

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 530

ISSN 1213-418X

Ladislav Čelko

**STRUKTURNÍ STABILITA
POKROČILÝCH NEŽELEZNÝCH SLITIN
A POVRCHOVÝCH ÚPRAV**

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Ing. Ladislav Čelko, Ph.D.

**STRUKTURNÍ STABILITA POKROČILÝCH
NEŽELEZNÝCH SLITIN A POVRCHOVÝCH ÚPRAV**

**STRUCTURAL STABILITY OF ADVANCED
NON-FERROUS ALLOYS AND SURFACE TREATMENTS**

ZKRÁCENÁ VERZE HABILITAČNÍ PRÁCE
V OBORU MATERIÁLOVÉ VĚDY A INŽENÝRSTVÍ



BRNO 2015

KLÍČOVÁ SLOVA

Hliník a jeho slitiny, nikl a jeho slitiny, technologie žárových nástřiků, tepelné zpracování, difúzní vrstvy, tepelné bariéry

KEYWORDS

Aluminium and its alloys, nickel and its alloys, thermal spray technology, heat treatment, diffusion coatings, thermal barrier coatings

MÍSTO ULOŽENÍ PRÁCE

Habilitační práce je uložena v knihovně Fakulty strojního inženýrství, Vysokého učení technického v Brně, Technická 2896/2, 616 69 Brno.

OBSAH

1 ÚVOD	5
2 VRSTEVNATÉ STRUKTURY A SLITINY NA BÁZI HLINÍKU	9
2.1 Nekonvenční způsob přípravy hliníkových slitin	9
2.2 Vrstevnaté struktury a slitiny v binární soustavě Al-Ni.....	9
2.3 Vrstevnaté struktury a slitiny v ternárních soustavách Al-Si-Ni a Al-Mg-Ni	13
3 POVRCHOVÉ ÚPRAVY PRO VYSOKOTEPLTNÍ APLIKACE.....	14
3.1 Způsob přípravy povrchových úprav pro vysokoteplotní aplikace	14
3.2 Difúzní vrstvy v soustavách Ni(Cr,X)-Al a Ni(Cr,X)-Al-Si	16
3.3 Vazebné povlaky a tepelné bariéry NiCrAlY a CoNiCrAlY / YSZ	18
4 ZÁVĚRY	21
LITERATURA	22
ABSTRAKT	28

CURRICULUM VITAE

Ing. Ladislav Čelko, Ph.D.

Narozen: 30. 9. 1980 ve Vyškově, Česká Republika

Kontakt: celko@fme.vutbr.cz



VZDĚLÁNÍ

2009 Ph.D. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství
Obor: Fyzikální a materiálové inženýrství

2005 Ing. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství
Obor: Materiálové inženýrství

ZAMĚSTNÁNÍ

1/2012 - Vědecký pracovník, Výzkumná skupina charakterizace materiálů a pokročilých povlaků, CEITEC VUT v Brně

1/2009 - Výzkumný pracovník, Ústav materiálových věd a inženýrství, FSI, VUT v Brně

PEDAGOGICKÁ ČINNOST

2011 - Praktická cvičení: *Povrchové inženýrství* v magisterském studijním programu

2009 - Vedení studentů v rámci předmětů: *Bakalářský a Diplomový projekt*

2005-2008 Cvičení v předmětech: *Struktura a vlastnosti litých materiálů, Strojírenské materiály I., Metody studia materiálů I.* v magisterském studijním programu

2005 - Cvičení v předmětech: *Úvod do materiálových věd a inženýrství, Struktura a vlastnosti materiálů* v bakalářském studijním programu

VĚDECKOVÝZKUMNÁ ČINNOST

Technologie přípravy a charakterizace materiálů pro vysokoteplotní aplikace, difuzních vrstev, žárově stříkaných povrchových úprav, a nekonvenčních slitin s nízkou měrnou hmotností. Studium syntézy, difuze, kinetiky, fázových transformací a interakce prvků umožňující vznik ochranných vrstev nebo částicových kompozitů v soustavách Al-Ni, Al-Ni-Cr, Al-Ni-Si, Al-Ni-Mg.

PUBLIKAČNÍ ČINNOST

WoS (5. 1. 2016): 30 záznamů, 13 citací (bez autocitací), h-index = 3

Scopus (5. 1. 2015): 40 záznamů, 18 citací (bez autocitací), h-index = 3

Ostatní: 1 český patent, 1 užitný vzor, 3 funkční vzorek, 2 software

OCENĚNÍ VĚDECKOU KOMUNITOU

2014 Čestné uznání Inženýrské akademie České Republiky

2010 Nejlepší poster mezinárodní konference YUCOMAT 2010

ŘEŠENÉ GRANTOVÉ PROJEKTY

2015-2019 TAČR TE02000011 – Centrum výzkumu povrchových úprav

2015-2017 GAČR P107/15-20991S – Plazmová depozice, strukturní a termomechanická stabilita environmentálních bariér

2013-2015 TAČR TA03010517 – Výzkum a vývoj technologie rychlého obrábění velmi tvrdých povlaků připravovaných žárovými nástřiky

2012-2013 MŠMT OP VaVpI CZ-1.05/3.1.00/13.0273 – Materiálový výzkum, individuální aktivita Využití hydrokavitace pro přípravu magneticky vodivých nanoprášků

2012-2014 GAČR P107/12/P739 – Příprava vrstevnatých intermetalických struktur a nadeutektických slitin na bázi hliníku s využitím obětovatelných niklových povlaků

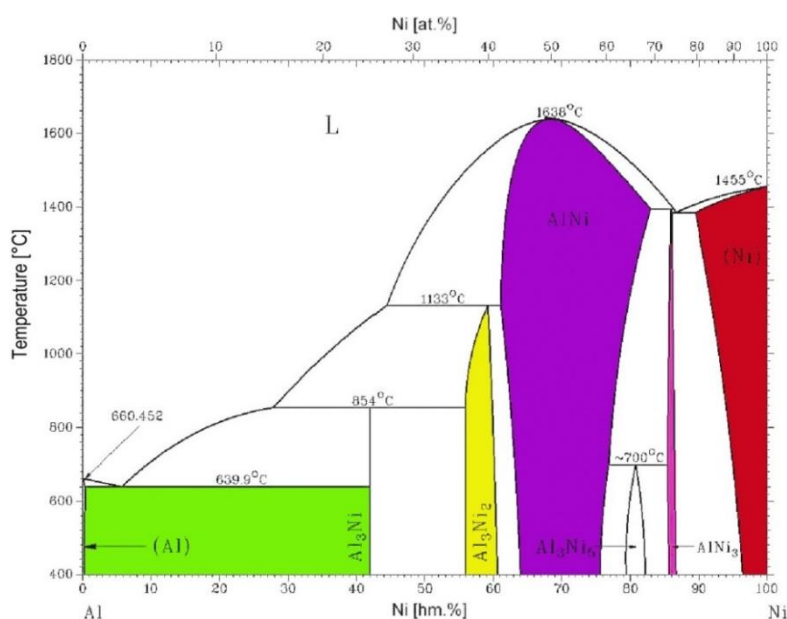
ČLENSTVÍ V PROFESNÍCH ORGANIZACÍCH

1/2012 - Česká společnost pro nové materiály a technologie (ČSNMT)

1 ÚVOD

Předložená habilitační práce byla zpracována jako komentovaný soubor vybraných publikací navrhovatele, které byly uveřejněny v letech 2005 až 2015. Publikace, zařazené do souboru, mají dva základní společné jmenovatele, jimiž jsou binární či multikomponentní materiálové soustavy Al-Ni(-X) a technologie povrchových úprav, zejména pak atmosférické a žárové nástřiky, umožňující v těchto materiálových soustavách s/bez následného tepelného zpracování přípravu nekonvenčních slitin na bázi hliníku na straně jedné a/nebo vznik ochranných povrchových úprav využívaných pro vysokoteplotní aplikace na straně druhé.

Pro přiblížení řešené problematiky je základní binární rovnovážný diagram soustavy Al-Ni uveden na obr. 1 [1]. Jak je možné pozorovat v závislosti na změně koncentrace Ni v Al, lze v této rovnovážné soustavě kromě výchozích komponent soustavy, nalézt pouze jedinou stechiometricky přesně definovanou intermetalickou sloučeninu Al_3Ni a další čtyři intermetalické fáze Al_3Ni_2 , $AlNi$, Al_3Ni_5 a $AlNi_3$ s přípustnou odchylkou v koncentraci zúčastněných prvků od jejich přesně dané stechiometrie [2].

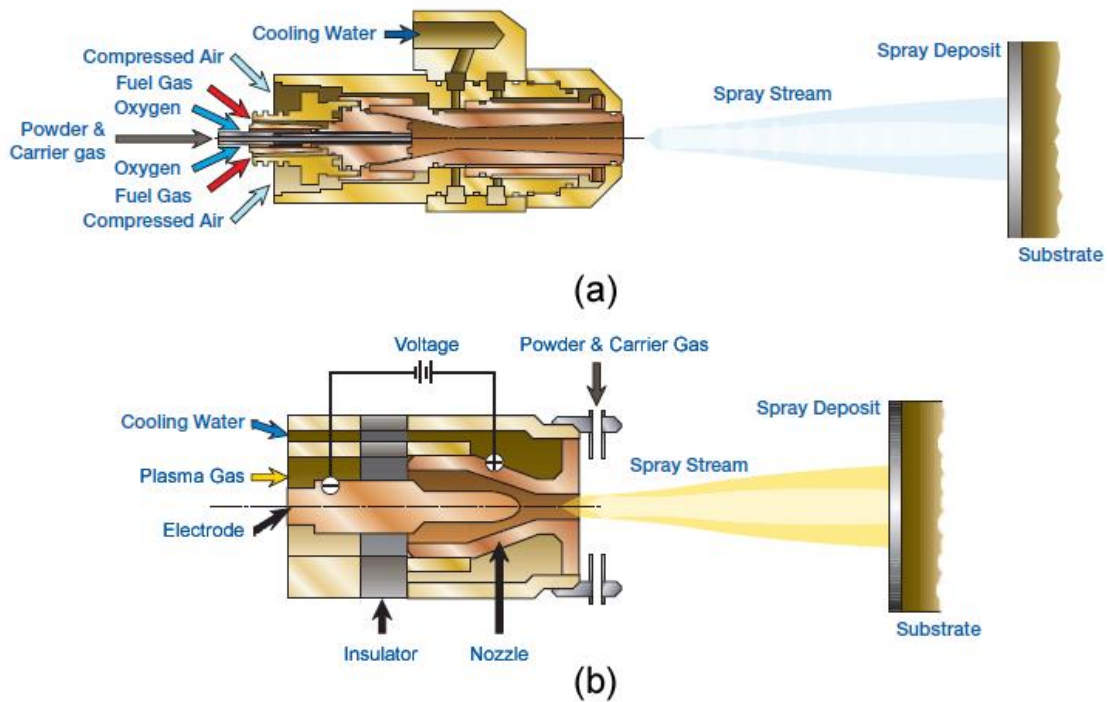


Obr. 1: Binární rovnovážný diagram soustavy Al-Ni; *Temperature* – Teplota.

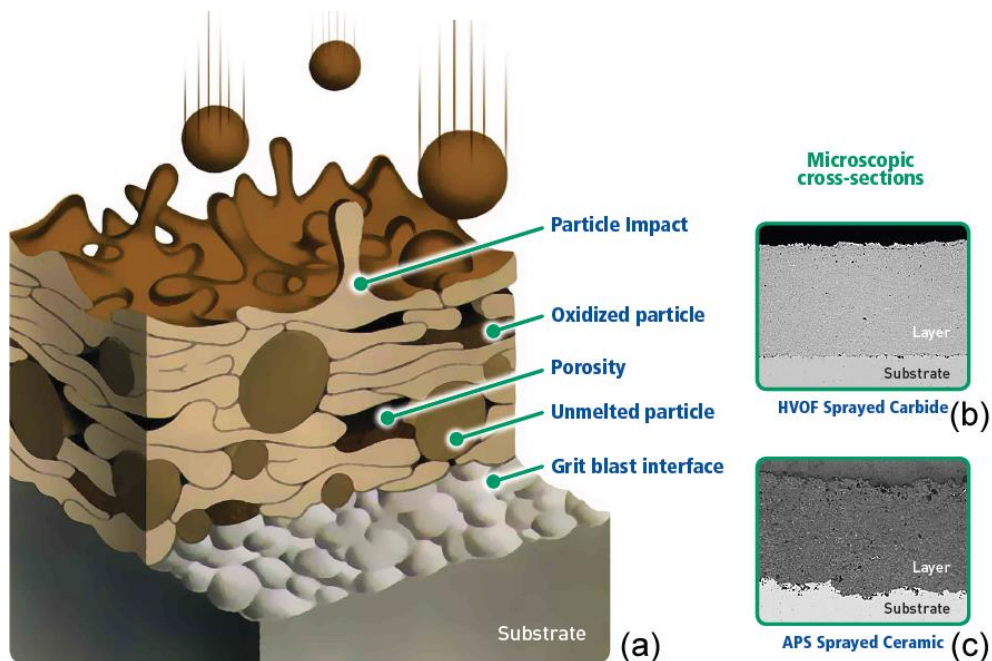
V levé části binární rovnovážné soustavy Al-Ni kromě tuhého roztoku hliníku (*Al*) existují či koexistují méně známá intermetalika soustavy bohatá na Al: (i) Al_3Ni : $T_m = 854$ °C, $\rho = 3,95$ g/cm³, s krystalografickou mřížkou ortorombickou prostou a (ii) Al_3Ni_2 : $T_m = 1133$ °C, $\rho = 4,76$ g/cm³, krystalizující v mřížce hexagonální těsně uspořádané. Tyto intermetalické fáze lze využít jako zpevňující částice přirozených částicových kompozitních materiálů s hliníkovou maticí. Z pohledu výzkumu a vývoje byly hlavním předmětem studia na přelomu tisíciletí [3-6], dnes však zaujímají, v porovnání s intermetaliky z pravé strany této binární soustavy, pozici pouze minoritní. V první části habilitační práce je diskutována nově vyvinutá nekonvenční dvoustupňová metoda obětovatelných povlaků, kombinující přístupy povrchového inženýrství a následného tepelného zpracování. Tato metoda nejen navázala na předchozí výzkum a vývoj, ale poskytla i podstatné informace o vzniku a strukturní stabilitě intermetalických fází bohatých na Al, vyskytujících se ve formě vrstevnatých intermetalických struktur, nadeutektických hliníkových slitin či objemového intermetalika.

