



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING

PŘÍPRAVA DIFUZNÍCH BARIÉR S VYUŽITÍM TECHNOLOGIE CHEMICKÉ DEPOZICE

FORMATION OF DIFFUSION BARRIERS USING CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION
PROCESS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. JAROSLAV FOLTÝNEK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. LADISLAV ČELKO, Ph.D.

BRNO 2013

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2012/13

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Jaroslav Foltýnek

který/která studuje v **magisterském studijním programu**

obor: **Materiálové inženýrství (3911T011)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Příprava difuzních bariér s využitím technologie chemické depozice

v anglickém jazyce:

Formation of Diffusion Barriers Using Chemical Vapour Deposition Process

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Vypracování souhrnné literární rešerše o současném stavu poznání či dalších směrech výzkumu a vývoje v oblasti intermetalických povrchových úprav pro vysokoteplotní aplikace a současných modifikacích technologie CVD. Zpracování experimentu v oblasti přípravy difuzních bariér na bázi intermetalik Al_3Ni , Al_3Ni_2 , $NiAl$ a Ni_3Al s využitím procesu CVD.

Cíle diplomové práce:

- Rozbor problematiky výzkumu a vývoje v oblasti intermetalických povrchových úprav určených pro vysokoteplotní aplikace.
- Příprava difuzních vrstev technologií CVD.
- Hodnocení takto připravených difuzních vrstev z pohledu vytvářených intermetalických fází, kinetiky jejich růstu a výsledné kvality.
- Vyvození závěrů z realizovaných experimentálních prací.

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma “Příprava difuzních bariér s využitím technologie chemické depozice” zpracoval samostatně, za použití uvedené literatury a dle pokynů vedoucího diplomové práce.

V Brně, 23. května 2013.

.....

Poděkování

Děkuji tímto vedoucímu diplomové práce Ing. Ladislavu Čelkovi, Ph.D za vedení, cenné rady a připomínky při řešení diplomové práce.

Dále děkuji jmenovitě Ing. Lence Klakurkové, Ph.D za cenné rady týkající se přípravy metalografických vzorků a lokální chemickou mikroanalýzu, Ing. Martinu Julišovi, Ph.D za pomoc s žiháním vzorků a Ing. Pavlu Gejdošovi za cenné rady při měření mikrotvrosti a pořizování snímků vzorků na světelném mikroskopu.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá problematikou přípravy difuzních bariér technologií chemické depozice plynné fáze z práškových směsí. V teoretické části práce je řešena problematika přípravy difuzních vrstev pro tři nejběžněji používané způsoby přípravy, tj. CVD z práškových směsí, plynné a kapalně fáze. V praktické části práce je pak řešena problematika přípravy difuzních vrstev na superslitině Inconel 713LC metodou aluminizace z šesti různých práškových směsí probíhající za teploty 800°C po dobu 0, 2 a 5 hodin.

ABSTRACT

Masters thesis deals with formation of diffusion barrier coatings by means of powder mixtures chemical vapor deposition. Its theoretical part is focused on the problems with diffusion barriers formation, where predominantly three most commonly used methods are introduced, i.e. CVD from powder mixtures, active gasses and slurries. The experimental part of master thesis deals with the formation of nickel-aluminide diffusion barriers on Inconel 713LC superalloy substrate, where was for aluminization used six different powder mixtures at the temperature of 800 °C and dwell of 0, 2 and 5 hours.

KLÍČOVÁ SLOVA

Aluminizace, Difuzní bariéry, Chemická depozice z práškových směsí, Inconel 713LC, Superslitina.

KEY WORDS

Aluminization, Diffusion barriers, Chemical vapor deposition from powder mixtures, Inconel 713LC, Superalloy.

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

FOLTÝNEK, J. *Příprava difuzních bariér s využitím technologie chemické depozice*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 61 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Ladislav Čelko, Ph.D..

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

ω [-]	množství přeskoků vakancí
A [-]	složka A
B [-]	složka B
C_v^{eq} [mol ⁻¹]	koncentrace vakancí v majoritní submřížce
c [atomů/m ⁻³]	koncentrace
D [m ² .s ⁻¹]	koeficient difuze
f [-]	korelační faktor
h, x [m]	tloušťka vrstvy
H [m]	tloušťka aplikovaného prostředí
J [atomů/m ² .s]	difuzní tok
i [-]	fáze
k [m.s ⁻¹]	rychlostní konstanta, rychlost růstu vrstvy
n [-]	časový exponent depozice
N^i [-]	poměrný molární objem složky B ve fázi i
R_a [m]	drsnost
t [hod]	čas
T [°C, K]	teplota

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

BCC – Mřížka kubická prostorově centrovaná (Body Centered Cube)

FCC – Mřížka kubická plošně centrovaná (Face Centered Cube)

CVD – Chemická depozice z plynné fáze (Chemical Vapor Deposition)

EDS – Lokální energiově disperzní mikroanalýza

REM – Rastrovací elektronový mikroskop

SE – Režim sekundárních elektronů

Obsah

ÚVOD	10
1 NIKLOVÉ SUPERSLITINY	11
2 ZKOUŠENÝ MATERIÁL INCONEL 713LC	15
3 DEGRADACE MATERIÁLU	17
4 TECHNOLOGIE PŘÍPRAVY DIFUZNÍCH BARIÉR	19
4.1 Obecné dělení CVD metod	19
4.2 Technologie přípravy difuzních bariér pro vysokoteplotní aplikace	22
4.2.1 Aluminizace z práškových směsí	22
4.2.2 Aluminizace z plynné fáze	29
4.2.3 Aluminizace z kapalné fáze	30
5 DIFUZE V INTERMETALICKÝCH SOUSTAVÁCH	33
6 MECHANISMUS RŮSTU A STRUKTURA DIFUZNÍ VRSTVY	35
6.1 Epitaxe a endotaxe	35
6.2 Struktura a morfologie difuzní vrstvy	36
6.3 Rychlost růstu difuzní vrstvy	38
7 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	41
7.1 Použité materiály	41
7.1.1 Inconel 713LC	41
7.1.2 Práškové směsi	42
7.2 Příprava a realizace experimentu	43
7.3 Výsledky experimentu	45

7.3.1	Světelná mikroskopie	45
7.3.2	Měření tloušťky vrstev	48
7.3.3	Měření mikrotvrdosti	49
7.3.4	Kinetika růstu vrstev	50
7.3.5	Elektronová mikroskopie a chemická analýza.....	52
7.4	Diskuze výsledků	54
8	ZÁVĚR.....	56
	POUŽITÁ LITERATURA	57
	PŘÍLOHY.....	P1

Úvod

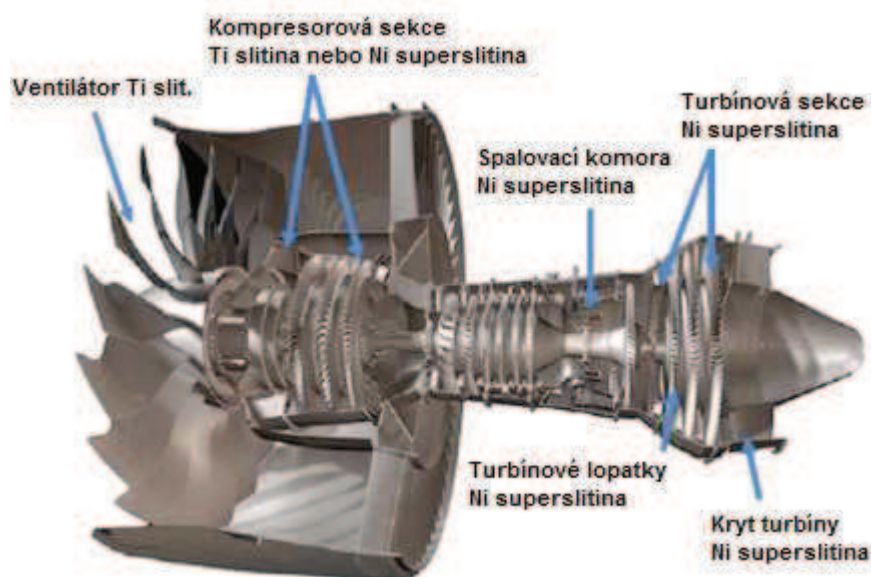
Tato práce je zaměřena na metody ochrany materiálu součástí, či zařízení pracujících za vysokých teplot. Pro práci za vysokých teplot byly vyvinuty speciální materiály tzv. superslitiny, které vykazují odolnost např. proti oxidaci, creepu a únavě za zvýšených teplot. Moderní plynové turbíny dosahují teplot až 1200°C v chlazených částech. Za vysokých teplot dochází během provozu k degradaci materiálu, a to zejména oxidaci a vysokoteplotní korozi. [1] U součástí pracujících za vysokých teplot je nutná, ale i odolnost k udržení strukturální integrity objemového materiálu. Pro tyto aplikace jsou využívány superslitiny např. Inconely, Hastelloy, Nimonic, aj. Tyto materiály jsou lépe odolné vůči oxidaci, korozi a koroznímu praskání. [2]

Při oxidaci dochází k difuzi plynného kyslíku do základního materiálu a dochází ke vzniku oxidických sloučenin, kterými je způsobena degradace materiálu na povrchu a posléze i v objemu, s kterou souvisí zhoršení mechanických vlastností. Proto je nutné materiál chránit. Pro prodloužení životnosti materiálů jsou s výhodou využívány ochranné prvky, jako jsou povlaky či vrstvy. Při provozu takto chráněných součástí dochází také k degradaci ochranného prvku vrstvy, ale tato degradace probíhá podstatně pomaleji než v případě nechráněného materiálu. Povlaky či vrstvy plní tedy funkci obětovatelné ochrany, kdy ochranná funkce vrstvy či povlaku působí tedy pouze na určitou dobu provozu. Po uplynutí této doby už dochází k degradaci základního materiálu a je tedy vhodné ochranný prvek znovu zhotovit, či vyměnit celou součást za novou. V případě ochranných prvků bránících oxidaci materiálu součástí pracujících za vysokých teplot jsou využívány tzv. difuzní bariéry [3], které brání degradaci vlivem přechodu plynného kyslíku do základního materiálu [4]. Tyto bariéry jsou založeny na intermetalických (NiAl a Ni₃Al), která vykazují vyšší teplotní stálost a oxidační odolnost než základní materiál. V současnosti nejpokročilejší povrchové úpravy pro vysokoteplotní aplikace jsou označovány jako termální bariéry (TBC) [5,1], které slouží k ochraně materiálu před vysokou teplotou. Tyto bariéry jsou založeny na principu zabránění přenosu tepla mezi prostředím a základním materiálem, čímž je zabráněno tečení materiálu tzv. creepu. [6,7,8] Při použití termální bariéry je možné snížit teplotu základního materiálu vůči prostředí o cca 170°C. Ochranné vrstvy jsou obvykle tvořeny keramickým povlakem na bázi oxidu zirkoničitého stabilizovaného oxidem yttritým. V důsledku nízké tepelné vodivosti povlaku je navýšena tepelná odolnost základního materiálu [6,7,8,9,10]. Ideální variantou ochrany materiálu je tedy kombinace termální a difuzní bariéry k zajištění kompletní ochrany základního materiálu. Další možností aplikace povlaků je použití ochranných povlaků vůči abrazi či erozi.

V této práci je řešena tvorba ochranných vrstev či povlaků na bázi hliníkových prášků metodou chemické depozice (CVD) na niklové superslitině Inconel 713LC, kdy dochází k sycení povrchu tohoto materiálu parami prvků vytvářejících ochranou bariéru. Velmi častou metodou ochrany niklových superslitin, před oxidací a vysokoteplotní korozi, je tvorba vrstev či povlaků aluminizací.[11]

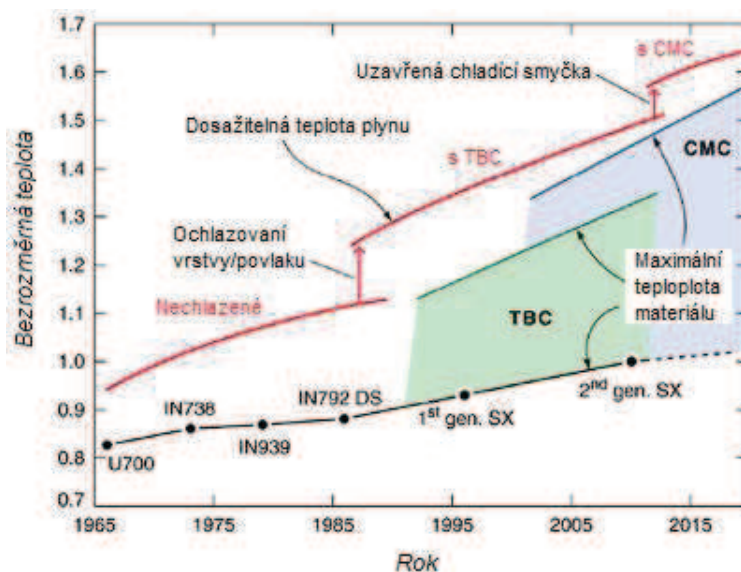
1 Niklové superslitiny

U strojů a zařízení, kde je kladen vysoký požadavek na dostačující kombinaci pevnostních charakteristik a houževnatosti za vysokých teplot, za současného spolupůsobení oxidačního, korozního a únavového provozního zatížení (jako jsou např.: vysokoteplotní části leteckých motorů, tepelných výměníků, turbodmychadel, aj.), se využívají zejména speciální konstrukční materiály označované jako superslitiny. Ty pak vykazují vysokou odolnost vůči degradaci v korozních či oxidačních prostředích [12]. Jejich obrovskou nevýhodou je však velmi obtížná obrobitelnost a vysoký stupeň opotřebení nástrojů, při jejich obrábění, značně omezuje jejich použití pro některé tvarově složité aplikace. [13] Proto je upřednostňována výroba těchto součástí přesným litím do vytavitelného modelu [14]. Na obr. 1 jsou znázorněny oblasti využití superslitin na proudovém motoru. V důsledku zejména vysoké specifické hmotnosti je pak zejména niklovými superslitinami tvořeno až 50% hmotnosti tohoto motoru.



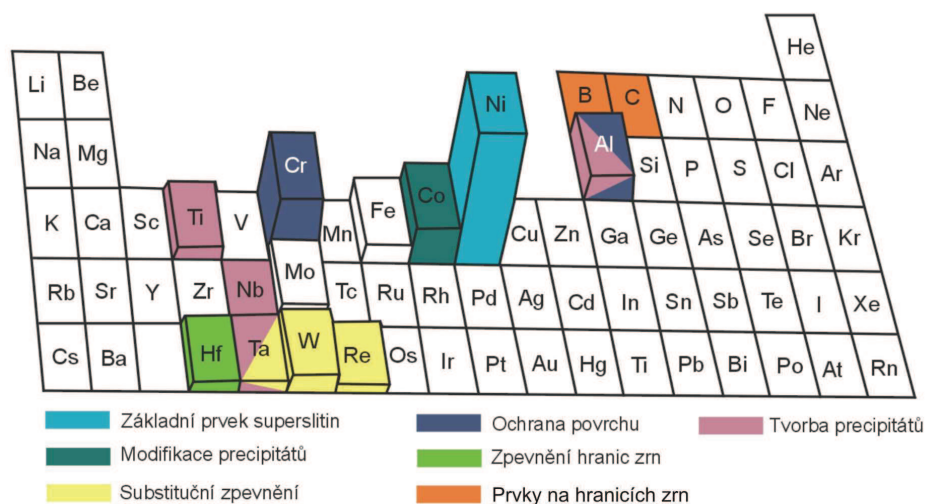
Obr. 1 Schéma oblastí použití superslitin na proudovém motoru. [13]

Vývoj superslitin je směřován k dosažení co nejvyšších provozních teplot. Každý rok je pak jejich teplotní odolnost navýšována v průměru o cca 2,2°C a to zejména v důsledku pokročilého zpracování, legování, efektivnějšímu chlazení a využití povrchových úprav. Historický vývoj niklových superslitin je také uveden na obr. 2. [13]



Obr. 2 Historický vývoj niklových superslitin. Bezrozměrná teplota vyjadřuje poměr mezi teplotou plynu (spalin) a teplotou chladiva, TBC je povlak tvořící termální bariéru, CMC je kompozit s keramickou maticí. [13]

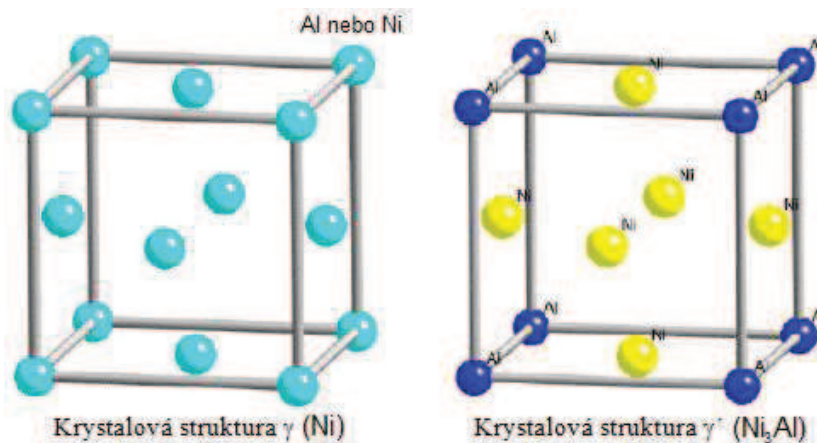
Materiály, tvořené substitučním tuhým roztokem Ni-Cr vykazují dostačující pevnost, houževnatost, vysokou korozní a oxidační odolnost za vysokých teplot. K dalšímu zlepšení mechanických a fyzikálních vlastností jsou dále využívány přísady nebo legury: Co, W, Fe, V, Nb, Ta, B, Zr, Ti, Al, Mg atd. Vliv jednotlivých prvků na vlastnosti superslitin je znázorněn na obr. 3.



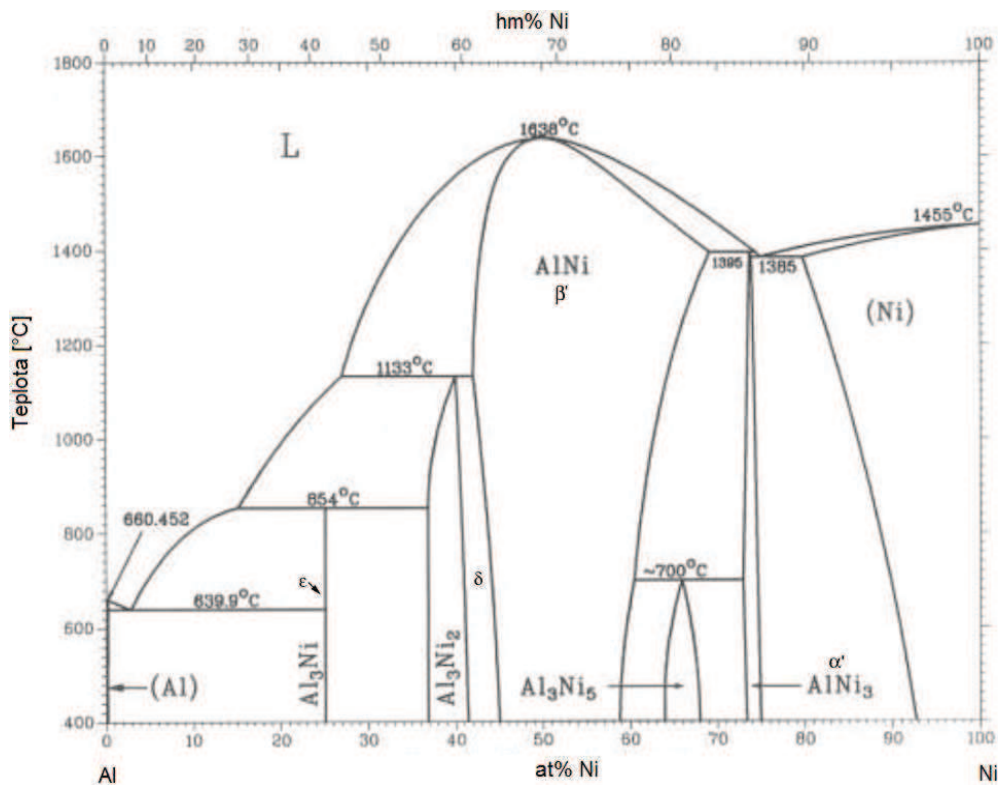
Obr. 3 Vliv přísadových prvků na vlastnosti niklových superslitin. [15]

Obsah uhlíku se u těchto slitin pak pohybuje v rozmezí 0,03 – 0,18hm%. Niklové superslitiny tak mohou být využívány v podmínkách dlouhodobého namáhání, až za teplot blízkých se 0,8 násobku teploty tavení (tj. v rozmezí 600 až 1100°C) po dobu až 10^5 hodin. Zlepšení mechanických a fyzikálních vlastností základního tuhého roztoku je provedeno přidávkem substitučních prvků, které vlivem rozdílné velikosti atomů produkují substituční zpevnění matrice (Mo, Ta, W, Nb – rozdíl ve velikosti do 13% oproti velikosti atomu Ni). Žárovzdornost je vylepšována přidáním Ti. Odolnost vůči oxidaci

se pak zvyšuje pomocí Cr a Al, kdy v důsledku interakce s okolní atmosférou dochází k degradaci materiálu a současně chrom s hliníkem vytváří tenkou ochrannou vrstvu na bázi oxidu (Cr_2O_3 a Al_2O_3). Vznikem této oxidické vrstvy je dále bráněno difuzi kyslíku do materiálu a tím jeho další degradaci. Struktura niklových superslitin je tvořena základní mřížicí γ s mřížkou kubickou plošně středěnou (FCC) a vytvrzujícími precipitáty γ' $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$ a γ'' Ni_3Nb rovněž s mřížkami FCC [16]. Na obr. 4 jsou znázorněny modely krystalových mřížek matrice γ a vytvrzujících precipitátů γ' . Dále jsou přítomny nežádoucí tvrdé a křehké intermetalické fáze (σ , μ , η , δ), které vznikají při provozu za vysokých teplot a jsou obvykle přítomny na hranicích zrn. Fázový diagram soustavy Al-Ni je znázorněn na obr. 5. Největší pozornost je soustředěna na fáze NiAl a Ni_3Al , které jsou nejvíce využívány pro vysokoteplotní aplikace, další fáze (Al_3Ni , Al_3Ni_2 , Al_3Ni_5) nejsou použitelné pro vysokoteplotní aplikace díky nízkému bodu tání [17].

