

ČVUT v Praze, Fakulta strojní Výzkumný a zkušební ústav Plzeň s.r.o. Inženýrská akademie ČR Česká společnost pro nové materiály a technologie



16. konference

PŘÍNOS METALOGRAFIE PRO ŘEŠENÍ VÝROBNÍCH PROBLÉMŮ

Sborník přednášek

Mariánské Lázně 3. – 5. září 2024

Kolektiv autorů

Sborník z 16. konference **Přínos metalografie pro řešení výrobních problémů** Mariánské Lázně, 3. – 5. září 2024

ISBN 978-80-01-07331-5 © V roce 2024 vydalo České vysoké učení technické v Praze ve spolupráci s Výzkumným a zkušebním ústavem Plzeň s.r.o. Zpracovala Fakulta strojní Vydání první Kontaktní adresa: Josef Kasl, Výzkumný a zkušební ústav Plzeň s.r.o., Tylova 1581/45, 301 00 Plzeň tel.: 420 371430760; e-mail: kasl@vzuplzen.cz Redigoval: Josef Kasl Náklad: elektronická verze Počet stran: 245

Odborný garant

prof. Ing. Petr Zuna, CSc. D.Eng.h.c.

Programový výbor

prof. Ing. Petr Zuna, CSc. D.Eng.h.c., FEng. – FS, ČVUT v Praze doc. RNDr. Josef Kasl, CSc., FEng. – VZÚ Plzeň doc. Ing. Jana Sobotová, Ph.D. - FS, ČVUT v Praze

Organizační výbor

doc. RNDr. Josef Kasl, CSc., FEng. – VZÚ Plzeň Terézia Němcová – FS, ČVUT v Praze Tomáš Prajs – FS, ČVUT v Praze Ing. Miroslava Matějová – VZÚ Plzeň
Ing. Jakub Horník, Ph.D. – FS, ČVUT v Praze Ing. Josef Duliškovič – VZÚ Plzeň

Generální partner konference

LECO INSTRUMENTE Plzeň spol. s r.o.

OBSAH

Příspěvky

1. Poohlédnutí za historií konference a současné aktivity IA ČR – spolupořadatele konference Václav Liška
2. Od in-situ analýz po elektronovou mikroskopii: komplexní přístup k řešení diagnostiky a životnosti
3. Výhody a úskalí 3D tisku titanových medicínských implantátů8 Dalibor Vojtěch
4. Strukturní analýza 3D tištěné TiNbCr slitiny navržené pro skladování vodíku …9 Pavlína Hájková, Jakub Horník, Elena Čižmárová, Petr Praženica, Jakub Horváth, Jiří Čapek a Karel Trojan
5. Application of Cold Spray protective coating on steel used in the pipeline industry
6. Chování únavových trhlin HVOF povlaku Cr ₃ C ₂ -NiCr po dynamickém impaktním testu
7. Analysis of stainless steel 316L coatings prepared by high-speed and conventional laser cladding
8. Vlastnosti nástrojové oceli H13 vyrobené různými aditivními technologiemi 40 Stanislav Němeček a Pavel Kubovec
9. Metallographic analysis of a failed cast upper ram of a die-forging hammer45 Renáta Palupčíková,Petra Váňová and Vlastimil Vodárek
10. Odzinkování jako příčina vzniku poškození mosazných armatur51 Jana Kosňovská, Gabriela Rožnovská a Zdeněk Kuboň
11. Analýza kavitačního poškození spojů trubek z oceli HR3C po creepových zkouškách vnitřním přetlakem60 Zdeněk Kuboň, Jana Kosňovská a Gabriela Rožnovská

12. Identifikace vedení ventilů na bázi Fe67 Břetislav Skrbek a Věra Jirásková
13. Lokální korozní napadení nerezavějících ocelí v potravinářském průmyslu73 Gabriela Rožnovská, Jana Kosňovská a Zdeněk Kuboň
14. Rozbor trhlin ve svarech kotlových trubek z oceli T24
15. Nové experimentální metody přípravy vzorků pro korelativní mikroskopii a obrazovou analýzu
Ondřej Ambrož, Jan Čermák, Patrik Jozefovič a Šárka Mikmeková
16. Microstructural Processes in Thermal Creep of Zirconium Nuclear Fuel Cladding Tubes
Petr Král, Květa Kuchařová, Marie Kvapilová, Jiří Dvořák, Jakub Krejčí, Václav Sklenička
17. Creepové poškození vyrovnávacího pístu turbínového rotoru
18. Collection of Replicas to Evaluate the Structural Condition of Steel after Thermal Ageing David Bricín, Zbyněk Špirit, and Jaroslav Brom
19. Metalografie jako nástroj k posouzení obrobitelnosti odlitků ze slitin Al-Si123 Barbora Bryksí Stunová
20. Comparison of the microstructure of ballistic steels after heat treatment with quenching and tempering and the Q-P process
21. Impact of Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of L- PBF Additively Manufactured AlSi10Mg Alloy
22. Problematika vlivu zpracování oceli S355J2 na magnetické vlastnosti132 Elena Čižmárová, Jakub Horník a J. Sedláček
23. Příprava tenkých a práškových radioaktivních vzorků pro analýzy radiačně-indukovaného poškození pomocí elektronové mikroskopie a rentgenové difrakce

24. Automated pattern recognition in metallographic samples via Al-driven computer vision	140
25. Zjišťování vlastností svarových spojů Milan Vnouček	141
26. Hydrogen Embrittlement of X52 Electrolytically Charged Pipeline Steel Hana Jirková, Josef Duliškovič, David Aišman and Josef Kasl	142

Prezentace firem

F1. LECO: Kompletní řešení pro Materialografii a Metalografii
F2. Průmyslový stolní SEM Phenom XL s LIVE EDS mapováním x Filip Vymyslický (ANAMET s.r.o.)
F3. Metalco Testing představuje novou metodu měření meze pevnosti a kluzu indentační metodou
F4. LAM PLAN, specialists in the preparation of metallographic samples173 Guillaume Lardon (TSI System s.r.o.)
F5. Metalografická laboratoř JD Dvořák
F6. Technická čistota dle VDA 19 a ISO 16232x Viktor Škorík (SPECION, s.r.o.)
F7. Electron microscopy focused on material science" ZEISS GEMINI

Rejstřík autorů

Α	Aišman, David2, 142 Ambrož, Ondřej91 Aparicio, Claudia133
В	Bech, Luděk
С	Coufal, Vladislav
D	Daniel, Josef
Е	
F	Fencl, Zdeněk133 Fikrlová, Růžena85 Frank, Jiří20
G	GávelováPetra133
н	Halodová,Patricie
СН	
J	Jeníček, Štěpán
К	Kasl, Josef 2, 85, 142 Koc, Jaroslav 109 Kosňovská, Jana 51, 60, 73 Král, Petr 103 Krejčí, Jakub 103 Kuboň, Zdeněk 51, 60, 73 Kubovec, Pavel 40 Kučerová, Ludmila 124 Kuchařová, Květa 103
L	Lardon,Guillaume,173 Liška, Václav1
М	Martínek, Petr34 Matěásko, Jan184

	Mikmeková, Šárka91
Ν	Nechypor, Oksana133
	Němeček, Stanislav40
ο	
Ρ	Palupčíková, Renáta45
	Praženica, Petr9
Q	
R	Rosnecký, Vít133
	Rožnovská, Gabriela51, 60, 73
S	Sedláček, J132
	Skála, Ondřej27
	Sklenička, Václav103
	Skrbek, Břetislav67
	Smolík, Luboš140
	Sobotová, Jana125
	Steinbach, Václav140
	Skorpík, Viktorx
	Spirit, ∠byněk11/
	Stencek, Micha148
Т	Trojan, Karel9
U	
V	Váňová, Petra45
	Vnouček, Milan141
	Vodárek, Vlastimil45
	Vojtěch, Dalibor8
	Vymyslický, Filipx
Х	
v	

Y	
Ζ	

Generální partner konference



cz.leco.com info_cz@leco.com

Partner konference



EMPOWERING RESULTS

www.anamet.cz sales@anamet.cz

ANAMET s.r.o.

Metalco Testing, s.r.o.



www.metalco.cz info@metalco.cz



TSI System s.r.o. www.tsisystem.cz info@tsisystem.cz



JD Dvořák, s.r.o. www.jddvorak.cz info@jddvorak.cz



SPECION, s.r.o. www.specion.cz info@specion.cz

Vystavovatel konference



JEOL(Europe) SAS – BRANCH OFFICE https://www.jeol.fr jeol.praha@jeol.fr



Seeing beyond

Carl Zeiss spol. s r.o. – ZEISS Group www.zeiss.com/microscopy katarina.matesova@zeiss.com



Je vždy příjemnější, když vše jde jako po drátku. Eliminace chybovosti každého jednotlivého kroku je základem správnosti Vašich výsledků. Komplexní řešení společnosti LECO založená na robustním vybavení s intuitivním ovládáním Vám pomohou k dosažení vysoké efektivity práce s výbornou opakovatelností výsledků analýz. Garantujeme, že nabízená řešení budou skvěle fungovat v každé laboratoři bez rozdílu, jedná-li se o rutinní laboratoř s vysokým počtem vzorků, či expertní laboratoř.





O NÁS

Naše společnost pokračuje v dlouhé tradici materiálového výzkumu, vývoje a inovací strojírenského koncernu ŠKODA. Zaměřujeme se na sektor energetiky, výroby dopravních prostředků, přesné strojírenství a letectví.

Mezi hlavní poskytované služby patří výzkum a vývoj moderních průmyslových povlaků aplikovaných kombinací technologií žárového nástřiku a tepleného zpracování, komplexní materiálová diagnostika a zkušebnictví, pokročilá datová věda v kombinaci s pevnostními a termodynamickými výpočty a dalšími specifickými materiálově orientovanými službami.

Našim cílem je rozvíjet průmyslový výzkum, který má smysl a praktické využití pro konkrétní firmy, produkty a infrastrukturu.



K našim klíčový výzkumným a obchodním partnerům patří například ČEZ a.s., SIEMENS Mobility, Siemens Energy, ŠKODA Group, Škoda Auto, Alstom, Électricité de France, Doosan Škoda Power, Australský UGL, Faively Transport, Pesa, Rauschert Heinersdorf-Pressig, Slovenské elektrarne a dalších více než 450 zákazníků.

CENTRUM APLIKOVANÉHO VÝZKUMU POVRCHOVÝCH ÚPRAV



ŽÁROVÉ NÁSTŘIKY

- Aplikace ochranných povlaků metodami žárových nástříků na bázi kovů, slitin, superslitin, cementů a keramiky.
- Výzkum, vývoj a poradenství.
- Doprovodné zkoušky, např. tribologické, abrazivní, erozní a adhezivní zkoušky.



TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ

- Tepelné a chemicko-tepelné zpracování polotovarů a součástí, šlechtění, žíhání v ochranné atmosféře N2.
- Nitridace plynu, cementace v prášku.
- Zkoušky tepelného zpracování kovových materiálů.

DYNAMICKÁ ZKUŠEBNA



 Akreditované testování pevnosti a únavové životnosti svařovaných konstrukcí dopravních prostředků jako jsou lokomotivy, vagóny, tramvaje, vozidla metra, autobusy, automobily nebo konstrukčních částí jiných strojních zařízení a generátorů elektrické energie.







ŽIVOTNOST A DIAGNOSTIKA



ZKUŠEBNA HLUK A VIBRACE

- Akreditované testování v oblasti hluku a vibrací.
- Měření vibrací, diagnostika a nápravná opatření.
- Kalibrace senzorů vibrací a vibračního zařízení.



ROBOTICKÉ INSPEKCE

- Inspekce zařízení pomocí vnitřních a vnějších dronů.
- Vizuální inspekce a dozor v lokalitě.
- · Měření optickými metodami.

MATERIÁLOVÉ ZKUŠEBNY





MATEMATICKÉ MODELOVÁNÍ

- Strukturální výpočty a výpočty šíření tepla.
- Simulace vibrací mechanických systému.
- Strojové učení a zpracování obrazu.

KALIBRAČNÍ LABORATOŘ



ZKUŠEBNA **METALOGRAFIE**

- Akreditované testování struktur materiálů
 Testování základních (kovy, slitiny, plasty, atd.).
- · Chemické rozbory materiálů.
- Korozní zkoušky.
- · Rozbory havárií a výrobních problémů.
- Životnost energetických zařízení.



MECHANICKÁ ZKUŠEBNA

mechanických vlastností převážně slitin železných a neželezných kovů, ale také plastů a kompozitních materiálů.

- komponent/polotovarů a také finálních výrobků.
- Vlastní výrobna zkušebních vzorků a speciálních zkušebních přípravků.



- . Kalibrace etalonů v oborech délka a rovinný úhel.
- Kalibrace dílenských měřidel, příměrných desek, příměrných pravitek.
- Kalibrace snímačů vibrací, vibrometrů, vibračních systémů.
- Kalibrace momentových klíčů.
- Kalibrace siloměrných systémů zatěžovacích strojů.
- Kalibrace siloměrných systémů pracovních válců.

(+420 371 430 700

www.vzuplzen.cz

obchod@vzuplzen.cz

Váš partner pro výzkum a inovace od roku 1907



— 1864–2024 ——

160 LET VÝUKY STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ V ČESKÝCH ZEMÍCH

ČVUT v Praze, Fakulta strojní ↑ Technická 4, 160 00 Praha 6 ↓ + 420 224 353 267 ⊠ dekan@fs.cvut.cz ♦ www.fs.cvut.cz



Celkový počet studentů v roce 2021/22 2263
Počet Ph.D. studentů v roce 2021/22
Počet akademických pracovníků
Počet publikací v impaktovaných
časopisech za rok 2022179
Počet patentů za rok 2022
Počet výzkumných projektů řešených
za rok 2022
Počet mezinárodních akcí pořádaných
v roce 20225
Fakulta spolupracuje s více než 400 průmyslovými

Fakulta spolupracuje s vice než 400 průmyslovými podniky z celého světa a z více než 100 univerzitami ze všech kontinentů.



Formule našich studentů slaví mezinárodní úspěchy

"Technické vzdělání je cesta ke smysluplnému a tvůrčímu uplatnění v profesním životě a ve společnosti."



doc. Ing. Miroslav Španiel, CSc. Děkan Fakulty strojní ČVUT v Praze

DĚKAN FAKULTY STROJNÍ ČVUT V PRAZE

Doc. Ing. Miroslav Španiel, CSc. působí na Fakultě strojní ČVUT od roku 1991, postupně na pozicích výzkumného pracovníka, odborného asistenta, docenta, vedoucího odboru pružnosti a pevnosti a vedoucího ústavu mechaniky biomechaniky a mechatroniky. Od roku 2014 byl místopředsedou Akademického senátu a v letech 2017 až 2021 předsedou Akademického senátu FS ČVUT v Praze.



Mezi dlouhodobé odborné zájmy Miroslava Španiela patří aplikace metody konečných prvků v inženýrských výpočtech, v posledních letech se věnuje modelům degradace, poškození a porušení materiálů. Je řešitelem nebo spoluřešítelem grantů GAČR, TAČR, MPO ČR i MV ČR a vedoucím pracovních balíČků v Centru kompetence automobilového průmyslu Josefa Božka a v Centru pokročilých leteckých technologií. S průmyslovou praxí spolupracoval zejména v problematice pevnosti potrubních systémů a tlakových nádob.

Doc. Španiel je členem několika profesních organizací. Působí v Radě Ústavu termomechaniky AV ČR, v oborové radě oboru Mechanika tuhých a poddajných těles a prostředí na FS ČVUT a v oborové radě oboru dopravní prostředky a infrastruktura na dopravní fakultě Jana Pernera Univerzity Pardubice. Je také členem hlavního výboru České společnosti pro mechaniku a hodnotitelem programu Theta TAČR a podílel se na několika odborných konferencích. Jako autor nebo spoluautor 17 publikací v impaktovaných časopisech byl mnohokrát citován.



STRUČNĚ Z HISTORIE

V první polovině 19. století se začala rychle rozvíjet průmyslová výroba, v rámci habsburské říše zvláště v Českém království. Tomu se musel přizpůsobit obsah výuky, změny specializací i studijní osnovy. V té době probíhala také jazyková emancipace českého národa. Nejdříve se z fyziky oddělila specializovaná výuka mechaniky a v roce 1863 byl vydán organický statut, který Pražskou polytechniku ustavil z dnešního pohledu již jako moderní vysokou školu. Rok 1864, kdy na Pražské polytechnice byly zřízeny čtyři studijní odbory: stavi-



telství vodní a silniční, stavitelství vodní a silniční, stavitelství pozemní, strojnictví a technická lučba (chemie), si Fakulta strojní připomíná jako rok svého založení. Od této doby se vyučují specializované předměty strojnictví a mluví se již o schopnosti samostatně vytvořit technické dílo, jako o podstatě inženýrství.

VÝZNAM STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ PRO HOSPODÁŘSTVÍ

Při tomto výročí se můžeme podívat na vývoj a perspektivy strojírenských oborů. To se odvíjí od podstaty strojařiny a jejího významu pro hospodářství každé průmyslové země.

Strojní inženýrství se nezabývá jen stroji z průmyslové revoluce. Jeho působnost je daleko širší. Máme-li cokoli vyrobit průmyslově, to znamená sériově, bez lidské námahy a s minimálními náklady, musíme to vyrobit na strojích postupy strojního inženýrství. Mámeli vyrobit jakékoli zařízení se špičkovými vlastnostmi, opět musíme použít postupy strojního inženýrství. Fyzikální princip funkčnosti výrobku navrhnou fyzikové, chemici, elektrotechničtí nebo stavební inženýři, ale vlastní výrobek nakonec musí navrhnout a vyrobit strojaři. Strojařina je tak základem veškerého moderního průmyslu a je-li země průmyslová, pak je rozhodujícím faktorem udržitelnosti hospodářství a životní úrovně takové země.



HLAVNÍ VÝVOJOVÉ RYSY

Z perspektivy 150 let vývoje lze určit hlavní vývojové rysy strojního inženýrství. Především je to provádění návrhu vytvářeného výrobku ve virtuálním světě digitálním modelováním a simulací. Výrobek je navržen ve virtuálním světě



ve varkutaníh světu a trivk, a pak je zhmotněn výrobou často bez doteku lidské ruky. Dalším rysem je integrace fyzikálních oblastí, kde strojírenství působí. Tento rys vyvrcholil do mechatroniky, která vědomě kombinuje všechny použitelné fyzikální technologie ve spojení s elektronikou a inteligentním počítačovým řízením pro funkčnost nového inteligentního výrobku. Příklady vidíme v softwarové náhradě hmotně realizovaných funkcí (automobily, obráběcí stroje, fotoaparáty). Třetím rysem je neustálý růst účinnosti a produktivity práce. Mooreův zákona růstu výkonu procesorů sice pro strojařinu neplatí, ale zdvojnásobení až zdesateronásobení účinnosti a vlastností strojů a procesů dosahuje.

VÝHLED DO BUDOUCNOSTI

Fakulta strojní Českého vysokého učení technického v Praze prošla se strojařinou všemi vývojovými etapami od počátků průmyslové revoluce po dnešek a hrála při tom často aktivní roli. Jejích 17 ústavů pokrývá celé strojní inženýrství od matematiky a fyziky přes materiály a technologie po jednotlivé druhy strojů a procesů a ekonomiku podniků. O mnohých jsou uvedeny podrobnosti na dalších stránkách. Jejích 150 let historie je dlouhých a představuje velký závazek, ale i nadějný příslib dalšího rozvoje fakulty pro průmysl v Českých zemích založený na českých stroiních inženýrech.



Logaritmické pravítko pro výpočet převodu pro stroj na výrobu závitů (část nejstarší dochované investice FS ČVUT z roku 1865)



INŽENÝRSKÁ AKADEMIE ČESKÉ REPUBLIKY, O.S.



Národní třída 3, 110 000 Praha 1, Czech Republic Tel: +420 606 531 738; Web: http://www.eacr.cz/ E-mail: iacr@eacr.cz

Inženýrská akademie České republiky byla založena 7. února 1995. Tato nevládní organizace je výběrovým sdružením individuálních členů, jehož hlavním cílem je posílení, rozvoj a garance technických věd, technologií a technologických aktivit za účelem ekonomického a sociálního rozvoje i zvýšení konkurenceschopnosti národní ekonomiky. Je obdobou inženýrských akademií v zahraničí.

Cílem je nejen formální zvýšení prestiže inženýrského vzdělání a inženýrských povolání v naší republice, ale hlavně dopad na národní ekonomiku, což by mělo přispět k technickému rozvoji i růstu konkurenční schopnosti naší ekonomiky na domácím i zahraničním trhu. Členy IA ČR jsou vybraní pracovníci vysokých škol, ústavů AV, výzkumných ústavů, představitelé významných průmyslových podniků a státní správy. Inženýrská akademie tak vytváří most mezi akademickou sférou a praxí. Inženýrská akademie má své odborné sekce a pracovní komise. Obdobný mechanismus je uplatňován i v řadě zahraničních Inženýrských akademií. Lze předpokládat, že tato struktura napomůže členům IA v provázání jejich činnosti v souladu s potřebami našeho průmyslu a ekonomiky v jednotlivých oblastech.

Inženýrská akademie České republiky je výzkumnou organizací, organizuje nebo se spolupodílí na významných konferencích, seminářích, letních školách, na spolupráci s ústředními orgány státní správy, s orgány hlavního města Prahy i dalších regionů, s průmyslovými podniky a dalšími organizacemi. Jde o spolupráci v tvorbě, či posuzování vybraných technických projektů, o expertní, hodnotitelskou a další odbornou technickou činnost garantovanou IA ČR a jejími špičkovými odborníky.

Inženýrská akademie ČR je řádným členem celosvětového sdružení inženýrských akademií CAETS a Evropského sdružení inženýrských akademií EURO-CASE. Toto zapojení umožňuje participaci na významných mezinárodních projektech a aktivitách a propaguje českou techniku v zahraničí.

Návrhy na nové členy Inženýrské akademie ČR je možno podávat prostřednictvím nominačního výboru IA ČR, předsedou je prof. Ing. František Hrdlička, CSc., FEng., sekretariát IA ČR je v Praze 1, Národní třída 3, 111 42 Praha 1.



Člen federace evropských materiálových společností – FEMS

www.csnmt.eu

Zaměření činnosti a cíle společnosti

Česká společnost pro nové materiály a technologie, založená v roce 1993, je dobrovolným sdružením individuálních a kolektivních členů, kteří mají bydliště (sídlo) v České republice. Řídí se vlastními stanovami. Od roku 2004 je členem Českého svazu vědeckotechnických společností (ČSVTS), který je dobrovolným sdružením 66 nezávislých vědeckých společností v České republice.

Činnost ČSNMT je zaměřená na všestranné rozvíjení tvůrčích schopností a odborných znalostí členů, uspokojování jejich odborných a společenských potřeb, na podporu vědeckotechnického rozvoje v oblasti nových materiálů a technologií, včetně jejich aplikace ve výrobní praxi a podporu mezinárodní spolupráce.

Činnost společnosti spočívá zejména v:

- organizování odborných styků, výměně zkušeností a společném řešení odborných problémů
- rozšiřování informací o nových materiálech a technologiích
- podporování a sponzorování výzkumu, vývoje a aplikace nových materiálů a technologií
- organizování transferu nových technologií mezi kolektivními členy společnosti
- podporování a propagování výuky materiálového inženýrství na vysokých školách, včetně postgraduálního doktorského studia
- podporování absolventů vysokých škol na počátku jejich kariéry a v péči o růst jejich tvůrčí způsobilosti
- organizování spolupráce a výměny zkušeností a informací atp. s příbuznými společnostmi v tuzemsku i zahraničí
- řešení národních i mezinárodních projektů výzkumného i nevýzkumného charakteru

Odborné tematické oblasti

Kovy, polymery, sklo a keramika, uhlíkové materiály, materiály pro elektrotechniku a elektroniku, textilní materiály, stavební materiály, biomateriály, nanomateriály a nanotechnologie, povrchové inženýrství, pokrokové technologie výroby a zpracování materiálů, charakterizace a zkoušení materiálů.

Organizační uspořádání společnosti

Organizační struktura ČSNMT je vybudována na principech dobrovolnosti, demokracie a vzájemné spolupráce. Nejvyšším orgánem společnosti je generální shromáždění. Mezi zasedáními práci řídí řídicí výbor. Činnost řídicího výboru a společnosti jako celku kontroluje kontrolní komise.

Hlavní trvalé aktivity

- Vydávání publikace "Průvodce systémem státní podpory výzkumu a vývoje v České republice"
- Vydávání příruček
- Vydávání elektronické publikace "Zpravodaj ČSNMT"
- Spolupořádání mezinárodních konferencí "METAL", "NANOCON", "MSMF", "COMAT" a konferencí "Přínos metalografie pro řešení výrobních problémů"
- Spolupořádání národních konferencí "Żvyšování životnosti komponent energetických zařízení v elektrárnách" a "Dny tepelného zpracování"
- Organizování účasti českých doktorandů na mezinárodních konferencích Junior Euromat v Lausanne

Mezinárodní spolupráce

Od roku 1993 je členem Federace evropských materiálových společností (FEMS), sdružující 22 materiálových společností ze 20 evropských zemí.

Sídlo ČSNMT

Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1 tel.: +420 221 082 329, e-mail: csnmt@csnmt.cz

Poohlédnutí za historií konference a současné aktivity IA ČR – spolupořadatele konference

Václav Liška

liska.vaclav55@gmail.com

Vážení a milí účastníci konference Přínos metalografie,

rád bych poděkoval pořadatelům za možnost podělit se s Vámi o několik vzpomínek, nás pamětníků, této velmi úspěšné konference.

Dovolte mi zavzpomínat na pana Košeleva a jeho metalografický atlas, který byl učebnicí všech začínajících metalografů. O generaci mladší byli metalografové na všech významných pracovištích, ústavech po celé republice, v Praze, v Brně v Ostravě, v Bratislavě, v Košicích a také v Plzni.

Mezi zakládající osobnosti této konference patří pan profesor Petr Zuna a doc. František Jandoš. Tato konference byla pořádána v různých koutech naší vlasti. I přes mnohé překážky, žije. Je třeba i poukázat, že mnoho výborných konferencí zaniklo, jako např. korozářská, svářečská apod. V posledních letech je stále aktivní konference s názvem Zvyšování životnosti energetických zařízení, pořádaná na Srní společností VZÚ Plzeň a v příštím roce oslaví tato konference 20. výročí. ČVUT organizuje konferenci Aplikovaná mechanika ve Svratce a ZČU v Plzni pořádá konferenci Dynamické namáhání konstrukcí na Srní.

Současná doba ale není příznivě nakloněná pořádání těchto odborných akcí, i když před námi jsou velké výzvy, jako např. dostavba jaderných bloků v Dukovanech, kde metalografie bude hrát důležitou roli, ale dnes si to málokdo z odpovědných pracovníků uvědomuje.

Významnou roli v této problematice má Inženýrská akademie (IAČR). Jedná se o mezinárodně vedenou organizaci, která působí ve všech vyspělých zemích světa.

Přeji Vám všem mnoho příjemných chvil a získání dalších odborných poznatků.

Václav Liška

Od in-situ analýz po elektronovou mikroskopii: komplexní přístup k řešení diagnostiky a životnosti

David Aišman^{1,a*}, Josef Kasl^{1,b}, Hana Jirková^{1,c} a Josef Duliškovič^{1,d}

¹Výzkumný a zkušební ústav Plzeň s.r.o., Tylova 1581/46, 301 00 Plzeň, Česká republika ^aaisman@vzuplzen.cz, ^bkasl@vzuplzen.cz, ^cjirkova@vzuplzen.cz, ^dduliskovic@vzuplzen.cz

*corresponding author

Klíčová slova: fraktografie, creep, energetický sektor, metalografie

Abstrakt.

Tento příspěvek se zabývá moderními metodami a technikami používanými pro diagnostiku materiálů s cílem předcházet provozním selháním a zvyšovat životnost zařízení v energetickém sektoru. Zaměřuje se na nedestruktivní zkoušení (NDT), mikroskopické techniky, semi-destruktivní odběr materiálu a fraktografický rozbor. Dokument také prezentuje praktické aplikace těchto metod na příkladech, jako je kontrola parovodů, analýza poškození trubek a stanovení shody materiálů. Tyto příklady ilustrují, jak lze tyto metody účinně využít k diagnostice a optimalizaci materiálů v průmyslové praxi.