Ve druhé části habilitační práce je naopak věnována pozornost právě části binární rovnovážné soustavy Al-Ni, která obsahuje intermetalika soustavy bohatá na Ni: $AlNi$: $T_m = 1638\text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 5,96\text{ g/cm}^3$, s krystalickou mřížkou krychlovou prostorově středěnou a $AlNi_3$: $T_m = 1385\text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 7,40\text{ g/cm}^3$, krystalizující v mřížce krychlové plošně středěné. Z důvodů jejich velmi vysoké teploty tavení v kombinaci s přijatelnou specifickou hmotností patří tyto intermetalické fáze již po více než půl století k hlavnímu směru výzkumu a vývoje v oblastech objemových intermetalických materiálů a povrchových úprav, určených pro vysokoteplotní aplikace [7-9]. Nástavbou této části práce je rovněž pozornost, věnovaná technologiím přípravy a strukturní stabilitě těchto intermetalických fází, v současnosti nejpokročilejších povlakových systémech pro vysokoteplotní aplikace, označovaných jako tepelné bariéry [10-12].

Z pohledu povrchového inženýrství byly pro přípravu povrchových úprav využity technologie vytváření nástřiků, a to jak koloidních suspenzí za pokojových teplot, tak i žárových nástřiků za vysokých teplot, konkrétně pak s využitím plynem stabilizovaného vysokorychlostního nástřiku plamenem (HVOF) a atmosférického plazmatického nástřiku (APS) [13, 14]. S ohledem na typ základního a přídatného materiálu byly voleny jednotlivé technologie, které patří převážně do jedné skupiny technologií vytváření povrchových úprav, výrobě vhodných povlaků. Ty jsou pak následně využity ke studiu vzájemných interakcí jednotlivých prvků, probíhajících v materiálových soustavách Al-Ni(-X) za středně a velmi vysokých teplot, a také ke studiu strukturní stability. Metoda HVOF, založená na kontinuálním hoření palivové směsi kyslík-propan, do jehož speciálního hořáku s konvergentně-divergentní tryskou byl přidáván nikl jako ve formě prášku pomocí dusíku (nosného plynu), viz obr. 2a [15], byla využita v případě hliníkového základního materiálu. Především to bylo z důvodu relativně nízkých teplot ($\sim 2600\text{ }^\circ\text{C}$) a vysokých dopadových rychlostí roztavených částic ($\sim 420\text{ m/s}$). Ty umožňují vznik souvislého a rovnoměrného povlaku o vysoké hustotě (až $\sim 94\%$), s téměř dokonalou distribucí a zakotvením částic k substrátu a s výrazným omezením nežádoucí oxidace či vyhořívání prášku přídatného materiálu v době nástřiku. Naopak metoda APS byla využita jak pro depozici vazebných NiCrAlY a CoNiCrAlY, tak i povrchových keramických povlaků v komplexním systému tepelných bariér na povrchu základního materiálu na bázi Ni a jeho slitin. U této metody mezi vodou chlazenou wolframovou katodou a válcovou měděnou anodou vzniká vysokofrekvenční výboj a v ionizovaném plazmovém plynu (Ar / 20-50 obj.% He nebo Ar / 5-15 obj.% H₂) hoří ustálený (stejnoseměrný) elektrický oblouk, viz obr. 2b [16]. Na jeho konci vystupuje plazma s vysokou teplotou 16000 – 20000 °C, umožňující přípravu povlaků z velmi rozsáhlé škály práškových přídatných materiálů. Výsledné povlaky dosahovaly v porovnání s metodou HVOF nižší hustotu (cca 90-95% v porovnání s teoretickou hustotou objemového materiálu / slitiny), mírně vyšší podíl oxidů a v důsledku nerovnoměrnosti distribuce velikosti částic použitých prášků i relativně nízký podíl neroztavených či mírně natavených částic prášku ve výsledné mikrostruktuře povlaku. Ty však nikterak nepřevyšovaly množství pohybující se u takto připravovaných povlaků aplikovaných na komponenty turbín, využívaných v současném letectví. Pro bližší představu je charakteristická mikrostruktura povlaků, konvenčně připravovaných těmito vybranými technologiemi žárových nástřiků, uvedena na obr. 3 [17].



Obr. 2: Řez typizovanými plynem stabilizovanými hořáky (a) HVOF a (b) APS; *Gas-Fuel HVOF Gun* – HVOF hořák pro plyn-palivo, *Compressed Air* – Stlačený vzduch, *Fuel Gas* – Palivový plyn, *Oxygen* – Kyslík, *Powder & Carrier Gas* – Prášek a nosný plyn, *Cooling Water* – Vodní chlazení, *Spray stream* – Svazek nástřiku, *Spray Deposit* – Povlak, *Substrate* – Substrát, *Plasma Gas* – Plazmový plyn, *Electrode* – Elektroda, *Insulator* – Izolátor, *Voltage* – Napětí, *Nozzle* – Tryska.



Obr. 3: Mikrostruktura povlaků připravovaných vybranými technologiemi žárových nástřiků (a) obecné schéma mikrostruktury povlaku, (b) mikrostruktura vysokorychlostního nástřiku plamenem (HVOF) a (c) mikrostruktura atmosférického plazmatického nástřiku (APS); *Particle impact* – Náraz částice, *Oxidized particle* – Zoxidovaná částice, *Porosity* – Porozita nebo kavita, *Unmelted particle* – Neroztavená částice, *Grit blast interface* – Otryskané rozhraní, *Substrate* – Základní materiál, *Microscopic cross-section* – Mikrostruktura v příčném řezu povlakem, *Layer* – Povlak, *HVOF Sprayed Carbide* – Nástřik karbidu pomocí HVOF, *APS Sprayed Ceramic* – Nástřik keramiky pomocí APS.

Pro studium vzájemné interakce prvků (Al, Ni, Si, Mg, Cr, aj.) umožňující vznik intermetalických vrstevnatých struktur, slitin na bázi hliníku, objemového intermetalika a aluminidových povrchových úprav pro vysokoteplotní aplikace, a také za účelem studia strukturních a fázových změn v průběhu degradace takto připravených materiálů v soustavě Al-Ni(-X) jsme použili izotermickou expozici v pecích za středních nebo vysokých teplot. Ty se pohybovaly v rozmezí 600 – 1200 °C, bez nebo s ochrannou plynou atmosférou. Dále jsme použili všechny vhodné experimentální techniky, používané v oboru fyzikálního a materiálového inženýrství.

2 VRSTEVNATÉ STRUKTURY A SLITINY NA BÁZI HLINÍKU

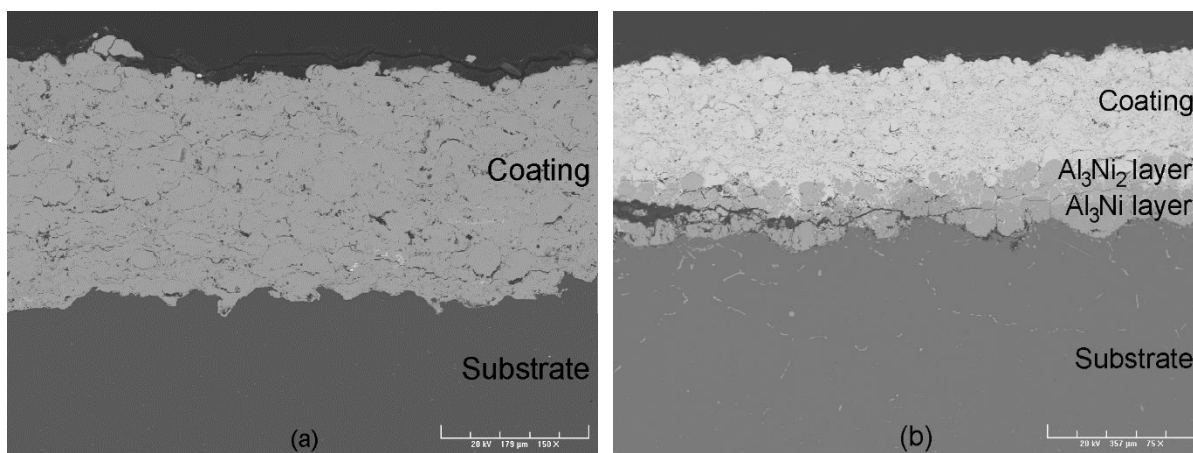
2.1 NEKONVENČNÍ ZPŮSOB PŘÍPRAVY HLINÍKOVÝCH SLITIN

Pro výrobu slitin hliníku jsou nejčastěji používány nejrůznější metody odlévání, nebo konsolidační techniky práškové metalurgie [18-22]. Mezi nejvýznamnější legující prvky v těchto slitinách patří měď, mangan, křemík, hořčík a zinek, které jsou v rozdílných koncentracích využívány zejména pro zvýšení pevnosti, ale zároveň i ke zvýšení korozní odolnosti. Výjimku tvoří pouze Cu a Zn, které naopak korozní odolnost slitin hliníku snižují. Dalšími nejvyužívanějšími přísadovými prvky jsou lithium, nikl, železo, titan, chrom a vanad pozitivně ovlivňující kromě pevnosti i další požadované vlastnosti jako například odolnost proti únavě, houževnatost a slévatelnost. Přísady niklu se využívá nejčastěji do 2 hm.%. Tato pak u výsledných slitin ovlivňuje zejména nárůst pevnosti, houževnatosti a korozivzdornosti. Vyšší koncentrace niklu se využívá pouze výjimečně a to u slitin hliníku pracujících za zvýšených teplot [23].

V roce 2008 jsme započali v rámci řešení grantových projektů MSM002163058 a GA 106/05/H008 systematický vývoj nekonvenčních metod, využívajících pro přípravu slitin na bázi hliníku kombinovaného přístupu povrchového inženýrství a tepelného zpracování [24]. Ten sestával z nástřiku souvislého niklového povlaku na hliník komerční čistoty pomocí metody HVOF a následného tepelného zpracování pod teplotou tavení eutektika Al+Al₃Ni (639,9 °C). V průběhu dalších let byly teploty a izotermická výdrž na teplotě cíleně zvyšovány či snižovány (až na teplotu 1200 °C a 0 hod výdrže, tzn. ochlazení vzorku bylo realizováno ihned po dosažení požadované teploty) za účelem studia vzájemné interakce zúčastněných prvků umožňujících vznik nových slitin hliníku připravovaných touto nekonvenční metodou.

2.2 VRSTEVNATÉ STRUKTURY A SLITINY V BINÁRNÍ SOUSTAVĚ Al-Ni

V binární soustavě Al-Ni dochází v průběhu tepelného zpracování za teplot 600 a 630 °C, tzn. pod teplotou tavení eutektika Al+Al₃Ni, na rozhraní mezi naneseným Ni povlakem a Al základním materiálem nejprve ke vzniku zárodků intermetalických fází Al₃Ni a Al₃Ni₂, které v průběhu následné izotermické výdrže pohybující se v řádu stovek (pro teplotu nižší) či desítek hodin (pro teplotu vyšší) vytváří „téměř“ souvislé a v tloušťce rovnoměrné, k sobě přiléhající intermetalické vrstvy. Zatímco intermetalická fáze bohatší na hliník (Al₃Ni) ve formě vrstvy vzniká a roste přednostně na rozhraní povlak-základní materiál, vrstva Al₃Ni₂ roste na úkor naneseného Ni povlaku. Na obr. 4 jsou uvedeny mikrostruktury a) výchozího stavu Ni povlak-Al základní materiál a b) vzorku po tepelném zpracování na teplotě 630 °C. Shodný mechanismus vzniku nesouvislých ostrůvků intermediálních fází, které přerůstají do podoby dvou či více na sobě ležících vrstev byl pozorován a následně i modelován u obdobně připravených binárních párů i v některých jiných materiálových soustavách, jako např. Ag-Au, Al-Ti, Co-Si, Ni-Ti, aj. [25-27]. Extrémně dlouhé výdrže na těchto středně vysokých teplotách posléze umožňují v důsledku difúze atomů Al směrem do oblasti Ni povlaku nárůst tloušťky obou intermetalických vrstev. Zároveň však i v důsledku difúze Ni směrem do Al dochází ke vzniku intermetalických fází bohatých na hliník v oblasti základního materiálu, které jsou nejprve přednostně vyloučeny ve formě lupínek na hranicích zrn, ale s rostoucí dobou výdrže na teplotě i ve formě jehlic uvnitř jednotlivých zrn. Tloušťka takto ovlivněné oblasti základního materiálu narůstá, jak s vyšší teplotou expozice, tak i s délkou izotermické výdrže [24].



