k rozhraní s adhezivní mezivrstvou). Uvedený typ vzorku měl ze všech testovaných nejnižší hodnotu celkové porozity rovnu hodnotě $9,2 \pm 1,2$ %.

Seznam použité literatury

- [1] DAVIS, J.R. *Handbook of Thermal Spray Technology*. 2004. Ohio, USA: ASM International, 2004. ISBN 0-87170-795-0.
- [2] ESPALLARGAS, N. Introduction to thermal spray coatings. *Future Development of Thermal Spray Coatings*. Elsevier, 2015, 1-13. ISBN 9780857097699. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-85709-769-9.00001-4
- [3] PAWLOWSKI, L. *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*. 2nd Edition. West Sussex, England: John Wiley & Sons Inc, 2008. ISBN 978-0-471-49049-4.
- [4] GONZALEZ, R., H. ASHRAFIZADEH, A. LOPERA, P. MERTINY a A. MCDONALD. A Review of Thermal Spray Metallization of Polymer-Based Structures. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2016, **25**(5), 897-919. ISSN 1059-9630. Dostupné z: doi:10.1007/s11666-016-0415-7
- [5] VAŠEN, R., Y. KAGAWA, R. SUBRAMANIAN, P. ZOMBO a D. ZHU. Testing and evaluation of thermal-barrier coatings. *MRS Bulletin*. 2012, **37**(10), 911-916. ISSN 0883-7694. Dostupné z: doi:10.1557/mrs.2012.235
- [6] SUNDE, A. *Properties of thermal sprayed coatings for internal use in pipes and bends*. Trondheim, Norsko, 2015. Diplomová práce. Norwegian university of science and technology. Vedoucí práce O. Egeland.
- [7] OKADA, T., H. HAMATANI a T. YOSHIDA. Radio-Frequency Plasma Spraying of Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 1989, **72**(11), 2111-2116. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.1989.tb06040.x
- [8] KUMAR, R., P. CHEANG a K.A. KHOR. Radio frequency (RF) suspension plasma sprayed ultra-fine hydroxyapatite (HA)/zirconia composite powders. *Biomaterials*. 2003, **24**(15), 2611-2621. ISSN 01429612. Dostupné z: doi:10.1016/S0142-9612(03)00066-8
- [9] WANG, M., L. AMBROSIO, ed. Composite coatings for implants and tissue engineering scaffolds. *Biomedical Composites*. Woodhead Publishing, 2010, 127-177. ISBN 9781845694364. Dostupné z: doi:10.1533/9781845697372.2.127

- [10] PIERSON, H.O. *Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications*. 2nd edition. Norwich, New York: Noyes Publ., 1999. ISBN 0-8155-1432-8.
- [11] MATTOX, D. M. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing: Film formation, Adhesion, Surface preparation and Contamination control*. Westwood, New Jersey: Noyes Publ., 1998. ISBN 08-155-1422-0.
- [12] ANANTHAPADMANABHAN, P.V. a N. VENKATRAMANI. Thermal plasma processing. *Pergamon Material Series*. Pergamon, vol. 2, kapitola 6, 121-150. Pergamon Materials Series. ISBN 9780080426976. Dostupné z: doi:10.1016/S1470-1804(99)80052-2
- [13] LIMA, R., B. GUERREIRO, N. CURRY, M. LEITNER a K. KÖRNER. Environmental, Economical, and Performance Impacts of Ar-H₂ and N₂-H₂ Plasma-Sprayed YSZ TBCs. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2020, **29**(1-2), 74-89. ISSN 1059-9630. Dostupné z: doi:10.1007/s11666-019-00955-0
- [14] MUSALEK, R., G. BERTOLISSI, J. MEDRICKY, J. KOTLAN, Z. PALA a N. CURRY. Feasibility of suspension spraying of yttria-stabilized zirconia with water-stabilized plasma torch. *Surface and Coatings Technology*. 2015, **268**, 58-62. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2014.07.069
- [15] MUSALEK, R., T. TESAR, J. MEDRICKY, F. LUKAC, T. CHRASKA a M. GUPTA. Microstructures and Thermal Cycling Properties of Thermal Barrier Coatings Deposited by Hybrid Water-Stabilized Plasma Torch. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2020, **29**(3), 444-461. ISSN 1059-9630. Dostupné z: doi:10.1007/s11666-020-00990-2
- [16] PANTELIS, D.I., P. PSYLLAKI a N. ALEXOPOULOS. Tribological behaviour of plasma-sprayed Al₂O₃ coatings under severe wear conditions. *Wear*. 2000, **237**(2), 197-204. ISSN 00431648. Dostupné z: doi:10.1016/S0043-1648(99)00324-5
- [17] DAROLIA, R. Thermal barrier coatings technology: critical review, progress update, remaining challenges and prospects. *International Materials Reviews*. 2013, **58**(6), 315-348. ISSN 0950-6608. Dostupné z: doi:10.1179/1743280413Y.0000000019
- [18] FEUERSTEIN, A., J. KNAPP, T. TAYLOR, A. ASHARY, A. BOLCAVAGE a N. HITCHMAN. Technical and Economical Aspects of Current Thermal Barrier Coating Systems for Gas Turbine Engines by Thermal Spray and EBPVD: A Review. *Journal of*