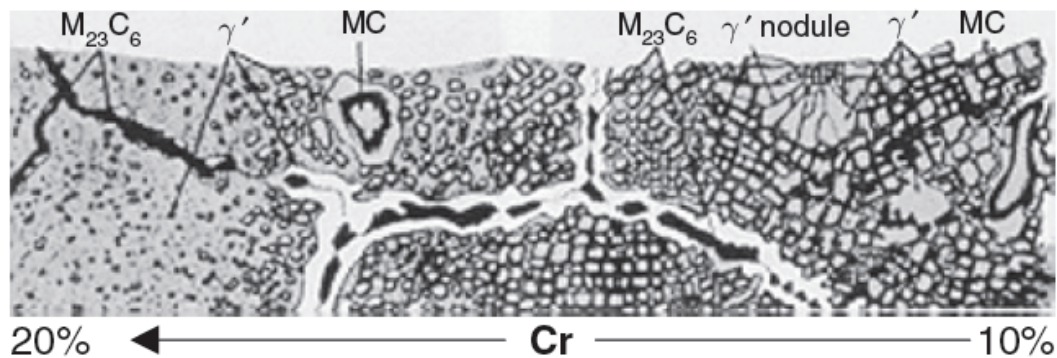


Obr. 4 Schéma základních krystalových struktur niklové superslitiny. [18]



Obr. 5 Fázový diagram Al-Ni. [17,19,20,21]

V niklových superslitinách jsou obsaženy karbidy typu MC (tvořené W, Ta, Ti, Mo, Nb a Hf), M_7C_3 (tvořené Cr), $M_{23}C_6$ a M_6C (tvořené Mo, W, Nb a Cr). Schéma mikrostruktury niklové superslitiny v závislosti na obsahu chromu je znázorněno na obr. 6. [22,23,24]



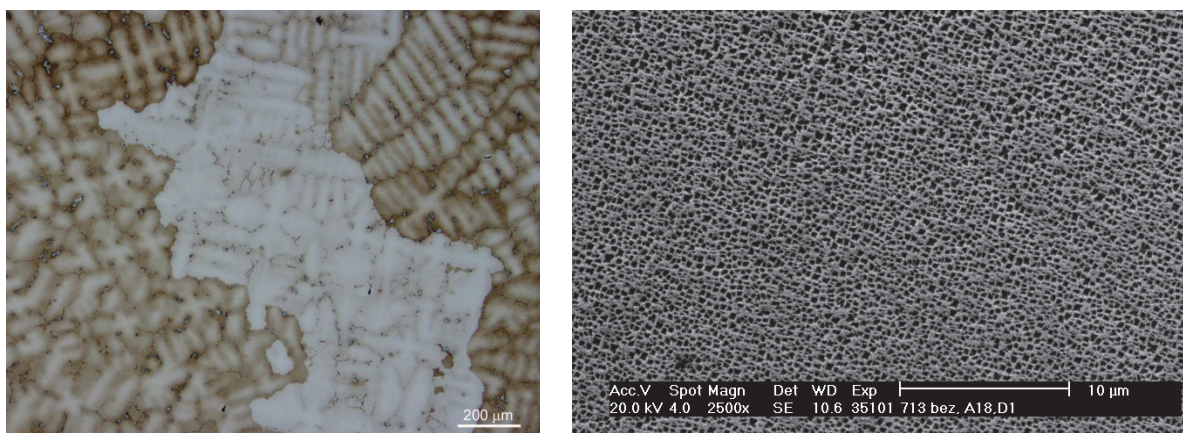
Obr. 6 Mikrostruktura niklové superslitiny v závislosti na obsahu chromu. [6]

2 Zkoušený materiál Inconel 713LC

V této práci je řešena problematika tvorby difuzních bariér na materiálu Inconel 713LC metodou chemické depozice z práškových směsí. Tato slitina je nízkouhlíkovou variantou slitiny Inconel 713C a je používána pro vysokoteplotní aplikace v leteckém a energetickém průmyslu. Jedná se o litou precipitačně vytvrzenou nikl-chromovou polykrystalickou superslitinu. Nižším obsahem uhlíku je redukován obsah karbidů ve struktuře. [2] Konkrétní mikrostruktura Inconelu 713LC je tedy tvořena tuhým roztokem γ s mřížkou kubickou plošně centrovanou (FCC), vytvrzující fází γ' (Ni_3Al , Ni_3AlTi s FCC mřížkou) koherentní k tuhému roztoku γ a karbidy typu MC (na bázi Mo, Nb, Ti) a M_{23}C_6 (Cr, Mo), popřípadě eutektikem (γ a γ') znázorněno na obr. 7. Vlivem dlouhodobého vystavení vysokým teplot je dosaženo změny tvaru (tzv. raftingu) a množství jednotlivých fází ve struktuře (fáze γ , γ' , karbidů). Čím je množství precipitátů ve slitině vyšší, tím je žárovečnost materiálu vyšší a houževnatost nižší. Chemickým složením je dána morfologie precipitátů určující výsledné mechanické vlastnosti slitiny. Vystavení zatížení za vysoké teploty má za následek spojování a hrubnutí částic γ' do bloků, jak je znázorněno na obr. 8. S rostoucí teplotou a dobou expozice je tento jev intenzivnější. Po tepelné a tepelně-napěťové expozici nad teplotou 900°C jsou na hranicích zrn karbidy a nežádoucí oblasti s velkými zhrubými částicemi nekoherentních precipitátů γ' , které mohou při zatížení způsobit vznik trhlin.

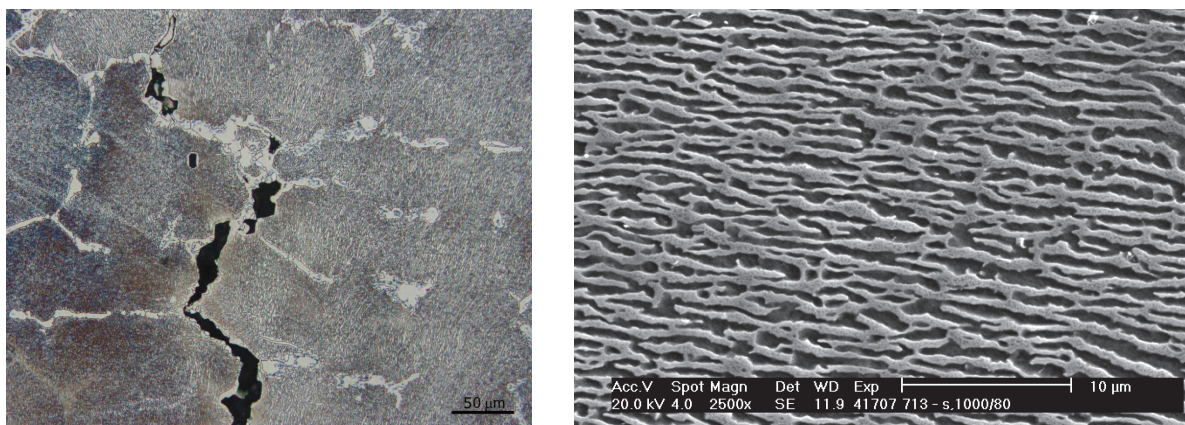
Superslitina je zpevněna koherentními precipitáty na Ni_3Al a $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$. Díky obtížné obrobitelnosti tohoto materiálu je pro výrobu součástí využívána technologie přesného lití, metodou vytavitelného modelu s minimálními přídávky na obrábění. Odlévání je prováděno ve vakuu vzhledem k velkému obsahu prvků s kyslíkem reagujících a to bez následného tepelného zpracování. Mechanické vlastnosti superslitiny Inconel 713LC za pokojové teploty jsou: mez pevnosti v tahu $R_m \geq 745\text{MPa}$, smluvní mez kluzu $R_{p0,2} \geq 677\text{MPa}$, tažnost $A_5 \geq 3\%$. Do teplot 550°C nedochází k výrazným změnám mechanických vlastností. Do teplot 700°C narůstají pevnostní charakteristiky při současném poklesu deformačních charakteristik. Při překročení teploty 700°C dojde k poklesu pevnosti. [25]

Struktura Inconel 713LC po odlití:



Obr. 7 a) Dendritická struktura Inconel 713LC po odlití (světelná mikroskopie), b) Inconel 713LC (matrice γ – světla a precipitáty γ' - tmavé částice), rastrovací elektronová mikroskopie (SE). [25]

Struktura Inconel 713LC po creepové zkoušce při teplotě 1000°C a zatížení 80MPa:



Obr. 8 a) Mikrostruktura slitiny Inconel 713LC po creepu při teplotě 1000 °C a zatížení 80 MPa (matrice γ , rafting γ' , zhrublé γ' a karbidy $M_{23}C_6$ na hranici) se zřetelnými kavitami na hranici zrn, (světelná mikroskopie), b) Mikrostruktura slitiny Inconel 713LC (matrice γ – světlá a precipitáty γ' - tmavé částice) po creepu při teplotě 1000 °C a zatížení 80 MPa (rafting γ'), rastrovací elektronová mikroskopie (SE). [25]

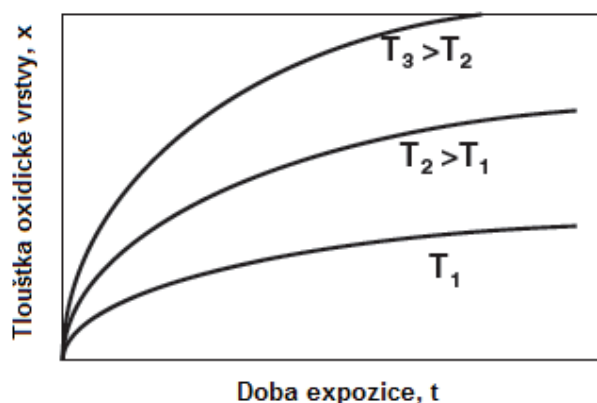
Na obr. 8b je znázorněna fotografie mikrostruktury zobrazující tzv. raftovou morfologii vznikající při současném působení napětí a vysokých teplot. [26] Dochází zde k nežádoucí ztrátě koherence precipitátů γ' s matricí γ [27]. Odolnost IN 713LC vůči creepu je výborná, za teploty 870°C je pevnost při creepu $R_{mT} = 353\text{MPa}$ s minimální dobou do lomu 29 hodin a při 980°C je $R_{mT} = 157\text{MPa}$ s minimální dobou do lomu 30 hodin [25].

3 Degradace materiálu

Během provozu součástí za vysokých teplot dochází k řadě degradačních procesů, v důsledku kterých dochází k poklesu mechanických a fyzikálních vlastností materiálu. Hlavní procesy degradace (zejména povrchu) jsou oxidace, koroze za vysokých teplot. Na degradaci materiálu dále působí únava, creep a eroze [9]. Lopatky turbín proudových motorů jsou vyráběny z precipitačně vytvrzených niklových superslitin precipitáty γ -primární fáze v matici γ . Pro posílení precipitace je využíván hliník, kterým se také zajišťuje odolnost vůči oxidaci. Ve slitině však nesmí koncentrace hliníku překročit 6hm% pro dosažení creepové pevnosti. [1]

Hlavní procesy degradace:

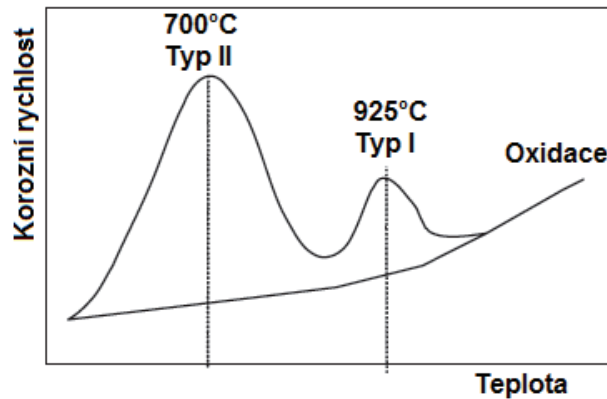
Oxidace – během oxidace jsou molekuly kyslíku na povrchu kovu adsorbovány a dochází k disociaci molekulárního kyslíku. Atomy kyslíku migrují na povrchu kovu do míst s nízkou energií. Dochází k ionizaci atomů kyslíku a tvorbě vazeb s atomy kovu za vzniku ostrůvků oxidů, které dále rostou a vytvoří oxidický film. Ionty kyslíku nebo kovu dále difundují oxidickým filmem a umožňují vznik a růst stabilní vrstvy oxidů. Na obr. 9 je znázorněn vliv teploty a doby expozice na tloušťku oxidické vrstvy.



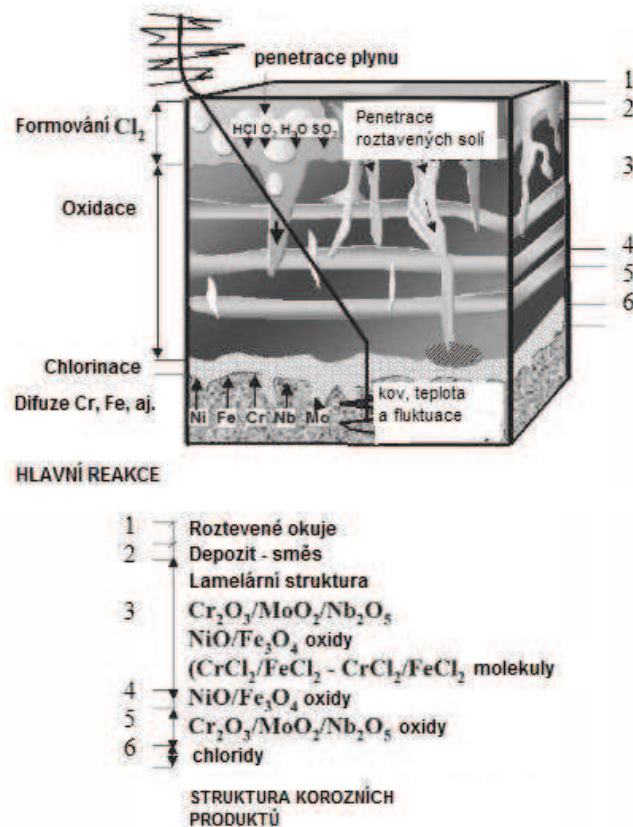
Obr. 9 Tloušťka vrstvy oxidů v závislosti na době expozice. [1]

Koroze za vysokých teplot – prvkem zajišťující odolnost proti korozi je zejména chrom. Ve vysokoteplotní sekci turbíny ovšem není tak vysoký požadavek na korozní odolnost jako na odolnost vůči oxidaci. Koncentrace chromu je opět limitována výslednými mechanickými vlastnostmi, příliš vysoký obsah chromu snižuje houževnatost. Při vysokoteplotní korozi je povrch ochranné oxidické vrstvy narušován roztavenými solemi, vzniklými při spalování v interakci s atmosférou za vysokých teplot. Po odstranění oxidické vrstvy dochází k vnitřní oxidaci a sulfidaci slitiny. Koroze probíhá ve dvou fázích: první fází je iniciace a druhou je růst korozních produktů. Korozi za vysokých teplot je možné rozdělit na dva základní typy, vysokoteplotní a nízkoteplotní. Typ I. probíhá za teplot okolo 925°C, typ pak II. probíhá za teplot okolo 700°C. Na obr. 10 je znázorněna rychlost koroze v závislosti na teplotě a vliv oxidace. [1,27] Pro zvýšení odolnosti zejména vůči korozi II. typu je často využívána modifikace vrstvy NiAl pomocí platiny. Koroze II. typu způsobuje

tvorbou eutektika $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NiSO}_4$ s teplotou tavení 691°C . [29] Schéma struktury korozních produktů a jejich růstu je znázorněno na obr. 11.



Obr. 10 Rychlost koroze a oxidace v závislosti na teplotě vysoce legovaných slitin. [1]



Obr. 11 Schéma struktury korozních produktů. [30]

Poškození vlivem vysoké teploty – cyklickým namáháním v kombinaci s vysokou teplotou provozu dochází k procesu tepelné únavy. K zamezení poškození je nutné využít povrchových úprav. Nejvhodnější úpravou je tak ochranná povrchová vrstva, u které je možné podstatně navýšit obsah hliníku a chromu oproti jejich koncentraci v základní slitině. V povrchové vrstvě nevadí zvýšený obsah hliníku a chromu, protože vrstva neplní nosnou funkci jako základní materiál a nepřenáší mechanické zatížení. [1]

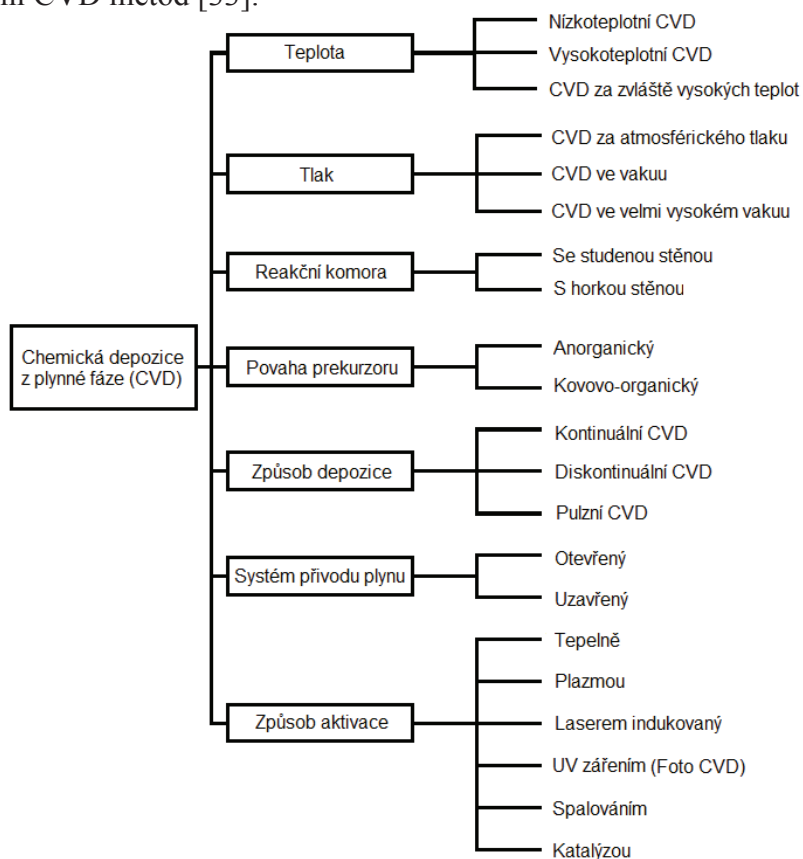
4 Technologie přípravy difuzních bariér

Zejména za účelem zvýšení oxidační odolnosti Ni superslitin a prodloužení užitečných vlastností superslitin v provozu byly vyvinuty ochranné vrstvy či povlaky na bázi intermetalik, jež vykazují vyšší teplotu tavení a odolnost vůči oxidaci než čisté kovy. Základním principem ochrany materiálu je zhotovení vrstvy intermetalik bránící oxidaci superslitiny za zvýšených teplot. [1,5] Difuzní bariéry jsou obvykle vytvářeny metodou chemické depozice z plynné fáze (CVD). Jedná se v podstatě o sycení povrchu superslitiny parami prvků. Na povrchu superslitiny dochází k chemickým reakcím čímž je vytvářena vrstva či povlak na superslitině. [3,31]. Při aluminizaci je rozdíl mezi vrstvou a povlakem dán množstvím hliníku v aktivním plynu. Při nízkých obsazích Al dochází k růstu ochranné bariéry směrem ven od substrátu a je vytvářen povlak. V případě vysokých obsahů Al dochází k růstu směrem do povrchu substrátu a je vytvářena vrstva. Aluminidové vrstvy vykazují teplotní odolnost do 850°C, za vyšších teplot dochází při cyklickém zatížení k popraskání a odlupování difuzních vrstev [32].