Obr. 4: Mikrostruktura (a) výchozího stavu Ni povlak – Al základní materiál a (b) po tepelném zpracování na teplotě 630 °C / 50 hod; *Coating* – Povlak, *Al₃Ni₂ layer* – vrstva Al₃Ni₂, *Al₃Ni layer* – vrstva Al₃Ni, *Substrate* – Základní materiál.

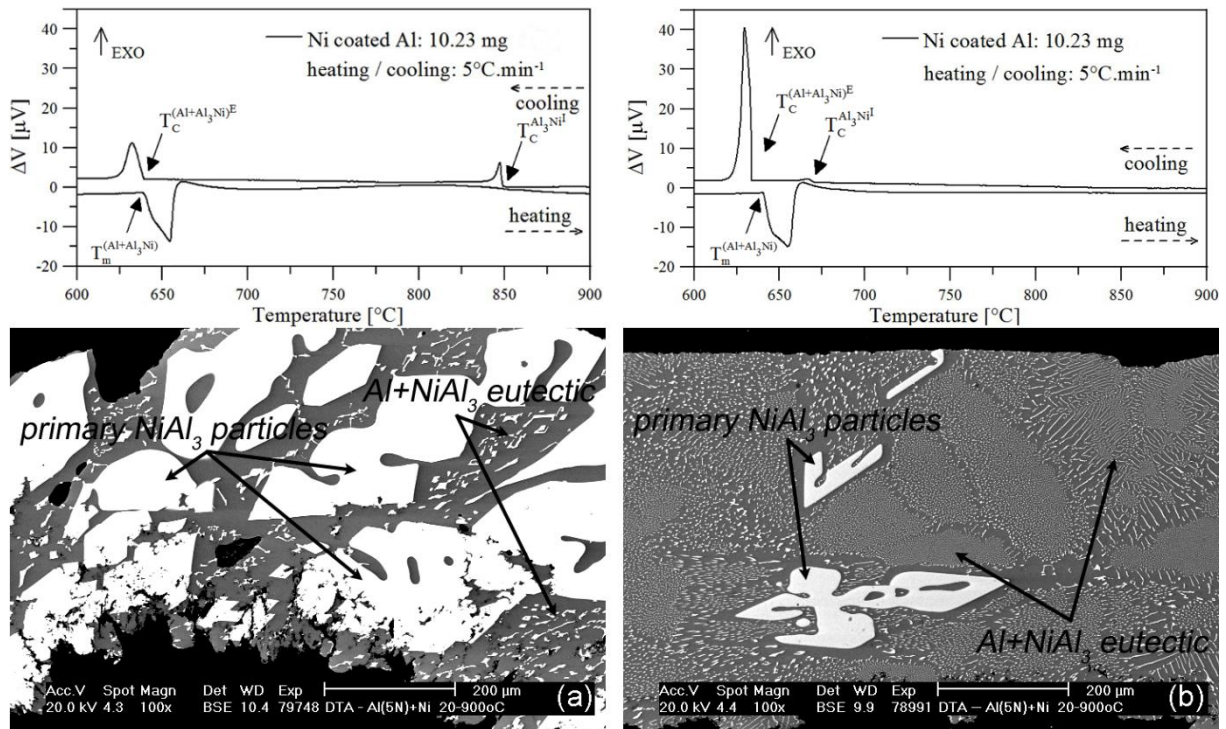
Ve spolupráci s ÚFM AV ČR jsme k podrobnější charakterizaci částic vznikajících v základním materiálu využily transmisní elektronovou mikroskopii, která potvrdila existenci jak předpokládaného stabilního intermetalika Al₃Ni binární soustavy Al-Ni, tak i částic metastabilní intermetalické fáze o stechiometrii Al₉Ni₂ [28]. Oproti těmto rozměrným částicím (velikosti v desítkách mikrometrů) byl naopak již dříve zaznamenán výskyt nanočástic této metastabilní intermetalické fáze v binární soustavě Al-Ni, a to za předpokladu nadkritického ochlazování slitiny Al-4 at.% Ni po indukčním odlévání taveniny na rotující měděný kotouč [29]. Tyto částice se pak mohou z hlediska chemického složení vyskytovat o stechiometrii Al₇₂Ni₂₀Co₈ [30] nebo Al₉Co₂ [31, 32]. Jak bylo experimentálně prokázáno, v našem případě krystalizuje tato fáze v mřížce monoklinické prosté a z hlediska parametrů, pouze s mírnou odchylkou v meziatomové vzdálenosti, odpovídá krystalové struktuře fáze Al₉Co₂.

Pro popis kinetiky růstu tloušťky intermetalických vrstev na rozhraní povlak-základní materiál a pro výpočet interdifúzního koeficientu jednotlivých fází bylo v soustavách Al-Ni (Ni povlak) a Al-Ni-Cr (povlak Ni20Cr) využito analytické reverzní Boltzmann-Matanova metody [33]. Ve srovnání s binární soustavou Al-Ni byl pozorován vliv relativně vysoké koncentrace Cr v Ni povlaku po izotermické výdrži na teplotě, který umožnil vznik zcela spojitých a v tloušťce rovnoměrných intermetalických vrstev, avšak s omezenou rozpustností Cr v jednotlivých intermetalických fázích do 8 at.% Cr. Z výsledků provedených výpočtů pak lze předpokládat, že vznik a následný růst tloušťky intermetalických vrstev Al₃Ni₂, Al₃(Ni,Cr) a Al₃(Ni,Cr)₂ probíhá difúzním mechanismem, zatímco u intermetalické sloučeniny Al₃Ni v binární soustavě Al-Ni s největší pravděpodobností probíhá mechanismem reakční syntézy [34]. Zde je však nutné podotknout, že problematika difúze v intermetalických sloučeninách, tzn. u fází se striktně definovanou stechiometrií, není dosud zcela objasněna. Na tuto problematiku jsou rozdílné názory. Jeden z možných přístupů nabízí mechanismus „mexické vlny“, tzn. vznik souvislé řady vakancí umožňující difúzi prvků binárního páru posunem celé řady atomů v intermetalické fázi, jehož energetická náročnost bude velmi vysoká. Další stanovisko připouští například nepatrnou odchylku od stechiometrie, tj. pro zjednodušení neexistenci fází s přesně definovanou stechiometrií, které však zcela vylučuje mechanismus reakční syntézy.

V roce 2012 jsem zahájil řešení projektu GA 107/12/P739, zabývající se vznikem a přípravou slitin na bázi hliníku zpevněných intermetalickými fázemi v binárních a ternárních soustavách Al-Ni, Al-Si-Ni a Al-Mg-Ni, využívajících pro svůj vznik právě nekonvenční metodu obětovatelných povlaků. Podrobněji jsem v těchto materiálových soustavách sledoval vznik objemových slitin po nástřiku niklového povlaku a jejich následném tepelném zpracování nad

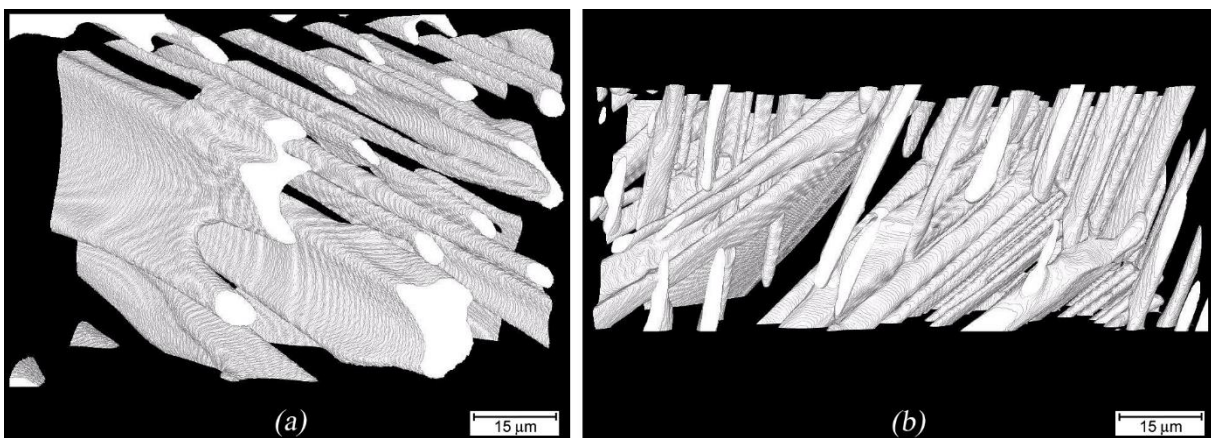
teplotou tavení eutektika Al+Al₃Ni, tzn. jak v přechodové oblasti pevná fáze-tavenina, tak i v tavenině samotné. V té byla umožněna tvorba nových slitin v podstatně kratších časových intervalech. Ve spolupráci s VŠB TU Ostrava jsme k identifikaci probíhajících fázových transformací na povlakovaných tenkých vzorcích použili metodu diferenční termické analýzy (DTA) v kombinaci s metalografickými přístupy. Překvapivá byla skutečnost, že ačkoli byly niklem povlakované vzorky tepelně zpracovávány nad teplotou tavení, nedocházelo u tenkých (~ 0,5 mm) a ani u silných (5 mm) plechů k výrazné rozměrové deformaci substrátu, která je běžným projevem často spojeným právě se vznikem taveniny. Na základě provedených analýz jsme prokázali, že v základní binární soustavě Al-Ni dochází za teplot 500 a 570 °C nejprve ke vzniku zárodků a v navazujícím velmi krátkém okamžiku na rozhraní povlak-substrát k tvorbě souvislých intermetalických vrstev na bázi stabilních fází Al₃Ni a Al₃Ni₂. Právě v blízkém okolí rozhraní povlak-substrát, (jak je patrné zejména u tenkých vzorků), pak dochází k poklesu teploty tavení čistého hliníku (660,5 °C) do bodu teploty tavení eutektika Al+Al₃Ni (639,9 °C) binární soustavy, což je spojeno se vznikem taveniny v základním materiálu právě pod těmito vrstvami a po ochlazení (krystalizaci) rovněž se vznikem eutektika v základním materiálu. S rostoucí teplotou dochází k výraznému poklesu času potřebného ke vzniku intermetalických částic Al₃Ni v Al+Al₃Ni eutektiku do celého objemu výsledné slitiny. To znamená, že zatímco na teplotách v přechodové oblasti se tento čas pohybuje v jednotkách minut, tak v tavenině se jedná o desítky vteřin izotermické výdrže na teplotě. V průběhu tepelného zpracování dochází k difúzi Al směrem do Ni povlaku, což se projevuje růstem tloušťky obou souvislých intermetalických vrstev. Významnější roli však zastává difúze Ni z intermetalických vrstev a povlaku do Al taveniny. Běžně pak po krystalizaci takto tepelně zpracovaných slitin vznikají hrubozrnné intermetalické částice fáze Al₃Ni v eutektiku Al+Al₃Ni a binární soustava Al-Ni pak odpovídá obdobnému chování jako při ohřevu/ochlazení za kvazirovnovážných podmínek. Vzhledem k sycení hliníkového základního materiálu niklem dochází ke kopírování křivky liquidu soustavy, což je zároveň spojeno nejen se vznikem eutektika Al+Al₃Ni, ale i narůstajícím množstvím hrubých primárních částic intermetalika Al₃Ni do nadeutektické oblasti a to až do teploty 1133 °C, kde je umožněn vznik objemového intermetalika na bázi Al₃Ni₂ [35].

Zcela nově jsme však v této soustavě (s využitím navržené nekonvenční metody obětovatelných povlaků) experimentálně zaznamenali vznik ultrajemného eutektika, s velikostí částic intermetalické fáze Al₃Ni o Ø 200–300 nm, délce tyčinek či vláken 2–65 µm a s relativně rovnoměrnou distribucí v celém objemu výsledné slitiny. Přestože byla tvorba ultrajemného eutektika zaznamenána i v jiných materiálových soustavách [36-38], nebo byla predikována prvoprincipiálními výpočty [39], jednalo se o zcela původní důkaz jeho vzniku v binární soustavě Al-Ni bohaté na Al. Podstata vzniku ultrajemného eutektika spočívala v ohřevu niklem povlakovaného základního materiálu na teplotu 900 °C za současného splnění podmínky zamezení přesycení taveniny niklem, tzn. vytvoření povlaku o takové tloušťce, která v objemovém množství podporuje tvorbu výsledné slitiny o mírně nadeutektickém složení. Na obr. 5 jsou uvedeny DTA křivky a mikrostruktura nadeutektických slitin s hrubým a ultrajemným eutektikem připravených za zcela srovnatelných podmínek [40].