Úvod

Cílem každého provozovatele zařízení je předcházet provoznímu selhání jednotlivých komponent, a tím zabránit finančním ztrátám. Zdokonalení počítačových modelů spolu s pokročilými materiálovými zkouškami vedlo k zpřesnění numerických simulací při návrhu konstrukčních součástí a celků stejně jako predikci životnosti. Díky pokročilými metodám nedestruktivního zkoušení (NDT) je také možno snáze zkoumat materiály a jejich defekty bez nutnosti jejich demontáže nebo zničení. NDT kontroly zahrnují například rozměrové 3D scanování pro stanovení malých provozních deformací, akustickou emisi, ultrazvukové testování phassed array, aktivní termografii, magnetickou indukci, indukční snímání nebo dielektrickou spektroskopii [1]. NDT kontroly mají řadu výhod, jako jsou rychlost, bezpečnost, a nižší náklady. Na druhou stranu tyto metody nemohou poskytnout detailní informace o mikrostrukturálních změnách, které probíhají v materiálu vlivem provozních zatížení.

Mikroskopické techniky světelné a elektronové mikroskopie se v posledních 30 letech podstatně změnily a rozšířily. Díky pokroku v oblasti elektroniky, software a hardware se zvýšila kvalita obrazu, rozlišení, hloubka ostrosti, kontrast, barevnost, kvantitativní analýza a celkové rychlost při zpracování obrazu. V oblasti elektronové mikroskopie je jednou z oblastí, která prodělala velký pokrok, in-situ mikroskopie která je schopna zachytit strukturní změny, které probíhají v materiálu pod vlivem vnějších faktorů, jako je teplota, zatížení, korozní prostředí nebo záření. Tyto změny pak nevyhnutelně ovlivňují vlastnosti a životnost materiálu při reálných provozních podmínkách. Mezi typické aplikace in-situ mikroskopie patří studium fázových transformací, sferoidizace fází, vznik a rozvoj kavit, oduhličení a jiné [2]. In-situ mikroskopie tak poskytuje cenné informace pro pochopení a optimalizaci vlastností a životnosti materiálů. V praxi však mohou nastat případy, kdy výše uvedené techniky nedostačují, ke zhodnocení stavu zařízení. Typicky se jedná o zařízení a konstrukce bez řádné výkresové dokumentace, s chybějícími údaji o provozních hodinách nebo pokud zařízení pracuje mimo rozsah plánovaných provozních parametrů. V těchto případech je potřeba soubor zkoušek doplnit o stanovení aktuálních mechanických vlastností. Jednou z mála možností je semi-

destruktivní odběr materiálu, např. pomocí EDSE (Electric Discharge Sampling Equipement) [3]. Zařízeni pracuje na elektrojiskrovém principu odběru materiálu. Díky tomu nedochází k ohřevu odebíraného materiálu a vzorky ani diagnostikované zařízení nejsou odběrem ovlivněny. Z odebraného materiálu je možné vyrobit miniaturní zkušební tělesa případně tělesa pro zkoušku Small Punch Test (SPT) [4-5].

Přes veškerou snahu pak může docházet k selhání materiálu. Pokud k tomu dojde, je klíčové stanovit kořenovou příčinu, aby bylo možné předejít opětovanému selhání. Pomocí fraktografického rozboru je možné zjistit příčinu a mechanismus lomu, identifikovat přítomnost defektů nebo poruch, posoudit způsob zatížení a stanovit směr šíření trhliny. K tomu je nezbytný elektronový mikroskop, díky kterému je možné zrealizovat detailní morfologie lomové plochy, chemickou mikroanalýzu a další.

Při použití mikroskopických technik je třeba vzít v úvahu, že kvalita a spolehlivost získaných dat závisí na mnoha faktorech, přípravou vzorků počínaje přes volba zkoušek, nastavení přístrojů až po interpretace výsledků. Všechny tyto aspekty vyžadují určitou úroveň znalostí a zkušeností ze strany osob provádějící analýzu. Nezkušená nebo neškolená obsluha může ovlivnit výsledky mikroskopie několika způsoby, například:

- Nesprávnou kalibrací nebo zaostření mikroskopu, což může vést k rozmazanému, zkreslenému nebo neostrému obrazu.

- Nedostatečnou nebo nadměrnou preparací vzorků, což může poškodit, kontaminovat nebo změnit strukturu nebo chemické složení materiálu.

- Nevhodnou volbou detektorů, filtrů, zvětšení, napětí, proudu nebo doby expozice, což může ovlivnit kontrast, rozlišení, jas, barvu nebo kvantitativní analýzu obrazu.

- Nekritickou nebo chybnou interpretací výsledků, což může vést k nesprávným závěrům nebo zanedbání důležitých informací.

Proto je důležité, aby obsluha mikroskopu byla dobře seznámena s principy a možnostmi dané mikroskopické techniky, s technickými specifikacemi a omezeními použitého mikroskopu, s metodami a protokoly přípravy vzorků, s analýzou a zpracováním obrazu a s literaturou a normami v oblasti mikroskopie.

V následujících pasážích jsou uvedeny některé příklady z praxe, které byly řešeny teamem oborných pracovníků VZU Plzeň.

Práce pro elektrárny a teplárny období 2022 – 2024

Stanovení poškození parovodů a jejich riziko pro další provoz. V klasických elektrárnách a teplárnách je vedle koroze běžným způsobem degradace materiálu také creepové poškození. To se často vyskytuje na komponentech pracujících za vysokých teplot a tlaků, jako jsou parovody, turbíny, výměníky tepla nebo armatury. Jednou z osvědčených metod prevence je nedestruktivní kontrola pomocí metalografických replik, která spočívá v zachycení povrchu sledovaného materiálu pomocí speciální repliky. Tato replika je po sejmutí analyzována pod světelným nebo elektronovým mikroskopem, což umožňuje zjistit četnost a orientaci kavit. S výhodou je tato technika použita ve stísněných prostorách kde nelze využít metodu přenosného mikroskopu.

Společnost VZÚ Plzeň byla požádána o kontrolu vybraných částí hlavního parovodu, T – kusů a Y – kusu na kotli K3 a hodnocení stavu mikrostruktury a kavitačního poškození z pohledu její degradace vlivem dlouhodobého provozu za vysokých teplot. Postup byl realizován dle standardu VGB-S-517, který klasifikuje výskyt a charakter projevů kavitačního (creepového) poškození prostřednictvím přiřazených stupňů, čímž je zároveň klasifikována i závažnost tohoto projevu degradace. Struktura byla ve většině míst tvořena feritickými zrny a vyprecipitovanými karbidy, které se vyskytovaly po hranicích i uvnitř zrn (odpovídá klasifikačnímu stupni struktury IV až V). Z hlediska zkoumaných struktur bylo kavitační poškození ve sledovaných místech dle standardu NTD A.S.I. možné hodnotit stupněm v rozmezí 2a až 4b. Stupeň 2a značí výskyt izolovaných kavit s maximální četností < 400 kavit/mm². Nejzávažnější projevy degradace jsou hodnoceny stupněm 4b, který představuje značné

množství mikrotrhlin o velikosti od 400 µm až po 2 mm (Obr 1). Bohužel je tento stav nezpůsobilý pro další provoz a před opětovným spuštěním bylo nutné inkriminované části vyměnit.



Obr. 1 Creepové poškození ve stupni 4b

Rozbor porušení přehřívákové trubky. Cílem práce bylo stanovit mechanismus a potažmo příčinu porušení trubky z PP 4. Trubka o vnějším nominálním průměru 38 mm a tloušť ce stěny 5 mm byla vyrobena z oceli 15 128.5. Pracuje při projektové teplotě 540 °C a tlaku 9,3 MPa. Počet provozních hodin při havárii byl 15 500 (její výměna proběhla v roce 2018). Při selhání došlo k roztržení trubky za provozu a úniku proudícího média (Obr. 2).



Obr. 2 Foto dodané poškozené trubky

Po dokumentaci dodané trubky byly v oblasti praskliny zhotoveny příčné řezy, kterými byly vyděleny menší vzorky. U nich byl pomocí binokulární lupy (BL) a řádkovacího elektronového mikroskopu (ŘEM) pozorování vnější a vnitřní povrch trubky. Prvkové složení bylo stanovováno metodou elektronové energiově disperzní spektroskopie RTG záření (EDX). Na příčných řezech byly zhotoveny metalografické výbrusy. Na nich byla pozorována makrostruktura a mikrostruktura

pomocí BL resp. světelného mikroskopu (SM). Na řezech byly stanoveny profily tvrdosti HV1. U havarované trubky (mimo oblast porušení) byly stanoveny mechanické hodnoty na základě provedení tahové zkoušky za pokojové teploty.

V oblasti vzniku trhliny v trubce z PP 4 došlo k výraznému ovlivnění materiálu působením zvýšené teploty a napětí. Původní bainiticko-feritická (případně perliticko-feritická) mikrostruktura se rozpadla na strukturu čistě feritickou s hrubšími karbidy vyloučenými na hranicích feritických zrn a s četnými jemnými karbidy vyloučenými intragranulárně i na hranicích. V materiálu došlo k formování kavit na hranicích feritických zrn creepovým mechanismem. Kavity postupně rostly, spojovaly se a vytvářely drobné trhlinky, které rostly od vnějšího povrchu trubky směrem do stěny (Obr. 3). Degradace nebyla rovnoměrné ani po obvodu ani po délce trubky. Nejintenzivněji k ní došlo pod tou částí vnějšího povrchu, na kterém se vyskytovala silná vrstva oxidů železa a aluminosilikátů obsahující i další prvky. Zabránila odvodu tepla vnášeného proudícím médiem do stěny trubky v této oblasti, která vedla ke koncentraci a zvýšení napětí v této oblasti. To spolu s vysokou teplotou vedlo k rozvoji creepového porušení.



Obr. 3 Creepové poškození přehřívákové trubky

Stanovení shody s předepsanou ocelí 1.6368 u vzorků z kotlového tělesa. Při provozní diagnostice parního bubnu byly přenosným tvrdoměrem naměřeny nedostatečné hodnoty tvrdosti. Cílem práce bylo odebrat z kotlového tělesa šest malých vzorků z vnitřního povrchu válcového pláště ve vyznačených místech. Na vzorcích stanovit chemické složení a porovnat shodu s ocelí 15NiCuMoNb5-6-4. A dále stanovit meze kluzu a pevnosti při 20 °C a 330 °C u všech vzorků. Pro odběr bylo zvoleno elektrojiskrové zařízení EDSE (Obr. 4). Vzhledem k malému objemu odebraného materiálu byly pro zkoušky vyrobeny nestandartní tělesa.

Ze stanovení chemického složení a tahových zkoušek vyplynulo, že odebrané vzorky odpovídají požadované oceli 1.6368 (15NiCuMoNb5-6-4). Jedná se o žárupevnou ocel pro tlakové nádoby pro mírně zvýšené teploty. Výsledky chemického rozboru a mechanických zkoušek při 20° C odpovídají i oceli 1.8909, ale to je jemnozrnná ocel s vyšší mezí kluzu v zušlechtěném stavu bez předepsaných hodnot mechanických vlastností při vyšších teplotách.



Obr. 4 Vnitřní plášť kotlového tělesa s patrnou částí odebraného materiálu pro analýzy

Trhliny na zázubu zámků lopatek 2 stupně VT rotoru. Při výměněně lopatek 2. stupně VT rotoru byly zhotovitelem opravy nalezeny na několika místech trhliny v tzv. "zázubech" pod uchycením lopatek (Obr. 5). Zadavatelem bylo požadováno stanovit příčinu vzniku a zanalyzovat rizika pro další provoz.

U dodaných vyříznutých fragmentů zázubů byl po dokumentaci proveden pomocí binokulární lupy a řádkovacího elektronového mikroskopu fraktografický rozbor lomových ploch a prohlídka boků zázubů. Lokální prvkové složení bylo zjišťováno metodou ED mikroanalýzy. Ze vzorku 109 byl v axiálním směru odříznut malý vzorek, na kterém byla sledována mikrostruktura materiálu rotoru pomocí SM a ŘEM. Metalografický výbrus byl leptán činidlem Nital. Na řezu byla orientačně změřena i tvrdost HV1.

Dodatečně byly dodány dva vzorky stěrů z povrchů rotoru. Jeden ve formě prášku ulpělého na buničitém papíru a jeden ve formě seškrabaných částic. Metodou EDX mikroanalýzy bylo určováno složení korozních produktů. Trhliny vznikly únavovým mechanismem. Byly iniciovány vesměs z ohnisek ležících na vnějším povrchu zázubu výhradně na sací straně. Ohniska trhlin jsou vázána na povrchové defekty vnější boční stěny zázubu (Obr. 6). Ty se mimo výskyt trhlin na povrchu zázubu nenacházejí. Defekty mají charakter důlků o velikosti desetin milimetru a hloubce asi do dvou desetin milimetru. Vytvářely se v oxidické vrstvě na povrchu zázubu křehkým porušováním této vrstvy a křehkým vylamováním jejích částic. Trhliny se šířily transkrystalicky. Jejich povrch je pokryt oxidickou vrstvou tvořenou jemnými krystalky oxidu železe zřejmě s menším podílem chrómu. Lokálně v místě otlaků je oxidická vrstva stmelena a rozmazána. Rozbor mikrostruktury odhalil další mikrotrhlinu v zázubu v místě pod lopatkou 109. Není tedy vyloučena přítomnost dalších trhlinek.



Obr. 5 Kolo VT2, trhlina na zázubu pod lopatkou 107, indikace při magnetické zkoušce – snímky poskytnuté zadavatelem



Obr. 6 Snímek lomové plochy, Elektronový mikroskop

Závěr

Článek poskytuje zevrubný přehled moderních metod používaných pro analýzu materiálů s cílem předejít jejich selhání a prodloužit jejich životnost. Nedestruktivní a semi-destruktivní techniky umožňují detailní analýzu bez poškození zkoumaných materiálů, což je klíčové pro jejich optimalizaci. Mikroskopické techniky a fraktografický rozbor poskytují hluboký vhled do strukturních změn a mechanismů selhání. Příklady z praxe, jako je kontrola parovodů a analýza trubek, potvrzují efektivitu těchto metod v reálném provozu, a ukazují na jejich význam pro bezpečnost a spolehlivost zařízení nejen v energetickém sektoru.

References

[1] Edited by G. Lacidogna, Mdpi AG, 2021, ISBN: 3036522921

[2] J.S. McCloy, RO Montgomery, P Ramuhalli, RM Meyer, SY Hu, Y Li, CH Henager Jr. and BR Johnson, Materials Degradation and Detection (MD2): Deep Dive Final Report, 2013, PNNL-22309. Richland, Washington: Pacific Northwest National Laboratory

[3] KMT – Kobe Material Testing Laboratory Group, https://en.kmtl.co.jp/service/attached/edse (acces 28. 08. 2024)

[4] S. Arunkumar, Overview of Small Punch Test. *Met. Mater. Int.* **26**, 719–738 (2020). <u>https://doi.org/10.1007/s12540-019-00454-5</u>

Nové experimentální metody přípravy vzorků pro korelativní mikroskopii a obrazovou analýzu

Dalibor Vojtěch^{1,a*}

¹VŠCHT Praha, Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika

^aDalibor.Vojtech@vscht.cz

Klíčová slova: korelativní mikroskopie, in situ příprava vzorků, automatizace, umělá inteligence, metalografie.

Abstrakt. V příspěvku budou ukázány výhody a oblasti použití technologie 3D tisku - zejména SLM - pro výrobu ortopedických, traumatologických a onkologických implantátů. Dále budou demonstrovány nejčastější typy vnitřních vad 3D výrobků, mechanismy jejich vzniku a jejich dopad na užitné vlastnosti implantátu.

Strukturní analýza 3D tištěné TiNbCr slitiny navržené pro skladování vodíku

HÁJKOVÁ Pavlína^{1,a}, HORNÍK Jakub^{1,b}, ČIŽMÁROVÁ Elena¹, PRAŽENICA Petr¹, HORVÁTH Jakub¹, ČAPEK Jiří², TROJAN Karel²

¹ČVUT v Praze, Fakulta strojní, Ústav materiálového inženýrství – Karlovo náměstí 13, 121 35 Praha 2, Česká republika

² ČVUT v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, Katedra inženýrství pevných látek – Trojanova 13, 12001 Praha 2, Česká republika

^apavlina.hajkova@fs.cvut.cz, ^bjakub.hornik@fs.cvut.cz

Keywords: skladování vodíku v pevné fázi, 3D tisk, TiNbCr, BCC mřížka, mikrostruktura

Abstrakt.

V této práci byla navržena slitina TiNbCr pro aplikace skladování vodíku v pevné fázi. Návrh slitiny vycházel z Hume-Rotheryho pravidel a termodynamických parametrů ΔH_{mix} a Ω , přičemž slitina byla koncipována jako jednofázová s BCC mřížkou. Vzorky byly syntetizovány ze slitinového prášku pomocí aditivní technologie metodou DED. Připravené vzorky byly tištěny s různými parametry a následně byla analyzována jejich struktura a fázové složení. Poté byl diskutován možný vliv těchto tiskových parametrů na vlastnosti slitin pro skladování vodíku.

Úvod

V současnosti je vodík často zmiňován jako potenciální řešení energetické krize, především v kontextu dekarbonizace těžkého průmyslu a přechodu od fosilních paliv. Jako nosič energie, nikoli její zdroj, vyžaduje výroba vodíku značné energetické náklady. Přestože má vodík velký potenciál přispět k udržitelnější energetické budoucnosti, jeho efektivní skladování a distribuce představují významné technické výzvy [1].

Ačkoliv má vodík nejvyšší gravimetrickou hustotu energie ze všech paliv, jeho objemová hustota energie za běžných podmínek je naopak velmi nízká. Z tohoto důvodu jsou skladovací systémy značně objemově náročné. Je tedy klíčové vyvinout technologie, které umožní uskladnit co největší hmotnost vodíku v co nejmenším objemu [2,3].

Vodík lze skladovat několika způsoby, z nichž každý má své výhody i nevýhody. Nejčastějšími metodami jsou stlačování plynného vodíku ve vysokotlakých lahvích (okolo 350-700 barů) a jeho zkapalňování a skladování v izolovaných nádržích při extrémně nízkých teplotách (-253 °C). Další možností je kryokompresní skladování, které kombinuje dvě předešlé metody, kdy vodík zároveň stlačován i zkapalňován. Geologické skladování v solných jeskyních rovněž nabízí atraktivní variantu pro dlouhodobé ukládání velkých objemů vodíku [2].

Významnou a perspektivní metodou je skladování vodíku na bázi materiálů. V této metodě je vodík buď adsorbován na povrch pevných látek pomocí slabých fyzikálních sil, nebo je uchován absorpcí uvnitř pevných látek prostřednictvím chemických vazeb. V případě absorpce jsou ve slitinách na bázi zejména lehkých prvků vytvářeny hydridy, které umožňují uchovávat vodík prostřednictvím reverzibilních chemických reakcí. Tyto materiály nabízejí řízené uvolňování vodíku a potenciálně vysokou skladovací kapacitu. Skladování vodíku v pevné fázi pomocí slitin na bázi kovových hydridů představuje slibnou metodu pro efektivní a bezpečné uchovávání vodíku [4].

Pro praktické využití jsou slitiny a intermetalické sloučeniny obzvláště perspektivní, protože nabízejí vysokou objemovou hustotu a bezpečnost při skladování vodíku. Díky své reverzibilitě mohou opakovaně absorbovat a uvolňovat vodík, což je klíčové pro efektivní provoz.

Jednofázové slitiny s BCC mřížkou a intermetalické sloučeniny jsou velmi reaktivní s vodíkem i při pokojových teplotách, což z nich činí vynikající kandidáty pro skladování vodíku zejména ve stacionárních aplikacích [5].

Tvorba jednoduchých struktur s mřížkou typu BCC nebo FCC je pravděpodobnější ve slitinách obsahujících pět a více prvků, známých jako slitiny s vysokou entropií (High Entropy Alloys, HEA). Zatímco konvenční slitiny vykazují směšovací entropii menší než 0,69R, u HEA je směšovací entropie vyšší než 1,5R [5].

Nejslibnější slitiny pro skladování vodíku v pevné fázi na bázi hydridů kovů zahrnují několik různých kategorií materiálů. První skupinou jsou HEA obsahující hydridotvorné prvky, jako jsou Ti, Zr, V, Nb, Hf, Ta, La, Ce, Ni a další. Například v systému Ti-Zr-V-Cr-Ni byla zjištěna maximální skladovací kapacita 1,78 % hmotnosti [6].

Další skupinou jsou kompozičně komplexní slitiny (CCA) jako TiVFeMgLi, TiVFeMg a TiVMgLi. Tyto slitiny lehkých prvků obsahující Ti, Mg, Li, V a Fe vykazují skladovací kapacitu vodíku až 2,62 % hm. při 50 °C a tlaku 100 bar, což je o více než 30 % více než u běžně používaných materiálů. Díky jejich nízké hustotě, která je sotva 1 g/cm³ nad čistým Mg, jsou slibné pro rozsáhlé aplikace skladování vodíku [7].

Následující skupinou jsou kovové hydridy typu AB₂, například slitiny Ti-Zr-V, které mají relativně vysokou kapacitu skladování vodíku ($\geq 2 \%$ hm.), nízký dehydrogenační tlak (0,1-1 MPa) a relativně příznivou cenu. Nicméně tyto materiály se musejí aktivovat při teplotách nad 400 °C [8].

Pro zlepšování termodynamických vlastností jsou materiály legovány. Studie ukázaly, že částečná náhrada La v LaNi₅ za směs (La, Ce, Pr, Nd) může téměř zdvojnásobit rovnovážný tlak. Kovové hydridy na bázi Mg mají vysokou kapacitu skladování vodíku, ale pro desorpci vyžadují vysoké teploty (400 °C). Aby byla teplota dehydrogenace snížena na přibližně 250 °C, jsou tyto hydridy dopovány prvky In, Al, Ti nebo Fe [8,9].

FeTi intermetalické sloučeniny jsou dobře prozkoumaným modelovým systémem pro hydridy kovů. Příprava nanokompozitů FeTi-Cu s laditelnou velikostí zrn a intenzivním mechanickým legováním může významně zlepšit vlastnosti těchto materiálů pro skladování vodíku [10].

Slitiny na bázi Ti-Nb-Cr

Slitina Ti₄V₃NbCr₂ vykazuje kapacitu skladování vodíku 3,7 % hmot., což je více než u všech ostatních uváděných vysokoentropických slitin (HEA) [11].

Slitiny Ti₃₅V₃₅Nb₂₀Cr₅Mn₅, Ti₃₂V₃₂Nb₁₈Cr₉Mn₉, Ti_{27.5}V_{27.5}Nb₂₀Cr_{12.5}Mn_{12.5} slitiny, vyvinuté metodou CALPHAD, vykazují vysoké kapacity pro ukládání vodíku v rozmezí od 2,09 do 3,45 % hmot. [12].

Slitina (TiVNb)₈₅Cr₁₅: Tato středně entropická slitina s přídavkem zirkonia (Zr) vykazuje reverzibilní kapacitu až 0,74 % hmot. a poměr vodíku ke kovu (H/M) 0,46, což z ní činí slibný materiál pro skladování vodíku [13].

Tyto slitiny nabízejí významnou kapacitu skladování vodíku a jsou příslibem pro praktické využití v systémech skladování vodíku. Klíč k vývoji účinných materiálů pro skladování vodíku na bázi kovových hydridů spočívá v optimalizaci složení, mikrostruktury a technik zpracování, aby bylo dosaženo vysoké skladovací kapacity, rychlé kinetiky a dobré cyklické stability za mírných teplot a tlaků.

Skladovací kapacitu vodíku ve slitinách lze zvyšovat například různými technikami mechanického legování a mletí, např. technikou intenzivní plastické deformace (High Pressure Torsion, HPT). Při současném nárůstu tvrdosti se zjemňuje mikrostruktura a zlepšuje se kinetika hydrogenace [14].

Materiál

Návrh složení slitiny

Slitina byla navržena na základě Hume-Rotheryho pravidel a termodynamických parametrů. Tvorba tuhých roztoků zvýhodněna při zohlednění parametrů, jako je nesoulad atomových velikostí (δ), koncentrace valenčních elektronů (VEC) a Paulingova elektronegativita (χ). Termodynamický parametr Ω navržený Yangem a Zangem, je odvozen z Gibbsovy volné energie a přestavuje vyjádření jejího dominantního členu [3,5,9,15].

Pokud Gibbsově volné energii převládá směšovací entalpie, slitina má tendenci stabilizovat intermetalické sloučeniny a uspořádané fáze. Naopak, pokud převládá entropie, slitina má tendenci tvořit tuhý roztok. Tvorba tuhého roztoku je pravděpodobná, pokud rozdíl atomových velikostí δ mezi 4 % a 6,5 %, a zároveň pokud je termodynamický parametr Ω větší než 1,1 [3,5,9,16]. Guo a kol. zjistili, že pokud je parametr VEC menší než 6,87, slitiny mají tendenci tvořit tuhý roztok s BCC mřížkou. Naopak, tuhé roztoky s FCC mřížkou se očekávají při hodnotách větších než 8 [17]. Nygard a kol. ve své studii uvedli, že parametr VEC pozitivně koreluje s rozpínáním mřížky, což může mít destabilizační účinek na hydridy a potenciálně zlepšit sorpční vlastnosti slitin. Zjistili, že pokud se VEC pohybuje mezi 6,0-6,4, dochází k desorpci u jejich slitin při teplotách pod 100 °C a zvýšení tohoto parametru nad 5 však způsobuje snížení skladovací kapacity [18]. Proto je při návrhu slitin snaha dosáhnout kompromisu.

Výroba

Tyto závěry ze studií byly využity při návrhu slitiny TiNbCr. která by měla tvořit tuhý roztok s BCC mřížkou a obsahovat malý podíl intermetalické fáze. Vypočtené hodnoty termodynamických parametrů pro navrženou slitinu jsou uvedeny v následující tabulce (Tabulka 1).

Ternární slitina TiNbCr byla vyrobena a následně atomizována ve firmě Advance Metal Powder s.r.o. s cílem získat prášek s parametry vhodnými pro 3D tisk metodou DED na tiskárně InssTek MX-Lab L1 s maximálním výkonem 300 W.

$1 = 1 abulka 1 = 1 y potente nounoty parametru 22, 0, \Delta 11_{mix} a \Delta 5_{mix} pro Zkoumanou sintinu 11100$							
	Ω[-]	δ [%]	ΔH_{mix} [kJ/mol]	ΔS_{mix} [J/K]			
Pro nominální složení	3,93	6,774	-5,323	9,134			
Pro naměřené hodnoty*	4,58	6,20	-4,356	~-4,413			

Tabulka 1 – Vypočtené hodnoty para	netrů Ω, δ	ΔH_{mix} a	ΔS_{mix} pro	zkoumanou	slitinu	TiNbCr
------------------------------------	------------	--------------------	----------------------	-----------	---------	--------

* Přepočítané hodnoty parametrů pro naměřené hodnoty chemického složení (vzorek č. 13)

Krychlové vzorky o rozměru $5 \times 5 \times 5$ mm byly tištěny nejprve na destičku z oceli AISI 316L (vzorek č. 10) a následně na destičku z Ti slitiny Grade 5 (vzorek č. 13 a 15) a jeden o větším rozměru $10 \times 10 \times 10$ mm (vzorek č.17). Použité parametry tisku jsou uvedeny v následující tabulce (Tabulka 2). Tisk probíhal v komoře pod ochrannou argonovou atmosférou. Po vytištění byl vzorek oddělen od destičky a podroben strukturním analýzám.

Totožné parametry tisku použité u vzorku č. 15 byly následně aplikovány i při tisku většího vzorku č. 17, jelikož se strukturně a geometricky jevil jako nejvhodnější pro následné testy s navodíkováním. U těchto vzorků doposud nebyla provedena podrobná analýza.

rubulku 2 - r bužite parametry tisku vzorku						
Vzorek	Příkon	Mezera	Výška vrstvy	Rychlost	Průtok	Časová
	[W]	[mm]	[mm]	[mm/min]	prášku	prodleva mezi
					tryskou [-]	vrstvami [s]
		Т	ištěn na ocelovo	ou destičku		
č. 10	160	0,3	0,1	170	40	6
Tištěny na destičku z Ti slitiny						
č. 13	160	0,3	0,1	170	35	6
č. 15	160	0,3	0,1	150	30	6
č. 17*	160	0,3	0,1	150	30	6

Tabulka 2 – Použité parametry tisku vzorků

*Velikost vzorku 10×10×10mm

První série vzorků byla tištěna na ocelovou podložku. Ukázalo se však, že Fe výrazně difunduje do spodní části vtištěných vzorků a nelze docílit požadované rozměrové stability vzorků. Výhodou

bylo snadné oddělení vzorku od podložky. Pro tisk dalších vzorků byla použita podložka z Ti slitiny, což zlepšilo významně tvarovou stabilitu. Na druhou stranu se vzorek musí oddělovat od podložky mechanicky za negativního projevu uvolnění vnitřního pnutí provázeného často praskáním vzorku.