- Thermal Spray Technology*. 2008, **17**(2), 199-213. ISSN 1059-9630. Dostupné z: doi:10.1007/s11666-007-9148-y
- [19] ZAVAREH, M., A. SARHAN, B. RAZAK a W. BASIRUN. Plasma thermal spray of ceramic oxide coating on carbon steel with enhanced wear and corrosion resistance for oil and gas applications. *Ceramics International*. 2014, **40**(9), 14267-14277. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2014.06.017
- [20] PANDEY, K.K., R. SINGH, OS RAHMAN, S. CHOUDHARY, R. VERMA a A. KESHRI. Insulator-conductor transition in carbon nanotube and graphene nanoplatelets reinforced plasma sprayed alumina single splat: Experimental evidence by conductive atomic force microscopy. *Ceramics International*. 2020, **46**(15), 24557-24563. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2020.06.243
- [21] BAKAN, E. a R. VAŠEN. Ceramic Top Coats of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings: Materials, Processes, and Properties. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2017, **26**(6), 992-1010. ISSN 1059-9630. Dostupné z: doi:10.1007/s11666-017-0597-7
- [22] GANVIR, A., S. JOSHI, N. MARKOCSAN a R. VAŠEN. *Tailoring columnar microstructure of axial suspension plasma sprayed TBCs for superior thermal shock performance*. 2018, **144**, 192-208. ISSN 02641275. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2018.02.011
- [23] DORFMAN, M., G. DWIVEDI, C. DAMBRA a S. WILSON. Perspective: Challenges in the Aerospace Marketplace and Growth Opportunities for Thermal Spray. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2022, **31**(4), 672-684. ISSN 1059-9630. Dostupné z: doi:10.1007/s11666-022-01351-x
- [24] LV, B., R. MÜCKE, X. FAN, T.J. WANG, O. GUILLON a R. VAŠEN. Sintering resistance of advanced plasma-sprayed thermal barrier coatings with strain-tolerant microstructures. *Journal of the European Ceramic Society*. 2018, **38**(15), 5092-5100. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2018.07.013
- [25] ARANKE, O., M. GUPTA, N. MARKOCSAN, X.-H. LI a B. KJELLMAN. Microstructural Evolution and Sintering of Suspension Plasma-Sprayed Columnar Thermal Barrier Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2019, **28**(1-2), 198-211. ISSN 1059-9630. Dostupné z: doi:10.1007/s11666-018-0778-z