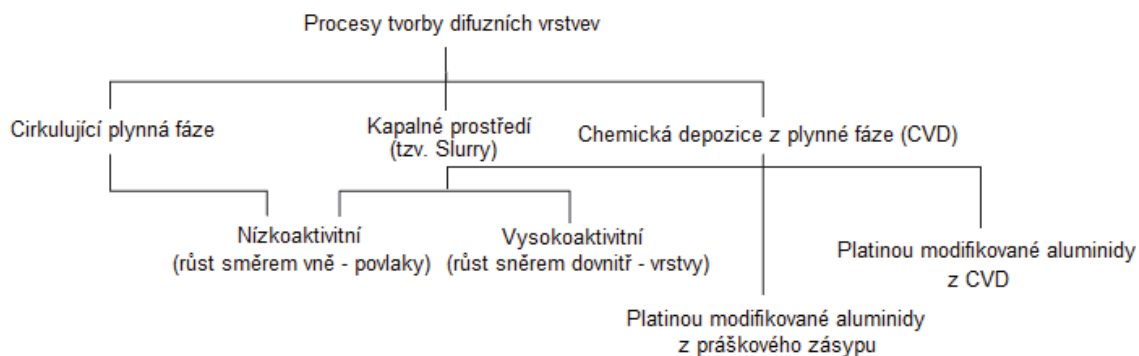
4.1 Obecné dělení CVD metod

Hlavními parametry pro charakterizaci procesu chemické depozice (CVD) jsou teplota, tlak, typ prekurzoru, doba sycení, průtok plynu a způsob aktivace. Dle teploty procesu lze rozdělit na: nízkoteplotní (okolo 300°C), vysokoteplotní (nad 1000°C) a procesy se zvláště vysokou teplotou (teploty okolo 1800°C). Nízkoteplotní CVD je využíváno pro přípravu ochranných vrstev pro aplikace využívané za nižších provozních teplot (např. polymery, hliník). Zvláště vysokoteplotního CVD procesu je využíváno pro přípravu polovodičových monokrystalických materiálů. Dle tlaku procesu lze rozdělit chemickou depozici probíhající při: atmosférickém tlaku, podtlaku (pod 1Torr \cong 133,3Pa) a při ultra vysokém vakuu (10^{-3} Torr). Tlak je velmi důležitou veličinou ovlivňující rychlost depozice a rovnoměrnost tloušťky povlaku. Při procesu je superslitina umístěna do reakční komory, kterou lze rozdělit se studenou stěnou nebo s horkou stěnou. V případě studenostěnného reaktoru je ohříván pouze substrát a stěna reaktoru je chlazená, oproti tomu horkostěnný reaktor je ohříván z vnějšku celý. CVD může být provedeno v otevřeném nebo uzavřeném systému. V případě uzavřeného systému je substrát obklopen aktivním plynem, z něhož je poté substrát sycen. U otevřeného systému je prostředí pro tvorbu vrstvy ohříváno mimo prostor komory a aktivní plyn je k součásti přiváděn zvnějšku. Pro CVD proces je nutná aktivace, ta může být provedena několika způsoby: např. tepelná aktivace indukčním ohřevem nebo odporovým ohřevem, mikrovlnným nebo UV zářením (Foto CVD), aktivace plazmou (PECVD), laserem (LCVD), katalýzou, atd. V případě aktivace plazmou je nejdříve aktivován plynný prekurzor, čímž je snížena teplota, při níž depozice probíhá. [33]

Obecné rozdělení CVD metod [33]:



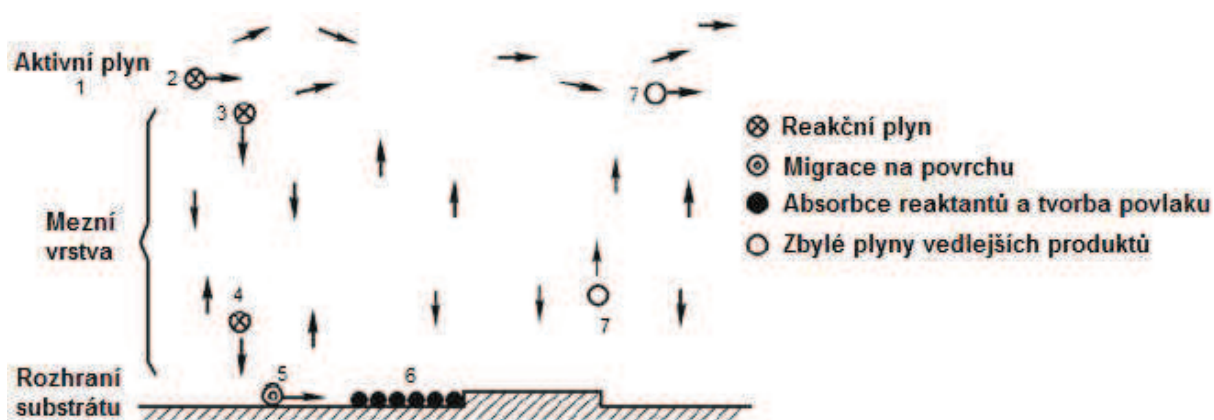
Metody tvorby ochranných difuzních vrstev niklových superslitin [1]:



Model CVD metody

Model fyzikálních a chemických procesů CVD dle Speara z roku 1982 [34]:

1. Tvorba aktivního (reakčního) plynu.
2. Transfer aktivního plynu k substrátu.
3. Difuze disociovaných reaktantů mezní vrstvou k povrchu.
4. Adsorbce reaktantů na povrchu substrátu.
5. Migrace atomů reaktantů na povrchu, heterogenní reakce, adsorbce atomů reaktantů do povrchu substrátu a tvorba vedlejších produktů.
6. Desorbce vedlejších produktů na povrchu a tvorba povlaku.
7. Transport zbylých plynných vedlejších produktů od substrátu.



Obr. 12 Model CVD. [33]

Chemická depozice je souborem procesů vedoucím k tvorbě tenkých vrstev v substrátech pomocí chemických reakcí a je tedy vhodnou metodou výroby ochranných difuzních vrstev ke zvýšení ochrany součástí provozovaných v oxidačním prostředí. [33] Při CVD dochází k depozici atomů na povrch součásti chemickou reakcí z plynné fáze. Nedochozí zde k výrazné změně rozměrů základního substrátu, odchylka je v řádu jednotek až desítek mikrometrů, případně lze vytvořit i vrstvy či povlaky v řádech milimetrů. Metoda je vhodná jak pro kovové i nekovové materiály. Oproti naprašování je metoda vhodná pro prostorové aplikace, jako jsou dutiny, otvory a jiná obtížně dostupná místa. Důležité je ovšem zajistit přístup aktivního plynu do všech těchto míst. Nevýhodou je požadavek inertní atmosféry či přetlaku aktivního plynu, zvýšené teploty od 600°C a požadavek aktivačního činitele k tvorbě aktivního plynu. Toxicita aktivního plynu za vysokých teplot, tlaků a toxicita vedlejších produktů vyžaduje neutralizaci, která je nákladná. Při CVD dochází k depozici atomů na povrch součásti chemickou reakcí z plynné fáze. [35] Pro přípravu difuzních bariér niklových superslitin jsou využívány převážně metody chemické depozice využívající zásyp kovovým práškem, cirkulující plynné fáze, kapalném prostředí a plazmy [9].

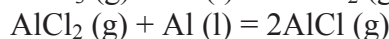
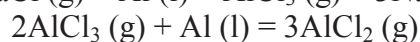
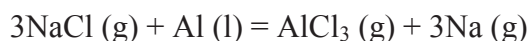
4.2 Technologie přípravy difuzních bariér pro vysokoteplotní aplikace

K ochraně, a zvýšení životnosti, součástí pracujících za vysokých teplot jsou využívány zejména následující tři základní metody tvorby ochranných bariér: Konvenční prášková CVD metoda (obdoba procesu cementace), aluminizace z plynné fáze a aluminizace fázemi z kapalných prostředí (tzv. slurries). Ochranná vrstva niklových superslitin je tvořena fázemi NiAl a Ni₃Al. [36] Teplota potřebná pro tvorbu této vrstvy metodou chemické depozice je obvykle vyšší než 600°C [9]. Podstatou ochrany základního materiálu je vytvoření vrstvy s vysokoteplotní odolností proti korozi pomocí prvků, jako jsou Al, Cr, Si, atd. [4] V případě použití Si jsou vrstvy tvořeny fázemi Ni₂Si a Ni₃Si. Vrstvy vytvořené pomocí Si nejsou díky své značné křehkosti příliš vhodné pro niklové superslitiny. Bylo zkouškami ověřeno, že vhodnější je použít vrstev aluminidových, které vykazují i vyšší odolnost vůči korozi v prostředí NaSO₄. [32]

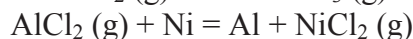
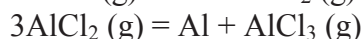
4.2.1 Aluminizace z práškových směsí

Metoda aluminizace z práškových směsí je metodou jednoduchou a nenáročnou na výrobní proces a zařízení. K tvorbě aktivního plynu je především využíváno halidových aktivátorů. U této metody je možné dosáhnout koncentrace hliníku v difuzní vrstvě v širokém rozmezí od 18 – 69hm%. Vytvářené vrstvy či povlaky jsou homogenní a je možné je zhotovit i ve větších tloušťkách při relativně nízkých výrobních nákladech. Teploty vlastní aluminizace se pohybují v rozmezí 500 – 1200°C. Výchozí směsi prášků pro tvorbu povlaku jsou složeny z aktivních prvků (čistý hliník nebo slitiny hliníku a železa, chromu aj.), inertního plniva (Al₂O₃) a aktivátoru (NH₄Cl, NaCl, aj.).

Následujícími chemickými rovnicemi je ukázán příklad použití aktivace pomocí NaCl [4]:

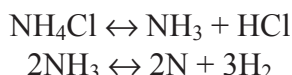


K minimalizaci oxidace substrátu je proces uskutečněn v ochranné inertní atmosféře (Ar) nebo vakuu. Pro nízkoaktivitní komponentu tvořící vrstvu platí rovnice:

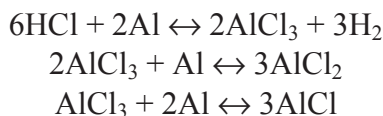


Rychlost růstu vrstvy vzniklé aluminizací je zvyšována s rostoucím množstvím aktivního plynu AlCl [37].

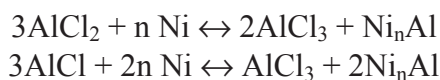
Ohřevem reakční komory se sytící směsí a hliníkovým práškem při použití aktivátoru NH_4Cl dochází k reakcím:



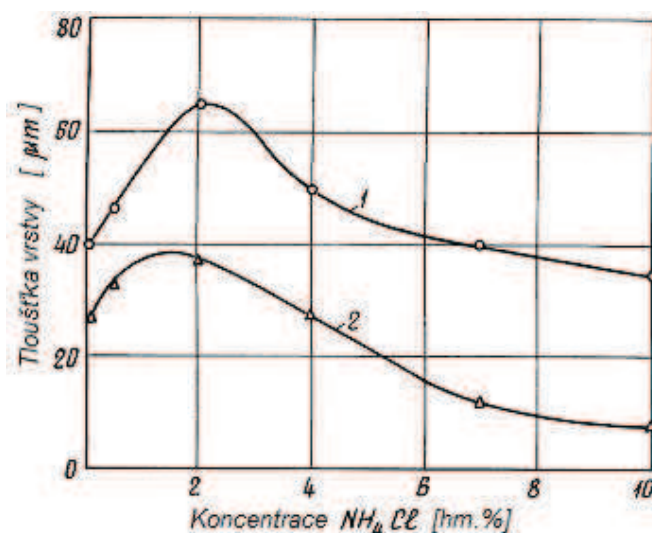
Rozklad aktivátoru způsobuje vznik přetlaku a vytlačení vzduchu z reakční komory, kdy dochází k částečné redukci oxidů na povrchu kovového prášku a na aluminizovaném povrchu. Chlorovodík interaguje s hliníkem za tvorby aktivního plynu:



Plynný chlorid hlinitý pak umožňuje sycení povrchu, kde dochází k disproportionální reakci (současná oxidace a redukce látky za vzniku dvou různých produktů):



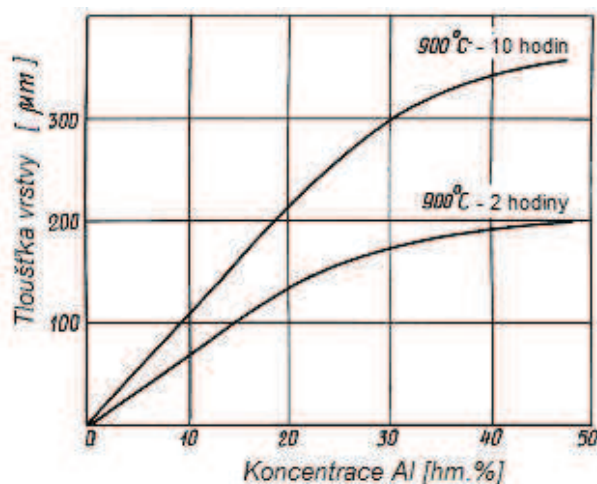
Znovu vytvořený produkt plynného AlCl_3 katalyzuje zpět do práškové směsi a dochází tak k opětovné interakci s čistým hliníkem. Rovnovážná směs chloridů hliníku při teplotách 930 – 1430°C je převážně tvořena AlCl_2 , jehož maximální množství vzniká přibližně při teplotě 1130°C. Proces aluminizace pak probíhá v důsledku posuvu termodynamické rovnováhy v plynné fázi, absorpce hliníku a jeho difuze do hliníkem syceného kovu. Rozměry a složení výsledné vrstvy jsou pak závislé na množství AlCl_2 ve směsi, rychlosti sycení povrchu AlCl_2 , rychlosti reakce na povrchu syceného materiálu a rychlosti difuzních procesů v adsorbované a absorbované vrstvě. Na obr. 13 je znázorněn vliv množství halogenidového aktivátoru na výslednou tloušťku vrstvy vytvářené metodou čisté aluminizace a aluminizace z práškové směsi Al-Fe na niklové superslitině.



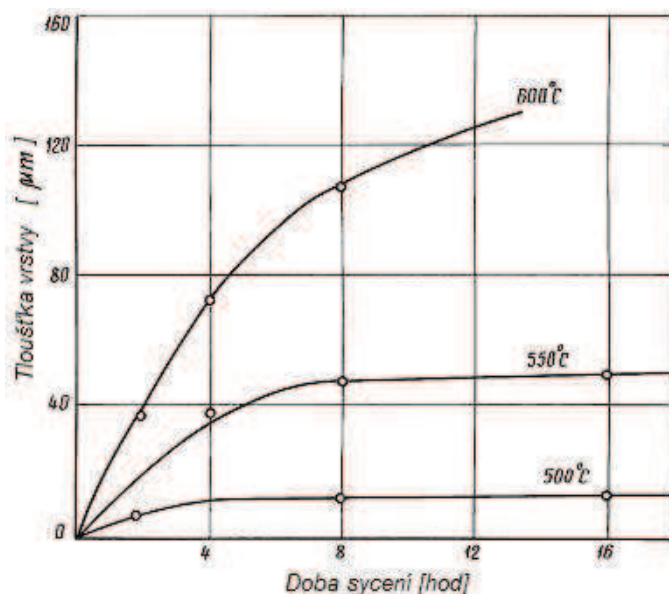
Obr. 13 Závislost tloušťky vrstvy na obsahu aktivátoru NH_4Cl na Ni superslitinách. 1 – čistá aluminizace, 2 - Aluminizace ve směsi Al-Fe (50 hm.% Al) – NH_4Cl při 950°C / 4h. [38]

Pokud je v případě aluminizace v práškové směsi Al-Fe (ve které je obsaženo 50 hm% Al jako aktivní složky) množství NH_4Cl navýšeno z 0,1 až na 2 hm%, dochází k postupnému snížení porozity vrstvy. Další zvýšení obsahu NH_4Cl až o 10% vede k tvorbě tenčích vrstev a ke snížení obsahu hliníku ve slitině Al-Fe [38]. Pro snížení výrobních nákladů a zvýšení hospodárnosti je prášková směs užívána opakovaně. Když byla směs s 10 hm% NH_4Cl užita desetkrát (aktivátor byl zaveden před každým dalším procesem), tloušťka vytvořených vrstev byla čtyřikrát menší. Při směsi s 2 hm% NH_4Cl je výsledná tloušťka vrstvy snížena pouze faktorem 1,8. Optimální koncentrace aktivátoru pro zajištění požadované maximální tloušťky difuzní vrstvy (a nejnižší spotřebu směsi) je v rozmezí 1 – 3hm%. Pro niklové superslitiny je možné užít i dalších aktivátorů jako: NH_4F , NaF , KF , $(\text{NH}_4)\text{HF}_2$, NH_4I , NH_4Br a $\text{N}_2\text{H}_2\text{-HCl}$. Aktivační mechanismus těchto aktivátorů je podobný jako při tvorbě aktivačního plynu pomocí NH_4Cl . Hlavním parametrem aluminiových vrstev z práškových směsí je aktivita definovaná množstvím hliníku přecházející z plynného stavu do syceného povrchu. Tento parametr má poté vliv na koncentraci hliníku a jiných prvků v difuzní vrstvě, na její tloušťku a požadované ochranné vlastnosti. [38] Práškovou směs s vysokou aktivitou lze definovat obsahem Al ve směsi vyšším než 29 hm%, nízkoaktivitní směs obsahuje do 29 hm% Al [39].

Směs s vysokou aktivitou hliníku je složena s hliníkového prášku a inertního plniva. S rostoucím obsahem čistého hliníku ve směsi narůstá i jeho aktivita, což vede ke zvýšení tloušťky vrstvy aluminizované slitiny, jak je znázorněno na obr. 14. Obsah hliníku ve výsledné vrstvě je větší než 40 hm%. Pro tvorbu aluminidových vrstev lopatek a dalších prvků leteckých a stacionárních plynových turbín jsou používány směsi s obsahem hliníku od 10 – 15 hm%. Vysokou aktivitou práškové směsi obsahující čistý hliník je umožněna aluminizace probíhající za teplot nižších než 900°C . Pokud je výchozí směs složena z 98hm% hliníkového prášku a 2 hm% NH_4Cl je výsledná vrstva tvořena 66 – 69 hm% hliníku na niklové superslitině již v rozmezí teplot $500 - 600^\circ\text{C}$, jak je znázorněno na obr. 15 a proces probíhá pod teplotou tavení čistého Al (660°C).

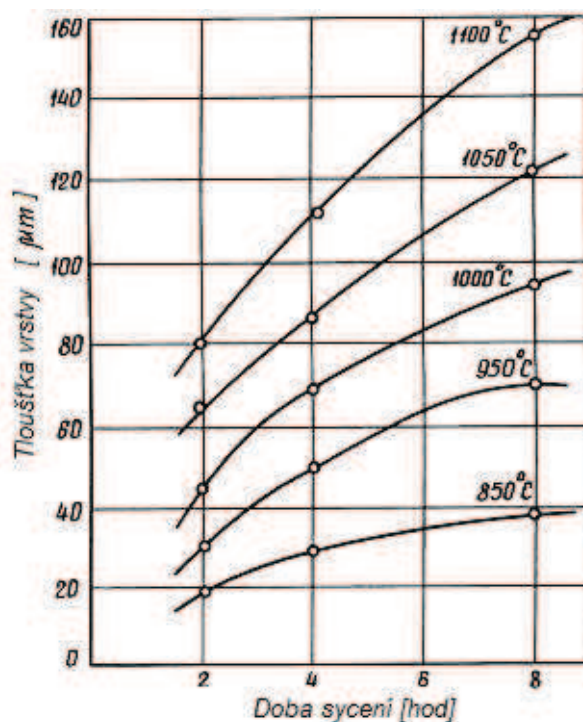


Obr. 14 Závislost tloušťky vrstvy na obsahu Al ve směsi Al- $\text{Al}_2\text{O}_3 - 5 \text{ hm}\% \text{ NH}_4\text{Cl}$ při 900°C vytvořené na niklové superslitině. [38]



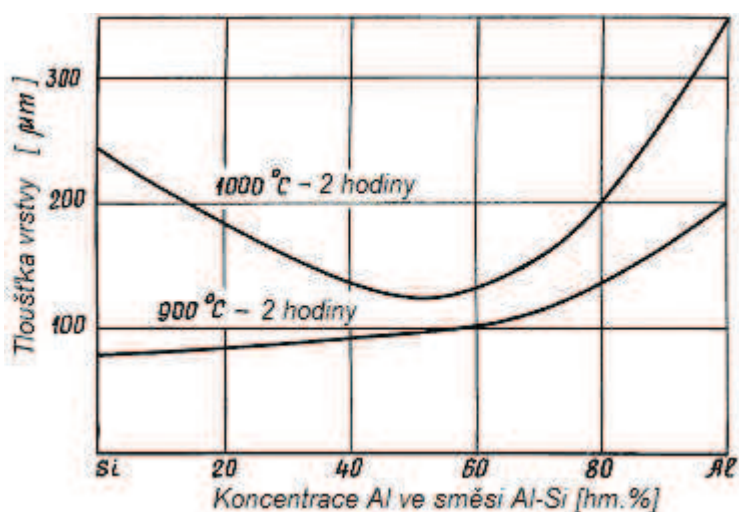
Obr. 15 Kinetika růstu vrstvy na niklové superslitině aluminizací ve směsi 98 hm% Al a 2 hm% NH_4Cl . [38]

Při aluminizaci vzniká aktivní plyn, který reaguje s nenasyceným povrchem. Vzájemným působením nasyceného povrchu s halogenidy železa, chromu, křemíku a dalších prvků je možné dosáhnout vrstev legovaných těmito prvky. Přídavkem prvků jako železa, chromu, niklu, kobaltu a dalších prvků do směsi s hliníkem dochází k poklesu tloušťky difuzní vrstvy. Při snížení koncentrace hliníku je zvýšen obsah této další složky umožňující sycení povrchu slitiny. Při aluminizaci směsi s dalšími prvky (železo, chrom, nikl, aj.) klesá aktivita této směsi a k dosažení požadované tloušťky je nezbytné tento proces realizovat za teplot vyšších než 1000°C . Pro aluminizaci niklových slitin je běžně využívána koncentrace Al ve směsi v rozmezí 32 – 36 hm% za teplot $850 - 1100^\circ\text{C}$. Kinetika vzniku difuzní vrstvy na niklové slitině je poté znázorněna na obr. 16. Směsi Al-Fe slitiny s obsahem do 50hm% Al se vyznačují vysokou stabilitou vůči oxidaci. Směsi na bázi Al-Fe s počáteční koncentrací hliníku okolo 40 hm% se vyznačují nízkou aktivitou a proces aluminizace pak musí probíhat za vyšších teplot $950 - 1200^\circ\text{C}$. Výsledná koncentrace hliníku v takto vytvořeném aluminidové difuzní vrstvě se pak pohybuje do 30 hm%. Pokud je obsah hliníku ve výchozí směsi Al-Fe větší než 70%, pak tyto směsi mají vysokou aktivitu. Niklové superslitiny tedy musí být syceny při teplotě 600°C a výsledná vrstva (dosahuje obvykle tloušťky 30 – 50 μm) s koncentrací až 60 hm% Al při délce 4 až 5 hodin.