Výsledky

Strukturní analýza tištěného vzorku byla provedena na světelném mikroskopu Zeiss Neophot 32 pomocí softwaru NIS Elements a na řádkovacím elektronovém mikroskopu JEOL JSM-7600F. Kontrola morfologie slitinového prášku byla provedena výhradně řádkovacím elektronovým mikroskopem.

Chemické složení vzorku po přímé laserové depozici bylo stanoveno pomocí energiově disperzního analyzátoru (EDS) s detektorem Oxford X-Max 80 mm². Na vzorku byla povedena plošná a bodová analýza.

RGT difrakčního měření bylo využito pro určení fázového složení vzorku a zjištění podílu zastoupených fází pomocí Rietveldovy metody.

Úvodním krokem byla analýza dodaného slitinového prášku připraveného pro tisk metodou DED. Byla ověřena sféricita a velikost částic, přičemž požadovaná velikost frakce byla 45–150 µm. Prášek splňoval podmínku s maximálně 1 % částic menších než 45 µm a 1 % větších než 150 µm. Pouze zanedbatelné množství částic nesplnilo požadavek na sféricitu. Dodržení těchto parametrů zaručuje plynulé proudění prášku v atmosféře argonu ze zásobníků přes trysky do tavné lázně. [18]. Plošná chemická analýza na následujícím snímku (Obr. 1) ukazuje, že jednotlivé kuličky mají ve většině případů charakter slitiny. Některé menší kuličky obsahují převážně Ti, zatímco kuličky větších rozměrů jsou bohaté na Cr. Kuličky s vyšším obsahem Ti a Cr vykazují výraznou povrchovou oxidaci. Nb je ve slitině rovnoměrně rozložený, kromě kuliček tvořených převážně Ti a Cr. Morfologie některých převážně Cr frakcí, které nemají sférický tvar, může být příčinou jeho velkých ztrát ve slitině při tisku vzorku [19].



Obrázek 1 – Chemická analýza EDS dodaného prášku – mapy rozložení vybraných prvků

Světelná mikroskopie

Mikrostrukturní analýza na vytištěném vzorku (č. 13) provedená pomocí světelného mikroskopu odhalila, že slitina byla přežíhána v celém objemu a ve struktuře jsou jasně patrné "tavné bazénky". Pouze ve vrchní části je vidět dendritická struktura s nahodilou orientací. V rozích jsou patrná

primární zrna s jemnou dendritickou strukturou. Výšky jednotlivých vrstev byly měřeny a vykazují jen malé odchylky od zadaného parametru 0,1 mm. Ve spodní části vzorku je patrné výrazné natavení do objemu podložky. V blízkosti podložky jsou zrna mírně protáhlého tvaru, orientovaná kolmo k podložce a rostoucí směrem od dopadu laserového paprsku. Jednotlivé vrstvy housenek jsou tvořeny uvnitř protáhlými zrny, která jsou lemována menšími rovnoosými zrny. Uvnitř těchto zrn je patrná segregace jak po hranicích, tak uvnitř.



Obrázek 2 – Mikrostruktura vzorku č. 13 ve vybraných oblastech

Elektronová mikroskopie

Na následujícím obrázku (Obr. 3) jsou dokumentovány vybrané oblasti vzorku č. 13. V horní části a po stranách vzorku (Obr. 3a-c) se nachází jemná primární zrna s dendritickou strukturou. Ve střední části jsou patrné "tavné bazénky" tvořené jemnými přežíhanými rovnoosými zrny (obr. 3e). Na levé straně dole se vyskytují trhliny (Obr. 3d) jež zřejmě vznikají v důsledku teplotního gradientu při stavbě vzorku. S rostoucí rychlostí odvodu tepla dochází k intenzivnější nukleaci dendritických zárodků, což vede k jemnější výsledné struktuře. Zrna ve vrchní části jsou protažena ve vodorovném směru, což odpovídá odvodu tepla směrem ke zvýšeným okrajům vzorku. Níže směrem ke středu nabývají zrna sférického tvaru, jelikož teplo je odváděno do všech stran. Blíže k

Pages 9 - 19



Obrázek 3 – Mikrostruktura vzorku č. 13 ve vybraných oblastech – SEM

Z bodové chemické analýzy vzorku č. 13 je patrné, že světlé oblasti, uvnitř zrn jsou bohaté na Nb a naopak ochuzené o Cr, oproti požadavku. Šedé oblasti po hranicích zrn dochází k výrazné segregaci Cr a Ti, naopak Nb je deficitní. Tmavé oblasti po hranicích zrn jsou velmi bohaté na Ti, jsou bohaté i na Cr a ochuzeny o Nb, oproti jmenovitému složení slitiny. Titan zůstává převážně rovnoměrně distribuovaný uvnitř zrn a pouze v několika málo oblastech výrazně difunduje k hranicím.

Segregace Cr a Ti na hranicích zrn je způsobena jejich vyšší difúzní rychlostí v těchto oblastech. O Cr je známo, že má tendenci k segregaci a při tuhnutí potřebuje čas pro dosažení termodynamické rovnováhy. Jelikož má Nb vyšší povrchovou energii, a Ti a Cr, mají nižší povrchovou energií, tudíž pokrývají mezifázové rozhraní. Tento proces minimalizuje celkovou energii a přibližuje slitinu k rovnovážnému stavu. V oblasti Ti a Cr pozorujeme též přítomnost kyslíku O, co nám značí oxidaci těchto prvků. Výsledky plošné analýzy jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 3).





a) Levá vrchní část vzorku (3a) Obrázek 4 – Bodová chemická mikroanalýza vzorku č. 13 (SEM, EDS)

Tabulka 3 – Výsledky bodové chemické analýzy z vrchní z střední části vzorku (vzorek 15)							
Spektrum	O [hm. %]	Ti [hm. %]	Cr [hm. %]	Nb [hm. %]			
Vrchní část vzorku							
1	2,20	32,77	34,21	30,83			
2	5,06	25,47	22,36	47,11			
3	3,23	28,52	29,81	38,44			
4	1,84	31,72	34,82	31,62			
5	4,36	24,28	16,31	55,05			
6	4,20	23,84	14,80	57,15			
7	3,45	29,81	31,55	35,19			
8	7,53	32,48	31,36	28,63			
9	4,16	25,62	22,02	48,20			
Průměrný podíl	4,00	28,28	26,36	41,36			
Střední část vzorku							
1	5,21	22,39	25,03	47,37			
2	3,73	25,66	19,58	51,04			
3	5,76	26,55	16,42	51,27			
4	3,46	25,90	19,85	50,78			
5	4,09	25,60	19,56	50,75			
Průměrný podíl	4,45	25,22	20,09	50,24			

Z provedené plošné chemické analýzy je patrné, že distribuce prvků po syntéze není homogenní, jak je zřejmé z následujících obrázků (Obr. 5). Oblast hranic je oproti požadavku bohatá na Cr, současně v blízkosti hranic se vyskytují i velmi malé oblasti bohaté na Ti (Tabulka 4). Tyto oblasti odpovídají tmavým oblastem z provedené bodové analýzy (Obr. 4, Tabulka 3). Na hranicích jsou patrné i malé precipitáty bohaté na Cr.



b) Střední část vzorku
 Obrázek 5 – EDS mapy rozložení prvků ze dvou oblastí vzorku č. 13

Tabulka 4 – v ysleuky piosne chemieke analyzy ze stredili a leve homi oblasti vzorku č. 15								
Spektrum	pektrum O [hm. %] Ti		Cr [hm. %]	Nb [hm. %]				
	Levá horní oblast							
Podíl v hm. %	4,35	24,74	19,23	51,68				
	S	Střední oblast vzorku	1					
Podíl v hm. %	4,69	25,69	19,00	50,62				

Tabulka 4 – Výsledky	plošné chemické anal	ýzy ze střední a levé	horní oblasti vzorku č. 13
	1		

Pages 9 - 19

Z výsledků analýzy chemické složení vytištěného vzorku je patrné, že se lišilo od jmenovitého, což má vliv i na termodynamické parametry omega a delta (Tabulka 1).

Porovnání nominálního chemické složení navrhované slitiny a složení vytištěného vzorku je uvedeno v následující tabulce (Tabulka 5).

Tubulka 5 Chemieke složeni navižene a vytistene shtiriy vzorku e. 15									
	Ti [hm.%]	Cr [hm.%]	Nb [hm.%]						
Nominální složení	24,8	27	48,2						
Vzorek č. 10									
Spodní část vzorku	26	22	52						
Vrchní část vzorku	26	23	51						
Vzorek č. 13									
Střední část vzorku	27	20	53						
Vrchní část vzorku	26	20	54						

Tabulka 5 – Chemické složení navržené a vytištěné slitiny vzorku č. 13

Rentgenová difrakční analýza fázového složení

Na základě teoretických předpokladů a empirických metod byla navržena jednofázová slitina s BCC mřížkou. Avšak snímky mikrostruktury provedené SEM a EDS analýzy ukazují výraznou segregaci Cr na hranicích zrn a postupnou segregaci titanu Ti, zatímco Nb zůstává uvnitř zrn. Tento jev naznačuje, že výsledná struktura slitiny není jednofázová, a tak byla provedena analýza fázového složení pro určení přítomných fází.

Strukturní rentgenografie byla provedena ve spolupráci s Katedrou inženýrství pevných látek na FJFI ČVUT v Praze. Pomocí RTG difrakčního měření bylo zjišťováno fázové složení vzorků č. 10, 13 a 17. Vlastní difrakční měření byla provedena na difraktometru Empyrean (PANalytical) s účinným pozičně citlivým detektorem 1Der s vysokým energetickým rozlišením.

Výsledky zpracování difraktogramů a kvantitativní fázové analýzy jsou uvedeny na následujícím obrázku (Obr. 6) a v tabulce (Tabulka 6).

Současně byl analyzován vzorek č. 9, který je uveden v difraktogramech. Vzhledem k tomu, že byl tištěn na ocelové podložce, jevil se výrazně strukturně heterogenní a geometricky nesourodý, nebyla mu věnována pozornost při následných EDS analýzách.

Z výsledů je zřejmé, že převažující fází je požadovaná BCC ve dvou modifikacích mřížkového parametru, které jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 6). Zastoupeny jsou též minoritní fáze zejména Lavesova fáze Cr₂Nb.

Úvodní experiment s navodíkováním byl proveden žíháním vzorku č. 17 při teplotě 700 °C po dobu 8 hodin ve vodíkové atmosféře. Tento vzorek byl porovnán se vzorkem č. 13 s využitím RTG analýzy (obrázek 8).

Z přítomných fází je opět dominantní BCC o dvou různým mřížkových parametrech, které jsou větší než v případě vzorku č. 13 (0,328 nm a 0,335 nm). Lavesova fáze Cr2Nb je přítomna v kubické a hexagonální modifikaci. Dále byla zjištěna přítomnost oxidů Cr_2O_3 , TiN_bO_4 , TiO_2 .



Obr. 6 – RTG analýza vzorků č. 9, 10 a 13

Tubuntu o Tubuntun (Steak) ICI o unui (2) (201ku o ()), 10 u 13

Hm. %	BCC1 (a= 0,319 nm)	Cr2Nb	BCC2 (a = 0,3217 nm)	další
Vzorek č. 9	78,4	2,5	18,8	0,3
Vzorek č. 10	59,9	4,1	36,0	-
Vzorek č. 13	66,8	1,6	29,0	2,8



Obrázek 7 – RTG analýza vzorků č. 13 a 17

Shrnutí

Dosud bylo provedeno jen omezené množství studií zabývajících se výrobou a zpracováním víceprvkových slitin ze slitinových prášků a následné tištění metodou DED. Tato metoda se ukazuje jako atraktivní i pro výrobu slitin vhodných pro aplikace skladování vodíku, protože nabízí tvarovou volnost tištěných výrobků a vysokou rychlost chlazení (10³–10⁶ K/s), což vede k tvorbě metastabilních fází, homogennímu složení, potlačení segregace a omezení limitů rozpustnosti [20]. Na základě dosažených se ukazuje, že parametry tisku mají velký vliv na výslednou strukturu, chemické složení a mechanické vlastnosti.

Oproti vzorkům tištěným na ocelovou podložku [19], bylo při tisku na podložku z Ti slitiny dosaženo lepší tvarové stability, rovnoměrnějšího odvodu tepla a vhodnější mikrostruktury.

Neméně důležitým aspektem byla i další optimalizaci parametrů při tisku vzorků. Vzorky vykazovaly podobnou mikrostrukturu, tedy dendritickou, s primárními zrny a výraznou segregací. U vzorku č. 13 vedla vyšší rychlost tuhnutí k jemnější dendritické struktuře než u vzorků č. 9 a 10, a díky lepšímu odvodu tepla k tvorbě polyedrických zrn v jádru vzorku.

Na základě provedení empirických výpočtů byla navržená jednofázová TiNbCr slitina s BCC mřížkou. Provedením RTG difrakční analýzy bylo zjištěno, že fázové složení odpovídá předpokladu, avšak BCC fáze se vyskytuje se dvěma odlišnými mřížkovými parametry. Současně je přítomna, v koncentraci odpovídající jednotkám procent minoritní Lavesova fáze Cr₂Nb.

Složení zkoumané slitiny po depozici DED a plošné chemické analýze je shrnuto v tabulce (Tabulka 5). Získané složení u vzorku č. 10 a 13 je odlišné od jmenovitého chemického složení. Byla pozorována velká ztráta i rozptyl v koncentraci Cr (4-7 hm.%), naopak mírně zvýšený obsah byl zjištěn v případě Nb a podíl Ti se nejvíce blížil jmenovitému složení.

Pro účely navodíkování byl vytištěn větší vzorek č. 17 na Ti podložce, který však po odříznutí od podložky zrelaxoval a popraskal v celém svém objemu. I přes tyto defekty byl vzorek vyžíhán při 700 °C/ 8h ve vodíkové atmosféře. Z RTG analýzy bylo zjištěno, že obě dominantní BCC fáze, mají větší mřížkový parametr, Lavesova fáze se objevuje ve dvou mřížkových modifikacích (kubické a hexagonální) a navíc se vyskytují oxidické fáze Cr_2O_3 , TiN_bO_4 , TiO_2 .

Závěr

Na základě dostupných poznatků o kovových slitinách vhodných pro skladování vodíku v pevné fázi byla navržena tříkomponentní slitina TiNbCr s cílem zajištění jednofázové struktury s BCC mřížkou. Slitina byla po odlití atomizována na prášek pro tisk metodou DED. Složení, tvar a distribuce velikostí částic byly poměrně homogenní, kvalita prášku byla vyhovující.

Tisk vzorků o velikosti 5×5×5 mm vyžadoval optimalizaci parametrů vzhledem k úvodním problémům s geometrickou stabilitou a výraznou strukturní heterogenitou v objemu vzorku. Změnou materiálu podložky na slitinu Ti Grade 5 se odstranil problém intenzivní difuze Fe z původně používané oceli AISI 316 do spodních oblastí vzorku. Zlepšila se i strukturní stabilita, avšak vznikl problém s praskáním vzorků a nutnost jejich mechanického oddělování od podložky.

Analýzou EDS byl po stavbě vzorků metodou DED zjištěn pokles obsahu Cr o cca 5 % a zároveň segregace Cr po hranicích zrn.

RTG měření fázového složení prokázalo majoritní podíl BCC mřížky, která se vyskytuje ve dvou variantách mřížkového parametru a = 0,319 nm pro převládající BCC1 a 0,3217 nm pro BCC2, dále se vyskytují minoritní fáze např. Lavesova Cr₂Nb v jednotkách procent.

Žíhání v peci 700 °C/8 h ve vodíkové atmosféře vedlo ke zvýšení mřížkového parametru obou BCC fází na 0,328 nm a 0,335 nm, přičemž lze předpokládat, že je zčásti způsoben difuzí a bsorbcí vodíku do krystalové mřížky.

References

[1] M. MÜNSTER, R. BRAMSTOFT, I. KOUNTOURIS, L. LANGER, D. KELES at al., Perspectives on green hydrogen in Europe—during an energy crisis and towards future climate neutrality. Online. Oxford Open Energy, 3 (2024) 1-10.

[2] N. KLOPČIČ, I. GRIMMER, F. WINKLER, M. SARTORY, A. TRATTNER, A review on metal hydride materials for hydrogen storage. Online. Journal of Energy Storage, 72 (2023) 1-17.

[3] P. HÁJKOVÁ, J. HORNÍK, E. ČIŽMÁROVÁ, F. KALIANKO, Metallic Materials for Hydrogen Storage—A Brief Overview. Online. Coatings, 12 (2022) 1-24.

[4] B. F. SAKINTUNA, F. LAMARI-DARKRIM, M. HIRSCHER, Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. Online. International Journal of Hydrogen Energy, 32 (2007) 1121-1140.

[5] I. KUNCE, M. POLANSKI, J. BYSTRZYCKI, Structure and hydrogen storage properties of a high entropy ZrTiVCrFeNi alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS). Online. International Journal of Hydrogen Energy, 38 (2013) 12180-12189.

[6] T. P. YADAV, A. KUMAR, S. K. VERMA, N. K. MUKHOPADHYAY, High-Entropy Alloys for Solid Hydrogen Storage: Potentials and Prospects. Online. Transactions of the Indian National Academy of Engineering, 7 (2022) 147-156.

[7] Y. SHANG, Z. LEI, E. ALVARES, S. GARRONI, T. TING et al., Ultra-lightweight compositionally complex alloys with large ambient-temperature hydrogen storage capacity. Online. Materials Today, 67 (2023) 113-126.

[8] Y. XU, Y. ZHOU, Y. LI, Z. DING, Research Progress and Application Prospects of Solid-State Hydrogen Storage Technology. Online. Molecules. 29 (2024) 1-23.

[9] F. MARQUES, M. BALCERZAK, F. WINKELMANN, G. ZEPON, M. FELDERHOFF, Review and outlook on high-entropy alloys for hydrogen storage. Online. Energy & Environmental Science, 14 (2021) 5191-5227.

[10] L. SCHWEIGER, D. KIENER, M. BURTSCHER, E. SCHAFLER, G. MORI et al., From unlikely pairings to functional nanocomposites: FeTi–Cu as a model system. Online. Materials Today Advances. 20 (2023) 1-13.

[11] B. CHENG, Y. LI, X. LI, H. KE, L. WANG et al., Solid-State Hydrogen Storage Properties of Ti–V–Nb–Cr High-Entropy Alloys and the Associated Effects of Transitional Metals (M = Mn, Fe, Ni). Online. Acta Metallurgica Sinica, 36 (2023) 1113-1122.

[12] L. SERRANO, M. MOUSSA, J.-Y. YAO, G. SILVA, J.-L. BOBET et al., Development of Ti-V-Nb-Cr-Mn high entropy alloys for hydrogen storage. Online. Journal of Alloys and Compounds. 945 (2023) 1-9.

[13] K. SAKSL, M. MATVIJA, M. FUJDA, B. BALLÓKOVÁ, D. VARCHOLOVÁ, Zirconium-Modified Medium-Entropy Alloy (TiVNb)85Cr15 for Hydrogen Storage. Online. Materials. 17 (2024) 1-11.

[14] B. S. OMRANPOUR, L. KOMMEL, E. G. SANCHEZ, Y. IVANISENKO, J. HUOT, Enhancement of Hydrogen Storage in Metals by Using a New Technique in Severe Plastic Deformations. Key Engineering Materials. 799 (2019)173–178.

[15] A. W. ABDEL-GHANY, S. ELKATANY, M. A. H. GEPREEL, Microstructure and Mechanical Properties Investigation of New $Al_{10}Cr_{12}Mn_{28}Fe_{(50-x)}Ni_{(x)}$ High Entropy Alloys. Online. Materials Science Forum. 998 (2020) 9-14.

[16] L. KONG, B. CHEN, D. WAN, Y. XUE, A review on BCC-structured high-entropy alloys for hydrogen storage. Online. Frontiers in Materials. 10 (2023) 1-13.

[17] S. GUO, CH. NG, J. LU, C. T. LIU, Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys. Online. Journal of Applied Physics. 109 (2011) 1-13.

[18] M. M. NYGÅRD, G. EK, D. KARLSSON, M. SØRBY, M. SAHLBERG et al., Counting electrons - A new approach to tailor the hydrogen sorption properties of high-entropy alloys. Online. Acta Materialia. 175 (2019) 121-129.

[19] F. KALIANKO, Návrh slitiny vhodné pro skladování vodíku v pevné fázi a optimalizace parametrů výroby. Diplomová práce. Praha: ČVUT v Praze, Fakulta strojní, 2024.

[20] M. POLANSKI, M. KWIATKOWSKA, I. KUNCE, a J. BYSTRZYCKI, Combinatorial synthesis of alloy libraries with a progressive composition gradient using laser engineered net shaping (LENS): Hydrogen storage alloys, Int. J. Hydrog. Energy, 38 (2013) 12159–12171.

Application of Cold Spray protective coating on steel used in the pipeline industry

Žaneta Dlouhá^{1*}, Jiří Frank¹, Josef Duliškovič¹, Hana Jirková¹ and Šárka Houdková¹

¹Research and Testing Institute, Tylova 1581/46, 301 00 Pilsen, Czech Republic

dlouha@vzuplzen.cz, frank@vzuplzen.cz, duliskovic@vzuplzen.cz, jirkova@vzuplzen,cz, houdkova@vzuplzen.cz

Keywords: Hydrogen embrittlement, Cold Spray, Heat treatment

Abstract. The article deals with the influence of process parameters on the properties of the protective coating deposited by Cold Spray technology on X52 pipeline steel. Part of the work is the evaluation of the effect of heat treatment on the resulting properties of the coating. Diamalloy 1003 powder was deposited on each substrate using four different process parameters, and then the samples were heat treated at 600°C, 800°C and 1000°C. The evaluation of results included analysis of microstructure, porosity and microhardness. The results show that heat treatment has a significant effect on the properties of the coating. The lowest porosity values for all tested parameters were achieved after heat treatment of 1000°C/1 hour.

Introduction

As energy demand grows, so does the consumption of carbon – based fossil fuels, including coal, oil and natural gas. However, the burning of fossil fuels releases greenhouse gases into the atmosphere that cause global warming and abnormal climate conditions. Hydrogen as a carbon – free energy carrier, can significantly facilitate global decarbonisation. [1] The best alternative for efficient and economically acceptable hydrogen distribution is pipeline transport. However, this solution brings problems related to the negative effect of hydrogen on the mechanical properties of the pipeline material, such as the frequently used X52 steel. [2] A suitably selected surface treatment could act as a protective barrier against hydrogen ingress and thus protect the pipe material against the hydrogen embrittlement.

Cold Spray technology differs from other thermal spraying methods in that it uses the high kinetic energy of the particles impacting on the surface of the coated part to deposit the coating. This high kinetic energy allows the particles of coating material to be deposited in an uncoated state to produce coatings with no oxide inclusions, high density and high cohesive strength. [3] Due to the low working temperature of this technology, which is kept below the melting point of the powder particles, no heat-affected zone is formed, and the microstructure of the powder is preserved. The process is further characterized by high deposition efficiency and the possibility of deposition on various materials, including metals, ceramics, composites and polymers. Coatings deposited by Cold Spray technology are used in industries such as aerospace, electronics, energy, automotive and others. [4]

Important parameters for successful Cold Spray coating application are temperature and pressure, deposition distance and nozzle design, which can affect the properties and adhesion of the coating. For example, too low pressure may cause insufficient particle velocity during the spraying, which may result in lower adhesion of the coating. [4] The deposition distance affects the impact energy of the powder particles on the substrate, so using a smaller deposition distance can result in a higher impact energy of the particles and, thus, a better interfacial connection between the particles and the substrate. In addition, the deposition distance can also affect the density of the deposited coating. [5] By optimizing these key process parameters, high-quality coatings with the desired properties can be achieved.

The resulting properties of the coating can be further improved by suitably selected heat treatment. For example, multiple studies have shown a reduction in coating porosity after heat treatment in the 500–1000 °C temperature range. [6] [7] [8] The reduction of coating porosity also has a positive effect on the mechanical properties of the coating, corrosion resistance and resistance to hydrogen embrittlement. [7] [9] [10]

Experimental procedure

Materials and methods. X52 pipeline steel supplied in cold-formed condition was chosen as the substrate for the experiment. Figure 1 shows the microstructure of the substrate used, which is formed by ferrite and pearlite. Table 1 contains the chemical composition of the substrate.



Figure 1. Microstructure of steel X52

Table 1. Chemical composition of X52 steel

Chemical composition [%]	С	Si	Mn	Р	S	Al	Cu
	0.15	0.17	1.38	0.014	0.003	0.035	0.03
X52	Cr	Ni	Mo	V	Ti	Nb	N
	0.05	0.04	0.004	0.002	0.001	0.03	0.004

Diamalloy 1003 powder is gas atomized and offers the highest degree of corrosion resistance and very good strength at high temperatures. These coatings contain enough molybdenum to guarantee particularly high resistance to corrosion in chloride environments, and they also exhibit high impact resistance and tensile strength at elevated temperatures. The coatings are dense and resistant to corrosion and wear. The particle size of the powder used ranges from -45 to +11 μ m. Table 3 contains the chemical composition of powder Diamalloy 1003.

Table 2. Chemical composition of powder Diamalloy 1003

Chemical composition [%]	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	С
Diamalloy 1003	Balance	17	12	2.5	2.3	0.03

Coating deposition. Impact Spray System, Gun 6/11 EvoCSII was used for coating deposition. The maximum operating parameters of this system are 50–60 bar and 1000–1100 °C. The substrate material was deposited with four selected spraying parameters to verify the effect of the Cold Spray process parameters on the resulting coating microstructure. The process parameters used are based on optimized spraying parameters and also on studies dealing with the topic of protection against hydrogen embrittlement. [6] [11] [12] [13] Table 3 contains the common parameters for all spraying processes.
Table 3. Common deposition parameters

Common deposition parameters			
Rate	0.73 mm/s		
Feeder speed	4 rpm		
Carrier gas	Nitrogen		
Carrier gas flow	3 m ³ /h		

Other parameters varied in pressure, temperature, and deposition distance. Table 4 provides an overview of all parameter variations.

Table 4. Parameter variations

Parameter variations						
	45/30	50/40	56/40	56/15		
Pressure	45 bar	50 bar	56 bar	56 bar		
Temperature	900 °C	900 °C	900 °C	900 °C		
Deposition distance	30 mm	40 mm	40 mm	15 mm		

Heat treatment of the samples. Because of the technology's principle, coatings produced by Cold Spray technology are characterized by high kinetic energy. They may also contain high residual stresses. These high residual stresses and coating porosity can lead to internal defects, that can act as hydrogen traps when the material is exposed to a hydrogen environment. Heat treatments at different temperatures and holding times were carried out in order to describe the changes in microstructure and defects. All samples were tested at three different heat treatment conditions—600°C/1 hour, 800°C/1 hour and 1000°C/1 hour. The samples were cooled in the air in all cases. For each parameter, one sample was also left in its original state after spraying without heat treatment.

Coating analysis. Samples for microstructure analysis were prepared using standard metallographic procedures. The microstructures of the coatings were observed on cross–sections of the samples with an optical microscope AM 2203–T. The main factors that were evaluated for microstructures were coating thickness, porosity, and the presence of defects. In addition, measurements of the microhardness of the coatings before and after heat treatment were carried out.

Results and discussion

Microstructure. Figures 2–5 show photos of the microstructure of Diamalloy 1003 coating on X52 steel substrate deposited using the four selected parameters. Photos of microstructure are sorted according to heat treatment temperatures (first photo without heat treatment, last photo after 1000°C/1 hour). The Diamalloy 1003 coating exhibits a relatively dense structure with no apparent cracks or other defects in all cases. The total thickness of deposited coatings is 1.5 mm. The biggest defect of the coating is visibly worse adhesion of the coating to the substrate.

After heat treatment at 800°C even two coatings peeled off from the substrate. This lower coating adhesion may be due to the initial condition of the substrate material, which was supplied in a cold-formed condition. The temperature and the hour of holding at the temperature of 600°C could have been sufficient to start the process of recrystallization of the substrate material, which can usually start already at a temperature of 500°C. The recrystallization process may have caused the change of elongated grains to globular. Stresses accompanied by this change in substrate grain shape explain the reduction of adhesion strength of the coating to the substrate at heat treatment temperatures of 600°C and 800°C. In combination with structural changes and the different thermal expansion of the substrate and coating, adhesion strength decreased and subsequently, the coating peeled off. In the

case of the heat treatment at 1000°C, the recrystallization process was followed by the coarsening of the substrate grain.