- [26] MAHADE, S., K. JONNALAGADDA, N. CURRY, X.-H. LI, S. BJÖRKLUND, N. MARKOCSAN, P. NYLÉN a R. PENG. Engineered architectures of gadolinium zirconate based thermal barrier coatings subjected to hot corrosion test. *Surface and Coatings Technology*. 2017, **328**, 361-370. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2017.09.005
- [27] CURRY, N., W. JANIKOWSKI, Z. PALA, M. VILÉMOVÁ a N. MARKOCSAN. Impact of Impurity Content on the Sintering Resistance and Phase Stability of Dysprosia- and Ytria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2014, **23**(1-2), 160-169. ISSN 1059-9630. Dostupné z: doi:10.1007/s11666-013-0014-9
- [28] CHEN, D., C. DAMBRA a M. DORFMAN. Deposition, Microstructure and Thermal Cycling Performance of Strain-Tolerant Thermal Barrier Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2022. ISSN 1059-9630. Dostupné z: doi:10.1007/s11666-022-01516-8
- [29] GOODHEW, P., J. HUMPHREYS a R. BEANLAND. *Electron Microscopy and Analysis*. 3rd edition. London: Taylor & Francis Inc, 2001. ISBN 0-203-18425-4.
- [30] ZHOU, W., R. APKARIAN, Z. WANG a D. JOY. Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM). In: ZHOU, W. a Z. WANG. *Scanning Microscopy for Nanotechnology*. New York, NY: Springer, 2006, s. 1-40. ISBN 978-0-387-39620-0.
- [31] *Haynes International* [online]. Kokomo, Indiana: Haynes, 2022 [cit. 2023-05-06]. Dostupné z: https://www.haynesintl.com/alloys/alloy-portfolio/_High-temperature-Alloys/HASTELLOY-X-alloy/HASTELLOY-X-principal-features.aspx
- [32] SAHAB, A., N. SAAD, S. KASOLANG a J. SAEDON. Impact of Plasma Spray Variables Parameters on Mechanical and Wear Behaviour of Plasma Sprayed Al₂O₃ 3%wt TiO₂ Coating in Abrasion and Erosion Application. *Procedia Engineering*. 2012, **41**, 1689-1695. ISSN 18777058. Dostupné z: doi:10.1016/j.proeng.2012.07.369
- [33] SONG, E., J. AHN, S. LEE a N. KIM. Effects of critical plasma spray parameter and spray distance on wear resistance of Al₂O₃-8 wt.%TiO₂ coatings plasma-sprayed with nanopowders. *Surface and Coatings Technology*. 2008, **202**(15), 3625-3632. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2008.01.002
- [34] MORELLI, S., V. TESTA, G. BOLELLI, O. LIGABUE, E. MOLINARI, N. ANTOLOTTI a L. LUSVARGHI. CMAS corrosion of YSZ thermal barrier coatings obtained by different

thermal spray processes. *Journal of the European Ceramic Society*. 2020, **40**(12), 4084-4100. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2020.04.058

Seznam použitých zkratek a symbolů

<i>APS</i>		Air plasma spraying – plazmové stříkání na vzduchu
<i>BSE</i>		Backscattered electrons – zpětně odražené elektrony
<i>CAPS</i>		Controlled atmosphere plasma spraying – inertní plyn/vakuum
<i>CMAS</i>		Calcia – magnesia – alumina – silica oxidické systémy
<i>CVD</i>		Chemical vapor deposition – chemická depozice v plynné fázi
<i>D-gun</i>		Detonation gun
<i>E</i>	[MPa]	Youngův modul pružnosti
<i>EB-PVD</i>		Electron beam physical vapor deposition – Fyzikální napařování elektronovým paprskem
<i>EDS</i>		Energiově-disperzní spektroskopie
<i>EMPA</i>		Elektronová analýza mikrosondou
<i>GSP</i>		Gas-stabilized plasma – plynem stabilizovaný plazmatron
<i>HT</i>		Heat treated – izotermálně žíhaný vzorek
<i>HVAF</i>		High velocity air fuel
<i>HVOF</i>		High velocity oxygen fuel
<i>IA</i>		Image analysis – obrazová analýza
<i>ICP</i>		Inductively coupled plasma – indukčně vázaný plazmový výboj
<i>IRS</i>		Infračervená spektroskopie
<i>LPPS</i>		Low-pressure plasma spraying – nízkotlaké plazmové stříkání
<i>MIP</i>		Mercury intrusion porosimetry – rtuťová intruzní porozimetrie
<i>PS</i>		Plasma spray – plazmové stříkání
<i>PVD</i>		Physical vapor deposition – fyzikální depozice z pevné fáze
<i>RF</i>		Radiofrequency plasma – radiofrekvenční indukční plazma
<i>SAD</i>		Selected area diffraction – difrakce ve zvolené oblasti