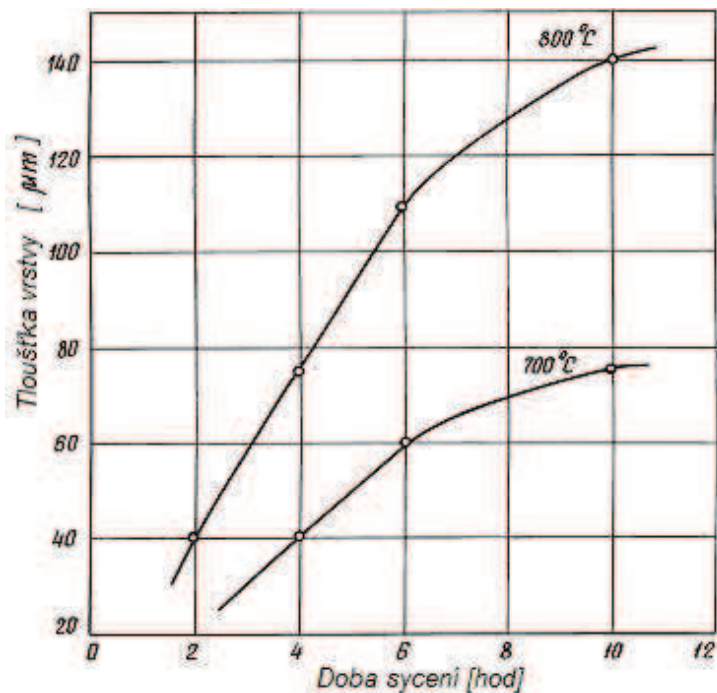


Obr. 16 Kinetika růstu difuzní Al vrstvy vysoce legovaných niklových superslitin ze směsi 98 hm% Al a 2 hm% NH_4Cl . [38]

V případě použití směsi tvořené prášky hliníku a křemíku jsou vlastnosti odlišné. Výzkumem směsí obsahujících 50 hm% AlSi, 45 hm% Al_2O_3 a 5 hm% NH_4Cl bylo zjištěno, že dochází ke snížení aktivity v důsledku zvýšené koncentrace Si. Pokles aktivity je podstatně nižší než v případě využití směsí na bázi Al-Fe. Tento pokles aktivity je způsoben v důsledku chemické interakce mezi hliníkem a křemíkem za vzniku intermetalika. Tloušťka výsledné difuzní vrstvy v závislosti na koncentraci Al a Si je uvedena na obr. 17. Při teplotě 1000°C a obsahu křemíku nad 50hm% bylo dosaženo podstatně silnějších vrstev v důsledku interakci s Si. U aluminidových vrstev legovaných křemíkem může být poměr hliníku ke křemíku (Al/Si) v rozmezí 1/9 až 9/1. Na obr. 18 je znázorněna kinetika aluminizace směsi prášků obsahující 10 hm% Al, 50 hm% Si, 38 hm% Al_2O_3 na niklové superslitině JS6K. [38]



Obr. 17 Závislost tloušťky vrstvy na obsahu Al ve složce Al-Si při aluminizaci niklové superslitiny i ve směsi obsahující 50 hm% Al-Si, 45 hm% Al_2O_3 a 5 hm% NH_4Cl . [38]

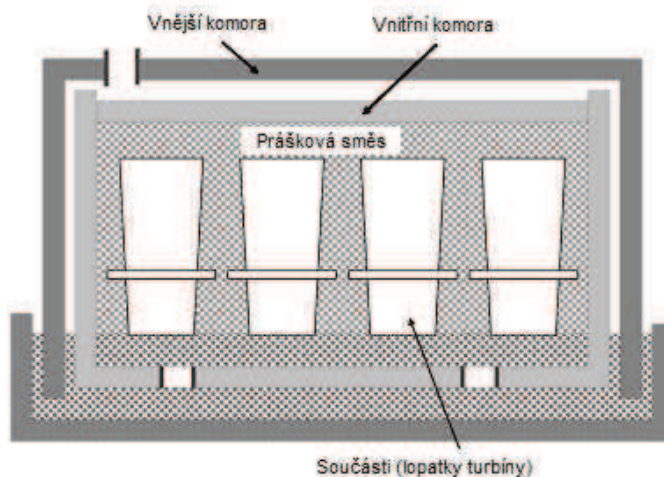


Obr. 18 Kinetika růstu vrstvy na vysocetegované niklové superslitině JS6K. Aluminizace ve směsi 10 hm% Al – 50 hm% Si, 38 hm% Al_2O_3 a 2 hm% NH_4Cl . [38]

Aluminizace pomocí práškových směsí s halogenidovými aktivátory umožňuje vytvářet ochranné difuzní vrstvy lopatek turbín a jiných součástí v rozmezí teplot 500 – 1200°C. Nejdůležitějším problémem pro vznik vrstvy je vhodná volba technologických podmínek, které mohou ovlivnit výsledné mechanické vlastnosti. Pokud je použita směs s vysokou aktivitou (umožňující aluminizaci v rozmezí 500 – 800°C), izotermické žhání provedené pro aluminizaci může být ještě kombinováno s jiným tepelným zpracováním. U směsí s nízkou aktivitou (teplota aluminizace nad 1000°C) je vyžadováno speciální tepelné zpracování ke snížení teplem vyvolaného pnutí.

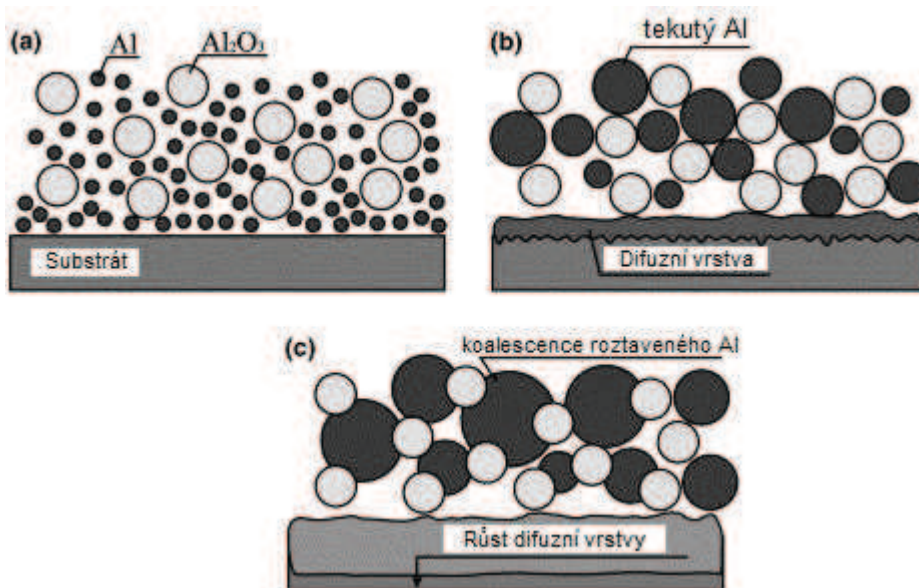
Prášková směs obsahující čistý hliník, Al_2O_3 , oxidy chromu (Cr_2O_3) a další prvky by výchozí zrnitost neměla být větší než 60μm. Dále je nezbytné důkladné promísení práškové směsi. Pro zvýšení stability prášků je také prováděno jeho žhání ve vodíkové atmosféře. U aktivátoru (chlorid amonný - NH_4Cl) se provádí předsušení za teplot v rozmezí 130 – 150°C. Poté je drcen a rovnoměrně vnášen do práškové směsi. Povrch superslitiny, na kterém je aluminizace prováděna musí být zbaven všech oxidických nečistot a důkladně odmaštěn.

Homogenita a rovnoměrnost tloušťky vrstvy je závislá na teplotě procesu, tlaku, použité práškové směsi, použitém aktivátoru a také na uspořádání součástí v reakční komoře. Vzdálenost mezi jednotlivými součástmi či stěnami by neměla být menší než 25 – 30mm, k dosažení vhodného sycení aktivním plynem. Největší podíl na celkovém čase aluminizačního procesu má ohřev a chlazení reakční komory (70 - 90%). Při vytváření vrstvy je nutné počítat s tím, že je vrstva vytvářena jak v průběhu ohřevu, tak i při ochlazování. Hliníková směs použitá pro aluminizaci může být opětovně používána, avšak opakovaným použitím dochází ke snížení její aktivity a tím redukci výsledné tloušťky vrstvy. Schéma provedení aluminizace v práškové směsi je znázorněna na obr. 19.



Obr. 19 Aluminizace v práškové směsi. [4]

Mezi nevýhody aluminizace s užitím procesu práškových směsí patří zejména nezbytnost pravidelného uspořádání součástí v reakční komoře, kontaminace povrchu práškovou směsí a s tím spojené její obtížné odstraňování, obsah halogenidové soli ve vrstvě a množství nerecyklovatelné použité odpadní práškové směsi. K zabránění oxidace součástí musí proces probíhat ve vakuu (0,65Pa) nebo ochranné atmosféře. Aluminizace práškovou směsí může být využita pro vytváření difuzních vrstev v i v dutinách, které je před alumizací nutné naplnit práškovou směsí. [38] Na obr. 20 je znázorněn průběh aluminizačního procesu použitím práškové směsi obsahující Al a Al_2O_3 . K posílení aluminizačního procesu je využíváno předchozí galvanické pokovení materiálu rhodiem a paladiem, které zvyšuje množství sycených atomů Al. [40]

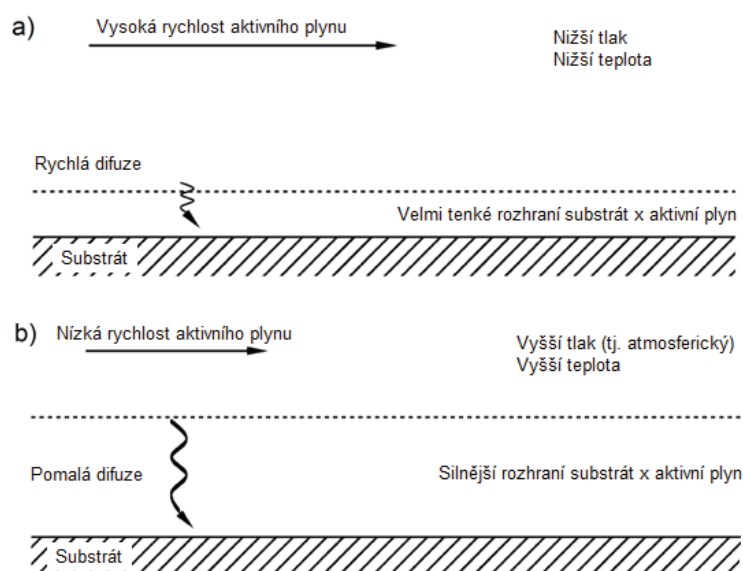


Obr. 20 Schéma průběhu aluminizace použitím práškové směsi Al + Al_2O_3 .
a) zásyp povrchu, b) tekutý Al a tvorba difuzní vrstvy, c) růst oblasti tekutého Al a růst vrstvy. [41]

4.2.2 Aluminizace z plynné fáze

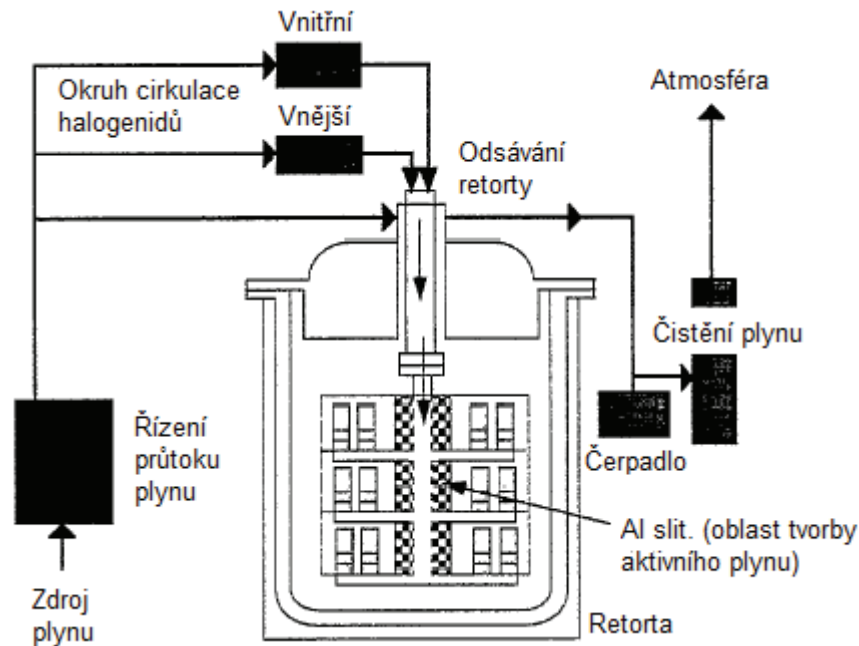
Pro aluminizaci v plynné fázi je vyžadována nucená cirkulace aktivního plynu tvořeného opakovanou tvorbou plynných halogenidů (AlCl_2 , AlCl_3). Aktivní plyn může být vytvářen přímo v zařízení (retortě), nebo mimo zařízení v tzv. vyvíječi a dopravován k substrátu z vnějšku a opakovaně cirkuluje mezi zdrojem hliníku a povrchem substrátu. Do roztaveného hliníku ($900 - 1000^\circ\text{C}$) je přiváděn plynný halogenid AlCl_2 , za vzniku AlCl_3 jako aktivního plynu. Obsah hliníku a struktura vrstvy je obdobná vrstvám získaných aluminizací z práškových směsí s halogenidovým aktivátorem. [38,42]

Kinetika procesu a výsledná tloušťka vrstvy či povlaku, je závislá na výšce teploty, koncentraci aktivního plynu, rychlosti průtoku plynu a způsobu dopravy aktivního plynu. Nejsilnějších vrstev bylo dosaženo při změně průtoku plynu z laminárního na turbulentní proudění. Obsah hliníku ve vrstvě je v rozmezí 22 – 26 hm% [38]. K zajištění stabilní reakce a rovnoměrnému sycení povrchu substrátu je nutné dosáhnout co nejnižší rychlosti proudění halogenidu, při které již dojde k turbulenci. [35] Na obr. 21 je znázorněn vliv rychlosti proudění aktivního plynu v okolí substrátu na rychlost difuze.



Obr. 21 Schéma průběhu CVD cirkulující plynné fáze: a) vysoká rychlost aktivního plynu, b) nízká rychlost aktivního plynu. [35]

Konstrukce zařízení pro tvorbu povlaků či vrstev použitím cirkulující plynné fáze s tvorbou aktivního plynu uvnitř zařízení, je znázorněna na obr. 22. Součásti určené k sycení aktivním plynem jsou umístěny na regálech v plynotěsné retortě. V případě tvorby aktivního plynu mimo retortu je tzv. vyvíječ umístěn do okruhu cirkulace halogenidů před retortu.



Obr. 22 Konstrukce zařízení CVD v cirkulující plynné fázi. [43]

Hlavní výhoda metody spočívá v možnosti tvorby difuzní vrstvy v prostorách dutin (např. chladicí kanálky turbínové lopatky, aj.). Ve vrstvě uvnitř chladicích kanálků lopatek se obvykle koncentrace hliníku pohybuje v rozmezí 16 – 25hm%. [38] V porovnání s práškovou metodou je metoda cirkulace plynné fáze více ekologická (není zapotřebí žádný nerecyklovatelný prášek obklopující substrát). Metoda CVD cirkulace v plynné fázi je také vhodná pro kodepozici povlaků s obsahem chromu či křemíku. [38] Při vysoké teplotě a vysokém stupni přesycení aktivního plynu dochází k tvorbě škodlivých částic ve formě sazí, které mohou způsobit nerovnoměrnost struktury, zvýšenou drsnost povrchu a špatnou adhezi k substrátu. [35]

4.2.3 Aluminizace z kapalné fáze

Další metodou přípravy ochrany komponent pro vysokoteplotní aplikace je tvorba difuzních vrstev z kapalných prostředí (tzv. slurries), po které vždy následuje tepelné zpracování. Kapalně prostředí je používáno pro aluminizaci lopatek turbín, je připraveno z roztoku obchodně označovaného jako Colloxiline, tj. směs amylacetátu a dimetyloxolátu (jako organického pojiva). Hliníkový prášek a colloxinový roztok jsou míchány v poměru 600 – 700 g prášku na 1 litr organického pojiva. [38] Poté následuje filtrace sítím o velikosti frakce do 40 μm . Před aplikací je nutné důkladná homogenizace suspenze. Rovinnost výsledné povrchové vrstvy je závislá na rovnoměrnosti nanesení povlaku kapalněho prostředí. Po difuzním žihání je vrstva kapalněho prostředí o tloušťce do 80 μm . Dále je důležité rovnoměrné rozložení aktivních prvků v roztoku. Pokud mají sytící prvky rozdílné specifické hmotnosti (např. Al-Ta, Al-Nb) je nutné použít speciální postupy míchání. [4,44]

Součásti jsou umístěny do zařízení, ve kterém dochází k nanesení roztoku na jejich povrch. Nanesený povlak je na povrchu součásti sušen na vzduchu. Součásti jsou následně

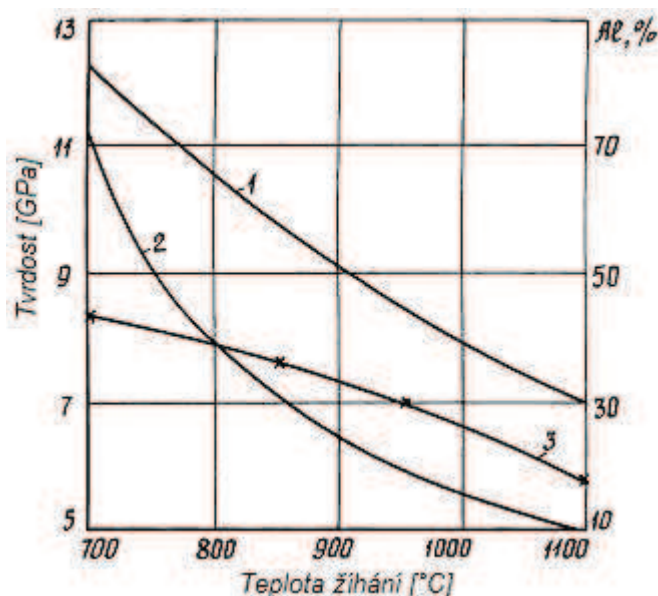
žihány ve vakuu, nebo v argonu, či vzdušné atmosféře. Žihání je obvykle prováděno na teplotě 950°C po dobu 4 – 6 hodin. Tloušťka výsledné aluminizované vrstvy h je lineární funkcí tloušťky aplikovaného kapalného prostředí H , která je dána vztahy:

$$h = 0,7 \cdot H \text{ pro žihání při } 950^{\circ}\text{C po dobu } 4 - 6\text{h}$$

$$h = H \text{ pro žihání při } 1200^{\circ}\text{C po dobu } 1 - 2\text{h}$$

Při silnějším nánosu kapalného prostředí ($>100\mu\text{m}$) může při difuzním žihání docházet odlupování povlaku. [38]

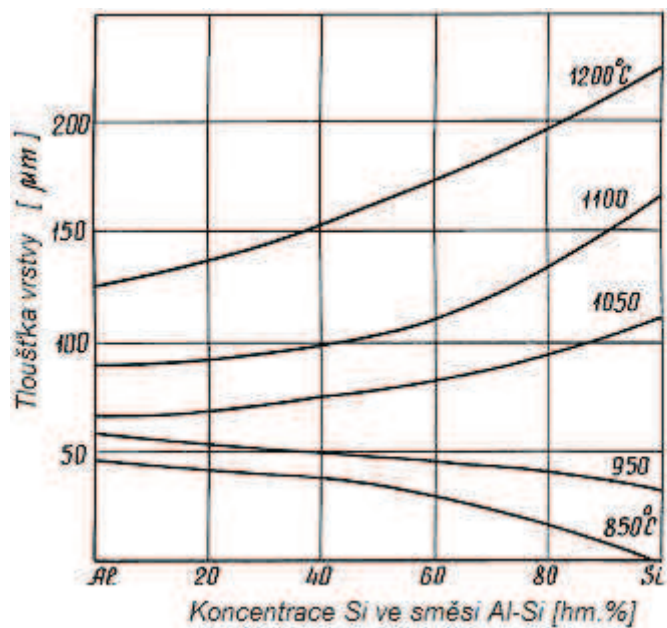
Nejlepší kvality povrchu bylo dosaženo za teplot v rozmezí 850 – 1100°C. Za těchto teplot je dosahováno povrchové drsnosti $R_a = 0,32 - 0,25 \mu\text{m}$. Pokud teplota žihání narůstá ze 700°C na 1000°C, obsah hliníku v povlaku klesá ze 43 na cca 18 hm%. Závislost mikrotvrlosti vrstvy na žihací teplotě je pak znázorněna na obr. 23. [38]



Obr. 23 Závislost tvrdosti vrstvy na žihací teplotě a obsahu hliníku v difuzní vrstvě na niklové superslitině po aluminizaci v kapalném prostředí s 100% Al jako aktivní složky.

Doba žihání 1) 1h, 2) 6h, 3) 4 – 6h. [38]

Mezi značné výhody aluminizace v kapalných prostředích patří možnost přípravy směsi více prvků jako například: Al, Cr, Al-Si, Al-B₂, atd. Při použití více prvků se sytící složka skládá z práškové směsi použitých prvků. Částice prášku o velikosti do 40 μm jsou homogenizovány a přidány do roztoku Colloxiline. Další průběh aluminizace je obdobný jak při aluminizaci hliníkem. Výsledná tloušťka a vlastnosti vrstvy, po žihání, jsou dány poměrem hliníku k dalším použitým prvkům. Obecně platí, že nejkvalitnější vrstvy bývají dosaženy při vysoké koncentraci hliníkového prášku (nad 50hm%). V případě sycení povrchu současně hliníkem a křemíkem (Al-Si) difuzní žihání probíhá za teplot okolo 950°C. Tloušťka vrstvy na základním niklové superslitině klesá s rostoucím množstvím křemíku v práškové směsi v kapalném prostředí. Žiháním za teplot vyšších než 1050°C narůstá výsledná tloušťka vrstvy, viz obr. 24. Tento jev je dán posílením sycení křemíku vlivem vyšších teplot. Vrstvy legované křemíkem jsou vytvářeny difuzním žiháním za teplot v rozmezí 950 – 1150°C s obsahem křemíku v práškové směsi 5 až 50 hm%.