Obr. 5: DTA křivky a mikrostruktura výsledných slitin (a) s hrubým deskovým a (b) s ultrajemným tyčinkovým (vláknovým) eutektikem vznikajících po tepelném zpracování na teplotě 900 °C / 0 hod; *Ni coated Al* – Ni povlak na Al základním materiálu, *Heating* – Ohřev, *Cooling* – Ochlazování, *EXO* – směr exotermické reakce, T_m – Teplota tavení, T_c – Teplota krystalizace, *Temperature* – Teplota, *Primary NiAl₃ particles* – Částice primární fáze NiAl₃, *Al+NiAl₃ eutectic* – Eutektikum Al+NiAl₃.

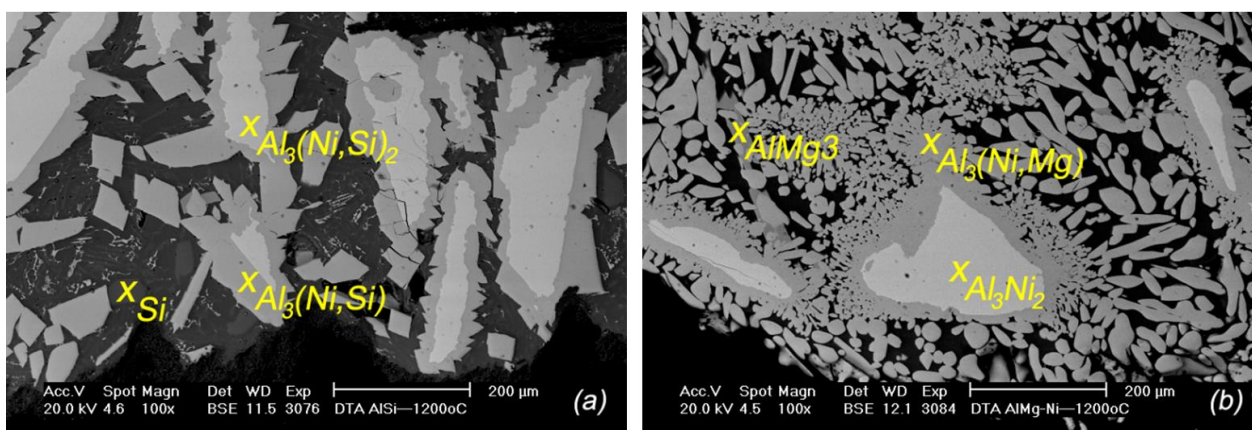
Ve spolupráci s Varšavskou univerzitou jsme realizovali postupné odlešťování mikrostruktury obou takto připravených slitin, tzn. slitin s hrubým deskovým i ultrajemným tyčinkovým (vláknovým) eutektikem, pomocí fokusovaného iontového svazku, se záznamem mikrostruktury v krocích po 60 nm a jeho následnou 3D rekonstrukcí, viz obr. 6. Z provedených rekonstrukcí je patrné, že zatímco hrubé deskové eutektikum (intermetalická fáze Al₃Ni) je nahodile orientované v nově krystalizovaném zrna, tak ultrajemné eutektikum vzniká pravděpodobně mechanismem spinodální dekompozice [41] z hrubých desek intermetalické fáze Al₃Ni při ochlazení taveniny základního materiálu, mírně nadeutekticky nasyceného niklem a v průběhu vlastní krystalizace respektuje přednostní orientaci zrna [42].



Obr. 6: 3D rekonstrukce distribuce eutektika ve slitinách s (a) s hrubým deskovým a (b) ultrajemným tyčinkovým (vláknovým) eutektikem po odlešťování fokusovaným iontovým svazkem.

2.3 VRSTEVNATÉ STRUKTURY A SLITINY V TERNÁRNÍCH SOUSTAVÁCH Al-Si-Ni a Al-Mg-Ni

Za srovnatelných podmínek jsme (s cílem identifikovat interakce jednotlivých prvků) připravili a studovali podmínky vzniku nových slitin i v ternárních soustavách Al-Si-Ni a Al-Mg-Ni. Jako základní materiály jsme využili komerčně dostupné slitiny AlSi9 a AlMg3, na jejichž povrch byl pomocí technologie HVOF nanesen Ni povlak. V případě ternární soustavy Al-Si-Ni jsme zjistili, že křemík se podílí na vzniku intermetalických fází Al_3Ni a Al_3Ni_2 , ale pouze s omezenou rozpustností do 1,5 at.% Si v Al_3Ni a do 5,0 at.% Si ve fázi Al_3Ni_2 . Velmi podobný rozsah koncentrace omezené rozpustnosti Si v těchto intermetalických fázích byl také pozorován u konvenčním způsobem připravovaných objemových slitin [43, 44]. V souladu s předchozí diskutovanou binární soustavou Al-Ni jsme u ternární soustavy Al-Si-Ni pozorovali obdobné znaky, spočívající nejprve ve vzniku souvislých intermetalických vrstev na rozhraní povlak-základní materiál a posléze v možnosti tvorby nadeutektických slitin v přechodové oblasti pevná fáze-tavenina či v tavenině samotné. Nicméně v porovnání s binární soustavou Al-Ni, (zejména v důsledku omezené rozpustnosti Si v obou těchto intermetalických fázích), jsme na DTA křivkách i ve výsledné mikrostruktuře identifikovali vznik dvou na sobě nezávislých eutektik soustav $\text{Al}+\text{Al}_3(\text{Ni},\text{Si})$ a $\text{Al}+\text{Si}$. Za velmi vysokých teplot (až 1200 °C) jsme rovněž nezjistili možnost vzniku objemového intermetalika, viz obr. 7a. Podstatný vliv chemického složení základního materiálu jsme pozorovali v ternární soustavě Al-Mg-Ni, ve které přísada Mg zcela zamezila vzniku souvislé vrstvy, tvořené intermetalickou fází Al_3Ni_2 . Nad teplotou tavení eutektika $\text{Al}+\text{Al}_3\text{Ni}$ tak byl na rozhraní povlak-základní materiál umožněn pouze vznik nesouvislé vrstvy, tvořené intermetalickou fází Al_3Ni s omezenou rozpustností Mg do 1,5 at.%. V důsledku toho docházelo v průběhu i relativně velmi krátké izotermické výdrže na teplotě k intenzivní difúzi Al směrem do Ni povlaku, což se projevilo úplným roztavením základního materiálu. Zásadní omezení námi studované nekonvenční metody obětovatelných povlaků jednoznačně spočívá v možnosti jejího uplatnění v materiálových soustavách, ve kterých při tepelném zpracování nad teplotou tavení základního materiálu dochází ke vzniku souvislé a stabilní intermetalické vrstvy s vyšší teplotou tavení, než je navržena pro vznik nové slitiny. V případě ternární soustavy Al-Mg-Ni jsme ve srovnání s předchozími soustavami, zaznamenali pouze vznik výsledné nadeutektické slitiny s rozdílným množstvím částic intermetalických fází ($\text{Al}_3(\text{Ni},\text{Mg})$ a Al_3Ni_2), nikoli však vrstevnatých intermetalických struktur nebo objemového intermetalika, viz obr. 7b [45].



Obr. 7: Mikrostruktura výsledných slitin po tepelném zpracování na teplotě 1200 °C (a) v soustavě Al-Si-Ni a (b) v soustavě Al-Mg-Ni.

3 POVRCHOVÉ ÚPRAVY PRO VYSOKOTEPLTNÍ APLIKACE

3.1 ZPŮSOB PŘÍPRAVY POVRCHOVÝCH ÚPRAV PRO VYSOKOTEPLTNÍ APLIKACE

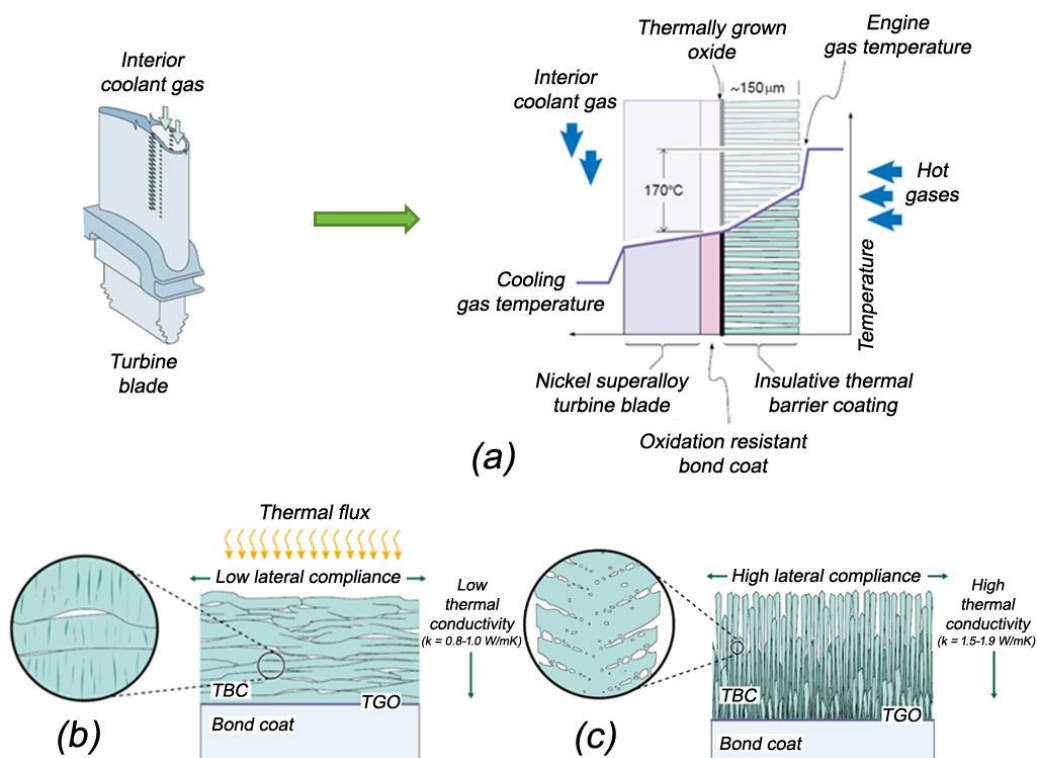
Velmi obecně lze povrchové úpravy pro vysokoteplotní aplikace rozdělit podle principu jejich funkce a/nebo technologií přípravy do tří základních skupin, které tvoří: (i) difúzní vrstvy, (ii) vazebné povlaky a (iii) tepelné bariéry [9, 46].

U první skupiny, tzn. difúzních vrstev, se pro jejich vlastní tvorbu přednostně využívá metod sycení povrchu základního materiálu prvky, jako je Al, umožňující tvorbu stabilních vrstev intermetalických fází AlNi a/nebo AlNi₃ (tj. intermetalických fází binární soustavy Al-Ni bohatých na Ni), jejichž primárním úkolem je zajištění požadované odolnosti povrchu základního materiálu vůči vysokoteplotní oxidaci. Dále pak například Pt, Si nebo Cr, jejichž intermetalika naopak podporují nárůst korozní odolnosti povrchu materiálů, pracujících za velmi vysokých teplot [47-50]. Mnohdy jsou také využívány doprovodné přísady Hf, Y, Rh, Zr, W, apod., jejichž základním úkolem je buď přispět ke stabilizaci či nárůstu užitečných vlastností vytvářených intermetalických vrstev na povrchu vysokoteplotních materiálů v průběhu exploatace, nebo mají svůj jiný specifický účel [51-53]. Z hlediska technologie přípravy aluminidových intermetalických vrstev bohatých na Al, Pt a Cr bývá nejčastěji využíváno (a) žhání komponent v práškových směsích s halidovými aktivátory [54, 55], (b) sycení povrchu slitin za vysokých teplot v plynné fázi [56, 57], nebo (c) v nejčastěji i námi řešených případech nástřik koloidních suspenzí s následným tepelným zpracováním, které může být realizováno v relativně širokém intervalu teplot a délkách izotermické výdrže na teplotě [58, 59].

Druhou významnou skupinu povrchových úprav pro vysokoteplotní aplikace tvoří vazebné povlaky, které bývají nejčastěji připravovány technologiemi žárových nástřiků, napařovací depozicí elektronovým svazkem z pevné fáze (EB-PVD) nebo v současnosti i laserovým plátováním [60-63]. Z pohledu chemického složení pak vychází z komplexní materiálové soustavy M-CrAlY, kde M je nikl, kobalt nebo jejich kombinace, přizpůsobující vazebný povlak vlastnostem základního materiálu, na jejichž povrch jsou nanášeny. Chrom a hliník, stejně jako v případě difúzních vrstev zajišťují korozní a oxidační odolnost povlaku za velmi vysokých teplot, a přísada yttria poté i redukci tepelné vodivosti této soustavy. S ohledem na fázové složení se vyskytují jako povlaky dvou- či troj-fázové, tvořené základní maticí kovu na bázi Ni a/nebo Co, a intermetalickou fází AlNi (AlCo) nebo AlNi₃ či v nejzajímavějším případě kombinací výše uvedených. V porovnání s difúzními vrstvami je výsledné fázové složení takto připravovaných povlaků, stejně jako jejich adheze k základnímu materiálu (definované stavem povrchu základního materiálu před depozicí povlaku) podstatnou měrou závislé na široké škále technologických parametrů přípravy povlaku. Tato skupina povlaků, pak nachází uplatnění v podobě samostatně nanášených povlaků substituujících funkci difúzních vrstev nebo jako vazebné povlaky v pokročilých komplexních systémech tepelných bariér.