<i>SE</i>	Secondary electrons – sekundární elektrony
<i>SEM</i>	Scanning electron microscopy – řádkovací (rastrovací) elektronová mikroskopie
<i>SM</i>	Světelná mikroskopie
<i>SPS</i>	Suspension plasma spraying – suspenzní plazmové stříkání
<i>STM</i>	Rastrovací tunelová mikroskopie
<i>TBC</i>	Thermal barrier coating – tepelně-izolační povlak
<i>TCF</i>	Thermal cyclic fatigue – testování tepelné cyklické únavy
<i>TEM</i>	Transmission electron microscopy – transmisní elektronová mikroskopie
<i>TGO</i>	Thermally grown oxide layer – tepelně pěstovaná oxidová vrstva
<i>TS</i>	Thermal spray – žárové stříkání
<i>VPS</i>	Vacuum plasma spraying – vakuové plazmové stříkání
<i>WDS</i>	Vlnová disperzní spektroskopie
<i>WSP</i>	Water-stabilized plasma – vodou stabilizovaný plazmatron
<i>WSP-H</i>	Hybrid water-stabilized plasma – hybridní vodou stabilizovaný plazmový hořák
<i>XRD</i>	X-ray diffraction – rentgenová difrakce
<i>XRF</i>	X-ray fluorescence – rentgenová fluorescence
<i>YSZ</i>	Yttria-stabilised zirconia – oxid zirkoničitý stabilizovaný oxidem yttritým

Přílohy

Tabulka 8 Optimalizace vyhodnocení porozity – a) stříkaný stav, b) TCF, c) HT, d) HT + CMAS.

a) Číslo snímku	Pórovitost (%)	Průměr (%)	StDeva (%)
1	12,87	12,87	X
2	16,91	14,89	2,86
3	19,24	16,34	3,23
4	15,01	16,01	2,72
5	14,15	15,64	2,50
6	14,38	15,43	2,29
7	13,64	15,17	2,20
8	14,66	15,11	2,04
9	14,37	15,02	1,93
10	16,68	15,19	1,89
11	15,62	15,23	1,80

b) Číslo snímku	Pórovitost (%)	Průměr (%)	StDeva (%)
1	9,76	9,76	X
2	12,27	11,01	1,77
3	11,00	11,01	1,25
4	11,90	11,23	1,12
5	12,62	11,51	1,15
6	15,17	12,12	1,81
7	17,48	12,89	2,62
8	11,09	12,66	2,51
9	10,73	12,45	2,43
10	16,86	12,89	2,68
11	15,59	13,13	2,67

c) Číslo snímku	Pórovitost (%)	Průměr (%)	StDeva (%)
1	12,91	12,91	X
2	13,00	12,96	0,06
3	11,16	12,36	1,04
4	12,98	12,51	0,91
5	12,22	12,45	0,80
6	13,27	12,59	0,78
7	10,73	12,32	1,00
8	12,05	12,29	0,93
9	14,17	12,50	1,08
10	10,66	12,31	1,17
11	10,86	12,18	1,19

d) Číslo snímku	Pórovitost (%)	Průměr (%)	StDeva (%)
1	10,04	10,04	X
2	9,44	9,74	0,43
3	11,48	10,32	1,05
4	9,03	10,00	1,07
5	8,38	9,67	1,18
6	7,58	9,32	1,35
7	7,84	9,11	1,36
8	8,11	8,99	1,31
9	10,39	9,14	1,31
10	9,36	9,16	1,24
11	10,03	9,24	1,20

Tabulka 9 Vyhodnocené numerické hodnoty porozity – Stríkaný stav.