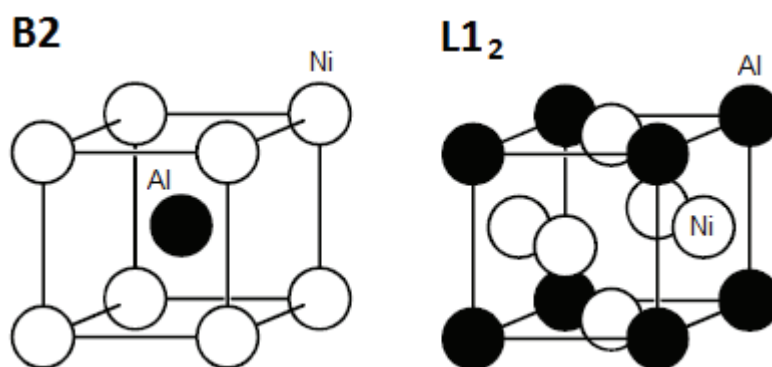


Obr. 24 Závislost tloušťky vrstvy na množství hm% křemíku v aktivní složce.
Difuzní žihání v rozmezí teplot 850 – 1200°C po dobu 2hodin. [38]

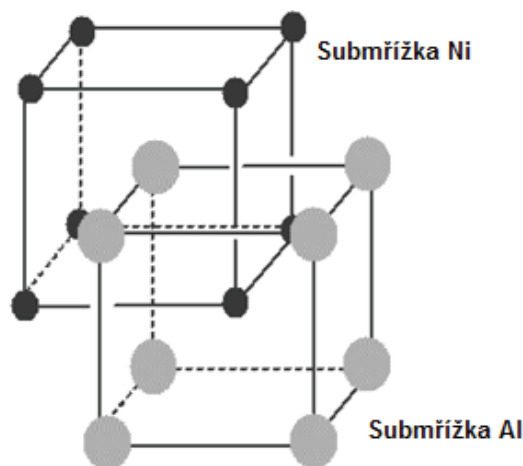
Hlavní nevýhodou této metody je nezbytnost manuální aplikace roztoku s práškem na povrch součásti, nerovnoměrné nanesení může způsobit vytvoření nerovnoměrné vrstvy. [38]

5 Difuze v intermetalických soustavách

Intermetalika jsou definována jako sloučeniny kovů s kovy nebo kovů s polokovy, přičemž krystalová struktura intermetalika je odlišná od struktury výchozích složek. Intermetalika krystalizují ve strukturách s různým uspořádáním atomů v mřížce. V soustavě Ni-Al jsou dva základní typy krystalových struktur. V případě Ni aluminidů tvořící difuzní vrstvy se lze setkat se strukturou B2, která je tvořena NiAl - β (BCC) a strukturou L1₂ tvořenou Ni₃Al - γ , která je odvozena od mřížky FCC. Obě struktury jsou znázorněny na obr. 25, kde A atomy jsou bílé a B atomy jsou černé. Model elementárních buněk NiAl v B2 intermetalikách je znázorněn na obr. 26. [45, 46]



Obr. 25 Krystalové struktury v soustavě Ni-Al. [45]



Obr. 26 Schéma elementárních buněk AlNi v B2 intermetalikách. [46]

Difuze je definována jako proces přenosu atomů na vzdálenost větší než je vzdálenost sousedících atomů v krystalické mřížce ve směru gradientu koncentrace [47]. Obecně je možné difuzi rozdělit na: difuzi objemovou s vakančním mechanismem difuze atomů, objemovou s difuzí atomů pomocí míst s poruchami (dislokace, hranice zrn, aj.) a difuzi intersticiálních atomů intersticiálními polohami krystalové mřížky. [48] S narůstající teplotou roste množství poruch a tím tedy i množství migrujících atomů. Difuzní mechanismus ve fázích B2 je umožněn vakantními defekty, způsobujícími ztrátu uspořádání struktury. V případě fází L1₂ je difuze umožněna pohybem vakance pouze v submřížce majoritní složky. Pro obecný matematický popis difuze platí dva základní zákony:

I. Fickův zákon, vyjadřující množství rozpuštěné látky, která projde jednotkovou plochou kolmou ke gradientu koncentrace za určitý čas za podmínek stacionární difuze. Difuzní tok J je pak dán rovnicí:

$$J = -D\nabla c \quad (1)$$

kde D je difuzní koeficient, ∇c je koncentrační gradient. Difuzní tok je v jednom směru přímo úměrný gradientu koncentrace dc/dx zákon tedy přepsat:

$$J = -D \frac{\delta c}{\delta x} \quad (2)$$

II. Fickův zákon platí pro případ nestacionární difuze, kde dochází s rostoucím časem ke změně koncentrace. Pro jeden směr x platí:

$$\left(\frac{\delta c}{\delta t} \right) = D \left(\frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \right) \quad (3)$$

Pro reálný trojrozměrný model platí matematické vyjádření II. Fickova zákona:

$$\left(\frac{\delta c}{\delta t} \right) = D \left(\frac{\delta^2 c}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 c}{\delta y^2} + \frac{\delta^2 c}{\delta z^2} \right) \quad (4)$$

kde c je koncentrace, t je čas, D je difuzní koeficient a koeficienty x, y, z , jsou směry difuze. [1,47,48,49,]

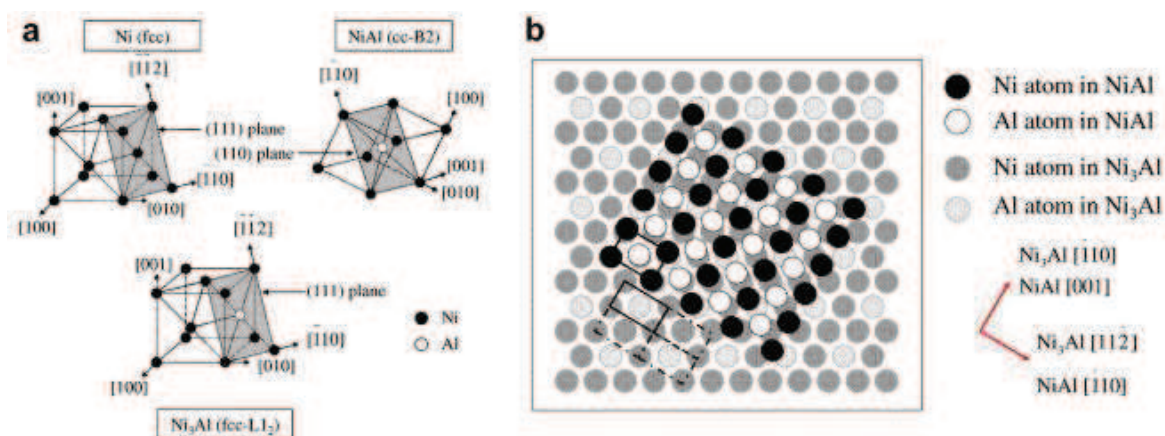
6 Mechanismus růstu a struktura difuzní vrstvy

Vlastnosti difuzní vrstvy či povlaku jsou ovlivněny čtyřmi důležitými faktory: aktivitou, chemickými reakcemi, dobou a teplotou sycení. Aktivitou výchozí směsi je ovlivněn směr růstu difuzní bariéry, v případě vysoké aktivity probíhá růst směrem do substrátu, vznikají tedy vrstvy a hovoříme o endotaxii. Pokud je aktivita výchozí směsi nízká, dochází k růstu povlaku směrem ven ze substrátu, dochází tedy k tzv. epitaxii. Během ochlazování z žíhací teploty na pokojovou dochází, u materiálů s rozdílným koeficientem teplotní roztažnosti, ke vzniku tepelných pnutí, která mohou způsobit popraskání a odlupování difuzní bariéry. Při velkých rozdílech v koeficientu teplotní roztažnosti mezi deponovaným materiálem a substrátem je využívána vyrovnávací mezivrstva. [35]

6.1 Epitaxe a endotaxe

Epitaxe je jev vyskytující se na rozhraní dvou krystalů se zákonitou orientací, kdy jeden krystal vyrůstá ven z druhého, u endotaxie směrem dovnitř. Příčinou epitaxe je pokles Gibbsovy volné energie, při vzniku vzájemného spojení dvou krystalů a jejich další návaznost v této rovině. Gibbsova volná energie epitaxiálního rozhraní je nízká. Při epitaxii dochází k růstu krystalu na deponované vrstvě, má-li dojít k epitaxiálnímu spojení musí být vhodná krystalová struktura a orientace substrátu. [50]

Na obr. 27a jsou znázorněny trojrozměrné modely rovin, na kterých dochází k epitaxiálnímu růstu při aluminizaci - Ni (111), NiAl (110) a Ni₃Al (111). Dvojdímenzionální model epitaxie je pak uveden znázorněn na obr. 27b. [51]

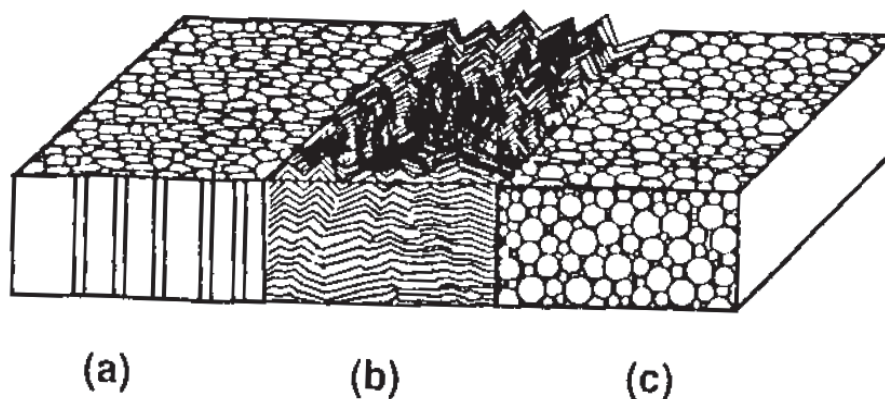


Obr. 27 Schéma rovin epitaxiálního růstu hlavních fází při aluminizaci Ni slitin:

a) trojrozměrný model, b) dvojdímenzionální model. [51]

6.2 Struktura a morfologie difuzní vrstvy

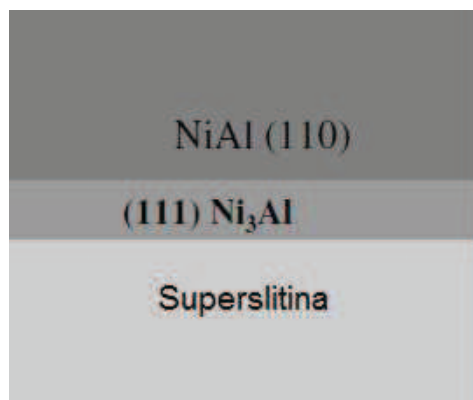
Výsledná struktura vrstvy je dána podmínkami a průběhem depozičního procesu. CVD povlaky se dělí do třech základních typů znázorněných na obr. 28, struktura je tvořena válcovými zrny kolmými k substrátu, struktura, válcovými zrny uloženými pod různými úhly nebo jemnými rovnoosými zrny. [35]



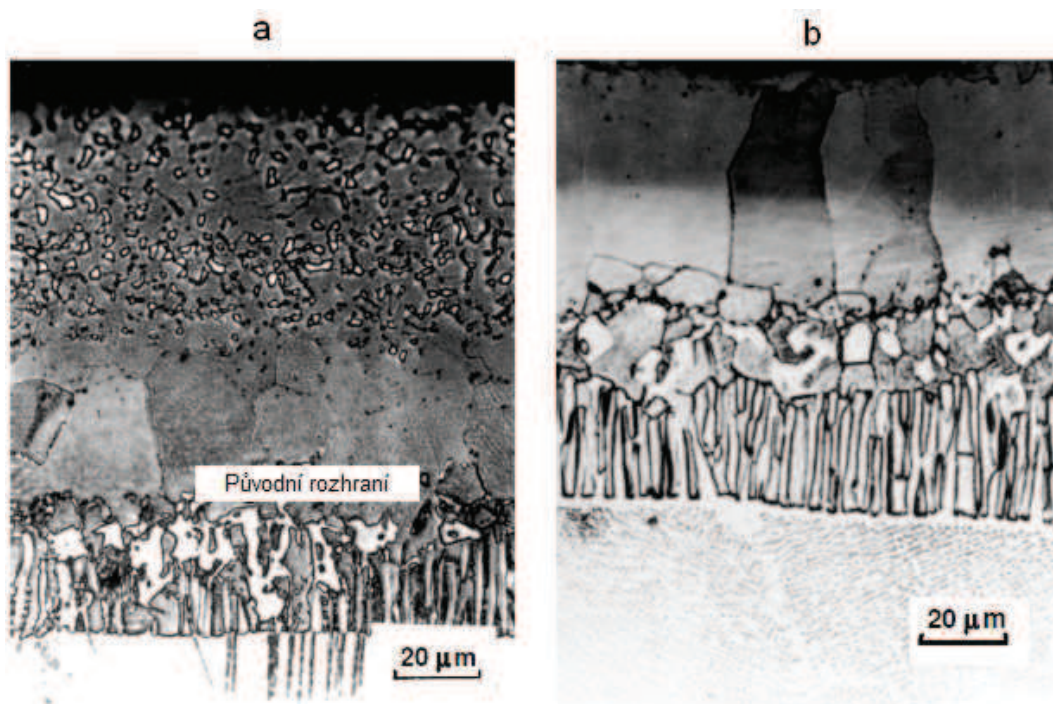
Obr. 28 Schéma výsledné struktury získané CVD procesem, a) rovnoběžná válcová zrna, b) válcová zrna uložená pod různými úhly a c) jemná rovnoosá zrna. [35].

Kovové vrstvy či povlaky nejčastěji vytváří struktury typu a) a b). V případě keramických a dielektrických materiálů je tendence dosáhnout amorfni nebo velice jemnozrnné mikrostruktury viz obr. 28c. Výsledná velikost zrn je nejvíce ovlivněna teplotou procesu (s rostoucí teplotou narůstá velikost zrn). U válcových zrn dochází k rychlé difuzi nečistot podél hranic zrn způsobujících anizotropii mechanických vlastností. Obecně je za nejvhodnější mikrostrukturu považována struktura s nejjemnějšími zrny obr. 28c, která vykazuje nejpriznivější mechanické vlastnosti (zejm. tvrdost a houževnatost). Nejčastěji je však mikrostruktura tvořená kombinací výše uvedených typů, vznikajících hlavně u silných vrstev. [35]

Obecné schéma složení ochranné vrstvy na niklové superslitině je znázorněno na obr. 29. Fotografie skutečných mikrostruktur vrstev vytvořených aluminizací niklových superslitin jsou pak uvedeny na obr. 30. Vrstva znázorněná na obrázku 30a byla vytvářena za nízké teploty ve směsi s vysokým obsahem a aktivitou Al, kde růst vrstvy probíhal směrem do povrchu substrátu. Na obr. 30b je znázorněn povlak vytvořený za vysoké teploty v prostředí s nízkým obsahem a aktivitou Al, růst proběhl směrem ze substrátu. [4] U práškových směsí s nízkým obsahem a aktivitou Al ve směsi je vyžadována vysoká teplota aluminizace (1000-1100°C) a vzniká difuzní povlak tvořený $\text{NiAl} - \beta$ a $\text{Ni}_3\text{Al} - \gamma'$. Práškové směsi s vysokým obsahem a aktivitou Al dochází k tvorbě difuzních vrstev rovněž z $\text{NiAl} - \beta$ a $\text{Ni}_3\text{Al} - \gamma'$. Vlivem vysoké aktivity Al je snížena teplota aluminizace na 700 - 950°C. [44,52,53]

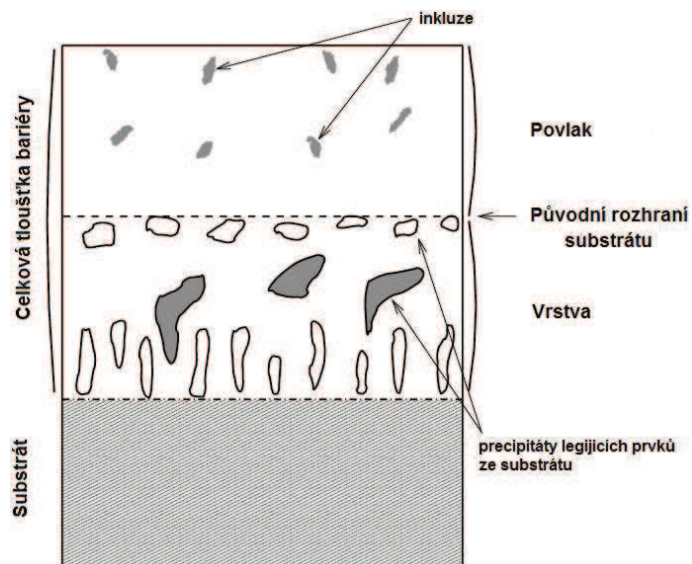


Obr. 29 Obecné schéma složení vrstvy vzniklé na Ni superslitině. [51]



Obr. 30 Aluminidové vrstvy na niklové superslitině:
a) vysokoaktivitní, b) nízkoaktivitní. [4]

Mikrostruktura vrstvy či povlaku je silně ovlivněna chemickým složením substrátu. Při použití směsi s nízkou aktivitou legující prvky přítomné v substrátu difundují do povlaku a je omezoována jejich rozpustnost. [4] Při výrobě ochranné bariéry tvořené při nízkém obsahu a aktivitě Al nedochází jen k růstu povlaku, dochází rovněž i k částečnému růstu vrstvy do základního substrátu (obvykle do 35% celkové tloušťky difuzní bariéry) [54]. Na obr. 31 je znázorněno schéma mikrostruktury povlaku s nízkou aktivitou.



Obr. 31 Schéma mikrostruktury nízkoaktivního povlaku. [52]

6.3 Rychlost růstu difuzní vrstvy

Výsledná tloušťka vytvářené vrstvy je závislá na rychlosti a čase procesu. V intermetalických soustavách lze změnu v tloušťce difuzní vrstvy definovat rovnicí:

$$\Delta x = kt^n \text{ nebo } \log \Delta x = \log k + n \cdot \log t \quad (5)$$

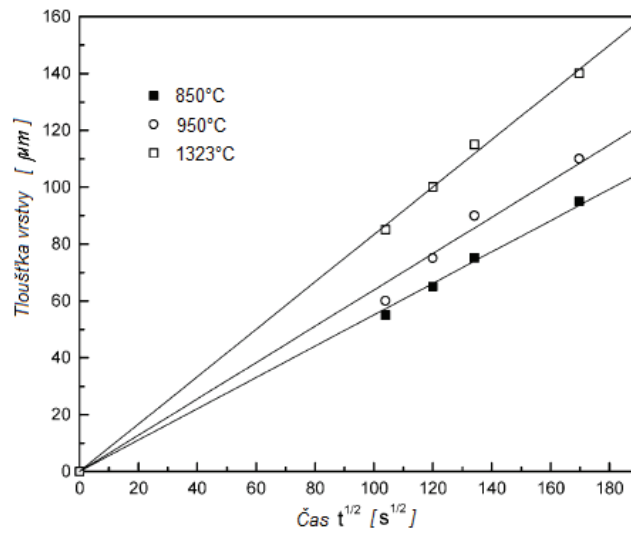
Kde Δx je tloušťka vrstvy, k je rychlostní konstanta, t je doba procesu a n je časový exponent. Samotná konstanta rychlosti růstu vrstvy je rovna poloviční hodnotě rychlostní konstanty, tedy $k/2$. Pokud je koncentrace na rozhraní neměnná s časem, růst vrstvy je parabolický a rozdíly molárních objemů mezi jednotlivými fázemi jsou zanedbatelné, pak platí:

$$\tilde{D}_{\text{int}}^i = \Delta N^i \cdot \tilde{D}_{\text{av}}^i = \frac{(N^i - N^{(i-1)'}) \cdot (N^{(i+1)'} - N^i)}{N^{(i+1)'} - N^{(i-1)'}} \cdot k^i \quad (6)$$

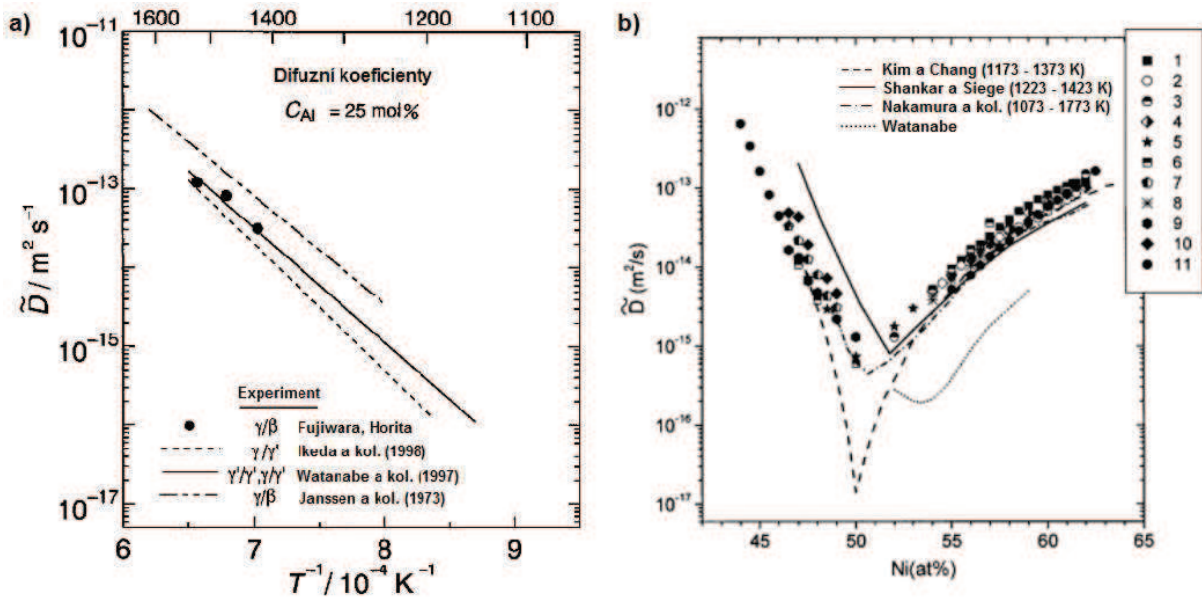
Kde N^i je průměrný molární objem složky B ve fázi i , $N^{(i-1)'}$ a $N^{(i+1)'}$ jsou molární objemy složky B ve fázi $i - 1$ a $i + 1$ koexistující s fází i . $\Delta N^i = N^i - N^{i'}$ je rozdíl ve složení složky B na rozhraní mezi fází i a $i - 1$ a mezi fází i a $i + 1$. Rychlost růstu vrstvy je pak dána vztahem:

$$k^i = \frac{(\Delta x^i)^2}{2t} \quad (7)$$

Kde Δx^i je tloušťka vrstvy z fáze i a t je doba depozice [17]. Na obr. 32 je znázorněn výsledek experimentu růstu vrstvy NiAl při aluminizaci čistého Ni v práškové směsi obsahující 98 hm% FeAl a 2 hm% NH_4Cl pro tři různé teploty a doby sycení od 3 do 8 hodin. Experimentální výsledky měření difuzních koeficientů různými výzkumnými skupinami, pro intermetalika NiAl a Ni_3Al jsou uvedeny v obr. 33.



Obr. 32 Závislost tloušťky vrstvy NiAl na době expozice pro tři různé teploty. [49]



Obr. 33 Výsledky měření difuzních koeficientů pro a) Ni₃Al [55] a b) NiAl [56] různými výzkumnými skupinami.