V uvedeném rozdělení povrchových úprav pro vysokoteplotní aplikace tvoří třetí skupinu komplexní povlakové systémy označované jako tepelné nebo environmentální bariéry. Tyto běžně sestávají alespoň ze dvou na sebe nanášených povlaků a to z (i) difúzní vrstvy nebo vícefázového (inter)metalického vazebného povlaku a (ii) povrchového keramického povlaku. Nejen volba vhodné technologie jejich přípravy, ale zejména stav základního materiálu, vhodnost chemického složení či frakce prášků přídavných materiálů a technologických parametrů depozice umožňují v současnosti přípravu tepelných bariér s velmi rozličnými požadovanými vlastnostmi.

V případě technologie žárových nástřiků se tak jedná například o podskupiny povlaků s velmi nízkou či naopak velmi vysokou nominální porozitou, s hustou sítí řízeně vytvářených vertikálních trhlin, nebo s výslednou specifickou strukturou tvořenou pseudo-kolumnárními zrny v povrchovém keramickém povlaku [64-66]. Nicméně i v případě tepelných bariér lze nalézt výjimky, jako jsou například aplikace pouze povrchového keramického povlaku na materiálový systém kompozitu uhlík-uhlík využívaný v systémech odvodu tepla výfukových spalin formulí F1 [67] nebo naopak s dalším povlakem připraveným nad povlakem povrchovým s cílem redukce dopadu environmentálních efektů, ke kterým dochází při kontaktu tepelných bariér s pouštním prachem, pískem či vulkanickým popílkem [68, 69]. Základní princip tepelných bariér však spočívá v dosažení co nejnižší možné tepelné vodivosti povrchového keramického povlaku, umožňující v konečném důsledku velmi významnou redukci výšky teploty působící na povrch vazebného povlaku a následně i základního materiálu. Výsledkem pak může být buď možnost nárůstu teploty spalin, tzn. nárůst výkonu turbín, při zachování současné provozní životnosti či naopak podstatné prodloužení provozní životnosti turbín při zachování stávajících provozních teplot, tzn. při zachování v současnosti standardně požadovaného výkonu. Je však zcela nezbytné si uvědomit, že samotné tepelné bariéry by toho nebyly schopny bez přítomnosti vysoce propracovaného systému vnitřních chladících kanálků v základním materiálu, bez nichž by nebyl umožněn vznik potřebného gradientu teplot. Schéma komplexního povlakového systému tepelných bariér, princip jejich funkce a schéma mikrostruktury standardně připravovaných povrchových keramických povlaků běžně užívanými technologiemi APS a EB-PVD jsou uvedeny na obr. 8 [70, 71].



Obr. 8: Schéma (a) komplexního povlakového systému tepelných bariér, a mikrostruktury (b) APS a (c) EB-PVD technologiemi připravovaných povrchových keramických povlaků; *Interior coolant gas* – Vnitřní ochlazovací plyn, *Turbine blade* – Turbinová lopatka, *Cooling gas temperature* – Teplota chladícího plynu, *Nickel superalloy turbine blade* – Turbinová lopatka z niklové superslitiny, *Thermally grown oxide* – Tepelně indukovaný oxid, *Insulative thermal barrier coating* – Izolující povlak tepelné bariéry, *Engine gas temperature* – Teplota plynu v motoru, *Temperature* – Teplota, *Hot gases* – Horké plyny, *Thermal flux* – Tepelný tok, *Bond coat* – Vazebný povlak, *Low lateral compliance* – Nízká shoda v příčném směru, *Low thermal conductivity* – Nízká tepelná vodivost, *High lateral compliance* – Vysoká shoda v příčném směru, *High thermal conductivity* – Vysoká tepelná vodivost.

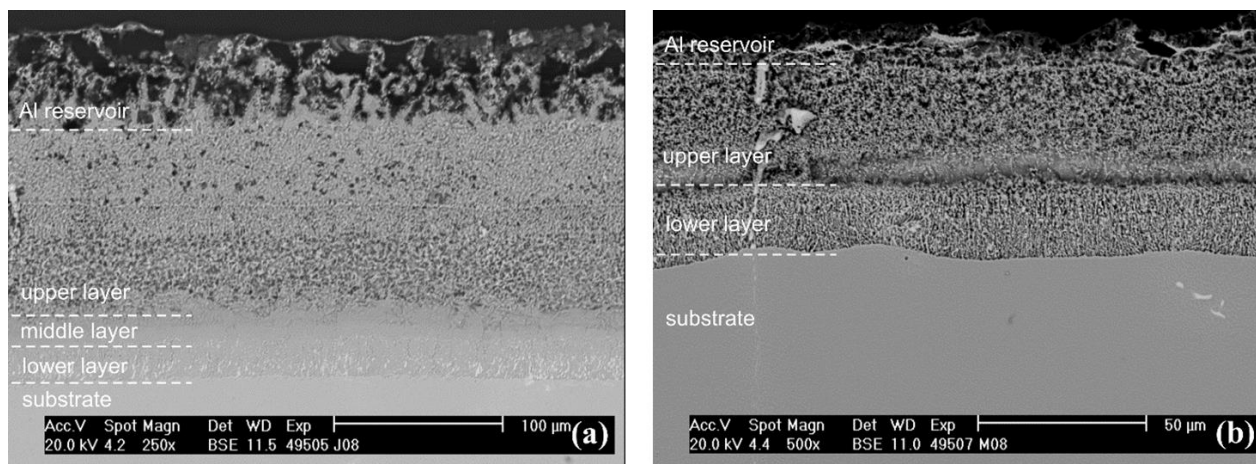
3.2 DIFÚZNÍ VRSTVY V SOUSTAVÁCH Ni(Cr,X)-Al a Ni(Cr,X)-Al-Si

Z důvodu neúspěšné přípravy difúzních vrstev komerčním subjektem, jsme se od roku 2005 začali zabývat vlastní přípravou a studiem podmínek vzniku aluminidových difúzních vrstev vytvářených z koloidních suspenzí. V rámci tohoto studia jsme navrhli metodiku přípravy suspenzí, při které je využíván organický roztok s disperzním činidlem a obsahující částice prášků Al a Al+Si. Tyto suspenze, o požadované viskozitě a připravené s cílem následného studia interakcí zúčastněných prvků umožňujících vznik ochranných aluminidových intermetalických vrstev bohatých na Ni, byly nejprve nastříkány vzduchovou pistolí na povrch komerčně čistého niklu, slitiny Ni20Cr a lité polykrystalické superslitiny Inconel 713LC. Po zaschnutí koloidního roztoku na povrchu těchto základních materiálů jsme provedli izotermické žhání v rozmezí 800 - 1200 °C v atmosféře ochranného argonového plynu. Jako nejvhodnější se v průběhu navržených experimentálních prací ukázala teplota 1000 °C. U teplot nižších docházelo ke vzniku tenkých intermetalických vrstev bohatých na Ni, časová náročnost celého procesu byla neúměrně vysoká a pohybovala se běžně až v desítkách hodin izotermické výdrže na teplotě. Naproti tomu za vyšších teplot docházelo v relativně krátké době ke vzniku velmi silných difúzních vrstev spojených rovněž s nežádoucí degradací základních materiálů. Ta se projevila hrubnutím zrna a/nebo rozpouštěním precipitátů intermetalické fáze AlNi₃ v základním materiálu, v místě pod vytvářenými intermetalickými vrstvami. Pro vznik souvislých a v tloušťce rovnoměrných intermetalických vrstev byla posléze navržena metodika stupňovitého ohřevu. Ten sestával z ohřevu na teplotu 200 °C s výdrží po dobu 60 min k zajištění dekompozice organické složky suspenze. Po ní následoval ohřev na teplotu 1000 °C po dobu 0 - 10 hod (dobou 0 hod izotermické výdrže na teplotě je míněno dosažení požadované teploty s následným okamžitým ochlazením v peci), při kterém docházelo k tvorbě ochranných aluminidových intermetalických vrstev. S narůstající délkou izotermické výdrže docházelo přednostně k růstu tloušťky intermetalických vrstev AlNi u volného povrchu a AlNi₃ mezi vrstvou AlNi a základním materiálem.

V případě základní binární soustavy Al-Ni jsme pozorovali převládající vliv použitého niklu jako základního materiálu, u kterého ve srovnání s kompozitními materiály diskutovanými v předchozí kapitole nedocházelo v průběhu izotermického tepelného zpracování ke vzniku žádné z intermetalických fází bohatých na Al. V této základní soustavě byl zaznamenán Kirkendallův jev, způsobený nerovnoměrnými difúzními toky Al z připraveného povlaku do Ni základního materiálu a naopak, který se projevil ve vzniku pórů v základním materiálu pod vytvářenými intermetalickými vrstvami. U difúzních vrstev připravovaných z Al+Si suspenzí, tzn. v ternární soustavě Al-Si-Ni, docházelo ke vzniku intermetalických vrstev o podstatně menší tloušťce, zániku vrstvy intermetalické fáze AlNi za vzniku souvislé vrstvy AlNi₃ narůstající v tloušťce s rostoucí délkou izotermické prodlevy. Dosažení rovnoměrnosti difúzních toků jsme zaznamenali experimentálně až u multikomponentních soustav Al-Ni-Cr a Al-Si-Ni-Cr, u kterých docházelo kromě tvorby ochranných intermetalických vrstev také ke vzniku částic intermetalické fáze AlCr₂ a tuhého roztoku α -(Cr) nebo částic intermetalické fáze SiCr [72].

U nejsložitější námi studované multikomponentní soustavy slitiny Inconel 713LC a její interakci s Al a Al-Si povlaky, docházelo ke vzniku souvislých a rovnoměrných vrstev tvořených čtyřmi (v případě Al) nebo třemi (v případě Al-Si) rozlišitelnými oblastmi. V případě Al povlaku jsme jednotlivé oblasti směrem od volného povrchu do základního materiálu označili jako (i) *Al reservoir* (porézní intermetalická vrstva tvořená oxidem Al₂O₃ a intermetalickými fázemi AlNi a Al₈Cr₂), (ii) *upper layer* (kompaktní vrstva o relativně stabilní tloušťce, která je v průběhu izotermické prodlevy přednostně tvořená intermetalickou fází AlNi a obsahuje také částice intermetalické fáze Al₈Cr₂), (iii) *middle layer*, jejíž vznik byl zaznamenán až po 3 hodinách izotermické prodlevy, (s rostoucí tloušťkou během výdrže na teplotě, tvořená pouze

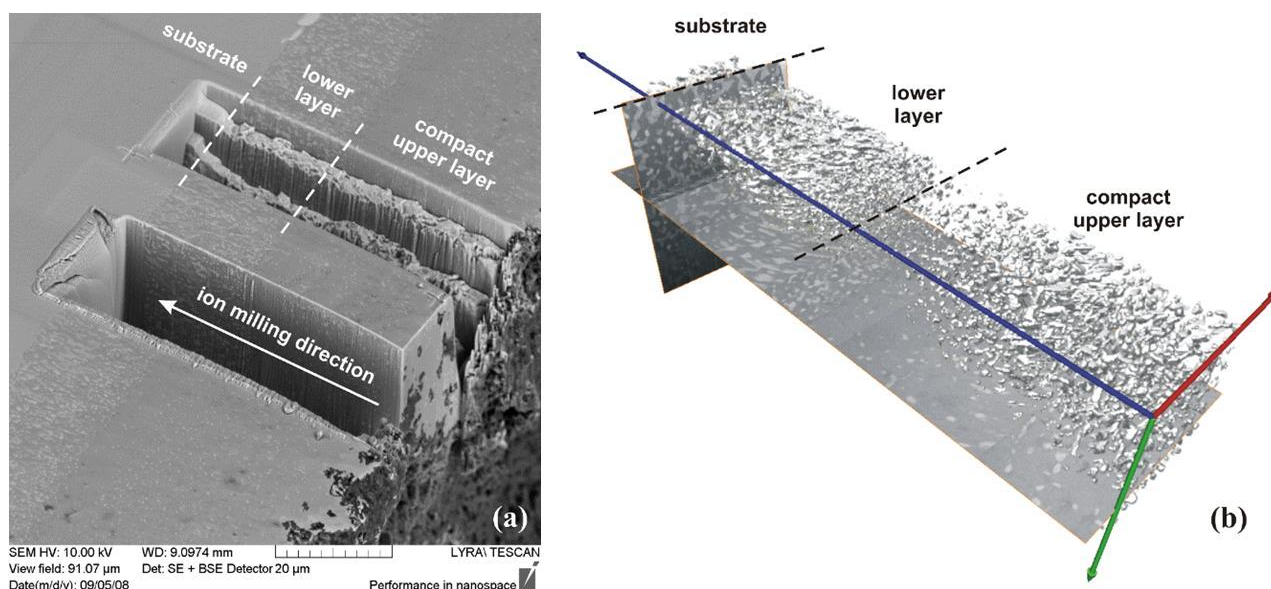
intermetalickou fází AlNi s omezenou rozpustností Cr do 5 at.%), a (iv) *lower layer*, (navzdory délce výdrže na teplotě relativně tenká vrstva (~ 20 μm) obsahující intermetalické fáze AlNi₃, a komplexní intermetalika na bázi Al, Cr společně s karbidy Mo a Nb). U povlaku Al-Si docházelo ke vzniku difúzní vrstvy o přibližně poloviční tloušťce, tvořené pouze třemi odlišitelnými oblastmi: (i) *Al reservoir*, obsahující oxidy Al₂O₃, SiO₂ a intermetalické fáze AlNi₃, Al₃Cr₁₅Si₂ a nestechiometrickou fází Al_{0,42}Ni_{0,68}, (ii) *upper layer*, vrstva relativně rovnoměrná v tloušťce, v průběhu celé délky izotermické výdrže, tvořená přednostně intermetalickou fází AlNi₃ a minoritně pak obsahující i intermetalika Al₃Cr₁₅Si₂ a Al_{0,42}Ni_{0,68}, a (iii) *lower layer*, vrstva narůstající v tloušťce s délkou výdrže na teplotě, obsahující intermetalickou fází AlNi₃ a komplexní intermetalika Si, Cr společně s karbidy na bázi Mo a Nb, viz obr. 9 [73].