Číslo snímku	$\leq 500 \text{ nm}^2$ (%)	$500 \text{ nm}^2 - 2 \text{ }\mu\text{m}^2$ (%)	$2 \text{ }\mu\text{m}^2 - 10 \text{ }\mu\text{m}^2$ (%)	$>10 \text{ }\mu\text{m}^2$ (%)	SUMA
1	0,56	0,84	1,24	10,22	12,86
2	0,56	0,78	1,15	14,41	16,91
3	0,58	0,89	1,34	16,44	19,24
4	0,68	0,86	1,38	12,10	15,01
5	0,62	0,83	1,28	11,43	14,15
6	0,62	0,91	1,49	11,36	14,38
7	0,69	0,97	1,64	10,34	13,64
8	0,70	0,99	1,67	11,30	14,66
9	0,61	0,80	1,40	11,55	14,37
10	0,67	0,87	1,41	13,72	16,68
11	0,81	1,07	1,45	12,30	15,62
Průměr (%)	0,64	0,89	1,40	12,29	15,23
StDeva (%)	0,07	0,09	0,16	1,87	1,80

Tabulka 10 Vyhodnocené numerické hodnoty porozity – TCF.

Číslo snímku	$\leq 500 \text{ nm}^2$ (%)	$500 \text{ nm}^2 - 2 \text{ }\mu\text{m}^2$ (%)	$2 \text{ }\mu\text{m}^2 - 10 \text{ }\mu\text{m}^2$ (%)	$>10 \text{ }\mu\text{m}^2$ (%)	SUMA
1	0,76	0,94	1,54	6,52	9,76
2	0,65	0,89	1,39	9,33	12,27
3	0,75	0,93	1,37	7,96	11,00
4	0,65	0,90	1,24	9,12	11,90
5	0,62	0,77	0,98	10,26	12,62
6	0,64	0,80	1,25	12,47	15,17
7	0,52	0,59	0,94	15,44	17,48
8	0,68	0,87	1,44	8,10	11,09
9	0,58	0,84	1,29	8,02	10,73
10	0,50	0,69	1,01	14,66	16,86
11	0,49	0,73	1,06	13,32	15,59
Průměr (%)	0,62	0,81	1,23	10,47	13,13
StDeva (%)	0,09	0,11	0,20	3,02	2,67

Tabulka 11 Vyhodnocené numerické hodnoty porozity – HT.

Číslo snímku	$\leq 500 \text{ nm}^2$ (%)	$500 \text{ nm}^2 - 2 \mu\text{m}^2$ (%)	$2 \mu\text{m}^2 - 10 \mu\text{m}^2$ (%)	$> 10 \mu\text{m}^2$ (%)	SUMA
1	0,76	1,04	1,68	9,44	12,91
2	0,75	0,73	1,31	10,21	13,00
3	0,54	0,71	1,06	8,85	11,16
4	0,55	0,72	1,14	10,57	12,98
5	0,58	0,67	1,26	9,71	12,22
6	0,58	0,70	1,09	10,89	13,27
7	0,50	0,68	1,18	8,37	10,72
8	0,54	0,72	1,09	9,70	12,05
9	0,59	0,81	1,49	11,28	14,17
10	0,53	0,65	1,42	8,06	10,66
11	0,52	0,68	1,12	8,54	10,86
Průměr (%)	0,58	0,74	1,26	9,60	12,18
StDeva (%)	0,09	0,11	0,20	1,07	1,19

Tabulka 12 Vyhodnocené numerické hodnoty porozity – HT+CMAS .

Číslo snímku	$\leq 500 \text{ nm}^2$ (%)	$500 \text{ nm}^2 - 2 \mu\text{m}^2$ (%)	$2 \mu\text{m}^2 - 10 \mu\text{m}^2$ (%)	$> 10 \mu\text{m}^2$ (%)	SUMA
1	0,66	0,89	1,72	6,77	10,04
2	0,73	0,81	1,37	6,53	9,44
3	1,00	1,05	1,28	8,14	11,47
4	0,90	1,24	1,51	5,38	9,03
5	0,85	0,98	1,33	5,22	8,38
6	0,68	0,78	1,61	4,51	7,58
7	0,66	0,88	1,55	4,75	7,85
8	0,81	1,01	1,58	4,70	8,11
9	0,98	0,85	1,24	7,32	10,39
10	0,81	0,80	1,49	6,25	9,36
11	0,64	0,78	1,20	7,41	10,03
Průměr (%)	0,79	0,92	1,44	6,09	9,24
StDeva (%)	0,13	0,14	0,17	1,25	1,20