Cíle práce

V diplomové práci je řešena problematika přípravy difuzních vrstev pomocí metody CVD z šesti práškových směsí o různém chemickém složení. Izotermické žíhání pro vznik difuzní bariéry probíhalo za teploty 800°C po dobu 0h, 2h a 5h.

- Teoretický rozbor problematiky přípravy intermetalických povrchových úprav určených pro vysokoteplotní aplikace.
- Příprava difuzních vrstev technologií CVD pomocí práškových směsí na niklové superslitině IN 713LC.
- Hodnocení takto připravených difuzních bariér z pohledu vytvářených intermetalických fází, kinetiky jejich růstu a výsledné kvality.
- Diskuze výsledků a vyvození závěrů z realizovaných experimentálních prací.

7 Experimentální část

V experimentální části práce je řešena aluminizace za pomoci šesti práškových směsí o různém chemickém složení, za teploty 800°C pro tři doby žhání: 0h, 2h a 5h.

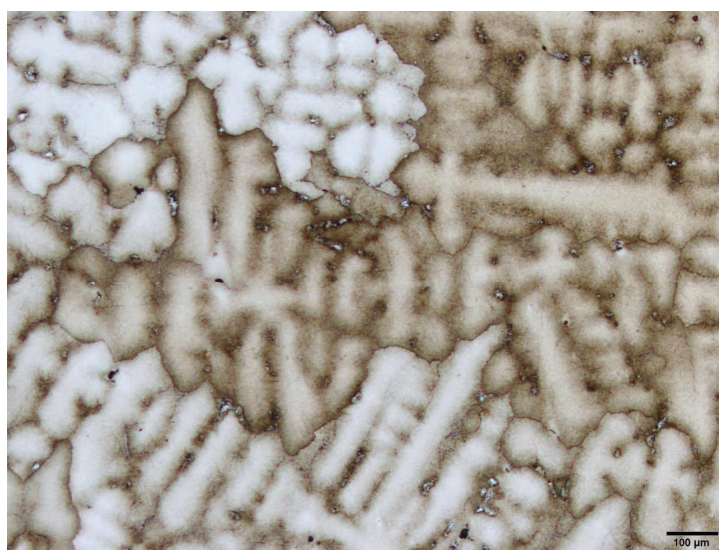
7.1 Použité materiály

7.1.1 Inconel 713LC

Pro CVD za použití práškové směsi byl použit, jako substrát pro realizaci experimentu materiál Inconel 713LC. Mikrostruktura materiálu je znázorněna na obr. 34, jako leptadlo pro naleptání povrchu byl použit Marble. Chemické složení použitého materiálu je uvedeno v následující tabulce.

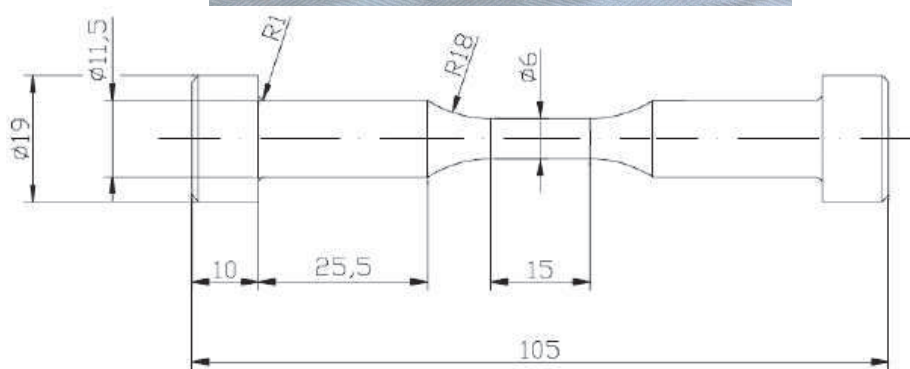
Tab. 1 Chemické složení slitiny IN 713LC.

Prvek [hm%]	C	Cr	Mo	Nb	Al	Ti	B	Zr	Ni
Inconel 713LC	0,05	12,1	4,58	2,02	5,91	0,75	0,01	0,1	Zb



Obr. 34 Mikrostruktura substrátu IN 713LC.

Vzorky pro sycení aktivním plynem byly připraveny ze zkušební tyče pro nízkocyklovou únavu, viz obr. 35. Pro dělení materiálu byla použita mikrořezačka Struers Accutom s řezacím kotoučem Struers 30A13. Podmínky řezání: otáčky kotouče 1000 ot. /min, přítlačná síla 3,45 MPa. Vzorek byl příčně řezán na proužky o tloušťce cca 3mm, které dále byly znova podélně děleny na poloviny. Řezání probíhalo za intenzivního vodního chlazení, k vyloučení tepelného ovlivnění vzorků.



Obr. 35 Zkušební tyč pro nízkocyklovou únavu.

7.1.2 Práškové směsi

Pro tvorbu aktivního plynu, použitého k sycení povrchu slitiny Inconel 713LC bylo připraveno šest práškových směsí (A-F), s různým chemickým složením. Jako aktivátor byl použit chlorid amonný (NH_4Cl). Směsi byly připraveny smícháním aktivátoru s prášky a k zajištění rovnoměrného rozptýlení všech složek důkladně homogenizovány. Pro určení hmotnostních poměrů všech složek byla použita laboratorní váha Kern 572. Chemické složení použitých práškových směsí je uvedeno v tab. 2.

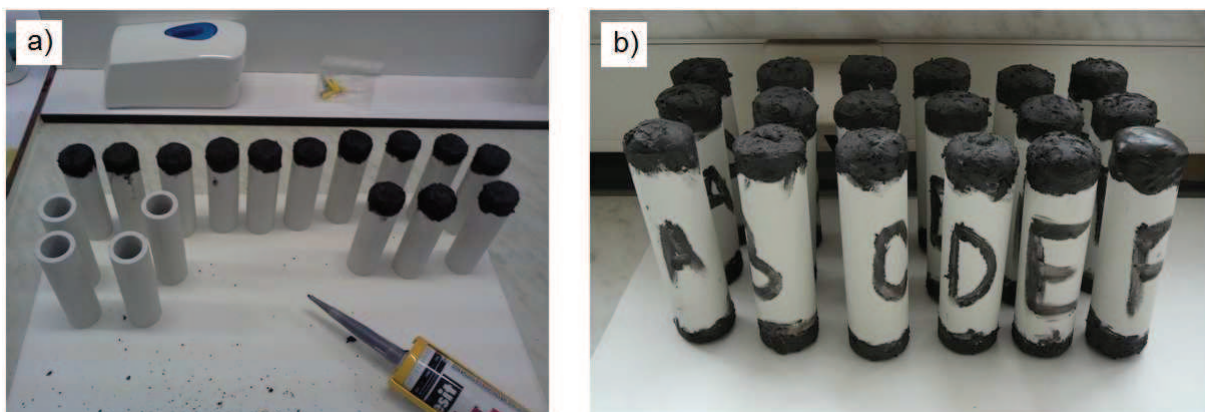
Tab. 2. Chemické složení použitých práškových směsí

Směs	Al [hm%]	NH_4Cl [hm%]	Al_2O_3 [hm%]	Ni [hm%]	Ni_2O_3 [hm%]	Si [hm%]
A	15,0	3,0	82,0	-	-	-
B	20,0	1,5	68,5	10,0	-	-
C	10,0	1,5	68,5	20,0	-	-
D	10,0	1,5	68,5	-	20,0	-
E	10,0	1,5	68,5	-	-	20,0
F	3,0	4,0	78,0	-	-	15,0

7.2 Příprava a realizace experimentu

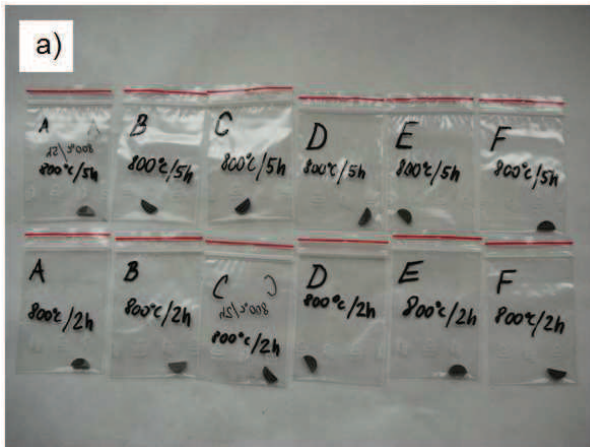
Nařezané vzorky z IN713LC bylo nutné zbavit ořepů vzniklých řezáním, k tomu byl použit brusný papír o zrnitosti 220. Jemné čištění vzorků probíhalo pomocí ultrazvuku, vzorky byly na 30 min. ponořeny v acetonové lázni obsahující cca 0,2 ml diamantové pasty o zrnitosti 7 μm , následovalo omytí lihem.

Jako reakční komory, byly pro uskutečnění experimentu použity keramické trubičky vyrobené ze ZrO_2 . Nejprve bylo nutné neprodyšně uzavřít jednu stranu trubiček pomocí tmelu Ceresit CS38 (s teplotní odolností do 1200°C). Uzavření probíhalo kladením dvou až třech vrstev housenek do kříže. Po zaschnutí tmelu, které trvalo alespoň 24h, byla do trubiček vložena první polovina práškové směsi, na kterou byl umístěn vzorek. Následovalo zasypání druhé poloviny trubičky a zatmelení druhého konce, viz obr. 36. Pro zajištění kvalitního výstupu, bylo nutné před žiháním opět nechat vyschnout tmel. Experiment probíhal za teploty 800°C pro tři doby difuzního žihání: 0h, 2h a 5h. Celkem bylo připraveno 18 vzorků rozdělených po 3 sériích dle doby žihání. Žihání a následné pozvolné ochlazování na pokojovou teplotu probíhalo v univerzální komorové peci Elsklo LNT 25.



Obr. 36 Příprava reakčních komor a) nanášení těsnícího tmelu, b) trubičky připravené k žihání.

Po žihání byly vzorky vyjmuty z trubiček a očištěny od prášku a okují. Na obr. 37a jsou očištěny série vzorků 2h a 5h. Pomocí přístroje Leco PR-4X byly zalisovány vzorky do směsi Isofast + Dentacryl (obr. 37b) při 180°C/5min. Broušení zalisovaných vzorků probíhalo na strojích Leco GPX 300 a Struers Dap 7 Pedemin-2 s brusnými papíry o zrnitosti 220, 320, 800 a 1000. Každý brusný papír byl použit po dobu 3 minut a smáčen vodou. Leštění vzorků probíhalo na Struers Dap 7 Pedemin-2, pomocí brusné pasty o zrnitosti 3 μm a 0,7 μm , vždy po dobu 5 minut a jako smáčedlo byl použit líh. Poslední operací přípravy vzorků bylo chemické leštění OP-CHEM po dobu 5 minut rovněž na stroji Struers Dap 7 Pedemin-2. Při naleptání vzorků pomocí Marble se ukázalo, že dojde k úplnému znehodnocení difuzních vrstev a není možná další analýza. Vzorky pro další analýzu bylo tedy nutné vyhodnocovat v neleptaném stavu.

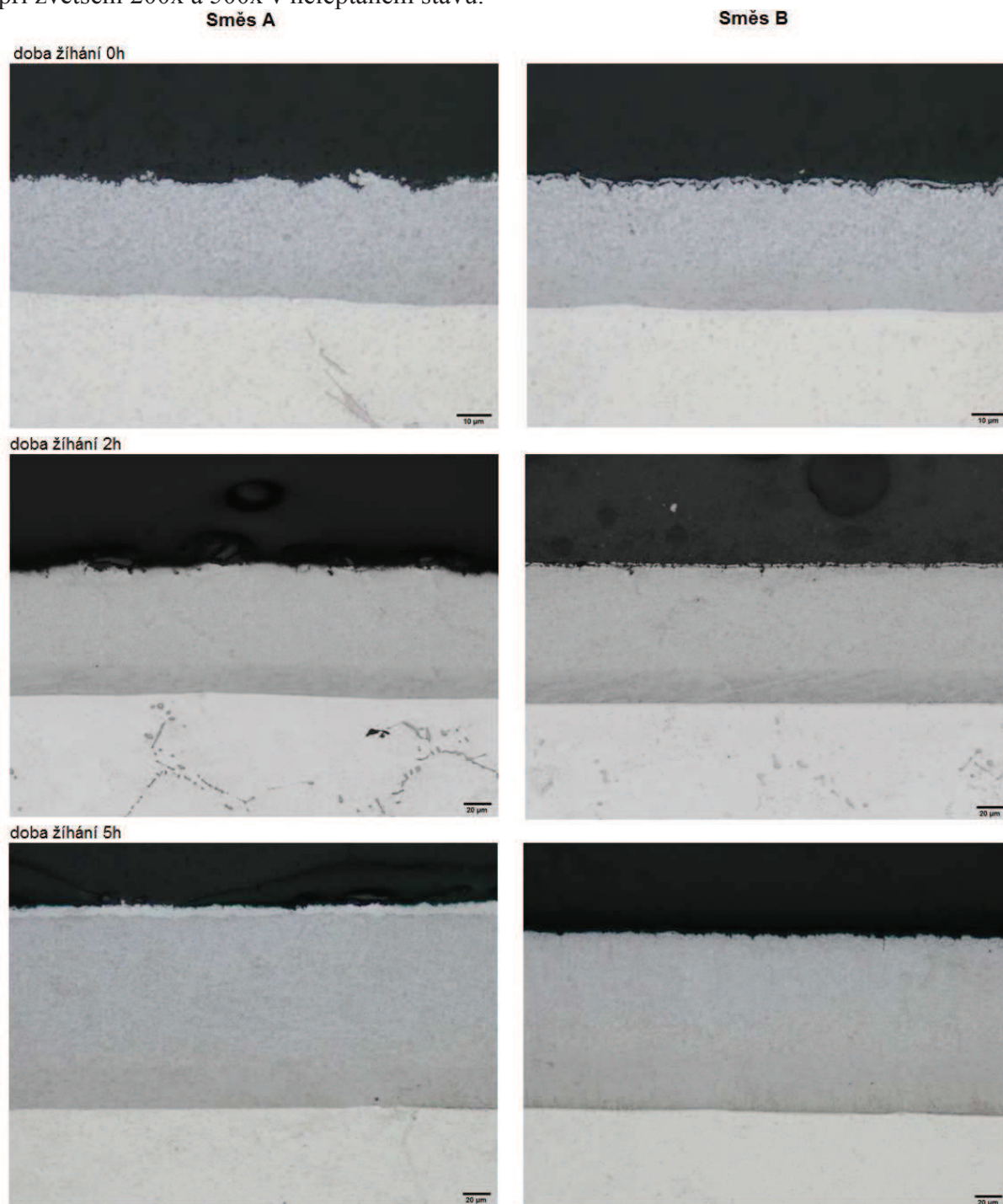


Obr. 37 Příprava vzorků a) série 2h a 5h vyjmutá z trubiček,
b) všechny série zalisované do směsi Isofast + Dentacryl.

7.3 Výsledky experimentu

7.3.1 Světelná mikroskopie

Snímky difuzních vrstev byly pořízeny na světelném mikroskopu Olympus GX71 s digitální fotokamerou DP-11, využívající program Stream motion, který umožňuje skládání více snímků k docílení vyšší hloubky ostrosti. Následující obr. 38, 39 a 40 zobrazují snímky jednotlivých difuzních vrstev seřazených dle použité práškové směsi a doby expozice, při zvětšení 200x a 500x v neleptaném stavu.

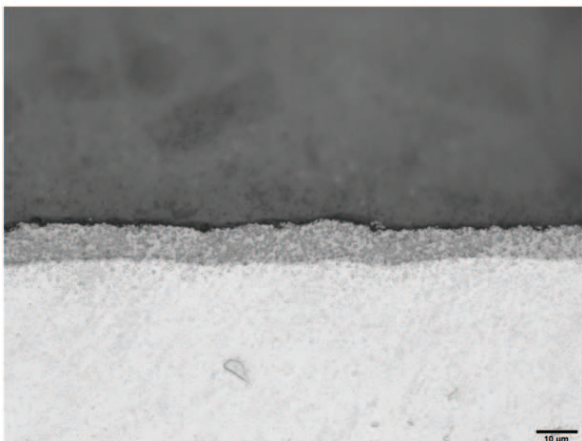


Obr. 38 Snímky difuzních vrstev připravených pomocí práškových směsí A a B.

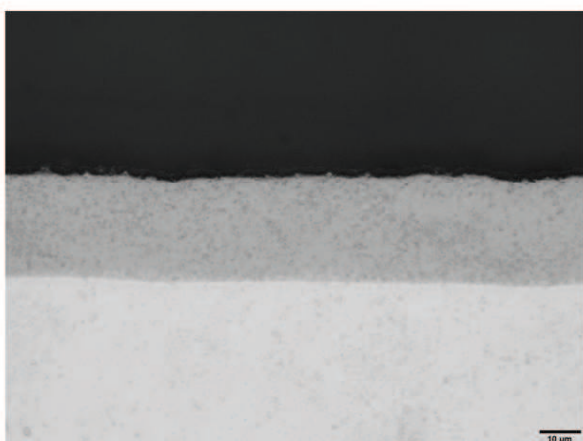
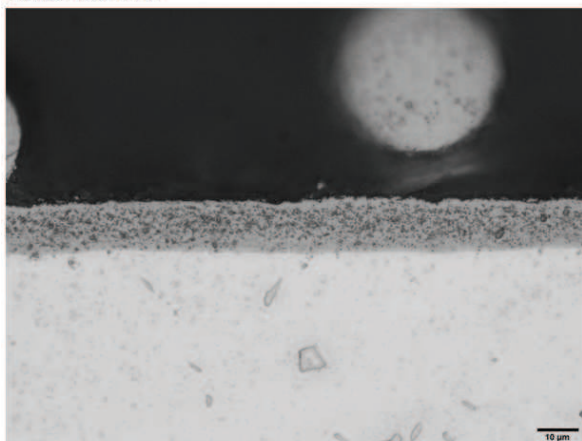
Směs C

Směs D

doba žihání 0h



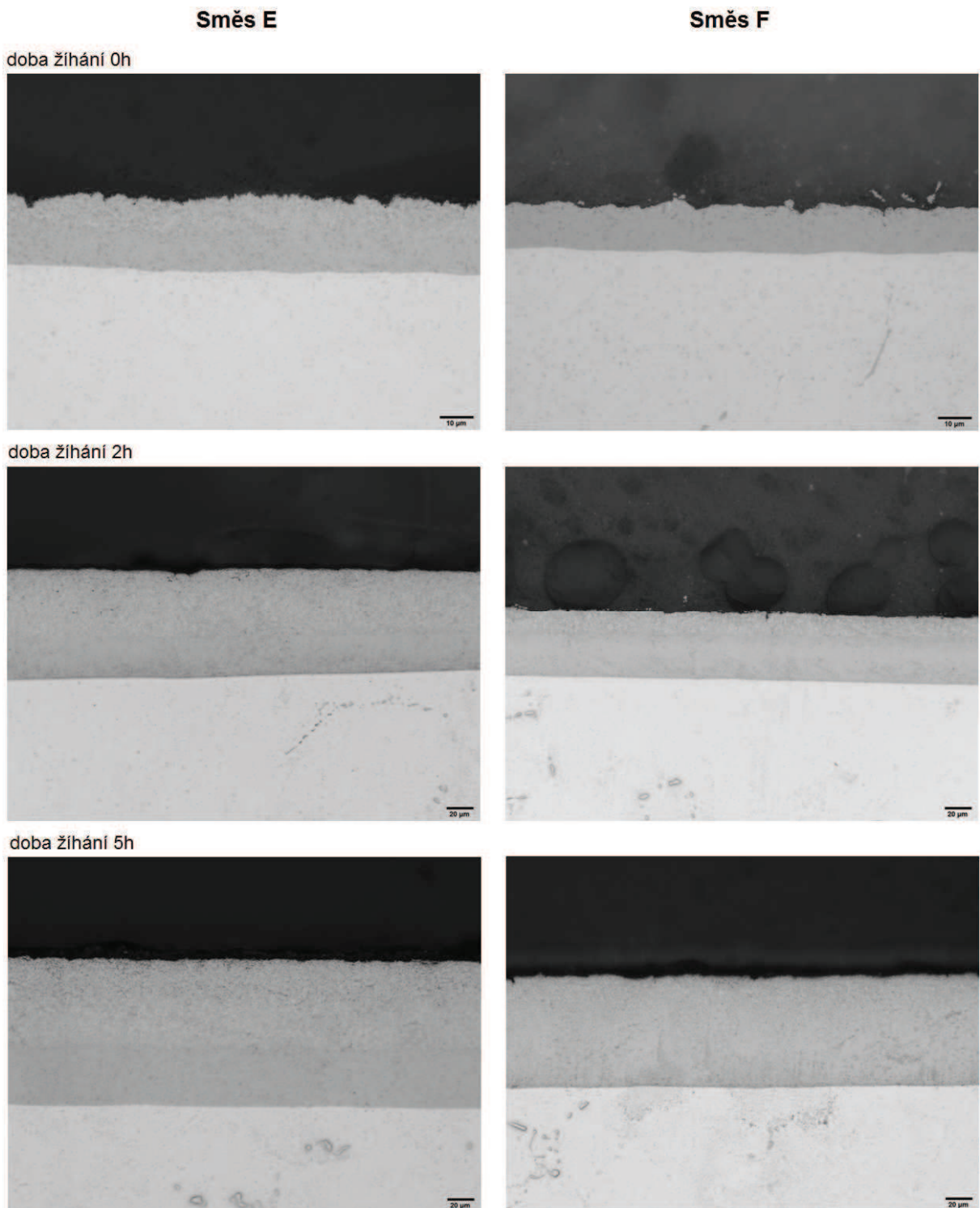
doba žihání 2h



doba žihání 5h



Obr. 39 Snímky difuzních vrstev připravených pomocí práškových směsí C a D.