Obr. 9: Mikrostruktura difúzních vrstev vytvořených po tepelném zpracování na teplotě 1000 °C / 10 hod s využitím (a) Al, a (b) Al-Si suspenzí; *Al reservoir* – zásoba Al, *upper layer* – Vrchní sub-vrstva, *Middle layer* – Prostřední sub-vrstva, *Lower layer* – Spodní sub-vrstva, *Substrate* – Základní materiál.

Výsledkem naší experimentální studie bylo mj. zjištění, že ve všech soustavách se projevuje shodný vliv křemíku a jeho vysokého podílu v suspenzi, který zamezuje vzniku stechiometrické intermetalické vrstvy AlNi a způsobuje redukcí intenzity probíhajících reakcí pouze za přednostního vzniku intermetalické vrstvy AlNi₃. To ovšem z pohledu možného aplikačního potenciálu těchto ochranných vrstev nemusí být vždy výsledek negativní. V případě superslitiny ŽS6K využívané v letectví, však difúzní vrstvy obsahující Si jednoznačně prokazují nižší odolnost vůči poškození za velmi vysokých provozních teplot v porovnání s vrstvami vytvářenými z Al nebo Al-Cr [74]. Naopak při koncentraci Si nižší a s využitím i dalších přísadových prvků je možné jejich provozní životnost mírně zvýšit [75].

Pro podrobnější studium těchto multikomponentních soustav, jsme použili vzorky po tepelném zpracování na teplotě 1000 °C, s dobou izotermické výdrže 6 hod. V případě difúzní vrstvy vytvářené z Al-Si povlaku jsme rovněž využili metodu odlešťování pomocí iontového svazku se záznamem mikrostruktury a následnou 3D rekonstrukcí, viz obr. 10. Na rozhraní mezi oblastmi výše označenými jako *upper layer* a *lower layer* byla zaznamenána tendence ke vzniku velmi tenké (v řádu jednotek mikrometrů) jednofázové oblasti, pravděpodobně tvořené nestechiometrickou fází Al_{0,42}Ni_{0,68}. Nicméně tuto vrstvu jsme již po delší izotermické výdrži nepozorovali. Pro detailnější popis fázového složení intermetalických fází vznikajících uvnitř jednotlivých oblastí jsme u obou difúzních vrstev z Al i Al-Si suspenzí využili postupné odbrušování a kvalitativní RTG fázovou analýzu, která nám pomohla upřesnit intermetalické fáze, vznikající v jednotlivých oblastech difúzních povlaků [76].



Obr. 10: Mikrostruktura Al-Si difuzní vrstvy po tepelné expozici 1000 °C / 6 hod: (a) před odlešťováním fokusovaným iontovým svazkem, (b) po 3D rekonstrukci v software Amira3D; *Ion milling direction* – Směr iontového odlešťování, *Compact upper layer* – Kompaktní vrchní sub-vrstva, *Lower layer* – Spodní sub-vrstva, *Substrate* – Základní materiál.

3.3 VAZEBNÉ POVLAKY A TEPELNÉ BARIÉRY NiCrAlY a CoNiCrAlY / YSZ

Vazebné povlaky a tepelné bariéry, připravované atmosférickými plazmatickými nástřiky jsou ve většině případů přednostně tvořeny charakteristickou splatovou morfologií, vznikající po dopadu roztavených částic přídavného materiálu na povrch základního materiálu. V přijatelném množství obsahují rovněž póry a mikrotrhliny, (které mohou být u povrchového keramického povlaku žádoucí tím, že přispívají ke snížení tepelné vodivosti a lepší deformační odolnosti) a nenatavené částice a oxidy (v případě kovového prášku M-CrAlY). Kvalitu nanášeného povlaku, ve srovnání s výše uvedenými technikami, které využívají tepelného zpracování v oblastech nad teplotou tavení Al, zásadním způsobem ovlivňují (i) způsob přípravy povrchu základního materiálu, (ii) technologické parametry vlastní depozice, jako např. průtok plynů, směs plynů, napětí, elektrický proud, vzdálenost hořáku od základního materiálu, počet přejezdů hořákem, teplota základního materiálu, úroveň opotřebení trysky, rychlost podávání přídavného materiálu, apod. a rovněž i (iii) vlastnosti přídavného materiálu [77]. Ve většině běžných případů nejsou tyto povlaky k základnímu materiálu či mezi sebou vázány primárními vazbami mezi atomy a jejich adhezi zajišťují zakotvení v mechanických zámčích a/nebo sekundární vazby mezi atomy.

V našem případě byly plazmou stříkané vazebné povlaky NiCrAlY a CoNiCrAlY tvořeny přednostně tuhými roztoky Ni a/nebo Co, a intermetalickými fázemi AlNi a/nebo CoAl. Minoritně však obsahovaly také intermetalickou fázi AlNi₃ a oxid Al₂O₃. Podrobněji jsme sledovali vliv teploty na jejich strukturní a fázovou stabilitu v průběhu krátkodobé izotermické expozice [78]. Mechanismus degradace takto připravených povlaků spočíval ve fázové transformaci směrem přes intermetalickou fázi AlNi₃ až k existenci pouze tuhého či tuhých roztoků Ni, Co s minoritním obsahem tuhého roztoku Cr, oxidu Al₂O₃ a/nebo komplexních spinelů. Za nižších teplot, tzn. do 1000 °C, docházelo přednostně ke vzniku tenké vrstvy tepelně indukovaného oxidu na volném povrchu povlaku. Naopak za vyšších teplot docházelo k výrazné degradaci struktury povlaku, projevující se urychlenou tvorbou tuhého roztoku, vznikem spinelů v oblastech mezi jednotlivými splaty a podstatným nárůstem pórů v objemu povlaku. Obdobný mechanismus

poškození povlaků NiCrAlY, navíc spojený se vznikem oxidu Cr_2O_3 , a to po relativně krátké tepelné expozici 5 hod na teplotě $1000\text{ }^\circ\text{C}$, byl pozorován také v příspěvcích [79, 80]. V souvislosti s předchozími experimenty jsme rovněž studovali možnost přetavení povlaku NiCrAlY za pomoci hliníkového plátu, nalisovaného na jeho volný povrch [81]. Tato technika nejen že umožnila vznik primární vazby atomů na rozhraní povlak-základní materiál, ale umožnila také vznik intermetalických fází bohatých na Al.

V rámci řešení projektu GA P107/12/1922 zabývajících se žárovou přípravou a vysokoteplotní strukturní stabilitou nanokrystalických tepelných bariér se naše pozornost zaměřila na výzkum komplexních gradientních povlakových systémů určených pro vysokoteplotní aplikace. Podrobněji jsme naši pozornost zaměřili na vlastní technologii vytváření povlaku v souvislosti s výslednou strukturou povlakového systému tepelných bariér $\text{CoNiCrAlY-ZrO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3$ a $\text{CoNiCrAlY-Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2+\text{ZrO}_2$ a posléze i na vybrané únavové vlastnosti těchto systémů za vysokých, ale i laboratorních teplot. V rámci experimentálního studia jsme u těchto systémů identifikovali hlavní kritická místa, nacházející se na rozhraní mezi vazebným a povrchovým povlakem (nebo v jeho těsné blízkosti). V těchto místech dochází k růstu souvislé vrstvy tepelně indukovaného oxidu na bázi Al_2O_3 , který v průběhu tepelné expozice narůstá na tloušťce, na úkor ochuzení vazebného povlaku o Al. Po dosažení určité tloušťky ($\sim 10\text{ }\mu\text{m}$) závislé na teplotě, délce expozice a rychlosti ochlazování dochází k delaminaci povrchového povlaku v důsledku vzniku rozdílných tahových a tlakových napětí. Dalším kritickým místem je rovněž rozhraní mezi vazebným povlakem a základním materiálem. Pokud je povrch materiálu před plazmatickým nástřikem nevhodně připraven (lokální nespojitosti na rozhraní mezi základním materiálem a vazebným povlakem, přítomnost částic tryskačního materiálu v základním materiálu), dochází ke vzniku nežádoucích oxidů a degradaci základního materiálu ochuzením o Al. Tento jev, ale také nežádoucí oxidaci vazebného povlaku mezi sploty, je do jisté míry možné potlačit vhodným gradientem teplot mezi volným povrchem svrchního keramického povlaku a ochlazovaným základním materiálem. Problémy spojené se vznikem dalších rozhraní, na kterých byl tento negativní efekt rovněž pozorován, zejména pak u vazebného povlaku, jsou často spojeny s vícenásobnými přejezdy hořáku za účelem dosažení jeho větší tloušťky [82, 83]. V souvislosti s výše uvedeným teplotním omezením vazebných povlaků lze, za předpokladu existence gradientu teplot, vhodnou volbou povrchového keramického povlaku s nízkou tepelnou vodivostí umožnit nárůst provozních teplot, což vede ke zvýšení výkonu nebo naopak k prodloužení životnosti součástí v důsledku snížení teplot působících na rozhraní mezi těmito povlaky.

V porovnání s nepovlakovaným základním materiálem dochází u povlakovaných vzorků v průběhu nízkocyklové únavy (tah-tlak za vysokých teplot) k mírnému posunu křivek životnosti k nižším hodnotám. Z hlediska mechanismu poškození dochází k relativně homogenní iniciaci trhlin vznikajících převážně na rozhraní mezi vazebným a povrchovým povlakem [84, 85]. Při zkouškách biaxiální únavy kombinací ohybu a krutu prováděných za laboratorních teplot, kdy k iniciaci trhliny dochází na povrchu svrchního povlaku, je nejkritičtější místem komplexního systému rozhraní základního materiálu a vazebného povlaku. Přítomnost tepelně indukované vrstvy oxidu Al_2O_3 a spinelů o celkové tloušťce $\sim 3\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$ vede k částečnému šíření trhliny podél rozhraní mezi keramickým a vazebným povlakem. Nicméně únavová životnost se v porovnání s životností tepelně neexponovaných vzorků zásadním způsobem nemění, což bylo vysvětleno přednostním praskáním této vrstvy oxidů ve směru kolmo na rozhraní [86]. Z tohoto důvodu jsme naši pozornost zaměřili na vývoj zjednodušeného 3D výpočetního modelu s využitím metody konečných prvků. Ten nám měl umožnit posoudit tepelně indukovaná napětí v kritických místech povlaku v závislosti na tloušťce tepelně indukovaného oxidu a geometrii rozhraní. Výpočty ukázaly, že snaha o zahrnutí mnoha komplexních jevů a faktorů jako např. creepového chování materiálů, slinování keramického povlaku za vysokých teplot nebo jeho anizotropii, která

vzhledem k numerické náročnosti omezuje současné výpočetní modely na 2D problémy, např. [87, 88], vede ke ztrátě výpočetní přesnosti v důsledku méně realistického popisu geometrie rozhraní. Provedené výpočty a topografická měření reálných povrchů prokazují rovněž existenci závislosti vlnitosti a drsnosti povrchu na technologii plazmového nástřiku, ale především naznačují, že nárůstu stability a životnosti tepelné bariéry lze docílit vhodnou volbou povrchové topografie vazebného povlaku [89].

4 ZÁVĚRY

V habilitační práci a příložených publikacích předkladatele je řešena problematika spojená s přípravou a strukturní stabilitou pokročilých neželezných slitin a povrchových úprav v materiálových soustavách Al-Ni(-X), využívajících pro svůj vznik kombinaci přístupů povrchového a materiálového inženýrství.

Nejprve byla v práci představena nekonvenční metoda obětovatelných povlaků, která umožňuje přípravu intermetalických vrstevnatých struktur, nových hliníkových slitin nebo objemového intermetalika, tvořených intermetalickými fázemi této soustavy, bohatými na hliník. Rovněž byly diskutovány možnosti a omezení navržené metody při přechodu z binární do multikomponentních materiálových soustav. Zcela novým výsledkem bylo představení možnosti vzniku mírně nadeutektické slitiny s ultrajemným eutektikem.

V navazující části byla věnována pozornost všem základním skupinám tvorby povrchových úprav pro vysokoteplotní aplikace, které využívají intermetalické fáze soustavy A-Ni(-X) bohaté na nikel (tzn. difuzní vrstvy, vazebné povlaky i tepelné bariéry). Kromě metodiky přípravy difuzních vrstev byla diskutována i náročnost tvorby povlaků zbývajících dvou základních skupin, v závislosti na použité technologii vytváření povlaků pomocí žárových nástřiků, u kterých základním parametrem ovlivňujícím jejich adhezi je zakotvení roztavených částic k substrátu. Jednou z možných cest pro zvýšení užitečných vlastností povlaků je tedy například definovaná úprava stavu povrchu substrátu nebo vazebného povlaku před samotným nástřikem. V této souvislosti byl vyvinut model umožňující podstatné zjednodušení doposud využívaných výpočtových přístupů.