Figure 2. Microstructure of Diamalloy 1003 coating on X52 steel deposited using 45/30 parameters; A) without heat treatment B) 600 °C/1 hour C) 800 °C/1 hour D)1000 °C/1 hour



Figure 3. Microstructure of Diamalloy 1003 coating on X52 steel deposited using 50/40 parameters; A) without heat treatment B) 600 °C/1 hour D) 1000 °C/1 hour



Figure 4. Microstructure of Diamalloy 1003 coating on X52 steel deposited using 56/40 parameters; A) without heat treatment B) 600 °C/1 hour C) 800 °C/1 hour D) 1000 °C/1 hour



Figure 5. Microstructure of Diamalloy 1003 coating on X52 steel deposited using 56/15 parameters; A) without heat treatment B) 600 °C/1 hour D) 1000 °C/1 hour

Microhardness. The HV0.3 method was used for the microhardness analysis of the coatings. On each sample, 10 measurements were performed. The graph in Figure 6 contains the average values of these measurements. In all cases of Cold Spray parameters, the highest average microhardness value was reached after heat treatment at 600 °C/1 hour. On the contrary, the lowest average value for all parameters was achieved after heat treatment at 1000 °C/1 hour. In the case of the second and fourth parameters, the coating peeled off after heat treatment at 800 °C; therefore, the microhardness could not be measured.



Figure 6. Graph of microhardness measurement results

Porosity. The porosity of the coatings was measured on each sample in three different places—in the plane of the section, after grinding 0.5 mm and after grinding 1 mm. The graph in Figure 7 contains the average values of these porosity measurements. The most significant reduction in porosity was achieved with the third parameters, when the resulting porosity after heat treatment 1000 °C/1 hour was 0.88 %.



Figure 7. Graph of porosity measurement results

Conclusion

In this study, the effect of process parameters and subsequent heat treatment on the properties of Diamalloy 1003 coating deposited on pipeline steel X52 was investigated. A total of four different process parameters and subsequent heat treatments at 600°C, 800°C and 1000°C were analysed. It is clear from the results obtained that the heat treatment had a significant effect on the resulting adhesion, microhardness and porosity of the coating. In particular, the heat treatment at 800°C/1 hour resulted in a noticeable deterioration of the adhesive strength of the coating, which separated from the substrate during cutting. It is evident from the microstructure photos that the reduction in adhesive strength occurred even after heat treatment at 600°C/1 hour.

The highest value of the coating's microhardness was achieved using the first parameters and heat treatment at 600° C/1 hour—450 HV. On the other hand, after heat treatment at 1000° C/1 hour, the

microhardness dropped to a half value of approximately 200 HV, due to full recrystallization of the coating.

In the case of porosity measurements, there was a significant reduction in porosity for all process parameters after the 1000° C/1 hour heat treatment. The lowest value was measured on the sample deposited by the 56/40 parameters and heat treatment 1000° C/1 hour—0.88%.

Acknowledgement

The results of the project were obtained within the HOOPLA project No. TH83020002, which is co-funded with the state support of the Technology Agency of the Czech Republic (TA CR) within the EPSILON Partnership Programme CET Call 2022 and from the National Renewal Plan under the component 5.2 entitled "Support for research and development in enterprises and introduction of innovations into business practice" and its investment "Support for research and development in synergy with the Framework Programme for Research and Innovation".

References

- [1] J. O. Abe, A. P. I. Popoola, E. Ajenifuja, and O. M. Popoola, "Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation," Jun. 07, 2019, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.068.
- [2] H. Li, R. Niu, W. Li, H. Lu, J. Cairney, and Y. S. Chen, "Hydrogen in pipeline steels: Recent advances in characterization and embrittlement mitigation," *J Nat Gas Sci Eng*, vol. 105, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.jngse.2022.104709.
- [3] J. Cizek *et al.*, "Influence of Cold-Sprayed, Warm-Sprayed, and Plasma-Sprayed Layers Deposition on Fatigue Properties of Steel Specimens," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 24, no. 5, pp. 758–768, Jun. 2015, doi: 10.1007/s11666-015-0240-4.
- [4] A. Srikanth and M. Thalib Basha G A, Venkateshwarlu, "ScienceDirect A Brief Review on Cold Spray Coating Process," 2019. [Online]. Available: www.sciencedirect.com
- [5] S. Singh, R. K. S. Raman, C. C. Berndt, and H. Singh, "Influence of cold spray parameters on bonding mechanisms: A review," Dec. 01, 2021, *MDPI*. doi: 10.3390/met11122016.
- [6] B. Dikici, H. Yilmazer, I. Ozdemir, and M. Isik, "The Effect of Post-Heat Treatment on Microstructure of 316L Cold-Sprayed Coatings and Their Corrosion Performance," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 25, no. 4, pp. 704–714, Apr. 2016, doi: 10.1007/s11666-016-0402-z.
- [7] G. Sundararajan, P. S. Phani, A. Jyothirmayi, and R. C. Gundakaram, "The influence of heat treatment on the microstructural, mechanical and corrosion behaviour of cold sprayed SS 316L coatings," in *Journal of Materials Science*, May 2009, pp. 2320–2326. doi: 10.1007/s10853-008-3200-2.
- [8] B. Al-Mangour, P. Vo, R. Mongrain, E. Irissou, and S. Yue, "Effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of stainless steel 316L coatings produced by cold spray for biomedical applications," 2014, Springer New York LLC. doi: 10.1007/s11666-013-0053-2.
- [9] X. M. Meng, J. B. Zhang, W. Han, J. Zhao, and Y. L. Liang, "Influence of annealing treatment on the microstructure and mechanical performance of cold sprayed 304 stainless steel coating," *Appl Surf Sci*, vol. 258, no. 2, pp. 700–704, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.07.107.
- [10] G. Sundararajan, N. M. Chavan, and S. Kumar, "The elastic modulus of cold spray coatings: Influence of intersplat boundary cracking," in *Journal of Thermal Spray Technology*, Dec. 2013, pp. 1348–1357. doi: 10.1007/s11666-013-0034-5.
- [11] M. Wetegrove *et al.*, "Preventing Hydrogen Embrittlement: The Role of Barrier Coatings for the Hydrogen Economy," Jun. 01, 2023, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/hydrogen4020022.
- [12] J. Lehtonen, H. Koivuluoto, Y. Ge, A. Juselius, and S. P. Hannula, "Cold gas spraying of a high-entropy CrFeNiMn equiatomic alloy," *Coatings*, vol. 10, no. 1, Jan. 2020, doi: 10.3390/coatings10010053.
- [13] K. Spencer and M. X. Zhang, "Optimisation of stainless steel cold spray coatings using mixed particle size distributions," *Surf Coat Technol*, vol. 205, no. 21–22, pp. 5135–5140, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.05.020.

Chování únavových trhlin HVOF povlaku Cr3C2-NiCr po dynamickém impaktním testu

Josef Duliškovič^{1,a*}, Josef Daniel^{2,b}, Ondřej Skála^{1,c} a Šárka Houdková^{1,d}

¹Výzkumný a zkušební ústav Plzeň s.r.o., Plzeň, ČR

²Ústav přístrojové techniky AV ČR, Plzeň, ČR

^aduliskovic@vzuplzen.cz, ^bjdaniel@isibrno.cz, ^cskala@vzuplzen.cz, ^dhoudkova@vzuplzen.cz

Klíčová slova: HVOF, Dynamický impaktní test, únava, Cr₃C₂-NiCr

Abstrakt. Tento příspěvek se zabývá popisem vzniku únavových trhlin v žárovém nástřiku na bázi Cr₃C₂. Na substráty z oceli VACO 180 byly naneseny vysokorychlostním nástřikem HVOF, které byly testovány pomocí dynamického impaktního testu se zatížením 600 N a počtem impaktů 500, 5000 a 50 000. Povrch impaktních kráterů byl zkoumán pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu (ŘEM) Únavové poškození povlaku bylo studováno i na příčných řezech v blízkosti impaktních kráterů. V příspěvku jsou popsány čtyři skupiny únavových trhlin, jejichž vznik byl pozorován po dynamickém impaktním testu. Iniciace a šíření trhlin je dáno do souvislosti s mikrostrukturou a vnitřním napětím v povlaku.

Úvod

Žárové nástřiky na bázi Cr₃C₂-NiCr jsou široce používané funkční povlaky v mnoha odvětvích vyžadující vysokou odolnost proti opotřebení nebo koroznímu napadení. Své uplatnění nachází často v prostředí vysokých teplot (nad 850 °C) [1]. Řada komponentů jsou běžně v provozu vystavovány nejen koroznímu působení prostředí ale také mechanickému namáhání ve formě cyklických nárazů. Při provozu v takovém prostředí dochází ke snižování mechanických vlastností povlaku a může dojít i k jeho únavovému selhání, ať už z důvodu delaminace povlaku, porušení adhezivních sil mezi povlakem a substrátem nebo z důvodu dekoheze mezi jednotlivými splaty [2]. Dalším mechanismem únavového porušení žárových nástřiků je i iniciace a rozvoj únavových trhlin v povlaku. Pro zajištění lepší životnosti povlaků a pro predikci jejich porušení, je třeba pochopit chování únavových trhlin a vliv mikrostrukturních parametrů na jejich iniciaci a šíření. Jako vhodný test pro zkoušení únavových vlastností nejen žárových nástřiků, se ukázal být dynamický impaktní test. Touto zkouškou lze odhadnout nejen životnost povlaku, ale také mechanismy opotřebení nárazem. Při dynamické rázové zkoušce se povrch povlaku zatěžuje indentorem konstantní silou a frekvencí.

Mechanismus šíření trhlin v minulosti studovalo více autorů. Značnější popis této problematiky publikoval v roce 2016 ve své práci Bolelli a kol [3]. Ten studoval impaktní odolnost HVAF povlaku na bázi Fe–31Cr–12Ni–3,6B–0,6C s různými parametry depozice. Pro test použil indentor z oceli X200Cr13 o průměru 29 mm dopadající na povrch vzorku volným pádem z výšky 80 mm. Maximální počet impaktů byl 200. Experiment podpořil i MKP analýzou impaktního testu. U všech vzorků pozoroval na povrchu kolem impaktního kráteru obvodové trhliny a zároveň radiální trhliny šířící se mimo oblast impaktu. Obvodové trhliny byly dále pozorovány při analýze příčného řezu vzorky. Bolelli říká, že tyto trhliny iniciují na povrchu povlaku v místě maximální tahového napětí v rovině σ_x a σ_y podél hranice impaktního kráteru. Dráha trhliny, která není kolmá na povrch povlaku, je v souladu s přítomností mimorovinných smykových napětí τ_{xz} a τ_{yz} uvnitř povlaku. Další trhliny uvnitř povlaku Bolelli pozoroval v místě středu pod impaktním kráterem, kde jsou maximální tahová napětí v rovině σ_x a σ_y na rozhraní povlaku a substrátu. Bolelli tvrdí, že díky absenci smykového napětí, se trhliny šíří kolmo na rovinu povlaku, ale ve většině případu nedosahují povrchu impaktního kráteru.

Dále popisuje, že k iniciaci těchto trhlin zřejmě přispívají výstupky drsnosti, sloužící jako koncentrátory napětí. Bolelli dále upozornil na iniciaci mikrotrhlin z okolí nenatavených částic s nízkou kohézní pevností. K podobný závěrů došel také ve své práci Bobzin [1], který studoval únavové porušení HVOF povlaku Cr3C2-NiCr. Ten dále doplňuje, že na okraji impaktního kráteru dochází k nahromadění materiálu z důvodu plastické deformace při vtisku kulového indentoru na povrch povlaku. Při zatížení 800N také docházelo ke vzniku mikrotrhlin uvnitř povlaku, které se šířily jak NiCr matricí, tak i skrz částice karbidů. Při zatížení 1000 N a počtu impaktů docházelo k iniciaci značného počtu mikrotrhlin, přičemž některé směřovali od povrchu povlaku pod různým úhlem do jeho středu a některé se šířili rovnoběžně s rozmezím povlak substrát v povlaku ve značné vzdálenosti od povrchu impaktního kráteru. Bobzin dále zaznamenal, že impaktní síla má značnější vliv na velikost impaktního kráteru, než počet impaktů. Se zvětšující se impaktní silou se objem kráteru zvyšoval logaritmicky. Tento jev později potvrdil i Daniel a kol. [4] přičemž se oba autoři shodují, že ke značnému nárůstu objemu impaktního kráteru dochází společně s rozvojem trhlin na povrchu kráteru. Bobzin také pozoroval přítomnost tribofilmu na povrchu impaktních kráterů z důvodu třením indukovaného tepla.

Experiment

Na substrát z nástrojové oceli VACO 180 ve tvaru krychle ($15 \times 20 \times 14$) mm byl nanesen žárový nástřik Cr₃C₂–25% NiCr metodou HVOF. Ocel VACO 180 se vyznačuje kombinací vysoké tvrdosti, mimořádně vysoké pevnosti, vysoké houževnatosti a stability během tepelného zpracování. Před samotným nástřikem byl substrát tryskán korundem o zrnitosti (0,8–1,0) mm (F22). Drsnost povrchu po tryskání byla Ra = 8–10 μ m. Povlak Cr₃C₂–25%NiCr byl nanesen s využitím komerčně dostupného prášku Amperit 588.074 s nominálním složením (C 10 %, Ni 15 %, Cr zbytek) [5]. Povlak byl nanášen pomocí systému HP/HVOF TAFA JP5000. Průtok kyslíku byl nastaven na 872 l/min, tlak při nanášení byl 8,0 bar a dávkování prášku bylo (2 x 35 ± 10) g/min. Výsledný povlak byl následně zleštěn na metalografické leštičce na nominální tloušťku povlaku 150 µm. Na povrchu povlaku byla naměřena drsnost Ra = 0,33 µm. Zařízení pro dynamický impaktní test použitý v této práci byl vyvinut a sestrojen v Ustavu přístrojové techniky AV ČR v Brně, kde byl samotný impaktní test také proveden [2,4]. Vzorky byly vystaveny nárazovému zatížení 600 N, což odpovídalo kinetické energii 17,42 mJ/nárazu. Frekvence nárazu byla udržována na konstantní hodnotě 8 Hz. Jako indentor byla použita kulička z karbidu wolframu o průměru 5 mm [6]. Nárazová zkouška byla provedena při pokojové teplotě. Před zkouškou byl povrch vzorků vždy očištěn isopropylalkoholem, aby se odstranily nečistoty. Koule nárazového tělesa byla před každou zkouškou umístěna na neopotřebovanou stranu kontaktní oblasti, přičemž zdvih indetoru byl nastaven na konstantní hodnotu 2,4 mm. Impaktní testy byly provedeny při impaktních zatížení 600 N s počtem impaktů 500, 5000 a 50 000. Pro každý počet impaktů byl test zopakován třikrát. Vzdálenost mezi dvěma sousedními nárazovými krátery byla nastavena na alespoň 1 mm. Povrch vzniklých impaktních kráterů a následně mikrostruktura v řezu impaktním kráterem byla studována a dokumentována pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu JEOL JSM 6490 LV. Profily kráterů byly měřeny na pracovišti ÚPT AV ČR pomocí konfokálního mikroskopu Keyence VK-X 1100.

Dále byl vyvinut model konečných prvků (MKP) impaktního dynamického testu, který slouží ke studiu ekvivalentního von Missesova rozložení napětí a ekvivalentní plastické deformace během rázové zkoušky. Implicitní osově symetrický 2D model založený na Johnsonově-Cookově modelu substrátu a povlaku byl parametricky přizpůsoben materiálům použitým během impaktního testu. Vzhledem k výpočetní složitosti a časové náročnosti byl model (pro tuto práci) omezen na jeden impakt.

Výsledky

Po provedení impaktního testu byl pomocí konfokálního mikroskopu změřen průměr a hloubka impaktních kráterů. V případě impaktního kráteru po 500 impaktech, byla v průměru naměřena hloubka 7,2 \pm 1,2 µm a průměr 467,0 \pm 10,6 µm. Povrch kráteru je dokumentován na obr. 1A. Ačkoliv impaktní kráter není téměř viditelný, dochází již k iniciaci tzv. obvodových trhlin téměř po celém obvodu impaktního kráteru. Známky plastické deformace na povrchu kráteru jsou však nepatrné. V případě vzorku po 5 000 impaktech, nedochází k příliš vysokému nárůstu velikosti kráteru. V tomto případě byla naměřena průměrná hloubka $10.5 \pm 0.4 \ \mu\text{m}$ a průměr $490.0 \pm 25.0 \ \mu\text{m}$. Jak je patrné z obrázku 1B, rozdíly v charakteru impaktního kráteru jsou oproti předchozímu případu minimální. Ani v jednom z případů nebyly pozorovány radiální trhliny, které referovali autoři Bolelli [3] a Bobzin [1]. Značný nárůst impaktního kráteru byl však zaznamenán po 50 000 impaktech (obr. 1C). V tomto případě již dochází k porušení kohézní pevnosti a k odlupování povlaku. Na povrchu kráteru byly pozorovány stopy po abrazivním opotřebení a přítomné jsou i oblasti s výskytem tribofilmu. Na okrajích kráteru byla také pozorována iniciace radiálních trhlin, směřujících mimo impaktní oblast ve směru kolmém na tečnu kráteru. Po 50 000 impaktech byla naměřena průměrná hloubka kráteru $30.8 \pm 22.8 \ \mu\text{m}$ a průměr $740.0 \pm 255.0 \ \mu\text{m}$. Důvod relativně vysoké směrodatné odchylky není zcela objasněn, avšak u kráteru s vyšší naměřenou velikostí impaktního kráteru byla zároveň pozorována přítomnost tribofilmu, který vzniká z důvodu třením vyvolaného tepla.



Obrázek 1 – Povrch impaktních kráteru po A) 500 impaktech, B) 5 000 impaktech a C) 50 000 impaktech.

Při pohledu na řez středem impaktního kráteru po 500 impaktech (obr. 2A) si lze všimnout již rozsáhlého porušení povlaku, které z povrchu nebylo patrné. Přibližně v 1/3 povlaku byla pozorována makrotrhlina šířící se téměř rovnoběžně s povrchem povlaku v místě (obr. 2C). Trhlina se šíří matricí NiCr primárně po hranicích karbidů. Z této trhliny dále iniciují mikrotrhliny, které se šíří kolmo směrem k povrchu. Iniciace těchto mikrotrhlin je podpořena také přítomností pórů v blízkosti primární makrotrhliny. Dále byla nad touto makrotrhlinou, přibližně ve 2/3 povlaku, pozorováno šíření další mikrotrhliny, horizontálně na povrch povlaku (obr. 2A). Tato trhlina je však v případě kráteru po 500 impaktech nevýrazná, a převážně je pozorovatelná v místech s výskytem pórů, nebo v místech s převyšujícím obsahem karbidů nad matricí, kde nabývá na svojí šířce. Na okrajích impaktní oblasti bylo potvrzeno šíření obvodových trhlin, pozorovaných již na povrchu kráteru, směrem do povlaku kolmo na rovinu povlaku. Ačkoliv na povrchu byla pozorována pouze primární obvodová trhlina, při pohledu na řez kráterem si lze všimnou vícero míst s iniciací dalších obvodových mikrotrhlinek. Na příčném řezu nebyly pozorovány trhliny iniciující z rozhraní povlaku a substrátu.

V případě impaktního kráteru po 5 000 impaktech nebyl pozorovány zásadní změny v mechanismu porušení. Opět byla pozorována makrotrhlina, která v tomto případě však neměla rovnoběžný směr s povrchem povlaku. Směr jejího šíření byl zřejmě místy ovlivněn obsahem karbidů CrC vůči NiCr matrici (obr 3A). Taktéž byly pozorovány obvodové trhliny iniciující na povrch povlaku (obr. 3D).



Obrázek 2 – Řez impaktním kráterem po 500 impaktech.

Výraznější porušení bylo pozorováno uvnitř povlaku v blízkosti okraje impaktní oblasti (obr. 3B, 3C). Tyto trhliny nejsou kolmé, ani horizontální k povrchu povlaku a směrem šíření odpovídají trhlinám, které pozoroval Bolelli [3] ve směru v souladu s přítomností mimorovinných smykových napětí τ_{xz} a τ_{yz} uvnitř povlaku. Ani v tomto případě nebyly pozorovány trhliny iniciující z rozhraní povlaku a substrátu. Porušení adhezivní přilnavosti také nebylo pozorováno.



Obrázek 3 – Řez impaktním kráterem po 5000 impaktech.



Obrázek 4 – Řez impaktním kráterem po 50 000 impaktech.

V případě impaktního kráteru po 50 000 impaktech jsou trhliny v prostoru pod impaktním kráterem rozsáhlejší (4A). Dochází k propojení horizontální mikrotrhliny, nacházející se v přibližně 2/3 povlaku a s šikmými trhlinami šířících se pod povrchem na okraji impaktní oblasti (4B, 4D). Na povrchu povlaku nedochází k šíření obvodových trhlin a jejich velikost zůstává takřka stejná jako v předchozích případech. Pod hlavní horizontální makrotrhlinou bylo pozorováno šíření další mikrotrhliny ve směru téměř rovnoběžném s hlavní makrotrhlinou (4C). Na několika místech bylo na rozhraní povlaku a substrátu pozorována iniciace mikrotrhlin, šířících se z rozhraní substrátu a povlaku (obr. 5A-5C), přesto porušení adhezivní přilnavosti nenastalo. V některých případech tyto mikrotrhliny směřovaly kolmo na rozhraní, v některých případech byl jejich směr ovlivněn shlukem karbidů a absencí NiCr matrice. Iniciace těchto trhlinek byla pozorována převážně z výstupků drsnosti substrátu.



Obrázek 5 – Řez impaktním kráterem po 50 000 impaktech.

Na obr. 6A a 6B jsou znázorněny napětí vznikající v povlaku během prvního vtlačování indetoru. Simulace dynamického impaktního zatěžování byla provedena pomocí Johnsonovo-Cookovo modelu. Z důvodu složitosti modelu a časových nároků simulace, je v příspěvku znázorněn proces pouze pro 1. náraz. Na obr. A je znázorněno maximální hlavní tahové (červeně) a maximální hlavní tlakové (modře) napětí. Ze MKP simulace je zřejmě, že maximální tahové napětí je v oblastech, které jsou na obr. 6A označeny č. 1 a 3. Maximální tlakové napětí vzniká v blízkosti povrchu povlaku

v místě, kde dochází ke kontaktu s indetorem. Na obr. 6B je znázorněno maximální smykové napětí (červeně).



Obrázek 6 – Výsledky FEM simulace – A) zobrazeno maximální tahové (červeně) a tlakové napětí (modře), B) zobrazeno maximální smykové napětí (červeně)

Závěr

Na substrát z oceli VACO180 byly naneseny HVOF žárové nástřiky na bázi Cr_3C_2 -NiCr nominální tloušť ce 150 µm. Na těchto vzorcích byl proveden dynamický impaktní test při zatížení 600 N a počtem impaktů 500, 5 000 a 50 000. Po zkoušce bylo následně studováno impaktní poškození pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu, a to jak na povrchu povlaku, tak na řezech impaktními krátery. Analýzou bylo zjištěno, že při impaktním namáháním, dochází ke vzniku čtyř typů trhlin, které jsou schematicky zakresleny v obrázku 7. Byly identifikovány tyto typy trhlin:

- I. Radiální trhliny, vznikající na okraji impaktního kráteru. Tyto trhliny iniciují v oblasti s maximálním tahovým napětím na povrchu povlaku se šíří směrem do povlaku, téměř kolmo na rovinu povlaku.
- II. Horizontální trhliny jako první dochází k iniciaci primární trhliny, přibližně v 1/3 povlaku v oblasti maximální tahového napětí v oblasti rozhraní povlak/substrát. Při vyšším počtu impaktů dochází k iniciaci obdobných trhlin, šířících se rovnoběžně s primární makrotrhlinou
- **III.** Šikmé trhliny, které vznikají na okraji maximální smykového napětí v kombinaci s tahovým napětím.
- IV. Mikrotrhliny iniciující z rozhraní povlaku a substrátu. Jejich iniciace je v oblasti maximálního tahového napětí podobně jako trhliny II. Typu. Jejich iniciace je podpořena výstupky drsnosti substrátu. Směřují převážně kolmo na povrch povlaku.



Obrázek 7 – Schématické zakreslení trhlin a napětích, které vznikají při dynamickém impaktním namáhání ve studovaných povlacích

Literatura

- K. Bobzin, L. Zhao, M. Öte, T. Königstein, and M. Steeger, "Impact wear of an HVOF-sprayed Cr3C2-NiCr coating," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 70, pp. 191–196, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2017.10.011.
- [2] J. Daniel, J. Grossman, Š. Houdková, and M. Bystrianský, "Impact Wear of the Protective Cr3C2-Based HVOF-Sprayed Coatings," *Materials (Basel).*, vol. 13, no. 9, p. 2132, May 2020, doi: 10.3390/ma13092132.
- [3] G. Bolelli *et al.*, "Sliding and abrasive wear behaviour of HVOF- and HVAF-sprayed Cr3C2-NiCr hardmetal coatings," *Wear*, vol. 358–359, pp. 32–50, 2016, doi: 10.1016/j.wear.2016.03.034.
- [4] J. Daniel, J. Sobota, T. Fořt, D. Stanislav, and Š. Houdková, "DYNAMIC IMPACT TEST AS A METHOD OF ANALYSIS OF IMPACT WEAR OF THE PROTECTIVE HVOF-SPRAYED COATINGS," no. May 2020, 2018.
- [5] Š. Houdková, Z. Česánek, E. Smazalová, and F. Lukáč, "The High-Temperature Wear and Oxidation Behavior of CrC-Based HVOF Coatings," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 27, no. 1–2, pp. 179–195, 2018, doi: 10.1007/s11666-017-0637-3.
- [6] J. Daniel, Š. Houdková, J. Duliškovič, and J. Grossman, "Impact wear of the Co-based HVOF-sprayed coatings," *Tribol. Int.*, vol. 187, p. 108755, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.triboint.2023.108755.
- [7] M. Barletta, G. Bolelli, B. Bonferroni, and L. Lusvarghi, "Wear and corrosion behavior of HVOF-sprayed WC-CoCr coatings on Al alloys," in *Journal of Thermal Spray Technology*, Jan. 2010, pp. 358–367. doi: 10.1007/s11666-009-9387-1.

Analysis of stainless steel 316L coatings prepared by high-speed and conventional laser cladding

Petr Martínek^{1, a *} and Karel Brom^{2,b} ¹COMTES FHT a.s., Dobřany, Czech Republic ²LaserTherm spol. s r.o., Plzeň, Czech Republic ^apetr.martinek@comtesfht.cz, ^bbrom@lasertherm.cz

Keywords: Laser cladding, metallographic analysis, hardness profiles.

Abstract. This study examines the properties of laser coatings applied to structural steel using 316L stainless steel to enhance corrosion resistance. It compares conventional laser cladding with the Extreme High Speed Laser Cladding (EHSLC) method. Six samples were produced, with Sample 1 using conventional cladding and Samples 2 through 6 using EHSLC with varying parameters. The hardness of the layers varied significantly, with conventional cladding showing the lowest hardness (below 200 HV 0.1) and EHSLC samples reaching up to 600 HV 0.1. These differences are attributed to microstructural variations: austenitic structures had lower hardness and good corrosion resistance is assumed, while martensitic structures exhibited lower chromium and nickel content, leading to different mechanical properties and probably reduced corrosion resistance. The results highlight the importance of parameter selection in EHSLC for optimizing the performance of treated parts.

Introduction

Laser Metal Deposition or Laser Cladding stands as one of the most relevant processes in development [1] and, thanks to its versatility as an Additive Manufacturing process [2], Laser Cladding technology has become an interesting process for designing and generating parts with complex structures in the industry [3]. In addition to the latter, when dealing with already manufactured parts, Laser Cladding is often used to enhance the wear or corrosion resistance of diverse surfaces and as a way of repairing damaged surfaces. Components can achieve longer lifetimes thanks to the addition of functional layers on their surface [4], by coating cheaper bulk materials with more expensive and mechanically better materials, and thus achieving enhanced surface properties [5 and 6].

Exposed parts require the implementation of highly resistant coatings on their functional surfaces against the aggressive conditions of the operating environment in which they operate. Therefore, different methods of implementing these resistant functional layers are very topical and the development of innovative approaches to existing methods or the development of completely new methods allow for better performance of these layers. One of the methods is the technology of extremely high-speed laser cladding of thin layers with metallurgical bonding in order to increase the corrosion and mechanical resistance of highly stressed rotating parts. The main motivation for the development of this extreme high-speed laser cladding technology is to replace conventional methods for increasing the long-term durability of functional surfaces of highly stressed machine parts with this highly productive method. The technology is further described by the acronym EHSLC (Extreme High Speed Laser Cladding).