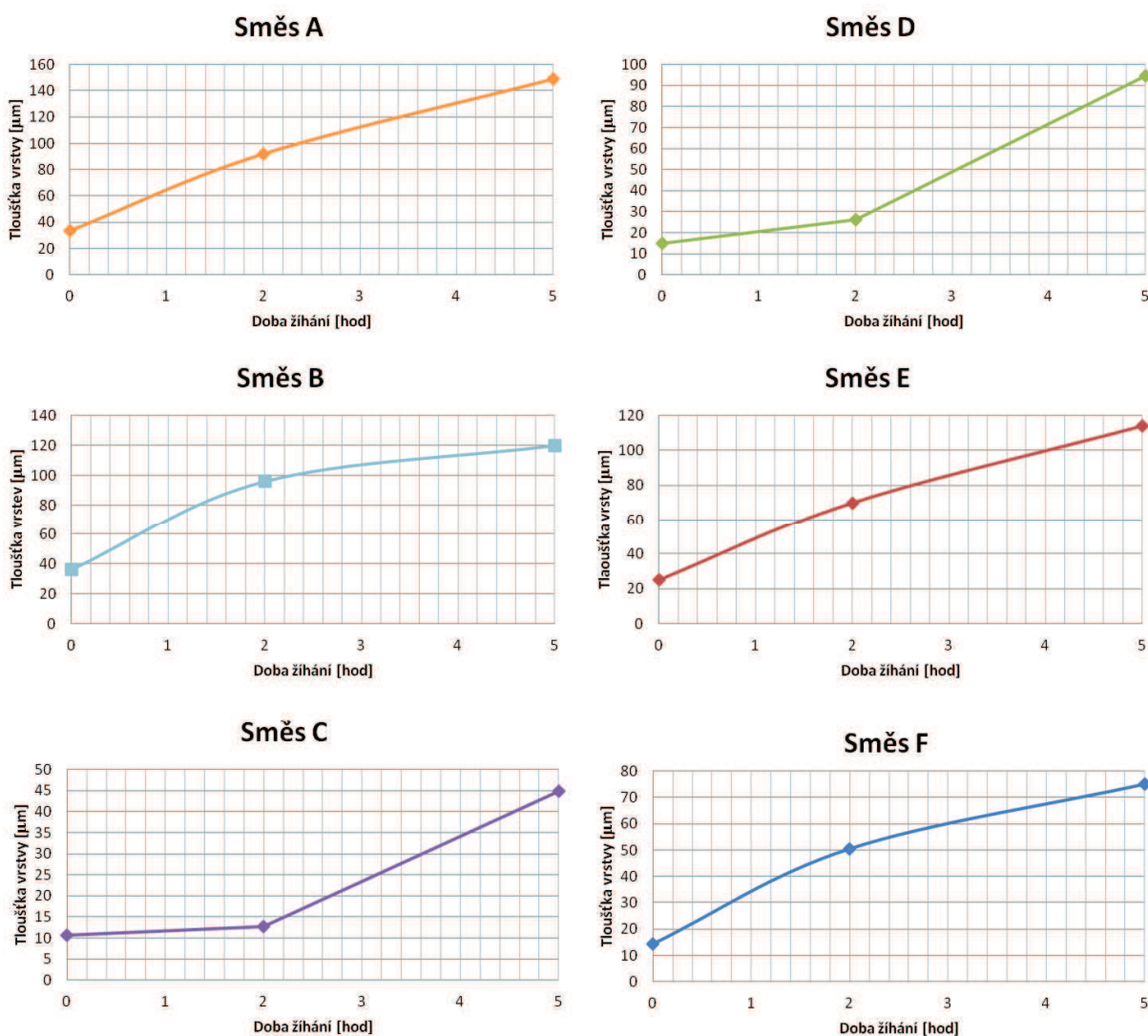


Obr. 40 Snímky difuzních vrstev připravených pomocí práškových směsí E a F.

Ze všech pořízených snímků je patrná vysoká kvalita všech difuzních vrstev s minimální pórovitostí, bez trhlin a s vysokou rovnoměrností pokrytí po celém povrchu vzorku. U všech difuzních vrstev jsou přítomny karbidické částice ve struktuře (světlejší místa na snímcích). Na některých snímcích lze pozorovat rozdělení difuzní vrstvy na vnější a přechodovou vrstvu. S rostoucí dobou žihání došlo k předpokládanému růstu vrstev vlivem delšího sycení povrchu substrátu aktivním plynem.

7.3.2 Měření tloušťky vrstev

Pro měření tloušťky povrchových vrstev byly provedeny tři snímky každého vzorku a to vždy levá strana, střed a pravá strana vzorku pro zajištění co nejvyšší přesnosti měření. Následné měření tloušťky difuzních vrstev probíhalo pomocí programu Stream motion. Pro přesnější měření tloušťky difuzních vrstev bylo v programu Stream motion nastaveno 60 měřících kroků pro každý snímek. Následující obr. 41 graficky znázorňuje výsledky měření tloušťky difuzních vrstev vytvořených pomocí CVD z práškových směsí. Všechny naměřené hodnoty a snímky použité pro analýzu jsou uvedeny v příloze 1.



Obr. 41 Výsledky naměřené tloušťky difuzních vrstev v závislosti na době difuzního žhání.

7.3.3 Měření mikrotvrdomosti

Pro měření mikrotvrdomosti difuzních vrstev byl použit mikrotvrdoměr Leco LM 247AT. Podmínky měření: byl zvolen indentor dle Vickerse a zatížení indentoru 0,01 kg. Z důvodu velmi malé tloušťky difuzních vrstev připravených z práškových směsí C a D bylo nutné zvolit nízké zatížení indentoru. Při použití zatížení 0,025 kg byl vtisk od indentoru větší než tloušťka difuzní vrstvy C. Pro silnější vrstvy bylo zkoušeno použít zatížení indentoru 0,05 kg, ale při tomto zatížení došlo k popraskání vrstev a měření tedy bylo neprůkazné. Vyhodnocování vtisků indentoru probíhalo při maximálním možném zvětšení přístroje (1000x). Naměřené výsledky profilů tvrdosti difuzních vrstev, s použitým zatížením 0,01 kg jsou uvedeny v příloze 2. Pro ověření správnosti výsledků byly provedeny zkušební indentace do základního substrátu při zatížení 0,025; 0,1 a 0,2, výsledky jsou uvedeny v tab. 3. Zkušební měření bylo prováděno na vzorku připraveném 2h difuzním žiháním pomocí práškové směsi A.

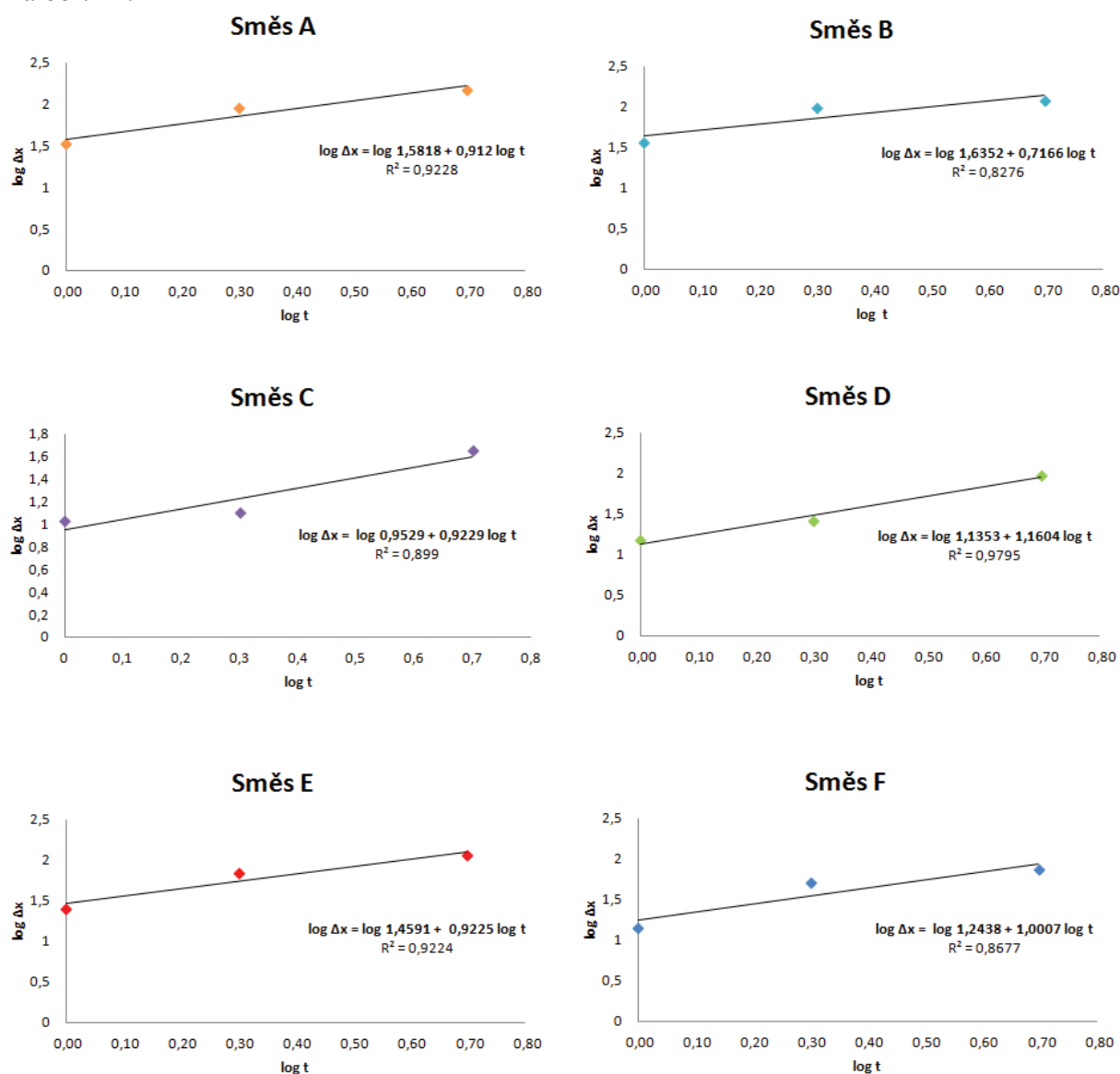
Tab. 3 Výsledky zkušebního měření mikrotvrdomosti substrátu pro různá použitá zatížení.

Měření	Tvrdomost substrátu			
	HV0,01	HV0,02	HV0,1	HV0,2
1	554	446	393	367
2	502	457	385	359
3	495	398	375	342
4	538	421	382	352
5	482	437	371	368

Zkušební měření dokazuje značnou neprovázanost naměřených výsledků tvrdosti při použití různých zatížení. Z tohoto důvodu bylo rozhodnuto měřit tvrdost všech difuzních vrstev při jednom zatížení, aby bylo možné naměřené hodnoty spolu vzájemně porovnat. Výsledné hodnoty mikrotvrdomosti difuzních vrstev uvedené v příloze 2. S rostoucím zatížením indentoru dochází k postupné saturaci hodnoty tvrdosti. Pro nízké hodnoty zatížení se tedy hodnoty tvrdosti mohou lišit i o desítky až stovky HV.

7.3.4 Kinetika růstu vrstev

Pro popis kinetiky růstu difuzních vrstev v intermetalických soustavách platí rovnice (5) uvedená v kapitole 6.3. K vyjádření výsledné kinetické rovnici byl nutný převod naměřených hodnot do logaritmických souřadnic. Výsledné závislosti pro všechny tloušťky vrstev na době žhání v logaritmických souřadnicích jsou graficky vyjádřeny na obr. 42.



Obr. 42 Výsledná logaritmická závislost tloušťky vrstev na době žhání.

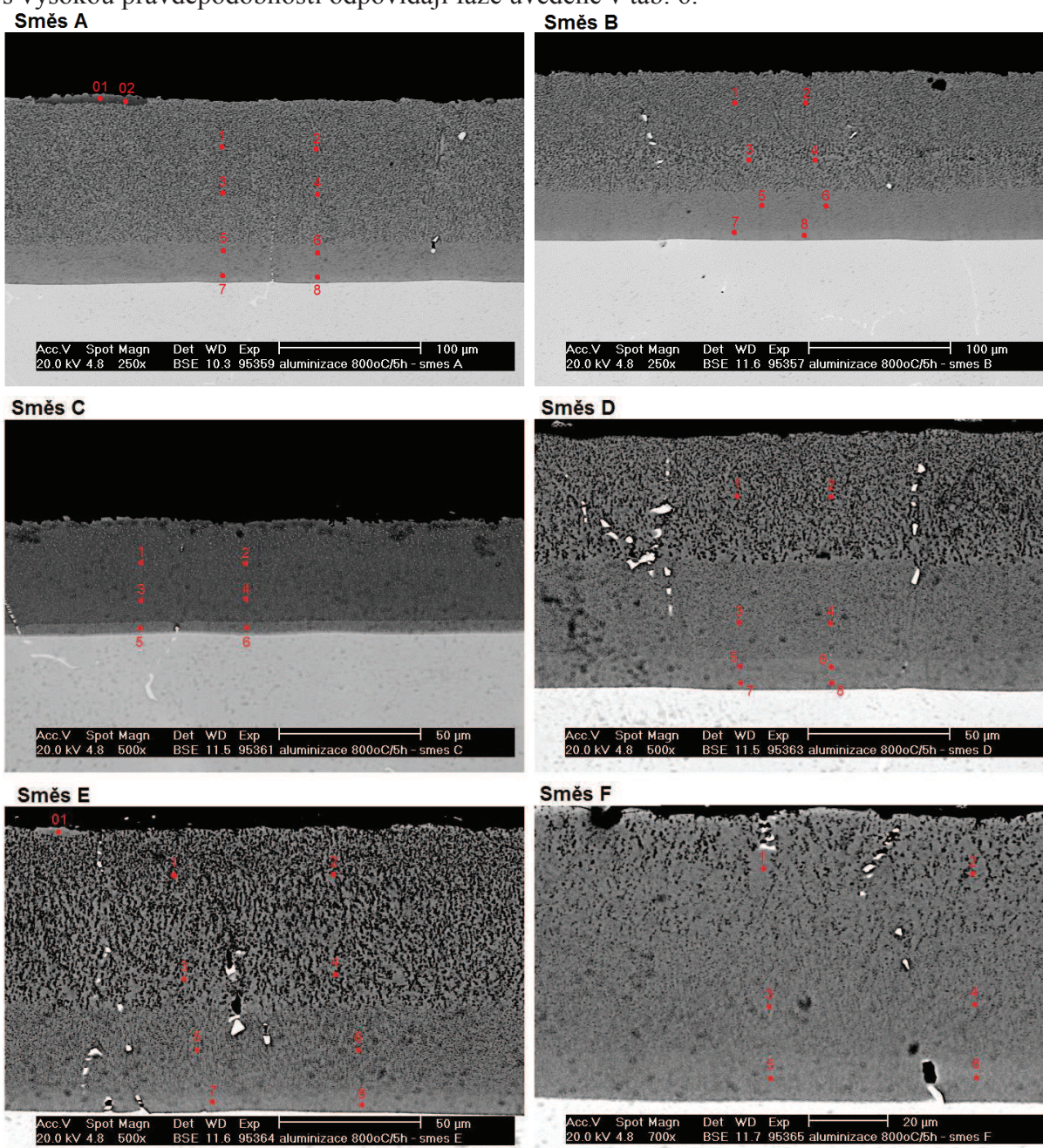
Z rovnic přímkových závislostí uvedených v obr. 42 byly získány hodnoty časové (n) a rychlostní (k) konstanty. Pro určení difuzního koeficientu \tilde{D} (konstanta rychlosti růstu difuzní vrstvy), je nutné znát právě hodnotu rychlostní konstanty k . Hodnota difuzního koeficientu \tilde{D} je rovna polovině velikosti rychlostní konstanty k . Konečné výsledky, popisující kinetiku růstu difuzních vrstev, jsou uvedeny v tab. 4.

Tab. 4 Výsledné hodnoty popisující kinetiku růstu difuzních vrstev.

Směs	časový exponent n	rychlostní konstanta k [$\mu\text{m}^2/\text{s}$]	rychlostní konstanta k [m^2/s]	difuzní koef. $\tilde{D} = k/2$ [m^2/s]
A	0,9120	1,1518	$3,20 \cdot 10^{-16}$	$1,60 \cdot 10^{-16}$
B	0,7166	1,6352	$4,54 \cdot 10^{-16}$	$2,27 \cdot 10^{-16}$
C	0,9529	0,9229	$2,56 \cdot 10^{-16}$	$1,28 \cdot 10^{-16}$
D	1,1604	1,1353	$3,15 \cdot 10^{-16}$	$1,58 \cdot 10^{-16}$
E	0,9225	1,4591	$4,05 \cdot 10^{-16}$	$2,03 \cdot 10^{-16}$
F	1,0007	1,2438	$3,46 \cdot 10^{-16}$	$1,73 \cdot 10^{-16}$

7.3.5 Elektronová mikroskopie a chemická analýza

Před analýzou bylo nutné nejprve nechat vzorky pouhličit, aby nedošlo k jejich nabíjení v REM. Analýza difuzních vrstev byla provedena na rastrovacím elektronovém mikroskopu (REM) Philips XL30. Snímky pořízené při urychlovacím napětí 20 kV jsou uvedeny na obr. 43. Ze snímků je patrné, že celkové vrstvy jsou tvořeny vnější a tzv. přechodovou vrstvou, která odděluje substrát od vnější vrstvy. Pro lokální mikroanalýzu chemického složení povrchových vrstev REM obsahoval energiově disperzní spektrometr (EDS). Analýza chemického složení byla provedena pouze na sérii vrstev připravených difuzním žíháním po dobu 5h. Kompletní výsledky chemické analýzy v podobě vlnově disperzních spekter jsou znázorněny v příloze 3. V tab. 5 jsou uvedeny atomové hmotnosti vybraných prvků z naměřených energiových spekter. Naměřenému chemickému složení s vysokou pravděpodobností odpovídají fáze uvedené v tab. 6.



Obr. 43 Snímky difuzních vrstev připravených ze směsí A, B a C pomocí REM, znázorněna místa měření lokální mikroanalýzy EDS.

Tab. 5 Výsledky chemické analýzy pro vybrané prvky v at%, zbytek do 100 at% tvořen Cr, Mo, (Ti).

Místo	Chemické složení [at%]											
	Směs A		Směs B		Směs C		Směs D		Směs E		Směs F	
	Ni	Al	Ni	Al	Ni	Al	Ni	Al	Ni	Al	Ni	Al
0	20,55	76,14	-	-	-	-	-	-	-	-	35,69	58,11
1	20,20	75,93	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	22,84	69,68	24,22	69,31	31,68	58,99	25,24	66,79	31,12	63,39	24,59	66,68
2	27,22	68,25	27,15	67,51	32,89	59,42	23,94	66,57	24,31	65,61	28,70	66,29
3	28,51	66,07	29,10	64,62	31,10	59,37	29,43	63,55	30,99	63,13	27,83	66,73
4	28,70	65,70	24,00	68,02	33,58	60,16	29,83	63,82	31,30	63,06	20,45	68,41
5	28,45	64,25	30,12	63,29	38,31	55,20	32,12	62,36	31,33	60,02	24,02	64,38
6	27,27	64,01	28,51	62,73	37,85	54,08	30,81	63,10	32,54	60,49	30,13	63,75
7	30,08	61,54	31,68	59,16	40,56	51,59	31,56	59,02	-	-	30,06	60,98
8	30,82	60,22	32,22	60,00	39,70	51,15	31,57	60,40	-	-	30,32	60,92

Tab. 6 Výsledky chemické analýzy.

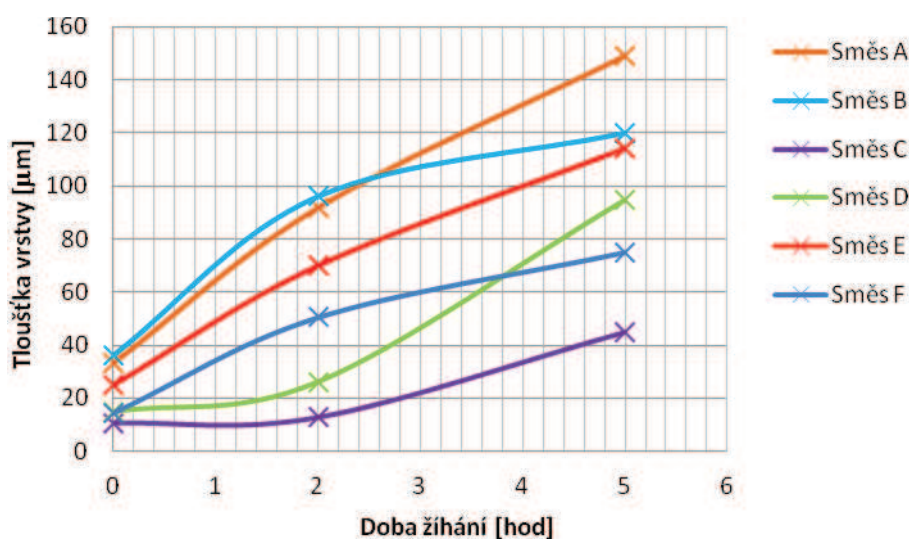
Místo	Směs A	Směs B	Směs C	Směs D	Směs E	Směs F
	Fáze	Fáze	Fáze	Fáze	Fáze	Fáze
01	Ni ₃ Al	-	-	-	-	NiAl
02	Ni ₃ Al	-	-	-	-	-
1	AlNi+Ni ₃ Al	AlNi+Ni ₃ Al	NiAl	AlNi+Ni ₃ Al	AlNi+Ni ₃ Al	AlNi+Ni ₃ Al
2	AlNi+Ni ₃ Al	AlNi+Ni ₃ Al	NiAl	AlNi+Ni ₃ Al	AlNi+Ni ₃ Al	AlNi+Ni ₃ Al
3	AlNi+Ni ₃ Al	AlNi+Ni ₃ Al	NiAl	AlNi+Ni ₃ Al	AlNi+Ni ₃ Al	AlNi+Ni ₃ Al
4	AlNi+Ni ₃ Al	AlNi+Ni ₃ Al	AlNi+Ni ₃ Al	AlNi+Ni ₃ Al	AlNi+Ni ₃ Al	AlNi+Ni ₃ Al
5	AlNi+Ni ₃ Al	AlNi+Ni ₃ Al	NiAl	AlNi+Ni ₃ Al	AlNi+Ni ₃ Al	AlNi+Ni ₃ Al
6	AlNi+Ni ₃ Al	AlNi+Ni ₃ Al	NiAl	AlNi+Ni ₃ Al	AlNi+Ni ₃ Al	AlNi+Ni ₃ Al
7	AlNi+Ni ₃ Al	NiAl	NiAl	NiAl	-	AlNi+Ni ₃ Al
8	AlNi+Ni ₃ Al	AlNi+Ni ₃ Al	NiAl	AlNi+Ni ₃ Al	-	AlNi+Ni ₃ Al

Naměřené hodnoty atomové hmotnosti prvků pomocí EDS, však mohou být také ovlivněny vlivem přítomnosti více fází v analyzovaném objemu, jak je uvedeno v tab. 6. Všechny vrstvy vykazují vysokou pravděpodobnost složení z fází NiAl a Ni₃Al.