V současnosti věnujeme pozornost transferu námi navržené metody obětovatelných povlaků i do ostatních materiálových soustav, směrem k jejímu možnému aplikačnímu potenciálu. Jako příklad můžeme uvést cílené sycení povrchu Fe slitin pomocí Si a Cu za účelem změny fyzikálních vlastností povrchu ocelí využívaných ve vysokootáčkových elektromotorech jako kotev nakrátko. V oblasti povrchových úprav pro vysokoteplotní aplikace využíváme nabyté znalosti a zkušenosti k přípravě a specifickému zkoušení nových materiálových soustav s cílem dalšího snížení tepelné vodivosti a zvýšení odolnosti těchto komplexních povlakových systémů vůči environmentálnímu poškození, jako je například zamezení vzniku nízkotavitelné fáze svrchního keramického povlaku po depozici CMAS (pouštní písek či vulkanický popel). Rovněž aktivně věnujeme pozornost možnostem nárůstu provozní životnosti těchto komplexních systémů vzhledem ke stavu povrchu materiálu, na který jsou stříkány. Probíhají také teoretické práce spojené s vývojem navazujících modelů, simulujících reálný povrch materiálů a jejich experimentální validace.

LITERATURA

- [1] ASM International: *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed. ASM International, 1990. ISBN 978-0-87170-403-0.
- [2] MORSI, K.: Review: reaction synthesis processing of Ni-Al intermetallic materials. *Materials Science and Engineering A*. 2001, 299 (1-2), 1-15.
- [3] GÜCER, D., PARILDAR, N., KINIKOGLU, N.G.: Effect of growth geometry on the structure and phase orientation of Al₃Ni-Al In situ composite. *Materials Science and Engineering A*. 1989, 111, 163-166.
- [4] JUAREZ-HERNANDEZ, A., JONES, H.: Growth temperature measurements and solidification microstructure selection of primary Al₃Ni and eutectic α Al-Al₃Ni system. *Scripta Materialia*. 1998, 38 (5), 729-734.
- [5] RATKE, L., ALKEMPER, J.: Ordering of the fibrous eutectic microstructure of Al-Al₃Ni due to accelerated solidification conditions. *Acta Materialia*. 2000, 8, 1939-1948.
- [6] ZHUANG, Y.X., ZHANG, X.M., ZHU, L.H., HU, Z.Q.: Eutectic spacing and faults of directionally solidified Al-Al₃Ni eutectic. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2001, 2 (1), 37-39.
- [7] MADELEINE, D. CH.: *The microstructure of superalloys*. Gordon and Breach Science Publishers, 1997. 124 p. ISBN 90-5699-097-7.
- [8] DONACHIE, J. M., DONACHIE, J. S.: *Superalloys a technical guide*, 2nd ed. ASM International, 2002. 439 p. ISBN 0-87170-749-7.
- [9] BOSE, T.: *High temperature coatings*, Elsevier, 2007. 299 p. ISBN 0-7506-8252-3.
- [10] XU, H., GUO, H.: *Thermal barrier coatings*. Woodhead Publishing, 2011. 360 p. ISBN 978-1-84569-658-0.
- [11] TARASI, F.: *Suspension plasma sprayed nano-composite thermal barrier coatings: Formation and roles of the amorphous phases in alumina-stabilized zirconia ceramic nano-composites*. LAMBERT Academic Publishing, 2011. 168 p. ISBN 978-3-84438-170-2.
- [12] POLASA, N.: *High temperature oxidation and hot corrosion: Multi-layer thermal barrier coatings*. LAMBERT Academic Publishing, 2013. 88 p. ISBN 978-3-65939-271-9.
- [13] DAVIS, J.R.: *Handbook of thermal spray technology*. ASM International, 2004. 338 p. ISBN 978-0-871-70795-6.
- [14] PAWLOWSKI, L.: *The science and engineering of thermal spray coatings*. Willey, 2008. 656 p. ISBN 978-0-471-49049-4.
- [15] OERLIKON METCO. High velocity oxygen fuel spray. [online], 2015, poslední revize 5.2.2015.
- [16] OERLIKON METCO. Atmospheric plasma spray solutions. [online], 2015, poslední revize 5.2.2015.
- [17] FLAME SPRAY TECHNOLOGIES. About thermal spray. [online], 2015, poslední revize 7.2.2015.
- [18] KARAKÖSE, E., KESKIN, M.: Structural investigation of mechanical properties of Al based rapidly solidified alloys. *Materials & Design*. 2011, 32 (10), 4970-4979.
- [19] XI, L., FAUTRELLE, Y., REN, Z., ZHANG, Y., ESLING, C.: Effect of a high magnetic field on the Al-Al₃Ni fibre eutectic during directional solidification. *Acta Materialia*. 2010, 58 (7), 2430-2441.
- [20] RAJAN, T.P.D., PILLAI, R.M., PAI, B.C.: Functionally graded Al-Al₃Ni in situ intermetallic composites: Fabrication and microstructural characterization. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008, 453 (1-2), L4-L7.
- [21] RAGAB, M.D., SALEM, H.G.: Effect of milling energy on the structural evolution and stability of nanostructured Al-5.7 wt.% Ni mechanically alloyed eutectic alloys. *Powder Metallurgy*. 2012, 222, 108-116.

- [22] KRASNOWSKI, M., GIERLOTKA, S., KULIK, T.: Nanocrystalline matrix Al_3Ni_2 -Al- Al_3Ni composites produced by reactive hot-pressing of milled powders. *Intermetallics*. 2014, 54, 193-198.
- [23] MICHNA, Š., LUKÁČ, I., OČENÁŠEK, V., KOŘENÝ, R. DRÁPALA, J., SCHNEIDER, H., MIŠKUFOVÁ, A. et al.: *Encyklopedie hliníku*, Adin, 2005. 700 s. ISBN 8-08904-188-4.
- [24] KLAURKOVÁ, L., ČELKO, L., DOLEŽAL, P., MAN, O., NĚMEC, K.: Elements interaction analyses during preparation of Al- Al_3Ni eutectic composites. *Chemické listy*. 2008, 102, 884-885.
- [25] LIU, Y., ZHANG, L., GE, Y.: Study of diffusion and marker movement in FCC Ag-Au alloys. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2008, 29 (5), 405-413.
- [26] PAUL, A., VAN DAL, M.J.H., KODENTSOV, A.A., VAN LOO, F.J.J.: The Kirkendall effect in multiphase diffusion. *Acta Materialia*. 2004, 52 (3), 623-630.
- [27] SVOBODA, J., FISCHER, F.D., ABART, R.: Modelling of diffusional phase transformation in multi-component systems with stoichiometric phases. *Acta Materialia*. 2010, 58 (8), 2905-2911.
- [28] KLAURKOVÁ, L., ČELKO, L., PETRENEC, M., ŠVEJCAR, J.: Structural characterisation of particles created in Al-Ni composites at moderate temperatures. *Acta Metallurgica Slovaca*. 2010, 1, 526-529.
- [29] GONZALEZ, G., LARA-RODRIGUEZ, G.A., SANDOVAL-JIMENEZ, A., SAIKALY, W., CHARAI, A.: The influence of cooling rate on the microstructure of an Al-Ni hypereutectic alloy. *Materials Characterization*. 2008, 59 (11), 1607-1612.
- [30] ABE, E., TSAI, A.P.: Structure of a metastable Al_3Ni decagonal quasicrystal: Comparison with a highly perfect $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$. *Journal of Alloys and Compounds*. 2002, 342 (1-2), 96-100.
- [31] POHLA, C., RYDER, P.L.: Quasicrystals in Al-Ni alloys. *Materials Science and Engineering A*. 1991, 134, 947-950.
- [32] POHLA, C., RYDER, P.L.: Crystalline and quasicrystalline phases in rapidly solidified Al-Ni alloys. *Acta Materialia*. 1997, 45 (5), 2155-2166.
- [33] LÓPEZ, G.A., SOMMADOSSI, S., ZIEBA, P., GUST, W., MITTEMEIJER, E.J.: Kinetic behaviour of diffusion-soldered Ni/Al/Ni interconnections. *Materials Chemistry and Physics*. 2002, 78, 459-463.
- [34] ČELKO, L., KLAURKOVÁ, L., ŠVEJCAR, J.: Diffusion in Al-Ni and Al-NiCr interfaces at moderate temperatures. *Defect and Diffusion Forum*. 2010, 297- 301, 771-777
- [35] ČELKO, L., DÍAZ DE LA TORRE, S., KLAURKOVÁ, L., KAISER, J., SMETANA, B., SLÁMEČKA, K., ŽALUDOVÁ, M., ŠVEJCAR, J.: Temperature effect on the microstructural development of Al-Ni layered binary couples produced by an unconventional method. *Surface and Coatings Technology*. 2014, 258 (1), 95-101.
- [36] BEI, H., GEORGE, E.P., KENIK, E.A., PHARR, G.M.: Directional solidification and microstructures of near-eutectic Cr-Cr₃Si alloys. *Acta Materialia*. 2003, 51 (20), 6241-6252.;
- [37] HAN, J.H, SONG, G.A., PARK, J.M., LEE, J.K., YI, S., KIM, D.H., KIM, K.B.: Microstructural modulation of Ti-Fe-V ultrafine eutectic alloys with enhanced mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010, 491 (1-2), 178-181.
- [38] PARK, E.M., SONG, G.A, LEE, J.K., LEE, M.H., LEE, H.S., PARK, J.Y., LEE, N.S., SEO, Y., KIM, K.B.: Effect of solubility on strengthening of Ag-Cu ultrafine eutectic composites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011, 509 (37), 9015-9018.
- [39] ZHU, L.F., FRIÁK, M., DICK, A., GRABOWSKI, B., HICKEL, T., LIOT, F., HOLEC, D., SCHLIETER, A., KÜHN, U., ECKERT, J., EBRAHIMI, Z., EMMERICH, H., NEUGEBAUER, J.: First-principles study of the thermodynamic and elastic properties of eutectic Fe-Ti alloys. *Acta Materialia*. 2012, 60, 1594-1602.

- [40] ČELKO, L., KLAČURKOVÁ, L., SMETANA, B., SLÁMEČKA, K., ŽALUDOVÁ, M., HUI, D., ŠVEJCAR, J.: Application of sacrificial coatings and effect of composition on Al-Al₃Ni ultrafine eutectic formation. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*. 2014, 50 (1), 31-36.
- [41] ALHAMIDI, A., EDALATI, K., HORITA, Z., HIROSAWA, S., MATSUDA K., TERADA, D.: Softening by severe plastic deformation and hardening by annealing of aluminium-zinc alloy: Significance of elemental and spinodal decompositions. *Materials Science and Engineering A*. 2014, 610, 17-27.
- [42] ČELKO, L., KLAČURKOVÁ, L., SLÁMEČKA, K., SMETANA, B., PŁOCIŃSKI, T., GRZONKA, J., ŽALUDOVÁ, M., LEWANDOWSKA, M., ŠVEJCAR, J.: Effect of heat treatment on formation of Al-Al₃Ni hypereutectic alloy. *Key Engineering Materials*. 2014, 592- 593 (1), 513-516.
- [43] RICHTER, K.W., IPSEER, H.: The Al-Ni-Si phase diagram between 0 and 33.3 at.% Ni. *Intermetallics*. 2003, 11 (2), 101-109.
- [44] BÖYÜK, U., ENGIN, S., MARAŞLI, N.: Microstructural characterization of unidirectional solidified eutectic Al-Ni-Si alloy. *Materials Characterization*. 2011, 62 (9), 844-851.
- [45] ČELKO, L., KLAČURKOVÁ, L., SMETANA, B., JECH, D., ZLÁ, S., SPOTZ, Z., KAISER, J.: Microstructural changes in nickel coated aluminium, silumin and hydronalium alloys substrates after heat treatment. In: *Proceedings of the Twenty Eight International Conference on Surface Modification Technologies*. Tampere: Tampere University of Technology, 2014, 23-34.
- [46] TAMARIN, Y.: *Protective coatings for turbine blades*. ASM International, 2002. 300 p. ISBN 0-87170-759-4.
- [47] ZAGULA-YAVORSKA, M., ROMANOWSKA, J., PYTEL, M., SIENIAWSKI, J.: The microstructure and oxidation resistance of the aluminide coatings deposited by the CVD method on pure nickel and hafnium-doped nickel superalloys. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*. 2015, DOI: 10.1016/j.acme.2015.03.006.
- [48] VIALAS, N., MONCEAU, D.: Effect of Pt and Al content on the long-term, high temperature oxidation behaviour and interdiffusion of a Pt-modified aluminide coating deposited on Ni-base superalloys. *Surface and Coatings Technology*. 2006, 201 (7), 3846-3851.
- [49] SWADŹBA, R., HETMAŃCZYK, M., WIEDERMANN, J., SWADŹBA, L., MOSKAL, G., WITALA, B., RADWAŃSKI, K.: Microstructure degradation of simple, Pt- and Pt + Pd-modified aluminide coatings on CMSX-4 superalloy under cyclic oxidation conditions. *Surface and Coatings Technology*. 2013, 215, 16-23.
- [50] YANG, R., WU, Y., WU, Q., LI, S., MA, Y., GONG, S.: Microstructure and oxidation behaviour of modified aluminide coatings on Ni₃Al-based single crystal superalloy. *Chinese Journal of Aeronautics*. 2012, 25 (5), 825-830.
- [51] XIANG, Z.D., DATTA, P.K.: Formation of Hf- and W-modified aluminide coatings on nickel-base superalloys by the pack cementation process. *Materials Science and Engineering A*. 2003, 363 (1-2), 185-192.
- [52] TOLPYGO, V.K., MURPHY, K.S., CLARKE, D.R.: Effect of Hf, Y and C in the underlying superalloy on the rumpling of diffusion aluminide coatings. *Acta Materialia*. 2008, 56, 489-499.
- [53] HONG, S.J., HWANG, G.H., HAN, W.K., LEE, K.S., KANG, S.G.: Effect of zirconium on cyclic oxidation behaviour of platinum-modified aluminide coating on nickel-based superalloy. *Intermetallics*. 2010, 18 (5), 864-870.
- [54] TONG, L., DENGZUN, Y., CHUNGEN, Z.: Low-temperature formation of aluminide coatings on Ni-base superalloys by pack cementation process. *Chinese Journal of Aeronautics*. 2010, 23 (3), 381-385.