The properties of a coating prepared by a conventional laser cladding method are compared with several coatings prepared by EHSLC with different cladding parameters. The additional material used for the formation of the coatings was chromium-nickel-molybdenum austenitic stainless steel 316L with low carbon content, which has very good corrosion resistance.

The samples were produced at LaserTherm spol. s r.o.

Preparation of test samples

The laser cladding process was applied to produce the coatings in company LaserTherm on a 60 mm diameter bar made of C45 steel. The cladding material 316L were from supplier Höganäs AB, a manufacturer of metal powders for powder metallurgy.

	CI	INI	IVIO	Mn	Sı	Fe
316L 0.03	16.0	11.0	2.0	1.0	0.5	balance

Table 1 The chemical composition of the additive material [wt. %]

Laser power 1150 [W] and welding speed 80 [cm/min] were used for conventional cladding of sample 1. Conventional laser cladding was made using a direct diode laser with a LASERLINE LDF 10000-10 source; LaserTherm - LT-CLC-OD laser process head; GTV PF 2/2 additive feeder; FANUC M710iC 70 industrial robot and FANUC linear track with integrated servo drive.

The EHSLC coatings were made using a direct diode laser with a LASERLINE LDF 6000-40 source; LaserTherm - LT-EHSLC-OD laser process head for EHSLC; GTV PF 2/2 additive feeder; FANUC M-20iD35 industrial robot and FANUC linear track with integrated servo drive. Argon was used as a shielding and carrier gas. Cladding parameters for individual samples are given in Table 2.

Table 4							
Sample	Laser power [W]	Speed [rev/min]	Overlap [mm/rev]				
2	3000	4000	0.05				
3	2500	3500	0.05				
4	2200	3500	0.03				
5	2200	3000	0.03				
6	2000	3000	0.04				

Table 2 FHSL C parameters

Layer hardness

Hardness was measured on a STRUERS DuraScan 50 laboratory hardness tester. HV 1 load was chosen for this test. The values shown in Table 3 are average values calculated from five measured indents.

Sample 1 welded by the conventional method has the lowest hardness below 200 HV 0.1. Samples 3, 4 and 6 have hardnesses in a relatively narrow range of 228 to 258 HV 0.1. Samples 2 and 5 have much higher hardness, sample 5 over 500 HV 0.1 and sample 2 almost 600 HV 0.1. The differences in the hardness of the samples welded by the EHSLC method are very pronounced.

Table 3 Layer hardness measurement results [H V 0.1]						
Cladding	Conventional	Extreme high speed laser cladding				
Sample	1	2	3	4	5	6
Hardness	189.4	586.6	227.6	248.8	511.2	258.0

Table 2 Lavar handrage many moment regults [IIV 0.1]

Hardness profiles

The measured hardness profiles correspond to the determined hardness of the layers. The hardness of the layer is around 200 HV 0.1 for sample 1. The hardness rises to a value of 400 HV 0.1 in the heataffected zone, from where it gradually decreases to the level of the hardness of the base material, see fig. 1 (A).

The high hardness of the layers was confirmed for samples 2 and 5. For sample 2 it is below 600 HV 0.1 and for sample 5 around 500 HV 0.1. The hardness then drops relatively quickly to the level of the base material, see fig. 1 (b).

The hardness of the layers ranges from 225 to 250 HV 0.1 for samples 3, 4 and 6. The hardness in the heat-affected region then rises to values approaching 500 HV 0.1 and then drops relatively quickly to the level of the base material, see fig. 1 (c).

The hardness of the layers varies significantly with each coating. For sample 1, which is prepared by the conventional method, the maximum hardness in the heat-affected zone is 400 HV 0.1 and its width is about 1 mm. On the contrary, for coatings prepared by the EHSLC method, the maximum hardness in the heat-affected zone is higher in the range of 400 to 500 HV 0.1. The width of the heat-affected zone, on the other hand, is smaller and is around 0.2 mm.



Fig. 1 Hardness profiles, (A) – sample 1, (B) – sample 2 and 5, (C) – sample 3, 4 and 6

Metallographic analysis

Macrostructure. All coatings had a good metallurgical bonding between the coatings and the base material. No significant defects were observed in the macrostructure of the coatings. The height of the layer on sample 1 exceeds 1 mm. The height of coatings prepared by the EHSLC method is much smaller, ranging from 130 to 370 μ m. The measured layer heights are shown in Table 4.





Fig. 2 Macrostructure, (A) – sample 1, (B) – sample 5, (C) – sample 6

Microstructure. The microstructure was analyzed on an optical microscope and a scanning electron microscope with EBSD analysis. Columnar grains stretched in the direction of the thermal history of the coating are visible in the optical microscope images. Cellular substructure is present in the microstructure. There are unmelted or only partially melted powder particles on the surface of the coating. At the transition between the coating and the base material there are areas where mixing between the additive and the base material has occurred.



Fig. 3 Microstructure, (A) – sample 5, (B) – sample 6



Fig. 4 EBSD analysis, (A) – sample 1, (B) – sample 5, (C) – sample 6 (red - austenite, green - ferrite/martensite)

Relatively coarse austenite grains are observed in the layer of sample 1. Small islands of ferrite/martensite appear in the austenitic matrix. In the heat affected zone, the microstructure consists of martensite (fig. 4 (A)).

The microstructure of the coating in sample 2 consists of martensite. Only at the surface where the powder particles are not melted or only partially melted is the microstructure composed of austenite. There is no significant difference in the morphology of martensite between the coating and the heat affected zone (fig. 4 (B)).

The microstructure of the sample 3 consists of columnar austenite grains oriented in the thermal history of the coating. The microstructure consists of martensite in the heat affected zone (fig. 4 (C)).

Linear EDS analysis. Linear EDS analysis was measured from the surface through the layer into the base material. The content of chromium, nickel and iron was measured. The chromium and nickel content is below 10 wt. % in almost the entire layer thickness for sample 14. The average chromium content in the section from the surface to 600 μ m is 8.3 wt. % and nickel only 6.6 wt. %. The chromium and nickel content is far below the content of these elements in the additive material.

The chromium and nickel content is above 10 wt. % in almost the entire layer thickness for sample 20. The average chromium content in the section from the surface to 700 μ m is 15.4 wt. % and nickel 11.0 wt. %. The chromium and nickel content is just below the lower limit of these elements in the additive material.

The chromium and nickel content decreases very slightly with increasing distance from the surface for both samples. The proportion of chromium and nickel is already negligibly small in the base material.

The course of the elemental content and their average content in the layer is similar for samples 2 and 5, similarly for samples 3, 4 and 6.



Fig. 5 Linear EDS analysis of samples 5 and 6

Conclusion

The laser coatings were made on structural steel with additional material 316L, which should significantly increase the corrosion resistance of such treated parts. Sample 1 was produced using conventional cladding, while samples 2 through 6 were created using the EHSLC method, each with varying parameters.

The hardness of the layers varied across the samples. The conventional coating exhibited a hardness of less than 200 HV 0.1. In contrast, samples 3, 4, and 6 demonstrated hardness levels within a relatively narrow range of 228 to 258 HV 0.1. Notably, sample 5 achieved a hardness exceeding 500 HV 0.1, and sample 2 reached nearly 600 HV 0.1.

The differences in hardness are due to the varying microstructure of the coatings. Low-hardness coatings consist primarily of austenite, while high-hardness coatings have a layer consisting of martensite. Coatings with austenitic microstructure had chromium and nickel contents in the layer just below the chemical composition of the additive material. In contrast, the coatings with martensitic microstructure had chromium and nickel contents significantly lower than chemical composition of the additive material. The reduced nickel content was insufficient to stabilize the austenite, leading to its transformation into martensite.

The analyses conducted revealed that several coatings produced using the EHSLC method exhibited a good quality level, free from significant defects such as cracks, pores, or lack of fusion. For coatings with an austenitic microstructure, good corrosion resistance can be anticipated. However, in cases where an unsuitable combination of parameters was used, the layer consisted of martensite, accompanied by a significant reduction in chromium and nickel content. As a result, these coatings possess different mechanical properties and are expected to have significantly lower corrosion resistance. Therefore, such coatings are unlikely to substantially improve the corrosion resistance of the treated parts.

Acknowledgements

This article was written as part of the project from the Operational Programme Jan Amos Komenský, reg. no. CZ.02.01.01/00/23_021/0008433 entitled Development of special wire semiproducts for welding and 3D printing, which is co-financed by the European Union.

References

[1] Y. T. Pei, J. T. M. De Hosson, Functionally graded materials produced by laser cladding. Acta Materialia, 2000, 48, 2617-2624, <u>https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00065-3</u>

[2] A. J. Pinkerton, Lasers in additive manufacturing. 2016, Optics & Laser Technology, 78, 25-32, https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2015.09.025

[3] M. Cortina, J. I. Arrizubieta, A. Calleja, E. Ukar, A. Alberdi, Case study to illustrate the potential of conformal cooling channels for hot stamping dies manufactured using hybrid process of laser metal deposition (LMD) and milling, 2018, Metals, 8(2), 102, <u>https://doi.org/10.3390/met8020102</u>

[4] F. Klocke, C. Brecher, D. Heinen, C. J. Rosen, T. Breitbach, Flexible scanner-based laser surface treatment, 2010, Physics Procedia, 5, 467-475, <u>https://doi.org/10.1016/j.phpro.2010.08.169</u>

[5] R. Ahmed, O. Ali, C. C. Berndt, A. Fardan, Sliding wear of conventional and suspension sprayed nanocomposite WC-Co coatings: an invited review, 2021, Journal of Thermal Spray Technoly 30, 800-861, <u>https://doi.org/10.1007/s11666-021-01185-z</u>

[6] P. Martínek, D. Hradil, K. Brom, Metallographic analysis of durable layers made by laser cladding for exposed parts, In: METAL 2023 BRNO, 32nd International Conference on Metallurgy and Materials. May 17, 2023, Brno, CZ. [online]. Ostrava, 2023. p. 6/ 486-491. ISSN 2694-9296, https://doi.org/10.37904/metal.2023.4720

Vlastnosti nástrojové oceli H13 vyrobené různými aditivními technologiemi

Stanislav Němeček^{1,a*} a Pavel Kubovec

¹Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta strojní, KMM, Univerzitní 22, 301 00, Plzeň, Česká republika

^asnemecek@fst.zcu.cz

Klíčová slova: aditivní výroba, přímá laserová depozice, práškové lože, binder jetting, nástrojová ocel, AISI H13.

Abstrakt. Vlastnosti konvenčně vyráběných forem obráběním jsou do značné míry závislé na historii celého procesu - odlévání, tváření a tepelného zpracování. V současné době se začíná uplatňovat aditivní výroba, která se naprosto liší od konvenční přípravy materiálů, ale kde se i jednotlivé technologie tisku výrazně liší. Příspěvek se věnuje porovnání struktury a vlastností tvářeného materiálu se vzorky nástrojové oceli AISI H13 vyrobené různými technologiemi tisku. Vzorky jsou připraveny metodami přímé laserové depozice (DED), tavení v práškovém loži (PBF) a metodou tryskání pojiva (BJ). Metody DED i PBF využívají ke spékání prášku laserový paprsek, ale s výrazně odlišnými energiemi a vneseným teplem. Pro homogenizaci tištěných dílů metodou BJ je nutné zahřívání v peci. Výsledkem je, že různě připravený materiál může vykazovat odlišnou strukturu a vlastnosti. V článku jsou popsány rozdíly v mikrostruktuře, mechanických vlastnostech a tribologické odolnosti povrchu aditivně vyrobené nástrojové oceli H13.

1. Úvod

Nástrojová ocel AISI H13 (ekvivalent EN 1.2344 nebo X40CRMOV5-1) se široce používá pro výrobu forem pro vstřikování plastů a zápustek pro tlakové lití [1,2]. Tepelným zpracováním dosahuje tvrdosti kolem 55 HRC. V některých případech se povrch dále zpevňuje laserovým kalením nebo nitridováním [3]. Molybden a vanad působí jako zpevňující látky, zatímco obsah chromu pomáhá nástrojové oceli AISI H-13 odolávat měknutí při použití za vysokých teplot. Ocel H13 vykazuje také odolnost proti tepelnému rázu a otěru, má dobrou tvrdost, odolává popuštění při práci za vyšších teplot. V případě konvenčního tvářeného polotovaru je však jeho odolnost dána celkovou historií výroby - od odlévání, legování a rafinace přes tvářecí a válcovací teploty až po režim tepelného zpracování s velkým vlivem na konečnou životnost nástroje [4].

V současné době se pro aditivně vyráběné díly používají různé technologie, z nichž hlavní jsou práškové lože PBF, přímé laserové nanášení DED a relativně nová metoda tryskání pojiva BJ. Jak je podrobněji popsáno v části 2.2, tyto metody se výrazně liší nejen produktivitou, ale také množstvím vneseného tepla, což silně ovlivňuje konečné chování. Tvorba buněčných struktur, pórovitost, vysoká zbytková napětí a množství zbytkového austenitu jsou často rozdílné u nástrojových ocelí vyráběných metodou AM [5-8]. Ačkoli existuje řada článků o aditivní výrobě nástrojů z oceli H13, nebyla nalezena žádná podrobná studie, která by porovnávala vlastnosti nástrojů vyrobených různými technologiemi AM. Tento článek hodnotí strukturu, tvrdost, vrubovou houževnatost a odolnost povrchu proti opotřebení vzorků vyrobených aditivním způsobem z oceli H13 technologiemi PBF, DED a BJP oproti tvářenému materiálu.

AM additive manufacturing – aditivní výroba

BJ binder jetting

- DED direct energy deposition přímá laserová depozice
- HT heat treatment tepelné zpracování
- PBF powder bed fusion práškové lože

2. Experiment

2.1. Materiál pro tisk

K tisku vzorků metodou PBF byl použit prášek od společnosti SLM Solutions. Jedná se o sférický prášek s rozsahem velikosti od 10 µm do 45 µm. Kovový prášek od společnosti Höganäs s velikostí částic od 53 µm do 150 µm byl tištěn pomocí technologie DED. V případě metody BMD je výchozí materiál dodáván ve formě tyčinek, ve kterých je kovový prášek spojen s termoplastickým pojivem, chemické složení uváděné dodavatelem je uvedeno v posledním řádku tabulky 1.

H13	Cr	Mo	Si	V	С
standar	4,75-	1,10-	0,80-	0,80-	0,32-
d	5,50	1,75	1,25	1,20	0,45
PBF	5,60	1,80	0,93	1,13	-
DED	5,38	1,5	1	1	-
BJ	4,8-5,5	1,1-1,7	0,8-1,2	0,8-1,2	0,3-,45

Tab 1. Chemické složení [hmotnostní %].

2.2. Aditivní metody

Vzorky PBF byly vytištěny na tiskárně SLM 280HL na Technické univerzitě v Liberci. Zařízení je vybaveno 400W Yb:YAG laserem s vlnovou délkou $\lambda = 1,064 \mu m$ a průměrem svazku 82mm, s předehřevem konstrukční platformy na 200°C v inertní dusíkové atmosféře s následným řízeným chlazením. Šířka každé stopy byla 160 μm a výška každé vrstvy 50 μm .

Tisk DED probíhal na diskovém laseru TruDisk 4006 s vlnovou délkou $\lambda = 1,030 \ \mu m$ a maximálním výkonem 4 kW. Byla použita koaxiální navařovací hlava s přívodem prášku, kterou nese robotické rameno Fanuc 20iA. Vzorky byly svařovány při výkonu laseru 1500 W, rychlosti tisku 500 mm/min a rychlosti nanášení prášku 70 g/min v ochranné atmosféře argonu.

Vzorky BJ byly vytištěny na zařízení Studio System 2 od společnosti Additive Systems. Bohužel se jedná o uzavřený systém a výrobce neposkytuje parametry tisku.

2.3. Experimentální metody

K hodnocení mikrostruktury byl použit světelný mikroskop Carl Zeiss Z1M, struktura byla zviditelněna leptáním v 5% roztoku Nitalu a v leptadle Vilella-Bain. Větší zvětšení a lomové plochy byly pozorovány na mikroskopu Tescan Vega 3 a na mikroskopu JEOL JSM-6490LV. Zkouška tvrdosti byla provedena na přístroji Mitutoyo při jmenovitém zatížení 98,07 N. Tvrdost každého vzorku je průměrem nejméně tří hodnot. Pro hodnocení tribologických vlastností vzorků byla zvolena metoda Pin-on-Disc na tribometru Anton Paar TBR3. Měření použitím kuličky Al2O3 o průměru 6 mm při zatěžovací síle 10 N a počtu 10000 cyklů. Vyhodnocení opotřebení metodou odebraného objemu. Vzorky se standardními V-vruby pro zkoušky rázem v ohybu byly lámány na stroji Zwick Roell RKP 450.

3. Výsledky

Pro experiment byly vytištěny jednoduché vzorky ve tvaru kvádru o rozměrech přibližně 12x12x60 mm v horizontálním i vertikálním směru. Obrázky 1 dokumentuje mikrostrukturu po tisku bez tepelného zpracování. Ve všech případech se jedná o martenzit, který se však morfologicky liší v závislosti na způsobu tisku. U vzorku připraveného BJ v sestavě podle doporučení dodavatele zařízení nedošlo při spékání k úplné difúzi jednotlivých tištěných vrstev a v matrici zůstala řada pórů, jak ukazuje obr. 1 a také obr. 2.





Obr. 2. Lomová plocha vzorku BJ s mnoha póry

Tabulka 2 uvádí tvrdost podle Vickerse získanou po tisku. Vzorek připravený metodou přímého laserového nanášení DED má nejvyšší tvrdost, zatímco vzorek připravený metodou PBF má tvrdost o něco nižší. V obou případech je tvrdost srovnatelná s tvrdostí komerčně vyráběného tvářeného materiálu s tepelným zpracováním. U vzorku BJ byla získána nízká tvrdost 389HV, která se nezměnila ani po tepelném zpracování. Chemické složení materiálu se v současné době ověřuje. Odolnost proti otěru po zkoušce Pin on disc byla vyhodnocena z příčného profilu drážky vzniklé otěrem zatížené kuličky na povrchu. Čím větší je objem drážky (čím větší je plocha příčného řezu drážkou), tím nižší je odolnost materiálu proti oděru. Z obr. 3 je tedy patrné, že materiál vytvořený metodou PBF je nejodolnější bez ohledu na směr tisku, ať už se zkouška provádí v horizontálním (rovina X-Y) nebo vertikálním (rovina X-Z) směru. Metoda binder jet v horizontálním směru (tj. v rovině X-Y) dává podobný výsledek, ale v kolmém směru je odolnost proti oděru horší. Odolnost proti otěru vzorku DED je zhruba 2x horší.

1,7E-07

DED h

AM metoda	BJ	PBF	DED	tvářený
Tvrdost	389	588	620	
[HV10]				

2,47E-07

BJ v

tištěného materiálu H13

Wear rate



Obr. 3. Tribologická zkouška Pin on Disc (h- horizontálně, v - vertikálně)

PBF v

PBF h

L,36E-07

4. Diskuse výsledků a závěr

BJ h

L,59E-07

Výsledky potvrzují, že materiály připravené různými tiskovými technologiemi přinášejí různé a někdy nečekané výsledky. Zatímco metoda DED vnáší do materiálu největší množství tepla, vzorky po tisku dosahují vysoké tvrdosti přes 600 HV10 i bez tepelného zpracování. Naproti tomu tribologické testy DED vykazují nejvyšší otěr, a tedy nejnižší trvanlivost ze všech metod DED AM. To je pravděpodobně způsobeno tvorbou hrubozrnnějších karbidů během tisku, jak potvrdila kontrola lomového povrchu elektronovým mikroskopem. Rozdíly v odolnosti proti otěru u vzorků BJ v horizontálním a vertikálním směru jsou pravděpodobně způsobeny rozdílnou pórovitostí a vadami tisku v různých směrech. Nejlepší odolnost proti oděru a nejrovnoměrnější výsledky v horizontálním a vertikálním směru dosahují vzorky připravené metodou PBF. Tvrdost po tisku se blíží hodnotě 600 HV10, míra opotřebení je poloviční ve srovnání s DED.

2,93E-07

LHP

Poděkování

Coefficient of wear [mm3/(N*mm)]

Děkujeme kolegům z TU Liberec za poskytnutí vzorků PBF a Ing. Chaloupkovi z firmy Additive Systems za vzorky připravené metodou BJ.

Literatura

[1] Karthikeyan P, Pramanik S. Prediction of suitable heat treatment for H13 tool steels by application of thermal shock fatigue cycle. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology. 2022;236(2):302-313. doi:10.1177/13506501211011808

[2] Caruso, S., Outeiro, J.C., Umbrello, D. *et al.* Modeling and experimental validation of the surface residual stresses induced by hard machining of AISI H13 tool steel. *Int J Mater Form* **3** (Suppl 1), 515–518 (2010). https://doi.org/10.1007/s12289-010-0820-2

[3] Junning Luo, Jian Wang, Jilin Xu: Effect of laser shock peening on plasma nitriding microstructure and properties of H13 steel, Surface and Coatings Technology, Volume 473, 2023, ISSN 0257-8972, https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.130004

[4] Stanislav J.: Optimal procedures of heat treatment of materials for hot work, In: Proceedings 18th International Conference on Metalurgy and Materials, May 19th - 21st 2009, Hradec nad Moravici, Czech

[5] TROJAN K, OCELÍK V., ČAPEK J. and ČECH J.: Microstructure and Mechanical Properties of Laser Additive Manufactured H13 Tool Steel. Metals. doi:https://doi.org/10.3390/met12020243.

[6] G. Telasang, J. Dutta Majumdar, G. Padmanabham, M. Tak, I. Manna: Effect of laser parameters on microstructure and hardness of laser clad and tempered AISI H13 tool steel, Surface and Coatings Technology, Volume 258, 2014, ISSN 0257-8972

[7] LEI, Fei, Tao WEN a Feipeng YANG. Microstructures and Mechanical Properties of H13 Tool Steel Fabricated by Selective Laser Melting. Materials, doi:https://doi.org/10.3390/ma15072686

[8] YAN, J. J. a D. L. ZHENG. Selective laser melting of H13: microstructure and residual stress. Journal of Materials Science [online]. 17.7.2017 [cit. 2022-12-01] https://doi.org/10.1007/s10853-017-1380-3

[10] SUN, Yiwei, Jialong WANG, Menglin LI, Yuxuan WANG, Changhao LI, Ting DAI, Menglong HAO a Hui DING. Thermal and mechanical properties of selective laser melted and heat treated H13 hot work tool steel. Materials & Design. 2022.

[12] SHER, David. Desktop Metal introduces H13 tools steel for hot and cold work tooling applications. 3D Printing Media Network [online]. 17.9.2019 [cit. 2022-12-01]

Metallographic analysis of a failed cast upper ram of a die-forging hammer

RENÁTA PALUPČÍKOVÁ^{1, a}*, PETRA VÁŇOVÁ^{1,b} and VLASTIMIL VODÁREK^{1,c}

¹Department of Materials Engineering and Recycling, Faculty of Materials Science and Engineering, VŠB-Technical University of Ostrava, 17, listopadu 15, Ostrava-Poruba, Czech Republic

arenata.palupcikova@vsb.cz, bpetra.vanova@vsb.cz, cvlastimil.vodarek@vsb.cz

Keywords: Upper ram, die-forging hammer, fatigue, repair welds, gas bubbles, shrinkage cavities, microstructure, mechanical properties.

Abstract. This paper deals with results of detailed investigations on a failed cast upper ram (63 tons) of a die-forging hammer. Subsurface cast defects primarily represented the "weak areas" responsible for the initiation of fatigue cracks during industrial exploitation. These defects mostly corresponded to gas bubbles. The occurrence of Ti(C,N) particles on the surface of these bubbles indicated that these defects were probably a consequence of release of gas products from the casting mould and/or mould's painting during the pouring of liquid metal. The evidence of fatigue initiation on repair welds was obtained only in one case. It was revealed that in this case the cast defects on the surface of the surface of the surface of the subsurface material initiated the fatigue crack. Basic mechanical properties of the subsurface layer of the upper ram complied with the design requirements.

Introduction

Hammers have been historically the most widely used type of equipment for forging. It is the most versatile equipment for generating load and energy to carry out a forming process. Forging hammers can be classified according to the method used to drive the ram downward: gravity-drop hammers and power-drop hammers [1]. Gravity-drop hammers consist of an anvil or base, supporting columns that contain the ram guides, and a device that returns the ram to its starting position. The energy that deforms the workpiece is derived from the downward drop of the ram; the height of the fall and the weight of the ram determine the force of the blow. In operation, the workpiece is placed on the lower die. The ram moves downward, exerting a force on the anvil and causing the workpiece to deform. During a working stroke, the deformation proceeds until the total kinetic energy is dissipated by plastic deformation of the material and by elastic deformation of the ram and anvil when the die faces contact each other [1].

The upper ram of a die-forging hammer has got the guiding radii for the controlled movement of this heavy part up and down in the guides of the supporting columns. The cyclic and impact character of loading makes these parts prone to fatigue damage [2]. The gravity-drop upper ram investigated in this contribution was cast into sand mould. The guiding radii were manufactured by span machining, the final operations were grinding and polishing to achieve the required surface roughness. Machining of castings can generally result in opening of cast defects occurring under the cast surface. The presence of defects on the polished surface of the guiding radii is not acceptable. These defects can be mechanically cut off and the required quality of the guiding radii surface can be achieved by repair welding and subsequent local grinding and polishing. However, welding technology must be optimised, tempering after welding is usually not possible.

This paper focuses on the detailed characterisation of damage of the gravity-drop upper ram DGH 63 (weight of 63 tons) which was revealed after about a half year of intensive industrial exploitation.

Experimental material

The heavy upper ram was cast using a GS 22MnNi 5 alloy [3]. Chemical composition of the heat is shown in Table 1. Solidification of the ram in the sand mould took place several days. The final shape of the upper ram was manufactured by span machining, grinding and polishing of the guiding radii. Defects on the surface of the guiding radii were repaired by welding.

Table 1 Heat analysis of the upper ram, wt. %

С	Mn	Si	Р	S	Ni	Cr	Mo	V	Ti	Al	Ν
0.21	1.36	0.35	0.011	0.004	0.68	0.09	0.02	0.004	0.02	0.030	0.0067

During the expected lifetime non-destructive testing revealed the presence of long cracks in the guiding radii of the upper ram. Three specimens were cut off in the areas of occurrence of cracks on and under the surface of the guiding radii. Fig. 1 shows a long crack under the surface of the guiding radius in the specimen A. As evident there are two repair welds (arrows) on the surface of the guiding radius. The crack touches both these welds. The detailed investigations on the root causes [4] of the upper ram damage included:

- opening of surface/subsurface cracks and characterisation of fracture surfaces,
- microstructural assessment of initiation areas of fatigue cracks using light microscopy and scanning electron microscopy,
- control chemical analysis in a subsurface layer of the guiding radii,
- determination of basic mechanical properties in subsurface areas.



Figure 1 A long-crack spreading under the guiding radius of the upper ram, Arrows mark the presence of repair welds.

Experimental results

Fractographic analysis. Cracks in specimens investigated were opened using the hydraulic press, pins and wedges. Fig. 2 shows opposite fracture surfaces of the crack in the specimen A.



Figure 2 An opened crack in part of the specimen A

The fatigue beach marks [2] can be clearly seen. These lines propagate from three initiation locations. In all cases fatigue cracks initiated on cast defects which occurred in the depth of several millimetres under the surface of the guiding radius. Cavities reached several millimetres in size. The occurrence of several initiation areas on the fracture surface testified multiple initiation of fatigue damage. The surface of most cavities exhibited a gold colouring. Initiation of the fatigue cracks on welds was not proven. Details of the fatigue initiation on cast defects are shown in Figs. 3a,b.



Figure 3a,b Details of multiple initiation of fatigue cracks on the cast defects under the surface of the guiding radius, specimen A

Topography of cast defects, which were responsible for the initiation of fatigue cracks, was studied using secondary electrons in a scanning electron microscope. Fig. 4 shows dendrites on the surface of some defects. These defects can be described as shrinkage cavities [2]. However, in the case of cavities exhibiting a gold colouring no dendrites were found. The surface of these defects was usually smooth, Fig. 5. Observations at higher magnifications revealed plate like non-metallic particles on the surface of such defects. The surface topography of these defects indicates that they represent gas bubbles [2].