7.4 Diskuze výsledků

Ze snímků pořízených světelným mikroskopem je patné, že všechny difuzní vrstvy na IN 713LC, připravené metodou CVD v práškové směsi, vykazují vysokou kvalitu bez dutin, porozity a inkluzí. Snímky mikrostruktury byly pořízeny při zvětšení 200x a 500x v neleptaném stavu, protože při pokusu o naleptání došlo ke znehodnocení difuzních vrstev pro další analýzu. Substrát je u všech vzorků pokryt difuzní vrstvou rovnoměrně po celém povrchu vzorku. Všechny vrstvy vykazují přítomnost karbidických částic typu MC (světlá místa vrstvy).

Naměřené hodnoty tloušťky vrstev jsou graficky interpretovány na obr. 44, z kterého je patrný růst difuzních vrstev s rostoucí dobou difuzního žíhání. Největší tloušťky vrstvy bylo (po 5h žíhání) docíleno čistou aluminizací v práškové směsi A, obsahující 10 hm% Al. Naopak nejnižší tloušťky difuzní vrstvy byly připraveny s použitím práškové směsi C, obsahující 10 hm% Al + 20 hm% Ni. Difuzní vrstvy připravené ze směsí C (10 hm% Al + 20 hm% Ni) a D (10 hm% Al + Ni₂₀Cr) vykazovaly, na rozdíl od ostatních použitých práškových směsí, velmi nízkou tloušťku difuzní vrstvy po 2h difuzním žíhání. Difuzní vrstva připravená pomocí práškové směsi D vykazuje velmi strmý nárůst tloušťky od doby žíhání cca 1,5h a lze předpokládat, že při delší době difuzního žíhání bude tato difuzní vrstva silnější než vrstva připravená klasickou aluminizací (směs A). Pro ověření této hypotézy, je však nutné provést další experiment. U difuzních vrstev připravených pomocí práškových směsí B a F došlo po 2h difuzního žíhání k nejmarkantnějšímu poklesu nárůstu tloušťky vrstvy. Obecně lze prohlásit, že u vrstev připravených 5h difuzním žíháním ze směsí A, B, D a E je difuze Al podpořena, naopak v případě směsí C a F je difuze Al redukována. Při srovnání naměřených hodnot tloušťky vrstev s výsledky udávanými Tamarinem [38] je patrná značná shoda. Pouze v případě difuzní vrstvy připravené čistou aluminizací (zde směs A) Tamarin [38] dosáhl větší tloušťky díky vyšší koncentraci Al ve výchozí práškové směsi. Lze tedy obecně říci, že s vyšší koncentrací Al v práškové směsi je možné dosáhnout větší tloušťky difuzní vrstvy. Pro získání difuzní vrstvy pro vysokoteplotní aplikace s vyšší tloušťkou, je nevhodnější použít výchozí práškové směsi A, B a E. Pokud bude prodloužena doba difuzního žíhání lze předpokládat, že bude vhodné použít i výchozí práškovou směs D.



Obr. 44 Porovnání výsledných závislostí tloušťky vrstev na době žíhání pro všechny směsi.

Mikrotvrдость difuzních vrstev byla měřena pomocí Vickersova indentoru při použitím zatížení 0,01 kg. Všechny difuzní vrstvy vykazují srovnatelné hodnoty mikrotvrđosti, které jsou však oproti teorii vyšší [38], což je způsobeno právě použitým nízkým zatížením indentoru.

Pro popis kinetiky růstu difuzních vrstev byly naměřené závislosti tloušťky vrstev na době difuzního žihání převedeny do logaritmických souřadnic, hodnoty logaritmické závislosti byly proloženy přímkou určující kinetiku růstu difuzní vrstvy ve tvaru:

$$\log \Delta x = \log k + n \cdot \log t$$

Pro určení difuzního koeficientu \tilde{D} (konstanta rychlosti růstu difuzní vrstvy) platí vztah $\tilde{D} = k/2$, všechny proměnné rovnice jsou uvedeny v tab. 4. Hodnoty výsledných difuzních koeficientů \tilde{D} jsou seřazeny podle velikosti a pro názornost uvedeny v tab. 5.

Tab. 7 Výsledné hodnoty difuzních koeficientů seřazené podle velikosti.

Směs	difuzní koef. $\tilde{D} = k/2$ [m ² /s]
C	$1,28 \cdot 10^{-16}$
D	$1,58 \cdot 10^{-16}$
A	$1,60 \cdot 10^{-16}$
F	$1,73 \cdot 10^{-16}$
E	$2,03 \cdot 10^{-16}$
B	$2,27 \cdot 10^{-16}$

Při srovnání naměřených výsledků s výsledky výzkumných skupin uvedených na obr. 33, je patrná značná shoda s výsledky Ikedy a kol. pro Ni₃Al [55]. Za stejné teploty měřili difuzní koeficienty pro fázi NiAl Nakamura a kol., výsledky naměřené v této práci však vykazují řádový posun směrem nižším hodnotám a jsou tedy podobné výsledkům provedeným Kimem a Changem, jež ale probíhaly za teplot vyšších (900 – 1100°C) [56].

Snímky z REM ukazují rozdělení celkové difuzní vrstvy na dvě subvrstvy, kdy tzv. přechodová vrstva je mezi substrátem a vnější subvrstvou, toto rozdělení vrstev bylo možné pozorovat i na některých snímcích pořízených světelným mikroskopem, převážně však na silnějších vrstvách. Ze snímků pořízených REM je dále patrná přítomnost karbidů typu MC (bílá místa). Vrstvy vykazují poměrně vysokou kvalitu a z provedené lokální chemické analýzy lze předpokládat, že jsou s vysokou pravděpodobností tvořeny fázemi NiAl a Ni₃Al, což koresponduje s teorií [33,35,38]. Pro ověření předpokladu by bylo vhodné použít fázovou analýzu pomocí RTG.

8 Závěr

Při provozu součástí za vysokých teplot v korozním prostředí byly vyvinuty speciální materiály, tzv. superslitiny, jež vykazují zvýšenou strukturní stabilitu a odolnost proti oxidaci za vysokých teplot. K omezení degradace superslitiny vlivem oxidace byly vyvinuty tzv. difuzní bariéry na bázi intermetalických fází NiAl či Ni₃Al. Intermetalika sice vykazují vyšší oxidační odolnost než superslitina, avšak jejich ochrana působí pouze po určitou dobu životnosti, jedná se tedy o obětovatelnou ochranu k prodloužení celkové životnosti součástí. V této práci byla teoreticky popsána příprava difuzních bariér pomocí chemické depozice v plynné fázi (CVD) v práškových směsích, v cirkulující plynné fázi a ve vodných prostředích.

V diplomové práci byla řešena problematika přípravy difuzních vrstev pomocí CVD v práškových směsích na substrátu z niklové superslitiny Inconel 713LC, při difuzním žíhání za teploty 800°C po dobu 0h, 2h a 5h. Pro tvorbu aktivního plynu bylo použito šest práškových směsí o různém chemickém složení. Všechny směsi obsahovaly určitý podíl Al (3 – 15 hm%) a Al₂O₃ (68,5 - 82 hm%) jako plnivo. Jako aktivátor procesu byl použit chlorid amonný (NH₄Cl). Všechny připravené difuzní vrstvy vykazovaly rovnoměrnou tloušťku, vysokou kvalitu a poměrně vysokou homogenitu. Výsledné difuzní vrstvy jsou tvořeny s vysokou pravděpodobností intermetaliky na bázi NiAl a Ni₃Al.

Použitá literatura

- [1] BOSE, S.: *High Temperature Coatings*. 1. vyd. USA: Elsevier, 2007. ISBN: 978-0-7506-8252-7.
- [2] *All Metals And Forge Group: Metal Tidbits, Inconel* [online]. 2013 [cit. 2012-09-18]. Dostupné z: <http://www.steelforge.com/metaltidbits/inconel.htm>
- [3] CAVALETTI, E.; NAVEOS, S.; MERCIER, S.; JOSSO, S.; BACOS, M.P.; MONCEAU, D.: *Ni–W diffusion barrier: Its influence on the oxidation behaviour of a β -(Ni,Pt)Al coated fourth generation nickel-base superalloy*. [online]. s. 1-5 [cit. 2012-09-18]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897209007853>
- [4] BIRKS, N.; MEIER G. H. a F. S. PETTIT.: *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals*. 2. vyd. New York: Cambridge University Press, 17. 3. 2006. ISBN-10 0-521-48517-7.
- [5] *MM Průmyslové spektrum* [online]. 2012 [cit. 2012-09-19]. Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/>
- [6] *Tribotechnika: Termicky stříkané povlaky* [online]. 2012 [cit. 2012-09-19]. Dostupné z: <http://www.tribotechnika.sk/tribotechnika-42009/termicky-strikanepovlaky-ve-vitkovicich-.html>
- [7] *Žárové nástřiky: Termicky stříkané povlaky* [online]. 2012 [cit. 2012-09-19]. Dostupné z: <http://www.kmm.zcu.cz/CD/content/index.html>
- [8] XU Z.; MU, R.; HE, L.; CAO, X.: *Effect of diffusion barrier on the high-temperature oxidation behavior of thermal barrier coatings*, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 466, vyd. 1–2, 20 Říjen 2008, s. 471-478. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838807022062>
- [9] SUN, Y; REMIAS, J. E.; PENG, X.; DONG, Z.; NEATHERY, J. K.; LIU, K.: *Corrosion behaviour of an aluminized nickel coating in a carbon dioxide capture process using aqueous monoethanolamine*. *Corrosion Science*, Volume 53, Issue 11, Říjen 2011, s. 3666-3671. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X11003593>
- [10] MOSKAL, G.: *Thermal barrier coatings: characteristics of microstructure and properties, generation and directions of development of bond*. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Volume 37, vyd. 2, Prosinec 2009, s 1-9.
- [11] ARAKI, T.; MOTOJIMA. S.: *Aluminide diffusion coatings on Inconel 738 using a pre-heated $AlCl_3 + H_2$ gas mixture*, *Materials Science and Engineering: B*, Volume 39, vyd. 1, Květen 1996, s. L1-L4. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0921510795015310>

- [12] POLLOCK, T. M.; TIN, S.: *Nickel-Based Superalloys for Advanced Turbine Engines: Chemistry, Microstructure, and Properties*. Journal of Propulsion and Power . 2006, s. 1-14 [cit. 2013-05-22].
Dostupné z: <http://deepblue.lib.umich.edu/bitstream/handle/2027.42/77223/AIAA-18239-462.pdf>
- [13] ZHU, D.; ZHANG, X.; DING, H.: *Tool wear characteristics in machining of nickel-based superalloys*. International Journal of Machine Tools and Manufacture, Volume 64, Leden 2013, s. 60-77.
Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0890695512001575#gr1>
- [14] RAHMAN, M.; SEAH, W.K.H.; TEO T.T.: *The machinability of inconel 718*. Journal of Materials Processing Technology, Volume 63, vyd. 1–3, Leden 1997, s. 199-204.
Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924013696026246>
- [15] JULIŠ, M.: *Účinek dlouhodobého creepu na změnu struktury lité slitiny Inconel 713 LC*. Brno: VUT FSI, 2004
- [16] ZIMINA, L. N.; SVESHNIKOVA, G. A.; SUKHOVA, E. E.: *Heat-resistance alloys hardened with Ni₃Nb*. Metal Science and Heat Treatment, Březen 1969, Volume 11, vyd. 3, s. 185-189. ISSN: 1573-8973
- [17] ČELKO, L.; KLAKURKOVÁ, L.; ŠVEJCAR, J.: *Diffusion in Al-Ni and Al-NiCr Interfaces at Moderate Temperatures*. Defect and diffusion Forum, Vols. 297-301 (2010), s. 771-777.
- [18] *KEY to METALS* [online]. 2012 [cit. 2012-10-05].
Dostupné z: <http://www.keytometals.com>
- [19] LA, P.; BAI, M.; XUE, Q.; LIU, W.: *A study of Ni₃Al coating on carbon steel surface via the SHS casting route*. Surface and Coatings Technology 113 (1999), s. 44–51.
Dostupné z: <http://atmsp.whut.edu.cn/resource/pdf/7979.pdf>
- [20] RYZMAN, K.; MOSER Z.: *Calorimetric studies of the enthalpies of formation of Al₃Ni₂, AlNi and AlNi₃*. Progress in Materials Science, Volume 49, vyd. 3–4, 2004, s. 581-606.
Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642503000525>
- [21] GARG, S.P.; KALE, G.B.; PATIL, R.V.; KUNDU T.: *Thermodynamic interdiffusion coefficient in binary systems with intermediate phases*. Intermetallics, Volume 7, Issue 8, Září 1999, s. 901-908.
Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0966979598001393>
- [22] MAZANCOVÁ, E.: *Studijní opora – Materiály pro náročné aplikace*. VŠB, Technická univerzita Ostrava, 2008, s. 1-62.
Dostupné z: <http://www.fmmi.vsb.cz/miranda2/export/sites-root/fmmi/cs/okruhy/urceno-pro/studenty/podklady-ke-studiu/studijni-opory/636-Mazancova-Materialy-pro-narocne-TA.pdf>

- [23] DURAND-CHARRE, M.: *The Microstructure of Superalloys*. Gordon & Breach science publisher, Amsterdam, 1997.
- [24] NĚMEC, K.: *Vliv podmínek zatěžování na strukturu a vlastnosti litých niklových superslitin*. Dizertační práce, VUT Brno 2005.
- [25] *Studijní opory VUT Brno* [online]. 2012 [cit. 2012-01-14] Inconel 713LC. Dostupné z http://ime.fme.vutbr.cz/files/Studijni%20opory/PHMV/ni_i713.php
- [26] RAE, C.M.F.; HOOK, M.S.; REED, R.C.: *The effect of TCP morphology on the development of aluminate coated superalloys*. Materials Science and Engineering, vol 396, Duben 2005.
- [27] POSPÍŠILOVÁ, S.; PODRÁBSKÝ, T.; HAKL, J.; VLASÁK, T.: *Vliv creepu na strukturu a vlastnosti povrchových vrstev u niklových superslitin*. Metal 2007, Hradec nad Moravicí, s. 1-8.
Dostupné z: http://www.metal2013.com/files/proceedings/metal_07/Lists/Papers/113.pdf
- [28] POKLUDA, J; KIANICOVÁ, m.: *Damage and Performance Assesment of Protective Coatings on Turbine Blades*, METAL 2011, VUT Brno, s. 1-25. Dostupný z: <http://cdn.intechweb.org/pdfs/12092.pdf>
- [29] DEODESHMUKH, V.; GLEESON, B.: *Evaluation of the hot corrosion resistance of commercial β -NiAl and developmental γ -Ni₃Al + γ -Ni-based coatings*, Surface and Coatings Technology, Volume 202, Issues 4–7, 15 Prosinec 2007, s. 643-647.
Dostupný z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897207006330>
- [30] FORMANEK, B.; SZCZUCKA-LASOTA, B.: *Hight-temperature corrosion resistance of NiAl(Cr)-Al₂O₃ coating in N₂+9%O₂+0,2% HCl+0,08% SO₂ atmosphere*. Journal of Achievements in Material and Manufacturing Engineering, Prosinec 2010, vol. 43, issue 2, s. 1 – 11.
Dostupný z: http://www.journalamme.org/papers_vol43_2/4327.pdf
- [31] HAYNES, J. A.; ZHANG, Y.; COOLEY, K. M.; WALKER, L.; REEVES, K. S.; PINT, B. A.: *High-Temperature Diffusion Barriers for Protective Coatings*. Prezentace Oak Ridge National Laboratory, 2008, s.1-20. Dostupné z: http://www.ornl.gov/sci/de_materials/documents/Pint04.04Diffbarposter.pdf
- [32] BAI, CH.; LUO, I.; KOO, CH.: *Improvement of high temperature oxidation and corrosion resistance of superalloy IN-738LC by pack cementation*. Surface and Coatings Technology, Volume 183, Issue 1, Květen 2004, s. 74-88. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S025789720301140X>
- [33] XU, Y.; YAN, X.: *Chemical vapor deposition*. Engineering Materials and Processes, Springer, London 2010, s.1-352. ISBN 1619-0181

- [34] SPEAR K. E.: *Principles and applications of chemical vapour deposition*. Pure Appl Chem, 1982, s. 1297–1311.
- [35] PIERSON, H. O.: *HANDBOOK OF CHEMICAL VAPOR DEPOSITION (CVD) Principles, technology and Applications*. Noyes Publications Park Ridge, New Jersey, U.S.A., 1999. ISBN 0-8155-1432-8
- [36] VISUTTIPIKUTUL, P.; LIMVANUTPONG, N.; YONGVANICH, N.; SRICHROENCHAI, P.; WANGYAO, P.: *Aluminization of High Purity Nickel by Powder Liquid Coating*. Chiang Mai J. Sci. 2009, vol. 36, s. 331-339.
- [37] VOUDOURIS, N.; CHRISTOGLU, Ch.; ANGELOPULOS, G. N.: *Formation of aluminide coatings on nickel by a fluidised bed CVD process*. Surface and Coatings Technology, Volume 141, Issues 2–3, Červen 2001, s. 275-282. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897201011938>
- [38] TAMARIN, Y.: *Protective coatings for turbine blades*. ASM International, 2002, 247s. ISBN 1615030700
- [39] *Sulzer: Selective Chemical Vapor Deposition (CVD)* [online]. 2013 [cit. 2013-03-04]. <http://www.sulzer.com/de/Products-and-Services/Turbomachinery-Services/Repair-Services/Coatings/Selective-Chemical-Vapor-Deposition-SE-CVD>
- [40] KOO, Ch.; BAI, Ch.; LUO, Y.: *The structure and high temperature corrosion behavior of pack aluminized coatings on superalloy IN-738LC*. Materials Chemistry and Physics, Volume 86, Issues 2–3, Srpen 2004, s. 258-268. Dostupné z <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058404000331>
- [41] MURAKAMI, K.; NISHIDA, N.; OSAMURA, K.; TOMOTA, Y.: *Aluminization of high purity iron by powder liquid coating*. Acta Materialia, Volume 52, Issue 5, Duben 2004, s. 1271-1281. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645403007092>
- [42] ARZAMASOV, B. N.; BELIAVSKIY, L. M.; STROGANOV, G. B.: *Circulating Method of Diffusion Coatings Application*, Vestnik Machinostroeniy, N 11, 1991, s. 43–48.
- [43] WARNES, B. M.; PUNOLA, D. C.: *Clean diffusion coatings by chemical vapor deposition*. Surface and Coatings Technology, Volumes 94–95, Říjen 1997, s. 1-6. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897297004672>
- [44] GOWARD, G. W.; BOONE, D. H.: *Mechanism of formation of diffusion aluminide coatings on nickel-base superalloys*. Oxidation of Metals, Kluwer Academic Publishers-Plenum Publishers, Zář 1971, Volume 3, issue 5, s. 475-495. ISSN: 0030-770X

- [45] MEHRER, H.: *Diffusion in solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*. Springer Series in Solid-State Sciences. Srpen 2007, vyd. 1, 651s. ISBN 978-3-540-71486-6
- [46] *Alloy Design Data Generated for B2-Ordered Compounds* [online]. 2013 [cit. 2013-03-22]. <http://www.grc.nasa.gov/WWW/RT/RT2002/5000/5120noebe.html>
- [47] HLAVÁČOVÁ, I.: *Studijní text-Aplikované fyzika-Přenosové jevy*. FBI-VŠB-TU Ostrava, 2013, s. 1-10.
Dostupné z: http://if.vsb.cz/Kontakt/Hlavacova/af_vyuka/termodynamika_procesy.doc
- [48] ČELKO, L.: *Interakce několika prvků při difuzi do povrchu kovových materiálů*. Dizertační práce, VUT Brno 2009.
- [49] WEI, H.; SUN, X.; ZHENG, O.; GUAN, H.; HU, Z.: *Estimation of interdiffusivity of the NiAl Phase in Ni–Al binary system*. Acta Materialia, Volume 52, Issue 9, Květen 2004, s. 2645-2651.
Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645404000898>
- [50] FIALA, J., KRAUS, I.: *Povrchy a rozhraní*. Nakladatelství ČVUT, Praha. 2009. 299 s. ISBN 978-80-01-04248-9.
- [51] LE PÉVÉDIC, S.; SCHMAUS, D.; COHEN, C.: *Growth of Ni–Al alloys on Ni(1 1 1), from Al deposits of various thicknesses: (II) Formation of NiAl over a Ni₃Al interfacial layer*. Surface Science, Volume 601, Issue 2, Leden 2007, s. 395-410.
Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602806010478>
- [52] *Thomas-sourmail.net: Aluminides coating* [online]. 2013 [cit. 2013-03-28]. <http://thomas-sourmail.net/coatings/aluminides.html>
- [53] WU, Q.; LI, S.; MA, Y.; GONG, S.: *Study on behavior of NiAl coating with different Ni/Al ratios*. Vacuum, Volume 93, Červenec 2013, s. 37-44.
Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X13000043>
- [54] *Amc-diffusioncoatings.freeservers.com: Diffusion Coatings Information Page* [online]. 2013 [cit. 2013-03-28]. <http://amc-diffusioncoatings.freeservers.com/photo6.html>
- [55] FUJIWARA, K.; HORITA, Z.: *Measurement of intrinsic diffusion coefficients of Al and Ni in Ni₃Al using Ni/NiAl diffusion couples*. Acta Materialia, Volume 50, Issue 6, 2 Duben 2002, s. 1571-1579.
Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645402000186>
- [56] NAKAMURA, R.; TAKASAWA, K.; YAMAZAKI, Y.; IJIMA, Y.: *Single-phase interdiffusion in the B2 type intermetallic compounds NiAl, CoAl and FeAl*. Intermetallics, Volume 10, Issue 2, Únor 2002, s. 195-204.
Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096697950100125X>

Přílohy

PŘÍLOHA 1: Výsledky měření tloušťky vrstev

PŘÍLOHA 2: Výsledky měření mikrotvrdomosti

PŘÍLOHA 3: Výsledky chemické mikroanalýzy