- [55] LIU, Z., ZHAO, X., ZHOU, C.: Improved hot corrosion resistance of Y-Ce-Co-modified aluminide coating on nickel base superalloys by pack cementation process. *Corrosion Science*. 2015, 92, 148-154.
- [56] RAFIEE, H., ARABI, H., RASTEGARI, S.: Effects of temperature and Al-concentration on formation mechanism of an aluminide coating applied on superalloy IN738LC through a single step low activity gas diffusion process. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010, 505 (1), 206-212.
- [57] XU, Z., WANG, Z., NIU, J., HE, L., MU, R., WANG, K.: Effects of deposition temperature on the kinetics growth and protective properties of aluminide coatings. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015, 632, 238-245.
- [58] OBRTLÍK, K., POSPÍŠILOVÁ, S., JULIŠ, M., PODRÁBSKÝ, T., POLÁK, J.: Effect of Al and Al-Si diffusion coating on the low cycle fatigue behaviour of Inconel 713LC. *Procedia Engineering*. 2011, 10, 1360-1365.
- [59] MOLLARD, M., PEDRAZA, F., BOUCHAUD, B., MONTERO, X., GALETZ, M.C., SCHÜTZE, M.: Influence of the superalloy substrate in the synthesis of the Pt-modified aluminide bond coat made by slurry. *Surface and Coatings Technology*. 2015, 270, 102-108.
- [60] NOWAK, W., NAUMENKO, D., MOR, G., MOR, F., MACK, D.E., VASSEN, R., SINGHEISER, L., QUADAKKERS, W.J.: Effect of processing parameters on MCrAlY bondcoat roughness and lifetime of APS-TBC systems. *Surface and Coatings Technology*. 2014, 260, 82-89.
- [61] BONADEI, A., MARROCCO, T.: Cold sprayed MCrAlY + X coating for gas turbine blades and vanes. *Surface and Coatings Technology*. 2014, 242, 200-206.
- [62] HESNAWI, A., LI, H., ZHOU, Z., GONG, S., XU, H.: Effect of surface condition during pre-oxidation treatment on isothermal oxidation behaviour of MCrAlY bond coat prepared by EB-PVD. *Surface and Coatings Technology*. 2007, 201, 6793-6796.
- [63] PEREIRA, J.C., ZAMBRANO, J.C., TOBAR, M.J., YAÑEZ, A., AMIGÓ, V.: High temperature oxidation behaviour of laser cladding MCrAlY coatings on austenitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology*. 2015, 270, 243-248.
- [64] FUNKE, C., MAILAND, J.C., SIEBERT, B., VASSEN, R., STÖVER, D.: Characterization of ZrO₂-7wt.% Y₂O₃ thermal barrier coatings with different porosities and FEM analysis of stress redistribution during thermal cycling of TBCs. *Surface and Coatings Technology*. 1997, 94-95, 106-111.
- [65] KARGER, M., VASSEN, R., STÖVER, D.: Atmospheric plasma sprayed thermal barrier coatings with high segmentation crack densities: Spraying process, microstructure and thermal cycling behaviour. *Surface and Coatings Technology*. 2011, 206 (1), 16-23.
- [66] CURRY, N., THANG, Z. MARKOCSAN, N., NYLÉN, P.: Influence of bond coat surface roughness on the structure of axial suspension plasma spray thermal barrier - Thermal and lifetime performance. *Surface and Coatings Technology*. 2015, 268, 15-23.
- [67] BURLING, P., RILEY, M.: Application of CompoSurfTM coating technologies. In: *Proceedings of the 21st Annual International Conference on Composites or Nano Engineering*. Tenerife: 2013, 117-118.
- [68] GLEDHILL, A.D., REDDY, K.M., DREXLER, J.M., SHINODA, K., SAMPATH, S., PADTURE, N.P.: Mitigation of damage from molten fly ash to air-plasma-sprayed thermal barrier coatings. *Materials Science and Engineering A*. 2011, 528 (24), 7214-7221.
- [69] NARAPARAJU, R., SCHULZ, U., MECHNICH, P., DÖBBER, P., SEIDEL, F.: Degradation study of 7 wt.% yttria stabilised zirconia (7YSZ) thermal barrier coatings on aero-engine combustion chamber parts due to infiltration by different CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ variants. *Surface and Coatings Technology*. 2014, 260, 73-81.
- [70] HASS, D.D.: *Directed vapour deposition of thermal barrier coatings*. Charlottesville: University of Virginia, Department of Materials Science and Engineering, 2001. 256 p.

- [71] TSIAPAS, A.S.: *Thermophysical properties of plasma sprayed thermal barrier coatings*. Cambridge: University of Cambridge, Department of Materials Science and Metallurgy, 2005. 188 p.
- [72] ČELKO, L., KLAURKOVÁ, L.: Effect of heat treatment on the Al+Si diffusion coatings on Ni-based alloys. *Chemické listy*. 2008, 102, 869-870.
- [73] ČELKO, L., KLAURKOVÁ, L., MAN, O., ŠVEJCAR, J.: Use of powder liquid method for aluminide diffusion coatings formation on Inconel 713 LC nickel-based superalloy. *Materials and Manufacturing Processes*. 2009, 24 (10-11), 1155-1161.
- [74] SWADŹBA, L., MACIEJNY, A., FORMANEK, B.: Microstructure and resistance to cracking of modified Al-Si and Al-Cr diffusion coatings on ŹS6K nickel-based superalloys. *Surface and Coatings Technology*. 1992, 54-55 (1), 84-90.
- [75] JIANG, S.M., XU, C.Z., LI, H.Q., LIU, S.C., GONG, J., SUN, C.: Preparation and oxidation behaviour of an AlSiY diffusion coating on a Ni-based single crystal superalloy. *Corrosion Science*. 2010, 52 (2), 435-440.
- [76] ČELKO, L., HUTAŘOVÁ, S., OBRTLÍK, K., PETRENEC, M., HRČKOVÁ, M., PODRÁBSKÝ, T.: Microstructural characterization of slurry aluminide diffusion coatings. *Materials Science Forum*. 2014, 782, 584-589.
- [77] FRIIS, M., PERSSON, C., WIGREN, J.: Influence of particle in-flight characteristics on the microstructure of atmospheric plasma sprayed yttria stabilized ZrO₂. *Surface & Coatings Technology*. 2001, 141, 115-127.
- [78] ČELKO, L., ŘIČÁNKOVÁ, V., KLAURKOVÁ, L., PODRÁBSKÝ, T., DVOŘÁČEK, E., ŠVEJCAR, J.: Changes in microstructure of air plasma sprayed M-CrAlY coatings after short thermal exposure in argon atmosphere. *Acta Physica Polonica A*. 2011, 120 (2), 336-339.
- [79] WANG, B., GONG, J., WANG, A.Y., SUN, C., HUANG, R.F., WEN, L.S.: Oxidation behaviour of NiCrAlY coatings on Ni-based superalloy. *Surface and Coatings Technology*. 2002, 149 (1), 70-75.
- [80] LIU, Y.Z., HU, X.B., ZHENG, S.J., ZHU, Y.L., WEI, H., MA, X.L.: Microstructural evolution of the interface between NiCrAlY coating and superalloy during isothermal oxidation. *Materials & Design*. 2015, 80, 63-69.
- [81] ŘIČÁNKOVÁ, V., ČELKO, L., ŠVEJCAR, J.: Investigation of changes in microstructure of remelted air plasma sprayed NiCrAlY coating after thermal exposure in air with the assistance of microhardness measurements. *Key Engineering Materials*. 2014, 586, 226-229.
- [82] YAHIRO, Y., MITSUHARA, M., TOKUNAKGA, K., YOSHIDA, N., HIRAI, T., EZATO, K., SUZUKI, S., AKIBA, M., NAKASHIMA, H.: Characterization of thick plasma spray tungsten coating on ferritic/martensitic steel F82H for high flux armour. *Journal of Nuclear Materials*. 2009, 386-388, 784-788.
- [83] JECH, D., ČELKO, L., JULIŠ, M., KLAURKOVÁ, L., SLÁMEČKA, K., OBRTLÍK, K., ŠVEJCAR, J.: Critical weak points of atmospheric plasma sprayed thermal barrier coatings. *Materials Science Forum*. 2014, 782, 567-572.
- [84] RAY, A.K., DVARAKADASA, E.E., DAS, D.K., RANGANATH, V.R., GOSWAMI, B., SAHU, J.K., WHITTENBERGER, J.D.: Fatigue behaviour of a thermal barrier coated superalloy at 800 °C. *Materials Science and Engineering A*. 2007, 448, 294-298.
- [85] OBRTLÍK, K., HUTAŘOVÁ, S., ČELKO, L., JULIŠ, M., PODRÁBSKÝ, T., ŠULÁK, I.: Effect of thermal barrier coating on low cycle fatigue behaviour of cast Inconel 713LC at 900 °C. *Advanced Materials Research*. 2014, 891- 892, 848-853.
- [86] SLÁMEČKA, K., ČELKO, L., SKALKA, P., POKLUDA, J., NĚMEC, K., JULIŠ, M., KLAURKOVÁ, L., ŠVEJCAR, J.: Bending fatigue failure of atmospheric-plasma-sprayed CoNiCrAlY + YSZ thermal barrier coatings. *International Journal of Fatigue*. 2015, 70 (1), 186-195.

- [87] ERIKSSON, R., SJÖSTRÖM, S., BRODIN, H., JOHANSSON, S., ÖSTERGREN, L., LI, X.H.: TBC bond coat-top coat interface roughness: Influence on fatigue life and modelling aspects. *Surface and Coatings Technology*. 2013, 236, 230-238.
- [88] BÄKER, M.: Influence of material models on the stress state in thermal barrier coating simulations. *Surface and Coatings Technology*. 2014, 240, 301-310.
- [89] SKALKA, P., SLÁMEČKA, K., POKLUDA, J., ČELKO, L.: Stability of plasma-sprayed thermal barrier coatings: the role of the waviness of the bond coat and the thickness of the thermally grown oxide. *Surface and Coatings Technology*. 2015, 274, 26-36.

ABSTRAKT

Habilitační práce shrnuje podstatné výsledky činnosti předkladatele, vybrané z vědeckých prací publikovaných od roku 2005 až do roku 2015. Po krátké úvodní části je v práci řešena problematika aplikovaného povrchového inženýrství, technologií žárových nástřiků a jejich konkrétního využití v binárních a multikomponentních materiálových soustavách Al-Ni(-X). První část práce je věnována problematice vzniku a strukturní stabilitě intermetalických vrstevnatých struktur a nadeutektických slitin, případně vzniku objemového intermetalika v těchto materiálových soustavách bohatých na hliník. Pro jejich vznik byla navržena a využita nekonvenční dvoustupňová metoda, spočívající v aplikaci povlaku s následným tepelným zpracováním v režimu teplot, umožňující vzájemné interakce zúčastněných prvků v tuhém, přechodovém, ale i kapalném stavu. Navazující druhá část práce se naopak soustřeďuje na nové poznatky z oblasti povrchových úprav v těchto materiálových soustavách bohatých na nikl, na rozdílné způsoby technologií přípravy a strukturní stabilitu ochranných intermetalických vrstev a/nebo komplexních systémů tepelných bariér nacházející své uplatnění v současných vysokoteplotních aplikacích v letectví a energetice.

ABSTRACT

Habilitation thesis summarizes the substantial results of applicant activity selected from scientific works published from 2005 to 2015. After a brief introduction is the frame of work focused on applied surface science approaches, thermal spray technologies and its particular use in binary and multicomponent materials systems Al-Ni(-X). The first part of the thesis deals with the formation and structural stability issues of intermetallic layered structures and/or hypereutectic alloys or bulk intermetallic alloy in these materials systems rich in aluminium, where for processing was designed an unconventional two-step method consisting of coating application and subsequent heat treatment in temperature ranges enable to investigate mutual element interactions in solid, semi-molten or molten states. Related second part of habilitation thesis focuses on novel insights from the area of surface treatments in these materials systems rich in nickel, different approaches on coatings processing technologies and structural stability of protective intermetallic diffusion coatings and/or complex thermal barrier coating systems, which can be found at present high temperature applications in aerospace and power generation industries.