Figure 4 Surface topography of a shrinkage cavity, SE image, specimen A

Figure 5 Smooth surface of a gas bubble, SE image, specimen A

Microstructure assessments. Fig. 6 shows a section through the specimen B which was carried out perpendicular to the fracture surface. In the initiation area under the surface of the guiding radius there are a few cast defects. Cavities were also observed outside the initiation area. In some cases, cavities were mutually linked by hair-like cracks. Etching of specimens in 4%Nital revealed that microstructure around cavities is fine grained and homogeneous. Microstructure of the upper ram consisted of a mixture of ferrite and pearlite, Fig. 7 [5]. An increased volume fraction of pearlite in the vicinity of gas bubbles was not observed.



Figure 6 Fatigue crack initiation on cast defects under the guiding radius surface, specimen B

Figure 7 Ferritic-pearlitic microstructure of the upper ram, gas bubbles, specimen B

The surface of gas bubbles was decorated by non-metallic particles. These particles, as determined by X-ray microanalysis, corresponded to the Ti(C,N) phase. Fig. 8a shows the surface of the cavity which is locally decorated by Ti(C,N) particles. Furthermore, on the surface of this cavity fine alumina particles were found. X-ray microanalysis revealed that Ti(C,N) particles can form discontinuous thin films along the surface of the gas bubbles, see X-ray map of titanium in Fig. 8b. Ti(C,N) particles sporadically formed clusters in the metallic matrix close to the cast cavities. Some coarse globular oxides were also found to be scattered in the metallic matrix. These complex oxides were rich in aluminium, magnesium, manganese and titanium.



Figure 8 A thin discontinuous film of Ti(C,N) particles on the surface of the gas bubble, a) a cross section through the gas bubble, SE image, b) X-ray map of titanium

Microstructural assessment of some repair welds revealed that in the interface between the weld metal and the base material cavities can occur, Fig. 9a. It is the evidence that some cast defects on the surface of the guiding radii were not completely cut off before repair welding. As cast microstructure of the weld metal consisted of lath martensite, Fig. 9b [6]. Microstructure of the coarse grained (CG)

HAZ was also formed by martensite, Fig. 9c. In the fine grained and intercritical parts of the HAZ microstructure consisted of a mixture of ferrite and martensite. Results of microhardness HV 0.02 evaluation in individual parts of welds are summarized in Table 2. As evident un-tempered weld metal and the CG HAZ represent a significant microstructural notch on the surface of the guiding radii. In the case of the specimen C it was proved that cast defects in the interface weld metal/base material (BM) could initiate fatigue cracks during forging.

Area	HV0.02	HV0.02 _{ave}
Weld metal	500, 520, 500	507
CG HAZ	647, 737, 703	696
Ferrite (BM)	157, 176, 184	172







Pages 45 - 50



Figure 9 a) Defects in the interface repair weld/base material and in the base material, specimen C,
b) microstructure of a low carbon lath martensite in the weld metal,
c) martensitic microstructure in the coarse grained HAZ of the repair weld.

c)

Control chemical analysis. Spans were machined from the specimen A in the about 10mm distance from the subsurface cavity which initiated the fatigue crack. The following elements were analysed: carbon, nitrogen and titanium. Results of chemical analysis are shown in Table 3. Contents of nitrogen and titanium are close to those of the heat analysis, see Table 1. The lower carbon content is a consequence of segregation phenomena during the solidification of the upper ram.

Table 3 Results of control chemical analysis, wt.%

С	Ti	N
0.17	0.015	0.007

Basic mechanical properties. Two tensile specimens and three Charpy specimens were machined from the subsurface area of the specimen A. The required properties and experimentally determined values are summarised in Tables 4 and 5. As evident, evaluated yield stress, ultimate tensile strength, ductility and impact energy in the subsurface area comply with the required values.

Specimen	R _e [MPa]	R _m [MPa]	A ₅ [%]	Z [%]
Required	min. 300	500 - 650	min. 20	inf.
1	302	530	23.6	45.0
2	301	528	26.0	59.0

Table 4 Results of tensile tests at room temperature

Table 5 Results of Charpy tests at room temperature

Specimen	KV [J]
Required	min. 35
1	92
2	79
3	59

Summary

- 1. Fatigue cracks preferentially initiated on cast defects. Cast defects under the guiding radii surface were identified as gas bubbles and partly as shrinkage cavities. The surface of the gas bubbles was usually covered by a discontinuous film of Ti(C,N) particles which resulted in a gold colouring.
- 2. The evidence of fatigue initiation on repair welds was obtained only once. In this case the cast defect on the surface of the guiding radius was not completely cut off before repair welding. The remnants of the cast defect in the interface weld/base material initiated the fatigue crack.
- 3. Contents of nitrogen and titanium in the metallic matrix close to the subsurface cast defects were close to those in the heat analysis. The content of carbon undercut the required value due to segregation phenomena during solidification. The basic mechanical properties (R_e, R_m, A and KV) in the subsurface area of the upper ram complied with the required values.
- 4. "Weak areas" responsible for the initiation of fatigue cracks represented primarily subsurface cast defects. The size of these defects reached several millimetres These defects mostly corresponded to the gas bubbles. The occurrence of Ti(C,N) particles on the surface of these bubbles indicates that these defects are probably a consequence of release of gas products from the casting mould and/or mould's painting during the pouring of liquid metal.

Acknowledgements

This contribution was created with a financial support from the project No. SP2024/062 "The effect of production, processing parameters and degradation mechanisms on final material properties and lifetime of structural materials".

References

[1] ASM Handbook – Forming and Forging, Volume 14, American Society for Metals International, Ohio, 2003.

[2] ASM Handbook – Failure Analysis and Prevention, Volume 11, American Society for Metals International, Ohio, 1996.

[3] Ashby, M.F., Jones, D.R.H., Engineering Materials 2, Butterworth – Heinemann, Oxford, 1999.

[4] Engineering Aspects of Failure Analysis and Failure Analysis, Failure Analysis and Prevention, Volume 10, 8th ed., Metals Handbook, American Society for Metals, Ohio, 1975.

[5] Bhadeshia, H. K. D. H.; Honeycombe, R., Steels: Microstructure and Properties, 4th ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 2017.

[6] Pereloma, E.; Edmonds, D. V., Phase transformations in steels, 1st ed.; Woodhead Publishing, Cambridge, England, 2012, ISBN 978-0-85709-611-1.

Odzinkování jako příčina vzniku poškození mosazných armatur

KOSŇOVSKÁ Jana^{1, a*}, ROŽNOVSKÁ Gabriela^{1, b}, KUBOŇ Zdeněk^{1, c}

¹MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM, s.r.o., Ostrava, Czech Republic

^a jana.kosnovska@mmvyzkum.cz, ^b gabriela.roznovska@mmvyzkum.cz, ^czdenek.kubon@mmvyzkum.cz

Klíčová slova: mosaz, vodovodní armatura, odzinkování,

Abstrakt. Odzinkování patří ke specifickým druhům korozního napadení zejména mosazných armatur a spočívá v selektivním odstraňování zinku z mosazi, což má za následek vznik oblastí houbovité a křehké mědi, a nakonec vede k celkové destrukci součásti. Proces odzinkování významně usnadňuje přítomnost chlóru ve vodě a je podporován také špatným provzdušněním, nízkou rychlostí cirkulace kapaliny, vyšší teplotou a propustnými usazeninami nebo povlaky na povrchu. Příspěvek popisuje analýzu dvou případů odzinkování mosazných armatur, ventilů rozvodu teplé užitkové vody a trysky městské fontány ve tvaru lví hlavy. Přestože každý z těchto dílů pracoval za jiných provozních podmínek, u obou byla potvrzena tato specifická forma korozního napadení, častokrát prostupující celou tloušťku stěny.

Úvod

Odzinkování je specifikováno jako selektivní vyluhování zinku z mosazi nebo z jiné slitiny obsahující zinek, a to v důsledku styku s vodou určitých chemických vlastností [1]. Zinek je vysoce reaktivní kov, jak je patrné z jeho polohy v galvanické řadě napětí. Tato reaktivita pramení ze skutečnosti, že zinek má velmi slabou atomovou vazbu ve srovnání s jinými kovy a atomy zinku se tak snadno rozpouštějí v agresivních roztocích. Během odzinkování je tak aktivnější zinek selektivně odstraňován z mosazi, což má za následek vznik oblastí houbovité a křehké mědi. Tyto oblasti se na povrchu mosazi objevují jako červené skvrny. Podmínky příznivé pro odzinkování jsou styk se slabě kyselou nebo alkalickou vodou, špatně provzdušněné a nízkou rychlostí cirkulující kapaliny, relativně vysoké teploty stěn trubek a propustné usazeniny nebo povlaky na povrchu. V zásadě se může jednat o dvojí typ napadení, buď pouze lokální zasahující ale do hloubky stěny součásti, nebo rovnoměrné zasahující pouze povrch, obr. 1 [2].



Obr. 1 Odzinkování mosazi: lokální (vlevo nahoře) nebo rovnoměrné (vlevo dole). Vpravo je odzinkování spojené se vznikem tzv. "sněhové pusinky" na povrchu [2]

V případě lokálního napadení může dojít až k poruchám součástí, pokud je zasažená oblast dostatečně hluboká, aby byla narušena mechanická integrita. V případě rovnoměrného napadení pak vznikají mělké oblasti porézní mědi, které se také vyznačují charakteristickou červenou barvou. Odzinkování je také často spojené s tvorbou usazenin na povrchu součásti, kde vzniká tzv. "sněhová pusinka" (meringue) tvořená zásaditým uhličitanem zinečnatým (ZnCO₃) [2]. Ta tvoří charakteristicky bílou, objemnou a houževnatou usazeninu, která vizuálně připomíná polevu pusinkového dezertu. Má tendenci se tvořit, když je pH relativně vysoké (nad přibližně pH 8.3) a rozpustnost zinku je nízká a dokáže i zablokovat průtok vody, obr. 2 [3].



Obr. 2 Zablokování průtoku vody vlivem vzniku tzv. "sněhové pusinky" [3]

Mosazi s obsahem zinku pod asi 15 % jsou obecně považovány za odolné proti odzinkování. Tato hranice je založena na zkušenostech z praxe, je vzácné, že by mosaz s menším množstvím zinku vykazovala vážné problémy s odzinkováním. Naopak, mosaz s vyšším obsahem zinku, včetně alfa mosazi s 15-30 % zinku a duplexní mosazi (>30 % Zn) může být za určitých okolností k odzinkování silně náchylná.

Zkušební materiál a postupy

Odzinkování jako příčina porušení těsnosti a poškození mosazných armatur bylo posuzováno ve dvou nezávislých případech. V prvním případě došlo k rozsáhlému poškození zejména fitinků a armatur na potrubí teplé užitkové vody (TUV), kde bylo pro detailní analýzy vybráno těleso vodoměru, obr. 3, ve druhém případě pak došlo v jeho důsledku k poškození mosazné koncovky trysky městské fontány ve tvaru lví hlavy, obr. 4.





Obr. 3 Poškozený vodoměr potrubí TUV

Obr. 4 Mosazná tryska a její odlomená část

V obou případech se jednalo o běžné komerční produkty, a nebyl u nich znám typ použité mosazi ani její chemické složení. V obou sledovaných případech tak byla provedena vizuální prohlídka doplněná optickodigitální analýzou, kontrolní rozbor chemického složení, detailní metalografická analýza a analýza fraktografická doplněná dále o EDX mikroanalýzu v defektních oblastech.

Výsledky vizuální a optickodigitální analýzy

Těleso vodoměru. Otázku, zda se jedná o napadení z vnitřní nebo z vnější strany, bylo možné zodpovědět na základě zjištění, že barva na vnějším povrchu tělesa je odchlípnutá a drží na korozních nárůstcích, obr. 5, což přesvědčivě ukazuje na napadení z vnitřní strany a vytlačení barvy korozními produkty. Podobně byla ovšem napadena a nárůstky pokryta i vnitřní strana tělesa vodoměru, obr. 6.



Obr. 5 Odchlípnutá barva na nárůstcích na vnějším povrchu tělesa vodoměru



Obr. 6 Korozně napadený vnitřní povrch tělesa vodoměru

Poškozená oblast tělesa vodoměru byla podrobena i detailní optickodigitální analýze prováděné na mikroskopu Keyence VHX 5000, která potvrdila, že korozní napadení postupovalo z vnitřního povrchu pokrytého nepravidelnými červenohnědými skvrnami a zejména četnými trhlinami, obr. 7. Způsob šíření těchto trhlin je patrný na lomové ploše vzorku připraveného na fraktografickou analýzu obr. 8. Právě tento výskyt půlkruhovitých útvarů odlišného zabarvení je pro proces odzinkování typický a je spojen s rozpouštěním zinku a vznikem houbovité mědi.



Obr. 7 Barevné skvrny a síťoví trhlin na vnitřním povrchu tělesa vodoměru



Obr. 8 Šíření trhlin přes stěnu tělesa vodoměru

Tryska fontány. Podobně byly i ve stěně trysky fontány zjištěny četné a různě orientované trhliny, obr. 9, na jejím vnitřním povrchu pak byly u lomu pozorovány oblasti zbarvené do červenohněda, obr. 10.



Obr. 9 Popraskaná stěna trysky fontány



Obr. 10 Odlišné zbarvení na vnitřní straně trubky u lomu

Výsledky analýz chemického složení

Pro kontrolní chemickou analýzu byly v obou případech připraveny kusové vzorky a samotná chemická analýza pak byla provedena na přístroji ARL RTG Advant'X. Výsledky tohoto rozboru pro těleso vodoměru jsou uvedeny v tabulce 1 spolu se specifikací chemického složení mosazi typu C85200 známé pod obchodním názvem "olověná žlutá mosaz", jíž se daná slitina svým chemickým složením blíží nejvíce, ovšem s významnou výjimkou v obsahu hliníku, který je u slitiny C85200 velmi omezen. Výsledky chemické analýzy trysky fontány jsou shrnuty v tabulce 2 spolu se specifikací chemického složení tvářené mosazi typu CW601N (C34200 podle ASTM, CuZn35Pb2 podle EN), která nejpřesněji odpovídá zjištěnému chemickému složení, přestože obsahy cínu i železa jsou u analyzovaného vzorku vyšší než horní limity určené pro tuto značku mosazi.

	5							
Prvek	Cu	Zn	Pb	Al	Sn	Fe	Si	Ni
Těleso vodoměru	73.90	23.19	2.55	1.49	1.14	0.43	0.41	0.26
C85200	70-74	20-27	1.5-3.8	≤0.005	0.7-2.0	≤0.6	≤0.05	≤1.0

Tabulka 1: Výsledky kontrolní chemické analýzy tělesa vodoměru [hm.%]

Tabulka 2: Vy	ýsledky	y kontroln	i chemicke	é analýzy i	trysky for	itány [hm.9	%

Prvek	Cu	Zn	Pb	Al	Sn	Fe	Si	Ni
Tryska fontány	63.15	34.02	1.97	0.04	0.22	0.20	0.16	0.06
CW601N	62-63.5	zbytek	1.6-2.5	≤ 0.05	≤ 0.1	≤ 0.1	-	≤ 0.3

Kromě analýzy chemického složení tělesa vodoměru byla také provedena analýza inkrustací, odebraných z tělesa vodoměru. Analýza byla prováděna pomocí OES ICP spektrometrie na přístroji Perkin Elmer Optima 8000. Vzorky byly roztaveny, následně rozpuštěny ve vodě a vodný roztok byl pak analyzován. Výsledky omezené na obsah technicky významných sloučenin jsou shrnuty v tabulce 3 a ukazují zejména na dvě skutečnosti, jednak na to, že inkrustace obsahuje nejvyšší koncentraci zinku (resp. ZnO), pak železa, a je v ní dále přítomná síra, sodík a chlór, ale také se do ní v menší míře uvolňuje olovo. Vysoká koncentrace síry může naznačovat, že někde v potrubí dochází i k mikrobiální korozi působením tzv. síru redukujících bakterií.

Prvek	С	S	Cl-	ZnO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al_2O_3	NiO	CuO	PbO	CaO
vodoměr	1.11	16.2	0.84	40.60	6.39	15.96	1.29	0.36	0.48	0.29	0.67	0.09

Tabulka 3: Výsledky analýzy chemického složení krusty na povrchu tělesa vodoměru [hm. %]

Výsledky metalografické analýzy, fraktografické a EDX mikroanalýzy

Metalografická analýza byla prováděna na optickém invertovaném mikroskopu Olympus GX51, fraktografická analýza včetně EDX mikroanalýzy pak na rastrovacím elektronovém mikroskopu JEOL JSM-5510, vybaveném energiově disperzním analyzátorem X-max 20 firmy OXFORD Instruments a softwarem INCA

Těleso vodoměru. Již na makrovýbrusu náhodně vybraného příčného řezu stěnou výrobku je jasně zřetelná oblast poškození a jednoznačně potvrzená i skutečnost, že k němu došlo z vnitřního povrchu, obr. 11, 12. Na metalografickém výbrusu jsou pak v detailním zobrazení v defektní matrici patrné "díry" na hranicích mezi jednotlivými zrny (tmavé oblasti) a dále taky odlišné zabarvení kovové matrice, a to zdánlivě i uvnitř jednotlivých zrn, obr. 13. Naproti tomu, v oblasti mimo korozní napadení je mikrostruktura jednofázová, tvořená tuhým roztokem α, ve kterém se při velkém zvětšení dají rozlišit dvojí částice, obr. 14. Oválné částice s okrovým zabarvením a s výrazným mezifázovým rozhraním s matricí vytváří částice olova rozptýlené v mikrostruktuře, což potvrdila také EDX mikroanalýza, obr. 15, tabulka 4. Různotvaré šedé částice mající dendritický tvar a nevýrazné rozhraní s matricí představují částice bohaté na železo a taky hliník, obr. 16, tabulka 4. Jako poslední byl analyzován útvar vyloučený v nárůstu na vnějším povrchu vodoměru. Jednalo se zřejmě o nějakou formu oxidu zinečnatého, což značí, že se zinek opětovně vyloučil na povrchu armatury, obr. 17, tabulka 4.



Obr. 11 Rozhraní mezi poškozenou a nepoškozenou oblastí tělesa vodoměru



Obr. 12 Rozhraní mezi poškozenou a nepoškozenou oblastí tělesa vodoměru



Obr. 13 Detail defektní mikrostruktury v poškozené oblasti



Obr. 14 Detail mikrostruktury v nepoškozené oblasti s částicemi na bázi olova a železa



Obr. 15 Detekované částice olova v mikrostruktuře



Obr. 16 Železem bohaté částice ve struktuře tělesa vodoměru



Electron Image 1

Obr. 17 Částice ZnO vyloučená v nárůstu na povrchu tělesa vodoměru

Prvek	Cu	Zn	Pb	Fe	Cr	Р	Al	Ni	Mn	0
Spektrum 1 (obr. 15)	9.3	1.6	68.3	-	-	-	-	-	-	20.8
Spektrum 1 (obr. 16)	3.9	6.5	8.1	63.6	3.9	3.1	1.1	1.3	0.8	-
Spektrum 1 (obr. 17)	-	27.8	-	-	-	-	-	-	-	72.2

Tabulka 4: Výsledky EDX mikroanalýzy složení oblastí z obr. 15, 16 a 17 [hm. %]

Tryska fontány. Metalografický výbrus poškozené části trysky byl veden rovnoběžně s lomovou čarou, tedy v rovině kolmé k ose trubky. Již v neleptaném stavu se stěnou trubky šířilo síťoví hrubých rozevřených trhlin vycházejících z vnitřního povrchu. Do hloubky asi 100 µm pod vnějším povrchem byla struktura homogenní, bez defektů (obr. 18). Hlouběji pod vnějším povrchem se ale zvýrazňuje i bez leptání síťoví tvořené fází β s vyšším obsahem zinku, po které se přednostně šíří odzinkování a trhliny (obr. 18). V souladu s odhadovaným typem mosazi je mikrostruktura vzorku po naleptání viditelně tvořená směsí fází $\alpha + \beta$ s převažujícím podílem fáze α , přičemž přednostně je odzinkováním zasažena fáze β , která má obsah zinku vyšší, obr. 19, 20.



Obr. 18 Rostoucí intenzita korozního napadení od vnějšího povrchu trysky fontány



Obr. 19 Detail mikrostruktury v nepoškozené oblasti u vnějšího povrchu trysky fontány



Obr. 20 Detail struktury a korozního napadení u vnitřního povrchu trysky fontány

Fraktografická analýza pak potvrdila, že lomová plocha sestávala na většině obvodu trysky ze dvou odlišných oblastí, u vnitřního povrchu byla orientovaná kolmo ke stěně trubky a byla víceméně hladká, ovšem posledních 100 až 200 µm u vnějšího povrchu tvořilo jakýsi schod a lomová plocha tam byla velmi členitá, často byla také tato oblast oddělená od předešlé navíc i obvodovou trhlinou, obr. 21. V detailním pohledu je zřejmé, že lom tvoří kombinace transkrystalického tvárného lomu s prvky lomu interkrystalického, obr. 22.



Obr. 21 Dvě různé oblasti na lomové ploše oddělené obvodovou trhlinou



Obr. 22 Detail lomové plochy, koroze a tvárný lom s prvky interkrystalického lomu
Diskuze výsledků

Provedené šetření potvrdilo v obou případech odzinkování mosazi jako primární příčinu vzniklých defektů. Přestože se jednalo jak o rozdílné typy mosazi, tak i o odlišnou teplotu a rozdílné podmínky provozu, jedno měly oba případy společné. Do původní pitné vody byl přidáván z důvodu dodatečné dezinfekce chlór; u potrubí TUV ve formě přesně dávkovaného množství chlordioxidu (ClO₂), v případě městské fontány, v níž navíc voda opakovaně cirkuluje, byly použity chlorové tablety v automatickém dávkovači.

Základní mechanismy, kterými dochází k odzinkování, jsou poměrně dobře známy [4]. Nejjednodušší je singulární mechanismus, ve kterém jediná významná anodická reakce zahrnuje oxidaci kovového zinku a jeho rozpouštění z mosazného povrchu. Při uplatnění duálního mechanismu pak dochází k oxidaci a paralelnímu rozpouštění mědi i zinku. Jak se rozpustná měď hromadí ve vodě v blízkosti odzinkovaného povrchu a je-li oxidačně-redukční potenciál dostatečně nízký, ustavuje se rovnováha mezi měďnatými ionty ve vodě a kovovou mědí. V takovém případě se podstatná část mědi, která se rozpustí, znovu uloží nebo "nanese" zpět na odzinkovaný kovový povrch a ztráta materiálu je způsobena pouze vyluhováním zinku.

Elektrony uvolněné při rozpouštění zinku jsou spotřebovávány katodickou reakcí, kterou tvoří redukce buď kyslíku nebo chlóru dodávaného z hlavního elektrolytu (tj. vody). V této reakci právě spočívá ten nejvýznamnější vliv chlóru na proces odzinkování. Obecně se věří, že většina aniontů, i když ne všechny, má tendenci zvyšovat sklon k odzinkování mosazi. Tento účinek je připisován zvýšené vodivosti vody v přítomnosti dalších aniontů.

K odzinkování dochází v systémech studené i teplé vody, nicméně úniky média v důsledku odzinkování jsou relativně častější v teplé vodě. To může být způsobeno skutečností, že v horkovodním potrubí dochází k vysrážení solí (např. uhličitan vápenatý) a zvýšení pH, což odzinkování urychluje. Výzkumy ukázaly, že rychlost odzinkování se až zdvojnásobuje, když se teplota zvýší z 20 na 70 °C [5].

Při odzinkování může navíc docházet i k uvolnění dalších složek mosazi, např. olova, které je součástí mnoha mosazí pro použití na pitnou vodu (dokonce i mosaz inzerovaná jako "bezolovnatá" může obsahovat až 8 % olova). Od roku 2018 je olovo uvedeno na kandidátní listině REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) jako látka poškozující zdraví a jeho použití se proto řídí zpřísněnými předpisy. Nicméně, u mosazí používaných pro rozvody pitné vody deklarují výrobci, že olovo je pevně vázáno ve struktuře slitiny a do vody se neuvolňuje [např. 6]. To ovšem nemusí být v případě odzinkování pravda, protože struktura takto napadené mosazi se stává houbovitou, a nakonec propouští vodu, která tak teoreticky může uvolňovat obnažené částice olova do oběhu vody.

Závěr

Provedené analýzy potvrdily, že k poškození jak armatur potrubí teplé užitkové vody, tak i trysky fontány došlo vlivem specifického korozního napadení mosazi – odzinkování. Zásadní vliv na vznik tohoto poškození má nejen chemické složení slitiny, ale i teplota vody a obsah chlóru a/nebo chloridů v ní. Odolnost mosazi proti odzinkování může být zvýšena přísadou dalších prvků do mosazi jako je cín a také arzen, antimon nebo fosfor (v rozmezí obsahů 0.02 až 0.1 %). K odzinkování armatur a fitinků ale došlo i přesto, že byly vyrobeny z mosazi obsahující tyto prvky, a navíc má tato mosaz i vysoký obsah mědi. To ukazuje, že pro dané podmínky není použití mosazi na toto potrubí vhodné. Naproti tomu u trysky fontány je pravděpodobné, že mosaz s vyšší koncentrací mědi ve spojení s důslednějším sledováním dávkování dezinfekčních prostředků do vody by mohlo problém s odzinkováním vyřešit.

Poděkování

Tento příspěvek byl zpracován v rámci projektu Institucionální podpora na dlouhodobý a koncepční rozvoj výzkumné organizace v roce 2024, který poskytlo Ministerstvo průmyslu a obchodu ČR.

Literatura

- [1] ČSN EN ISO 8044. Koroze kovů a litin Základní termíny a definice. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2016.
- [2] E. Sarver, Y. Zhang, M. Edwards. Review of Brass Dezincification Corrosion in Potable Water Systems. Corrosion Reviews, 2010, Vol. 28, Nos. 3 & 4, s. 155-196. DOI: org/10.1515/ CORRREV.2010.28.3-4.155.
- [3] M. A. Simmonds. Dezincification of Water Supply Fittings. Australasian Corrosion Engineering, 1967, Vol. 11, No. 11, s. 9-16.
- [4] Zhang, Y. Dezincification and Brass Lead Leaching in Premise Plumbing Systems: Effects of Alloy, Physical Conditions and Water Chemistry. MSC thesis. Virginia Polytechnic Institute and State University. 2009.
- [5] Nicholas, D. Dezincification of Brass in Potable Waters. Melbourne: Urban Water Research Association of Australia, 1994.
- [6] Prohlášení společnosti HERZ, spol. s r.o. nařízení ES č. 1907/2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek (REACH). dostupné na: https://www.herz.cz/data/uploadHTML/files/HERZ_Prohlaseni-spolecnosti_REACH.pdf.

Analýza kavitačního poškození spojů trubek z oceli HR3C po creepových zkouškách vnitřním přetlakem

KUBOŇ Zdeněk^{1, a*}, KOSŇOVSKÁ Jana^{1, b}, ROŽNOVSKÁ Gabriela^{1, c}

¹MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM, s.r.o., Ostrava, Czech Republic

^a <u>zdenek.kubon@mmvyzkum.cz, ^bjana.kosnovska@mmvyzkum.cz,</u> <u>^cgabriela.roznovska@mmvyzkum.cz</u>

Klíčová slova: creepová zkouška s vnitřním přetlakem, ocel HR3C, Inconel 617, svarový spoj, kavitační poškození, NORDTES TR 302

Abstrakt. Creepové chování nových typů austenitických žárupevných ocelí používaných zejména pro přehříváky USC kotlů odráží strukturní změny, ke kterým u nich dochází v průběhu dlouhodobé creepové expozice. Jedná se hlavně o vznik křehké intermetalické fáze σ , která významně ovlivňuje jak mechanické vlastnosti, tak i dlouhodobou žárupevnost, a tím také provozní spolehlivost těchto bloků. Příspěvek popisuje creepové kavitační poškození heterogenních svarových spojů trubek z ocelí HR3C a Inconel 617 svařovaných metodou TIG a přídavným drátem na bázi slitiny Inconel 617, které byly zkoušeny vnitřním přetlakem. Ke vzniku finálního poškození došlo vždy na straně oceli HR3C za hranicí tepelně ovlivněné oblasti svarového spoje a hrubé creepové trhliny kopírovaly hranice zrn bohatě dekorované částicemi karbidu $M_{23}C_6$ a také fáze sigma. Rozsah a dosah creepového kavitačního poškození byl hodnocen podle postupu NORDTEST TR 302 (dále jen NT TR 302).

Úvod

Oceli HR3C, Super304H a 347HFG patří mezi komerčně velmi úspěšné značky nové generace austenitických žárupevných ocelí a nacházejí uplatnění především v koncových stupních přehříváků USC kotlů díky vynikající žárupevnosti, dobré odolnosti proti oxidaci i korozi vodní parou [1,2]. Díky vyváženému chemickému složení se jedná o plně austenitické oceli, v některých případech pak i s menším podílem δ -feritu. Oproti předchozí generaci zastoupené především ocelemi 304 a 316 se tyto nové liší jednak přísadou mědi (Super304H), dusíku a niobu (HR3C), resp. niobu a speciální kombinací tváření a tepelného zpracování (347HFG). Nicméně, vyšší obsah chromu, zejména v případě oceli HR3C, kde dosahuje 25 hm. %, s sebou přináší zvýšenou pravděpodobnost precipitace intermetalické σ-fáze, a to navzdory tomu, že vyšší obsah dusíku snižuje náchylnost této oceli k její tvorbě. Významnou otázkou je také chování a vlastnosti svarových spojů těchto ocelí. Jelikož se používají hlavně na koncové stupně přehříváků USC kotlů, často se svařují s trubkami z niklových superslitin a s výhodou se jako přídavný materiál používají rovněž niklové superslitiny, např. INCONEL 617, které se vyznačují dobrou odolností proti korozi a výjimečnou kombinací vysokoteplotní pevnosti a odolnosti proti oxidaci. Jejich použití také významně omezuje některé negativní jevy při svařování těchto materiálů, zejména vznik horkých a relaxačních trhlin, vznik fáze sigma nebo jiných křehkých fází, navíc účinně brání přerozdělení uhlíku nebo kompenzuje rozdíly v teplotní roztažnosti jednotlivých materiálů v případě heterogenních svarových spojů. [3]

Pro zjištění creepových charakteristik ocelí, resp. jejich svarových spojů, při co nejvěrnějším napodobení skutečného provozního zatížení přehřívákových trubek v kotli, lze využít creepových zkoušek s vnitřním přetlakem [4]. Tato zkouška je sice konstrukčně i provozně složitější, ale má velkou výhodu oproti klasickým creepovým zkouškám jednoosým tahem v tom, že dokáže zachytit skutečný rozvoj creepové deformace jak po obvodu trubky, tak i po její délce.

Článek je zaměřen na hodnocení stupně creepového poškození oceli HR3C, resp. jejího svarového spoje a kvantifikaci kavitačního poškození v okolí místa konečného lomu na vzorku podrobenému creepové zkoušce vnitřním přetlakem.

Zkušební materiál a postup

Creepové zkoušky vnitřním přetlakem byly prováděny na vzorku připraveném z přehřívákové trubky ø 44 x 6.3 mm vyrobené z oceli HR3C a svařené obvodovým svarovým spojem za použití metody TIG (141) a přídavného materiálu na bázi slitiny Inconel 617 (2.4663). Tato kombinace austenitického základního materiálu s niklovou superslitinou jako přídavným materiálem se při svařování často využívá, protože má vyšší pevnost i žárupevnost a garantuje svarovému spoji nejen dobrou odolnost proti korozi a oxidaci vodní párou, ale snižuje náchylnost svarového kovu ke vzniku horkých trhlin, koroznímu praskání pod napětím i stárnutí. Protože byl maximální přetlak uvnitř trubky z důvodu zajištění těsnosti zkušební sestavy omezen na 30 MPa, byla zmenšena tloušťka stěny trubky ze 6.3 na 4 mm a použita zvýšená teplota zkoušení 760 °C. Celkem byly realizovány tři creepové zkoušky s vnitřním přetlakem, přičemž pro výpočet tangenciálního napětí ve stěně trubky σ_i bylo využito vztahu platného pro tenkostěnná tělesa ve tvaru:

$$\sigma_t = \frac{D_{vnit\check{r}ni} \cdot p}{2s} \tag{1},$$

kde $D_{vnitřní}$ je vnitřní průměr trubky [mm], p vnitřní přetlak [MPa] a s představuje tloušťku stěny trubky [mm].

Námi stanovený maximální přípustný přetlak ve zkušebním tělese 30 MPa vyvolává podle rovnice (1) u trubky daných rozměrů střední tangenciální napětí ve stěně trubky ve výši 135 MPa, což byla horní limitní hodnota zkoušení.

K určení parametrů creepových zkoušek vnitřním přetlakem (vztah mezi napětím a dobou do lomu) byl využit výpočet podle parametrické rovnice SVÚM [5] provedený pro střední hodnoty meze pevnosti při tečení uvedené pro ocel HR3C (1.4952) v materiálovém listu (VdTŰV-Werkstoffblatt WB 546 [6]), protože tato ocel není dosud zavedena do evropské normy pro bezešvé trubky pro tlakové účely (EN 10 216-5).

Jak se ukázalo, dosažené doby do lomu byly u všech zkušebních těles významně vyšší, než odpovídalo předběžném přepočtu ze středních hodnot meze pevnosti při tečení oceli HR3C, tabulka 1, obr. 1. Výsledky se v důsledku přijatých napěťových omezení pohybují pouze v úzkém časovém rozmezí od 1000 do 2000 hodin a, třebaže kopírují sklon izotermických křivek, všechny leží nad křivkou odpovídající teplotně-napěťové závislosti doby do lomu pro teplotu 760 °C a odpovídají spíš křivce pro teplotu 730 °C.

s v	s vnitřním přetlakem								
Vzerela	Teplota	Čas							
v zorek	[°C]	[bar]	[h]						
VZ 4	760	290	356						
VZ 5	760	260	984						
VZ 6	760	248	1 675						

Tabulka 1: Výsledky creepových zkoušek



Obr. 1 Graf závislosti doby do lomu na teplotě a napětí oceli HR3C s experimentálními výsledky

Výsledky vizuální a metalografické analýzy vzorků

Všechny zkoušky vykazovaly po ukončení podobný vzhled, kdy došlo k viditelnému "nafouknutí" trubky a poškození bylo vizuálně pozorovatelné v základním materiálu trubky a zasahovalo až do tepelně ovlivněné oblasti svaru, obr. 2. V oblasti maximálního poškození byla na vnějším povrchu všech vzorků patrná síť různě hrubých axiálních rovnoběžných trhlin majících typický vzhled creepových trhlin. Detailní snímky oblasti poškození z obou povrchů trubky získané pomocí

optickodigitálního mikroskopu KEYENCE VHX 5000 jsou ukázány na obrázcích 3 a 4. Zatímco na vnějším povrchu byly trhliny hrubší a více rozevřené, na vnitřním povrchu trubky vytvářely naopak více či méně pravidelné síťoví jemných trhlinek propojených s trhlinami hrubými, obr. 5. Přestože na vnějším povrchu trhliny končily zhruba na hranici TOO, na vnitřním povrchu pokračovalo síťoví těchto jemných (povrchových) trhlinek až na hranici ztavení.



Obr. 2 Nafouknutá oblast trubky s trhlinami blízko svaru – vzorek VZ4



Obr. 4 Trhliny na vnitřním povrchu trubky - vzorek VZ4



Obr. 3 Trhliny na vnějším povrchu trubky vzorek VZ4



Obr. 5 Detail síťoví trhlinek na vnitřním povrchu trubky - vzorek VZ4

Metalografická analýza vzorků byla prováděna na optickém invertovaném mikroskopu Olympus GX51 a byla zaměřená hlavně na identifikaci mikrostruktury a kavitačního poškození na příčném řezu stěnou trubky v místě maximálního rozevření trubky a také kavitačního poškození na podélném řezu v různých vzdálenostech od osy svaru.

Z vnějšího povrchu trubky vycházela ve všech případech hrubá magistrální trhlina procházející přes celou tloušťku stěny trubky. Podél vnějšího povrchu trubky byly dále pozorovány četné hrubší i jemnější trhliny, přičemž směr jejich šíření nebyl vždy kolmo na povrch trubky, ale například obě větší trhliny na obr. 6 se šířily pod úhlem zhruba 45°. Plytké trhliny, resp. mikrotrhliny se nacházely rovněž podél vnitřního povrchu trubky. S rostoucí obvodovou vzdáleností od lomu se rozsah creepového poškození zmenšoval a soustřeďoval se převážně na vnější povrch trubky, obr. 7.



Obr. 6 Trhliny ve stěně trubky v místě maxima poškození, leptaný stav



Obr. 7 Četné kavity, propojené kavity a mikrotrhliny ve stěně trubky

Mimo trhlin a mikrotrhlin, šířících se výhradně po hranicích zrn, obr. 8, se u všech vzorků vyskytovaly rovněž četné kavity a propojené kavity, vznikající na hranicích zrn, v trojných bodech a velice často také na rozhraní částic karbidu $Cr_{23}C_6$ nebo σ -fáze s matricí, což umožnovalo jejich spojování a urychlení creepového poškození, obr. 9 až 11.



Obr. 8 Mikrotrhliny a propojené kavity u vnějšího povrchu trubky



Obr. 9 Detail mikrostruktury, částic sekundárních fází a kavit ve stěně trubky



Obr. 10 Identifikace částic a kavit na hranicích zrn



Obr. 11 Fázová mapa potvrzující přítomnost částic $Cr_{23}C_6$ a σ -fáze ve spojení s kavitami

Přestože se finální lom realizoval v základním materiálu na straně oceli HR3C, kavitační poškození bylo pozorováno i v celé tepelně ovlivněné oblasti a také i ve svarovém kovu, přestože creepová odolnost slitiny Inconel 617 je výrazně vyšší než oceli HR3C.

Výsledky analýzy creepového kavitačního poškození vzorků

Všechny nejběžněji používané postupy analýzy creepového kavitačního poškození ocelí jsou formálně založeny na stejném původním Neubauerově způsobu hodnocení rozsahu poškození tečením, který je dělí do 5 tříd od stavu zcela bez kavit (1), přes jednotlivé kavity (2), orientované kavity a řetízky kavit (3) až po mikrotrhliny (4) a makrotrhliny (5). [7] Vdané případě bylo kavitační poškození hodnoceno podle předpisu NT TR 302 (viz tabulka 2), který je založen na plošné kvantifikaci tohoto poškození a poskytuje tak nejobjektivnější způsob hodnocení. [8]

Třída	Typ poškození	Definice poškození	Pozn.
0	Bez poškození/ nový materiál	N≤ 100 kavit/mm² o velikosti ≥0.5µm	1)
1	Bez kavit (po expozici na teplotě)	N≤ 100 kavit/mm² o velikosti ≥0.5µm	1)
2	Izolované kavity	Kavity netvoří řetízky ani oddělené HZ	
2a	 malé množství 	$100 \le N \le 400 \text{ kavit/mm}^2$	1)
2b	- značné	$N > 400 \text{ kavit/mm}^2$	
3 3a 3b	Orientované kavity - malé množství - značné	$\begin{array}{c c} {\rm \check{K}etizky\ kavit/separace\ HZ\ (max.\ 3\ zrna\ nebo} \\ & 100\ \mu m) \\ \hline Typ\ K & Typ\ C \\ 50 \le L_{cmax} \le 200\ \mu m & 400 \le N \le 1600\ kavit/mm^2 \\ L_{cmax} > 200\ \mu m & N > 1600\ kavit/mm^2 \\ \end{array}$	1), 2), 3)
4 4a 4b	Mikrotrhliny - malé množství - značné	Trhliny o délce (3x zrno nebo 100 μ m) $< Lmax \le 2 mm$ Max (3x zrno nebo 100 μ m) $< L_{max} \le 400 \mu$ m 400μ m $< L_{max} \le 2mm$	3), 4), 5)
5	Makrotrhliny	Trhliny detekovatelné NDT. obecně L _{max} > 2mm	4), 5)

Tabulka 2: Definice creepového kavitačního poškození podle NT TR 302 [8]

1. N je počet kavit na jednotku plochy metalografického výbrusu (kavit/mm²)

typ K poškození se vztahuje na případy s malým poškozením mimo hlavní linii poškození;
 typ C poškození se vztahuje na případy s rozptýlenými formacemi kavit; při nízkých úrovních orientované kavitace (třída 3a. spodní limit) mohu být typy K and C nerozlišitelné;
 řetízek kavit = formace s několika kavitami na hranici zrn (HZ) rozšiřujícími se do přilehlých zrn

- L_{cmax} = celková souhrnná maximální délka souvislých řádků kavit. každý s délkou nejméně 50 μm při současném splnění požadavku hustoty nejméně 100 kavit/mm HZ v příslušném zorném poli. tj. na obrazu o ploše 100 cm² při zvětšení 500x.
- 4. Doporučuje se. aby bylo uvedeno i poškození mimo trhliny: např. 4B/1. 4b/3bC nebo 5/4a/3aK
- L_{max} = maximální délka trhliny. dvě trhliny se počítají jako jedna. je-li jejich vzdálenost menší než délka kratší trhliny. celková délka = délka spojených trhlin a zbytku průřezu (ligamentu) promítnutá do hlavního směru trhliny.

Analýza rozsahu kavitace na trubce z oceli HR3C vzorku VZ5 byla provedena jednak v místě maximálního poškození po obvodu trubky a v různé hloubce pod vnějším povrchem, a pak také v axiálním směru ve vzdálenosti 0, 1, 3, 5 a 10 mm směrem od linie ztavení do základního materiálu této trubky. Ze snímků na obr. 12 až 16 je patrné, že ke kavitačnímu poškození došlo po celé délce vzorku. Kvantitativní vyjádření podle NT TR 302 je uvedeno v tabulce 3 pro analýzu vzorku v podélném směru a v tabulce 4 pro směr obvodový.



Obr. 12 Kavitační poškození trubky z oceli HR3C, podélný řez, neleptáno



Obr. 13 Detail kavitačního poškození u hranice ztavení



Obr. 15 Detail kavitačního poškození 5 mm od hranice ztavení



Obr. 14 Detail kavitačního poškození 1 mm od hranice ztavení



Obr. 16 Detail kavitačního poškození 10 mm od hranice ztavení

Tabulka 3: Hodnocení creepového poškození podle NT TR 302- vzorek VZ5, podélný směr

Vzdálenost od hranice ztavení (mm)	Třída poškození
0	K3a
1	2a
3	K3a
5	4a, 5
10	K3b

Tabulka 4: Hodnocení creepového poškození podle NT TR 302 - vzorek VZ5, po obvodu trubky a napříč tloušťkou stěny

Vzdálenost od	Vzdálenost od Vzdálenost od místa maximálního poškození p								
vnějšího povrchu	obve	obvodu trubky (mm)							
trubky (mm)	2	5	10						
0	4b	4a	4a						
1	K3a	K2a	K3a/K2a						
2.5	4a	K2a	K2a						
Vnitřní povrch	4a	4a	4a						

Závěr

Výsledky rozbor heterogenních svarových spojů trubek z ocelí HR3C a Inconel 617 svařovaných metodou TIG s přídavným drátem na bázi slitiny Inconel 617 ukázaly, ke creepovému poškození dochází v základním materiálu oceli HR3C nedaleko svarového spoje, ale již mimo oblast, která je svařováním ovlivněná. Kavitační poškození se však rozšiřuje i do oblasti TOO a dokonce i SK. Iniciaci a propojování kavit usnadňuje precipitace karbidů $Cr_{23}C_6$ a také tvorba σ -fáze, které výrazně napomáhají k oslabení hranic zrn. Významnou zpevňující fází v austenitických žárupevných ocelích je také Z-fáze (nitrid NbCrN), jejíž velikost je ale řádově okolo 50 nm, precipituje zejména na dislokacích, a zůstala proto při námi použité detekční technice neodhalena.

Poděkování

Tento příspěvek byl zpracován v rámci projektu Institucionální podpora na dlouhodobý a koncepční rozvoj výzkumné organizace v roce 2024, který poskytlo Ministerstvo průmyslu a obchodu ČR. Experimentální výsledky byly získány v rámci řešení projektu TA ČR v programu THÉTA, č. projektu TK03020055.

Literatura

- [1] Nam, K. G., Y. S. He, J. C. Chang, and K. S. Shin. Microstructural evolution of Super304H steel upon long-term aging. Key Engineering Materials, 2017, Vol. 727, s. 36–42. Doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.727.36.
- [2] Zieliński, A. Austenitic steels or boiler elements in USC power plants. Journal of Achievements of Materials and Manufacturing Engineering, 2013, Vol. 57, Issue 2, s. 68-75.
- [3] Siefert, J. A., David, S. A. Weldability and weld performance of candidate austenitic alloys for advanced ultrasupercritical fossil power plants. Science and Technology of Welding and Joining, 2014, Vol. 19, No. 4, s. 271-294.
- [4] Nakatsuka, H., Katoh, K., Naitoh, T., Tomobe, M., and A. Nitta. Evaluation of Internal Pressure Creep Rupture Life of Boiler Tube Using Miniature Tensile Creep Test. ASTM International. Materials Performance and Characterization. 2022, Vol. 11, No 3, s. 368–384.
- [5] Pech, R., Koucký, J. and V. Bína. Informationen ORGREB Institut für Kraftwerke, 106, 1980.
 s. 11.
- [6] VdTÜV-Werkstoffblatt WB 546 Warmfester Walz- und Schmiedestahl X6CrNiNbN25-20, Werkstoff-Nr. 1.4952, <u>Düsseldorf</u>: Verlag Stahleisen GmbH. 12/2009.
- [7] Neubauer, H. Wedel, V. Rest life estimation of creeping component by means of replication. In Advances in life prediction, (ed. Woodford, P. A. and Whitehead, R.). New York: ASME, 1983, s. 317–324.
- [8] Auerkari, P. Salonen, J. Borggreen, K. Guidelines for evaluating in-service creep damage. NORDTEST NT Technical Report 302. Espoo: VTT Manufacturing Technology, 1995.

Identifikace vedení ventilů na bázi železa

Identification of Fe-based valve guides

Břetislav Skrbek^{*1,a}, Věra Jirásková^{2,b}

¹Technická univerzita v Liberci, Studentská 2, 461 17 Liberec, CZ ²TEDOM a.s. Belgická 400, 466 05 Jablonec n. N., CZ.

abretislav.skrbek@tul.cz, bvera.jiraskova@tedomengines.com

Klíčová slova: Vedení ventilů, pístový plynový motor, namáhání, materiály, metalografie.

Abstrakt. Funkce a materiály vedení ventilů pístových motorů. Kluzné tření za rychlosti od nuly až po desítky m/s. Mezní tření za vysokých teplot. Stribeckova křivka. Varianty vedení různých výrobců repasovaných motorů na bázi Fe. Odlitky z litiny s lupínkovým grafitem - s vysokým obsahem fosforu; - z běžné litiny izotermicky kalené. Produkty na bázi práškové metalurgie směsí prášků ocelí a bronzů. Průběhy tuhosti (porózity) podél a napříč vedeními PM. Tvrdost, dokumentace optickou a řádkovací elektronovou mikroskopií. Poznatky pro praxi.

Keywords: Valve guide, piston gas - engine, straining, materials, matallography

Abstract. Functions und materials of piston engine valve guides. Sliding friction at speeds from zero to tens of m/s. Boundary friction at high temperatures. Stribeck curve. Variants of valve guide from different manufacturers of remanufactured Fe-based engines. Laminated graphite cast iron – high in phosphorus; - made of unalloyed cast iron, isorhermally hardened. Products based on powder metalurgy of a mixture of steel and bronze powders. Stiffness curves (porosity) along and across the valve guides of piston engines. Hardness, documentation using optical and scanning electron microscopy. Knowledge for practice.

Úvod

Ventily pístových spalovací motorů přesně vymezují režim sání, spalování hořlavé směsi a výfuk spalin. Na přesném vedení ventilů závisí výkonová stabilita a ekologie provozu motoru. Vedení ventilů odvádí 25 % tepla z ventilu do chlazené hlavy válců. Řešení spolehlivé dvojice dřík ventilu – vedení je výzvou pro konstrukci a materiálové inženýry vývoje motorů na klasická, ale zejména alternativní paliva. Materiály musí zabezpečit zaručovanou provozní životnost kapalinného tření s minimálním adhezním opotřebením za zhoršujících se teplotních a korozních poměrů, od nulové po max. (desítky m/s) kluzné rychlosti! 3.kapitola předkládá materiálová řešení vedení ventilů na bázi železných slitin několika světových producentů (označených písmeny K, L, M, S, T) výkonem (50 – 100kW) středních pístových motorů a komerčního dodavatele autodílů Motorservice. Řešení se prokazují prvkovým složením, metalografií, hodnotami tvrdosti.

2. Stribeckova křivka

Na obr. 1. je znázorněna **Stribeckova křivka** závislosti $\mu = f((\eta.v)/p)$ a průběh tloušťky olejové mazací vrstvy [1]. Pro velmi malé rychlosti je mazání nedostačující.



v [m.s-1] – třecí rychlost, μ [-] – součinitel tření, η [Pa.s] – dynamická viskozita, p [Pa] – tlak.

Schéma popisuje 3 oblasti (obr. 1.). V oblasti I dochází k suchému tření, koeficient tření je větší neţ 0,1. V oblasti II se vyskytuje mezné tření, kde koeficient tření je mezi 0,1 aţ 0,005. III. oblast představuje kapalinné tření s koeficientem tření menším neţ 0,005. Tloušťka mazací vrstvy pro každou oblast je označena jako hI, hII a hIII. Tření v točivých kluzných ložiskách začíná oblastí I jen při startu. Posuvný kluzný pohyb dříků ventilu ve vedení ventilu probíhá nepříznivou oblastí adhezního tření I při každé otáčce vačkového hřídele rozvodu motoru! Vedení ventilů má studený a "horký" konec, který zasahuje do spalovacího prostoru uzavíraného pístem, hlavou válců s ventily a sedly a vloženým válcem. Křivka s teplotou mění tvar.

Ze zde uvedených provozních poměrů plyne, že materiál vedení ventilů to v motoru nemá snadné, aby dosáhl požadované životnosti desítek 1000 h [4].

Kluzným partnerem vodítek bývá až na výjimky vrstva 0,01mm tvrdého chromu na dříku z martenzitické chromové oceli zušlechtěné na Rm cca 1000MPa.

3. Materiály vedení v plynových motorech.

Tok materiálů v čase začínal u jednoduchých litin s lupínkovým grafitem, jednoduchými bronzy i



mosazemi a později Al bronzy [9] a končí aditivními technologiemi a práškovou metalurgií vyrobená vedení o cíleném proměnlivém složení. V dalším výčtu značí D vnější průměr, d kluzný průměr vedení dříku ventilu, L délku vedení v mm. Prvková složení určena XRF metodou (RTG spektrometrem).

Obr. 2. Vedení ventilu D 12, d 7, L 40 mm ozn. K.

Metalografie dokumentována mikroskopy NEOPHOT 2 (obr.3) a ZEISS (ostatní) po leptu NITAL 3. Tvrdost měřena obvykle metodou HV10. Využity postupy nedestruktivní strukturoskopie [4] k výpočtu E, Rm.

3.1. Motor K [5]

Dřík ventilu zušlechtěn na 393HV nemá tvrdochromovou úpravu povrchu! Tvrdost čel 190 až 210 HV10, na D12mm uprostřed L 150HV.

Strukturu tvoří polyedrická hranatá hrubá (0,15mm) zrna perlitu se žlutou obálkou bronzu. Pórovitost 10% při d7 a až 30% (obr.2b) na D12mm.

Složení v hmotn.% Cu 3,64; Mn 1; Sn 0,82; S 0,03; P 0,07.

Vyrobeno technologií práškové metalurgie z prášku Fe s 1%Mn a bronzu CuSn20.

Varianta K1: L35,0; d7,6; D12mm. HV 179; struktura podobná jako u vedení K.

Složení Cu 3,9, Mn 1, Sn 0,28, S 0,272

Vyrobeno technologií práškové metalurgie z prášku automatové oceli a bronzu CuSn7.



Obr.3. zv.100x.

(foto z NEOPHOT 2 provoz od r. 1973).

3.2. Motor L [7]

Vedení o rozměrech D15,5 d8,5 L 66,5 mm

Tab. 2. Složení.

%	Si	S	V	Mn	Fe	Ni	Си	Мо	Sn
Vedení	0,2	0,5	0,05	0,47	zbytek	0,19	13,6	0,4	0,38
	v1 1 7	· · 1	1 1 1 /	1 / /	/1.1 1	/ 1	1 11	\ ·10	• , 17

Poměrně měkké patrně polymetalické vedení (se základní ocelovou složkou) ventilů je taaké produktem práškové metalurgie. Značný podíl porózity je uprostřed délky vedení (minimální tuhost E_o, pevnost Rm vypočtena jako u litiny [4]), váže kluzná media. Zrna obtékaná slitinou Cu jsou sféroidická.

L [mm]	HV	Lu [mm]	u [mm] L [mm] E		Rm [GPa]
5	193	3,8	3	121874	218
15	170	4,0	3	112794	181
22	142	4,1	3	107293	141
26	132	4,3	3	95179	105
30	126	4,3	3	97432	123
38	136	4,3	3	95179	126

Tab.3. Průběh mech. vlastností (a tím i porozity) podél osy vedení od K.

45	155	4,2	3	102184	143
55	194	3.8	3	121874	235



Obr.4. Graf.

Struktura – prostor mezi oblými zrny feritickoperlitické oceli zaplněn bronzem.



Obr. 5. Struktura vedení ventilu ozn. L.



Obr. 6. SEM, Složení mezibuněčných útvarů, porózita.

3.3. Motor S [6]

Tab.4. Rozměry a tvrdost, složení

Vedení			D/d mm		HV10						
S			16./10.				191		175		155
Složení %	Cr	Ni	Mo	Cu	l	Mn	Sn	Si	Р	S	Fe
Scania	0,04	0,03	5 0,00	7	5	0,11	0,643	0,091	0,24	0,01	93,85

Struktura (obr.7.) - jemná zrna lamelárního perlitu s obálkou laťkovitých útvarů Sn bronzu a feritu.



Note: 2012 Struktura vedení ozn. M.





keV Obr. 8. SEM a, b, c.

Patrně produkt aditivní technologie s minimálním natavením složky cínového bronzu a oceli se zvýšeným obsahem P.

3.4. Motor M [6]

Tab.5. Rozměry a tvrdost, složení

Vedení			D/d mm			HV10						
М			17./11.		254		249		236			
% tab.2.	Cr	Ni		Mo	Cu		Mn	Si	Р	S	Fe	
М	0,212	0,22	29	0,032	0,1	25	0,78	2,08	0,046	0,02		96

Struktura [3]. Grafit lupínkový, 5 A; matrice P100, P1, Pd0,5 – litina s lupínkovým grafitem bez fosfidického eutektika



Obr.9. Struktura vedení M.

Běžná litina s lupínkovým grafitem nízkolegovaná na plně perlitickou matrici.

3.5. Vedení MOTORSERVICE SR-1209

Komerční dodavatel vedení ventilů a polotvarů pro jejich výrobu.

Tab.6. Interní norma SR 1209 a Rozbor optickou spektroskopií.

prvky	С	Si	Mn	Р	Smax	Crmax	Cu	Ni	SE
SR1029	3,2-3,5	1,8-2,2	0,6-0,8	0,65-0,9	0,12	0,2	/	/	0,92-1,06
Vedení v*	<mark>3,13</mark>	1,78	0,8	<mark>0,6</mark>	0,08	0,19	0,42	0,01	<mark>0,89</mark>

*...polotvar D 25x400mm.

Tab.7. Tvrdost 3 polotvarů.

HB2,5/187,5	А	В	С
Povrch	269 252	242 245	245 250
R6mm	217	249	249
osa	215	256	255

Struktura [3]

Vzorek B – problémy s obrobitelností při vrtání. Vysoká odolnost vůči opotřebení. Povrch - GIB(A) velikost 5(4); perlitická matrice s těsným souvislým fosfidickým síťovím eutektických buněk (EB).

Osa - GIA(B) vel.5(4); perlitická matrice (P1, Pd0,5), EB až 0,6mm se silným síťovím fosfidického eutektika s ojedinělými hrubými útvary o velikosti až 0,15mm.

3. 6. Motory T [2, 8]

Výchozí materiál je běžná GJL 200. Následuje izotermické kalení AGI410* obrobků, pryo-zpracování jako předmontážní operace.

*...austenitizace 870°C, 45 min. Izotermické kalení 410°C solná lázeň AS140, 30min.

Tab. 8. Atest tavby 19/287 slévárny výchozích odlitků D25/20, L90 mm.

[%]	С	Si	Mn	Р	S	Cu	SE	R _m [MPa]
19/287	3,45	1,69	0,63	0,2	0,08	0,43	0,95	236



Obr.10. Structure

isothermally hardened at 410 °C.

Tab.9. Střední tvrdost HV30 během výroby vedení. Vliv intervalu mezi kalením a mražením.

AGI410	po 2h	-196	po 16h	-196	výchozí
272,5		307		300,5	219,3



Obr. 11. Struktura po

kryogenním zpracování. Část zbytkového austenitu se přeměnila na "nanomartenzit".



5. DÍL LZE ZHOTOVIT Z 44211261 005 5 4. ★ Ø A Ra DLE TECHNOLOG. POSTUPU,DÍRA SE DOKONČUJE V č.v.1 70.

α 12/17 Ra=0,8 3 ΙΖΩΤΕ ΕΜΙΟΚΥ ΚΑΙ ΙΤ DI F TECHNOLOGICKÉ NÁVODKY NA TVRDOST 250 – 275 HB Obr. 12. Výsek výrobní dokumentace vedení ventilů T (před kryo...).

4. Shrnutí

Většina vedení ventilů je ve trubkovitého tvaru (obr.2); osazená (obr. 12) jsou výjimkou. Železnou bázi materiálů tvoří výrazně tvrdší litiny a skupina měkkých "kompozitů" ocel - bronz připravovaných práškovou metalurgií či AD technikou. Bronzová složka zaručuje vyhovující kluzné vlastnosti i za mezních stavů tření. Vedení v provozu tvarem přizpůsobí dříku ventilu. Největší odvod tepla lze předpokládat u vedení K struktury zrn oceli se souvislou obálkou (síťovím) bronzu.

Litinová vedení ventilu se aplikují v litém stavu nebo po izotermickém kalení. Litý stav musí zaručit plně perlitickou matrici (i 10% volného feritu v matrici působí adhezní příděry) nízkým legováním nebo kontaktní odolnost vysokým obsahem fosforu, který však výrazně snižuje řezné výkony při obrábění. Dlouhodobě (od r. 2002) se vyplácí firmě TEDOM izotermické kalení na horní ausferit laciné výchozí litiny (využití kontaktní plastickou mikrodeformací niciované fázové transf. a nyní mražením iniciované transf. zbytkového austenitu).

5. Závěr

Tento příspěvek uvádí příklady používaných materiálů na bázi Fe vedení ventilů (sacích i výfukových) plynových motorů výrobců z Asie a Evropy. Přehled tvoří skupina práškových kompozitů ocel – bronz s odlišnou strukturou a soubor litin s lupínkovým grafitem. S výhodou se uplatňuje izotermické kalení a navazujícím vyvíjeným kryogenním zpracováním.

The publication was supported by the 117 TU Liberec Fund for Science and Research. The publication was created with the support of the 117 TU fund in Liberec.

Literatura:

[1] BOHÁČEK, F. et al. *Části a mechanismy strojů II: Hřídele, tribologie, ložiska*. Brno: VUT, 1983. 214 s.

[2] Kapounová, P. Vliv tepelného zpracování na mezní ohybové namáhání materiálu ventilových vedení. Diplomová práce KMT 139, TU v Liberci, 2001.

[3] ISO 945.

[4] Mráz, Jakub. Research of actual limit states and tribology of applied materials for more efficient construction and longer service life of combustion chambre components of TEDOM engines. Dissertation, TUL, FME. Liberec 2024.

[5] TEDOM a. s. Interní zpráva, 1706-35-13, 2017.

[6] TEDOM a. s. Interní zpráva, 1804-27-13, 2018.

[7] TEDOM a. s. Interní zpráva, 1910-61-13, 2019.

[8] TEDOM a. s. Přínos kryogenního zpracování vedení ventilů. Interní zpráva 1910-59-13, 2021.

Lokální korozní napadení nerezavějících ocelí v potravinářském průmyslu

ROŽNOVSKÁ Gabriela^{1, a*}, KOSŇOVSKÁ Jana^{1, b}, KUBOŇ Zdeněk^{1, c} ¹MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM, s.r.o., Ostrava, Czech Republic

^agabriela.roznovska@mmvyzkum.cz, ^bjana.kosnovska@mmvyzkum.cz, ^czdenek.kubon@mmvyzkum.cz

Klíčová slova: bodová koroze, štěrbinová koroze, ocel AISI 304, potravinářský průmysl, chlornan sodný

Abstrakt. Běžně se setkáváme s názorem, že přece nerezavějící ocel nemůže rezivět. Tento mylný předpoklad je ale velmi často v praxi vyvrácen, protože se nezřídka stává, že je sice pro výrobu nějakého zařízení zvolena nerezavějící ocel, ale taková, jejíž odolnost už není pro dané podmínky vyhovující, nebo, a to častěji, se během provozu nedodržují předepsané postupy její ochrany. Článek uvádí příklady, kdy nesprávně zvolený postup dezinfekce potravinářského provozu přípravkem na bázi chlóru způsobil bodové korozní napadení stropních panelů a špatná kvalita provedení svarových spojů štěrbinové korozní napadení potrubí studené pitné vody v potravinářských provozech.

Úvod

Korozivzdorné oceli jsou nejvhodnějším materiálem pro konstrukci téměř všech zařízení na zpracování a skladování potravin právě z důvodu jejich odolnosti zejména proti atmosférické korozi. Mezi těmito ocelemi a potravinami nedochází k žádným měřitelným chemickým reakcím, a proto zůstává materiál i samotné potraviny, které jsou s ním v kontaktu, v původním stavu. Proto se velmi často používají i na potrubí pro přepravu a zásobníky pro uchovávání potravin. Z důvodu estetických, kvůli snadné údržbě i dlouhé životnosti jsou pak nerezavějící oceli v potravinářství využívány i tam, kde se přímo do styku s potravinami nedostávají, jako například pro obložení stěn potravinářských výroben. Korozivzdorná ocel typu 1.4301 (ocel 304 podle ASTM/ASME) nachází mimořádné využití v potravinářském průmyslu nejen proto, že zůstává inertní ve styku s potravinami, ale také dobře snáší silné detergenty, které se používají pro udržování zařízení v čistotě.

Korozní odolnost všech nerezavějících ocelí zajišťuje zejména tzv. "pasivní vrstva", tedy tenká vrstvička oxidů na bázi chrómu, která se na povrchu ocelí obsahujících zhruba 12 % chromu a více tvoří samovolně v přítomnosti kyslíku. Tato vrstva se rovněž rychle obnovuje, pokud dojde k jejímu mechanickému nebo chemickému poškození. Austenitické korozivzdorné oceli sice obecně velmi dobře odolávají korozi, ale za specifických podmínek může dojít k jejich velmi rychlému napadení až úplné destrukci, např. v důsledku mezikrystalické, důlkové nebo štěrbinové koroze. Dva příklady korozního napadení austenitické nerezavějící oceli typu 304, ke kterým došlo právě v potravinářských provozech jsou uvedeny v tomto článku.

Korozní napadení stropních panelů v míchárně masokombinátu

V prostoru míchárny masokombinátu byly reklamovány stropní plechy tloušťky 0.5 mm vyrobené z oceli 304, na kterých se objevily již zhruba po 4 měsících od montáže korozní skvrny. Jelikož se jedná o prostor, v němž se zpracovává syrové maso, je v prostoru míchárny požadovaná snížená teplota (asi +10 °C), což znamená, že se v létě tato prostora chladí několika chladicími jednotkami umístěnými pod stropem místnosti. V zimě pak stejná zařízení slouží k případnému dotápění. Nejprve se korozní skvrny objevily v místech nad vstupem do místnosti, pak v okolí chladicích jednotek a postupně se jejich množství i velikost zvětšovaly. Pro zjištění příčin vzniku tohoto poškození byl ze stropního panelu vyříznut vzorek (obr. 1), na kterém bylo provedeno šetření sestávající z

dokumentace korozního poškození, analýzy chemického složení plechu, rtg mikroanalýzy (EDX) korozních úsad, metalografického rozboru plechu v oblasti poškození a měření tvrdosti HV.





Obr. 1 Vývrt stropního plechu v místech zasažených korozí, celkový pohled (vlevo), detail napadení (vpravo)

Korozně napadená oblast sestávala ze tří různě zabarvených lokalit (viz obr. 1 vpravo):

- 1. Kovově lesklá místa reprezentují čistý kov, tedy místa, ve kterých docházelo k rozpouštění kovu.
- 2. Okrově hnědá "rezavá" místa, což jsou oblasti, ve kterých došlo k nahodilé depozici korozních produktů na povrchu plechu. Tato místa je možné celkem jednoduše mechanicky očistit.
- 3. Tmavě hnědá až úplně černá místa s velkou tloušťkou korozních úsad, místy tvořících hrbolky, která se tvoří právě nad hlubokými korozními důlky.

Tento způsob korozního napadení, které je tvořeno plytkými až hlubokými důlky, přesně odpovídá bodové korozi, která je u vysoce legovaných ocelí zpravidla vyvolána přítomností chloridových iontů.

Analýza chemického složení. Výsledek kontrolní chemické analýzy provedené na přístroji ARL RTG Advant'X a LECO CS 230 (stanovení obsahu C a S) je uveden v tabulce 1 a potvrzuje, že ocel v plném rozsahu splňuje požadavky kladené na plechy dané značky ve standardech ASTM A240, resp. A480 [2, 3].

I do dind II v	Joreany nor		tennene a	111a1 y 2 y 1 1	Joina pie				
Prvek	C	Si	Mn	Р	S	Cr	Ni	Mo	Cu
Plech	0.021	0.35	0.93	-	0.004	18.28	8.14	0.14	0.39
Type 304	≤0.03020	≤1.00	≤2.00	≤0.045	≤0.015	17.50- 19.50	8.00- 10.50	-	-

Tabulka 1: Výsledky kontrolní chemické analýzy vzorku plechu [hm.%]

Analýza mikrostruktury, Metalografická analýza byla prováděna na optickém invertovaném mikroskopu Olympus GX51 na příčném řezu plechem v oblasti poškození. Na obrázcích 2 až 4 je vidět nerovný povrch plechu na straně poškození s více či méně zřetelnými důlky, někdy vyplněnými korozními produkty.

Po naleptání leptadlem na nerezavějící oceli byla vyvolána čistě austenitická mikrostruktura s mírnou středovou segregací, která však nemá na korozní chování oceli žádný vliv. Nepotvrdilo se lokální napadení na hranicích zrn, a to ani pod korozními důlky, obr. 5.



Obr. 2 Nerovný povrch plechu s korozními důlky zv. 100x



Obr. 4 Korozní důlek s výplní na povrchu plechu zv. 500x

Obr. 3 Korozní důlek na povrchu plechu zv. 500x



Obr. 5 Mikrostruktura u povrchu plechu v místě korozního důlku zv. 200x

Analýza na SEM a EDX mikroanalýza. Provedená analýza mikrostruktury byla doplněná o detailní rozbor korozních zplodin na povrchu plechu provedený pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu JEOL JSM-5510, vybaveného energiově disperzním analyzátorem X-max 20 firmy OXFORD Instruments a softwarem INCA. Na obrázcích 6 až 8 jsou dokumentovány oblasti výskytu tlusté a rozpraskané vrstvy korozních úsad i jednotlivé korozní důlky na napadeném povrchu. Kromě korozních důlků samotných jsou na všech snímcích vidět také zvýrazněné hranice zrn oceli v jejich okolí, což by mohl být náznak interkrystalického korozního napadení, které však nebylo metalograficky potvrzeno.



Obr. 6 Popraskaná korozní vrstva na povrchu důlku zv. 100x



Obr. 7 Korozní důlky a obnažený kovový povrch zv. 650x

V oblasti korozního napadení plechu byla rovněž provedena rtg spektrální mikroanalýza (EDX), která ukázala, že chemické složení korozní vrstvy jak na povrchu plechu, tak i v korozních důlcích odpovídá převážně oxidům železa a dále jsou v této vrstvě přítomny atomy síry, chlóru, niklu, chrómu a sodíku. Zatímco jak nikl, tak i chrom mají svůj původ v matrici, síra, chlór a sodík pocházejí z externích zdrojů. Typické EDX spektrum jak nekovové hmoty, tak i matrice je uvedeno na obr. 8, výsledky mikroanalýzy pak v tabulce 2. Tyto výsledky potvrdily mj. vysokou koncentraci chlóru v korozních produktech jako prvku, který je právě u austenitických nerezavějících ocelí zodpovědný za vznik bodové koroze.



Obr. 8 Místa EDX mikroanalýzy v korozní vrstvě a jím odpovídající spektra

Prvek	Fe	0	Cr	Ni	S	Cl
Spectrum 1	38.2	46.2	4.8	2.2	3.3	5.3
Spectrum 2	19.1	40.9	9.4	-	5.1	25.5
Spectrum 3	18.7	46.0	17.9	-	7.0	10.4
Spectrum 5	9.6	38.6	13.8	15.8	14.6	7.6

Koroze svarových spojů potrubí pitné vody

Ve druhém sledovaném případě se jedná o potrubí studené pitné vody, konkrétně trubku s obvodovými svarovými spoji, ve kterých došlo k perforačnímu, pravděpodobně koroznímu poškození. Trubka byla vyrobena z oceli 316L (1.4404), která je charakterizovaná jako korozivzdorná ocel pro běžné a bezpečné použití pro potrubí na dopravu vody s nízkým obsahem chloridů, jako je pitná voda nebo sladká voda [4]. V konkrétním případě se voda z veřejného vodovodu dále upravovala přísadou ClO₂ (chlordioxid) v koncentraci asi 0.4 mg/l. Poškození se projevilo v úseku potrubí vedeného provozní halou tím, že z izolace okolo potrubí začala prosakovat voda. Oprava byla provedena převařením vadného svarového spoje, po krátkém čase se ale závada na stejném místě opakovala.

Vizuální a optickodigitální prohlídka. Původní svarový spoj (zřejmě dílenský a provedený technologií MIG nebo MAG) na potrubí DN 85 x 2.2 mm se vyznačuje velmi pravidelnou kresbou,

na vnějším povrchu trubky vytváří jen drobné housenky s velmi malým převýšením, obr. 9. Vnější kresba opravného svaru, prováděného technologií ručního obloukového svařování (ROS) je naopak velmi nerovná, svarový kov se na povrchu housenky doširoka rozlévá a jeho povrch je nerovný a nepravidelně členitý, obr. 10. Na vnějším povrchu původního svaru jsou odstraněny všechny stopy po náběhových barvách a teplotním ovlivnění trubky v okolí svarového spoje, v okolí opravného svaru tomu tak není, svarový spoj nebyl po zhotovení dále nijak upravován.





Obr. 8 Dílenský svar na vnějším povrchu trubky

Obr. 9 Opravný svar na vnějším povrchu trubky

Jiná situace je ale na vnitřním povrchu. Téměř po celém obvodu trubky je zřetelný pás korozního napadení okolo svaru šířící se na obě strany až do vzdálenosti asi 3 až 4 mm, obr. 10. Mezi oběma spojenými trubkami je v místě kořene svaru patrná úzká štěrbina, která není souvisle vyplněna svarovým kovem, na její hraně se nacházejí jen drobné kuličky svarového kovu, obr. 11.



Obr. 10 Pás korozního napadení okolo svarového spoje na vnitřním povrchu trubky



Obr. 11 Štěrbina v koření svaru a kuličky kovu na vnitřním povrchu trubky

Metalografická analýza byla provedena na dvou vzorcích, jednak na příčném řezu opravným svarem, jednak na identickém příčném řezu přes původní dílenský svar. Kořen svaru byl na vnitřním povrchu trubky silně korozně napadený, ve středu svarového kovu se navíc nacházela dvojitá dutina, částečně vyplněná původní matricí, obr. 12, 13.



Obr. 12 Defekt ve svarovém kovu (vlevo nahoře neleptaný stav)

Po naleptáním v leptadle V2A došlo ke zviditelnění austenitické mikrostruktury základního materiálu a svarového kovu, obr. 14, který navíc obsahoval i protáhlé útvary δ -feritu, obr. 15. Tepelně ovlivněná oblast svaru nebyla rozpoznatelná, pouze v blízkosti rozhraní svarového kovu a základního materiálu opravného svaru byla zjištěná oblast zhrublých austenitických zrn, obr. 16.



Obr. 13 Výplň defektu ve svarovém kovu

Obr. 14 Struktura v zóně ztavení



Obr. 15 Mikrostruktura svarového kovu

Obr. 16 Zhrublá zrna u kořene svaru

Původní příčina poškození však byla odhalena na příčném řezu vizuálně nepoškozenou částí tohoto svaru. Tam bylo zjištěno značné lineární přesazení konců trubky na vnitřním povrchu, a hlavně neprovařený kořen svaru, zasahující až do zhruba ¼ tloušťky stěny trubky, obr. 17.



Obr. 17 Neprůvar v kořeni svaru, neleptaný stav (vlevo), struktura po naleptání (vpravo)

Shrnutí a diskuze výsledků

V prvním případě se celkem automaticky naskýtala otázka, zda k pozorovanému bodovému koroznímu napadení nemohlo dojít v důsledku nesprávného postupu při používání dezinfekčních prostředků. V případě austenitických nerezavějících ocelí je totiž nejčastějším zdrojem bodové koroze přítomnost chlóru nebo chloridových iontů v pracovním médiu, resp. v okolním prostředí. Uvádí se, že limitní koncentrace chloridových iontů pro vznik bodové koroze chromniklových austenitických ocelí je 6 mmol/l u studené vody, resp. 1.5 mmol/l v případě vody teplé (1 mmol/l odpovídá přibližně 100 ppm, tedy 0.01 %) [5]. Podle sdělení provozovatele dochází v daném prostoru k čištění a dezinfekci pravidelně každý pátek a používají se k němu prostředky MIDA FOAM 193 AC a MIDA FOAM 258 PK. První z nich je zásaditý a obsahuje hydroxid sodný a 3 až 5 % chlornanu draselného, používá se pravidelně, protože velmi dobře odstraňuje hlavně tuky; druhý je pak kyselý, obsahuje kyselinu fosforečnou a zpěňovadla a používá se hlavně k odstranění bílkovinných zbytků. Výrobce prvního z nich uvádí, že prostředek nenapadá nerezavějící oceli třídy 304 a 316, doporučuje se používat při koncentraci 0.5 až 5.0 % a teplotě 30°°C až 60°°C. Po aplikaci s dobou působení 10 až 20 minut je nutný oplach pitnou vodou o teplotě 50°°C až 60°°C do úplného odstranění všech zbytků přípravku.

Právě tato část pokynů je pro zabránění vzniku bodové koroze zcela zásadní. Obě zmíněné oceli jsou odolné vůči působení prostředku MIDA FOAM 193 AC, ale pouze za předpokladu, že jeho působení je časově omezené a okamžitě následuje důkladný oplach. Stropní plechy míchárny se však neoplachují a není to prakticky ani možné s ohledem na strojní zařízení míchárny. Pravděpodobná varianta korozního děje je ta, že páry aktivního chlóru kondenzují na chladném stropě v kapičkách sražené vlhkosti a následně zreagují na chlorid sodný. Kapičky vlhkosti poté přirozeně vysychají, dochází ke zvyšování koncentrace chloridu, a za příhodných podmínek, jako je například opakovaná kondenzace vlhkosti ze vzduchu proudícího z vedlejší místnosti na chladném stropě v prostoru nade dveřmi, dochází k nastartování bodové koroze.

V případě trubky ø 85 mm bylo zjištěno, že ke vzniku korozního poškození došlo jednoznačně a jedině v oblasti svarového spoje. V tomto případě je nezbytné se při hledání příčiny vzniku tohoto defektu vrátit k původnímu dílenskému svaru, který má sice na vnějším povrchu krásně pravidelnou kresbu, ale u kterého nedošlo k provaření celé tloušťky stěny, čímž byl umožněn vznik úzké štěrbiny, jejíž hloubka zasahuje až do zhruba 1/4 tloušťky stěny. Tím byly vytvořeny ideální podmínky pro vznik štěrbinové koroze. Ta část vnitřního povrchu trubky v okolí svaru, která není napadena korozí, vykazuje stopy zřejmě chemického čistění po svaření, které je v případě potravinářských aplikací většinou požadováno a které má za cíl odstranit vrstvičku oxidů vzniklých na povrchu oceli při vysokoteplotním ovlivnění během svařování. V tomto případě se však použitá chemikálie (zpravidla kyselina dusičná, kyselina citronová nebo jiné pasivující kyseliny) mohla dostat do těchto štěrbin a tam ovlivnit hodnotu pH a způsobit zcitlivění oceli. Na rozdíl od koroze bodové, která iniciuje náhodně na drobných defektech pasivovaného povrchu, je vznik štěrbinové koroze geometricky podmíněn existencí úzké štěrbiny, která sice dovoluje, aby elektrolyt uvnitř štěrbiny iontově komunikoval s elektrolytem vně štěrbiny, ale její rozměry brání proudění a omezují difúzi. Podstatným znakem také je, že poměr objemu elektrolytu k povrchu kovu je uvnitř štěrbiny velmi malý, a naopak vně štěrbiny velmi velký. Čím je tedy štěrbina uzavřenější a hlubší, tím je pravděpodobnost vzniku této koroze větší.

Štěrbinové (a bodové) korozi tak mohou podlehnout i oceli, které jsou jinak za běžných podmínek korozivzdorné, a to i v prostředí s výskytem chlóru či chloridů. Uvádí se, že ve vodě s pH 6.5–8.0 je štěrbinová koroze u ocelí typu AISI 304/304L vzácná, pokud tato voda obsahuje do 200 mg/l chloridů, nebo pokud je koncentrace volného chloru menší než 2 mg/l. Nerezavějící ocel typu AISI 316/316L pak může být vystavena expozici chloridů až 1 000 mg/l, pokud je koncentrace volného chloru nižší než 4 mg/l [4]. Koncentrace chloridů v zahuštěných kapkách na stropě míchárny není jasná, ale limitní koncentrace obou ocelí jsou nepochybně výrazně vyšší než 0.4 mg/l ClO₂ přidávané do potrubí. To, že původní svarový spoj nebyl napaden po celém svém obvodu, pak může být důsledkem zcitlivění oceli, k němuž dochází většinou tehdy, když je v potrubí ponechána po nějakou dobu voda, například zbytky po oplachování po moření, které nezaplní celý profil trubky.

Korozní napadení opravného svaru trubky pak nejspíš souvisí s kvalitou jeho provedení, protože ve svarovém kovu byly nalezeny struskové částice a jeho vnější i vnitřní povrch byl velmi nerovný. Navíc zřejmě nebyl podroben po svaření ani odmoření oxidů na vnitřním povrchu ani opětovné pasivaci. Vzhledem k již existujícímu koroznímu napadení v jeho okolí ani nejsou v daném místě vytvořeny příznivé podmínky pro pasivaci povrchu svaru.

Závěr

Výsledky analýz provedených na dvou případech korozního poškození jednak stropních panelů v míchárně masa, jednak vodovodního potrubí v potravinářském provozu ukázaly, že i při použití ocelí, které jsou vedeny jako nerezavějící, lze nevhodnými podmínkami jejich pravidelného ošetřování v prvním případě a nedokonalým nebo nevhodným postupem svařování v případě druhém, způsobit výrazné korozní poškození až ztrátu funkčnosti celé konstrukce.

Poděkování

Tento příspěvek byl zpracován v rámci projektu Institucionální podpora na dlouhodobý a koncepční rozvoj výzkumné organizace v roce 2024, který poskytlo Ministerstvo průmyslu a obchodu ČR.

Literatura

- Xie, Ch., Li, X., Sun, F., Han, J. and Ogle, K. The Spontaneous Repassivation of Cr Containing Steels and Multi-Principal Element. Electrochemical Society Meeting Abstracts, 2022, Vol. MA2022-02, Issue 11, s. 735-735. DOI:10.1149/MA2022-0211735mtgabs.
- [2] ASTM Standard A 240/A240M-24. Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications. ASTM International. West Conshohocken, PA, 2024.
- [3] ASTM Standard A 480/A480M-22a. Standard Specifification for General Requirements for Flat-Rolled Stainless and Heat-Resisting Steel Plate, Sheet, and Strip. ASTM International. West Conshohocken, PA, 2022.
- [4] NSF/ANSI 61-2016. Drinking water system components Health effects with Addendum. NSF International. Ann Arbor, Michigan, 2016.
- [5] Outokumpu Corrosion Handbook. 9 ed.; Outokumpu Stainless Steel Oy: 2004.

Rozbor trhlin ve svarech kotlových trubek z oceli T24

Josef Kasl^{1,a*} and Růžena Fikrlová^{1,b} ¹VZÚ Plzeň, Tylova 1108/46, 301 00 Plzeň, Czech Republic <u>akasl@vzuplzen.cz</u>, <u>afikrlova@vzuplzen.cz</u>

Klíčová slova: havárie, kotlová trubka, membránová stěna, ocel T24, svarový spoj, relaxační praskání, únava, metalografie, fraktografie.

Abstrakt. Příspěvek se zabývá materiálovým rozborem trhlin ve svarových spojích trubek vyrobených z oceli T/P24 membránových stěn přehříváku z kotle tepelné elektrárny pracující v nadkritických podmínkách vstupní páry. Celkem bylo sledováno deset trhlin převážně z podélných montážních svarů trubka – praporek. Pomocí světelné mikroskopie a řádkovací elektronové mikroskopie byla hodnocena makrostruktura a mikrostruktura na příčných řezech trubkami, změřeny profily tvrdosti HV1 a proveden fraktografický rozbor lomových ploch rozlomených trhlin. Trhliny jsou iniciovány na vnějším povrchu dominantně na otápěné straně kotle na rozhraní svarového kovu a hrubozrnné zóny tepelně ovlivněné oblasti základního materiálu trubky. Rostou víceméně přímočaře směrem k vnitřnímu povrchu trubky. Oblast iniciace se vyznačuje velmi hrubým původním austenitickým zrnem a sekundárním vytvrzením vedoucím k tvrdostem okolo 400 HV1.

Trhliny vznikly zřejmě několika mechanismy – relaxačním praskáním a únavou. Tvorbu trhliny ovlivnila kombinace více negativních faktorů: neoptimální provedení svarů a defekty v nich, nepříznivý stav mikrostruktury spojený s velkou tvrdostí, vysoká úroveň zbytkových napětí a napětí vyvolaná změnami teploty během odstávek a najíždění kotle.

Úvod

Cílem práce bylo posoudit charakter a příčiny vzniku vad – trhlin ve svarech trubek membránových stěn (MeS) kotle tepelné elektrárny vyrobených z oceli T24. Tato ocel je určena pro výrobu MeS výparníků a přehříváků pro bloky elektráren pracující v oblasti nad-kritických podmínek páry. Její předností, proti původně používaným materiálům, je vyšší creepová odolnost. Hlavní výhodou oceli mělo být získání optimálních vlastností svarových spojů bez následného zpracování po svaření (TZPS).

Ocel se při výrobě MeS používá v zušlechtěném stavu [např. 1] – po ohřevu na normalizační teplotu 1000 °C se rychle ochlazuje. Optimálních vlastností se dosahuje popuštěním v rozmezí teplot 750 °C až 760 °C. Při popouštění při nižších teplotách v rozmezí 550 °C až 680 °C se vyskytuje stádium sekundárního vytvrzování spojené s výrazným navýšením meze kluzu a meze pevnosti a poklesem tažnosti a vrubové houževnatosti. Mikrostruktura materiálu po výrobě je tvořena vyžíhaným bainitem.

Původní předpoklady vypuštění předehřevu a TZPS se pro ocel T24 ukázaly jako nerealistické a aplikace oceli T24 provázely výrazné problémy, kdy docházelo k masivnímu praskání svarů spojů již při výrobě a zkušebním provozu. Potvrdilo se, že svařování této ocele vyžaduje dodržení velmi úzkých technologických mezí. Provozní havárie vedly k rozsáhlému sledování této problematiky v Evropě i ČR [např. 2 - 4]. Za více než 20 let byla provedena řada studií a publikováno velké množství informací. Příčina vzniku trhlin není stále jednoznačně vysvětlena. Nejčastěji je vznik trhlin popisován mechanismem korozního praskání pod napětím (Stress Corrosion Cracking – SSC) nebo relaxačního praskání (Stress Relaxation Cracking – SRC) [např. 5].

Svarové spoje z oceli T24 nejsou po svaření v termodynamicky stabilním stavu a (zejména pokud žíhání nebylo aplikováno, nebo bylo provedeno za nevhodných podmínek) existují možnosti sekundárního vytvrzování během provozu. To je spojeno se snížením plastických vlastností – zvýšením meze pevnosti a snížením vrubové houževnatosti. Jev sekundárního vytvrzování může

nastat na začátku dlouhodobého provozu, a to i když jsou creepové vlastnosti jako celku vyhovující. Kritické jsou přechodové režimy provozu, tj. najíždění a odstavování kotlů, při nichž se teplota svarů dostává na teplotu okolí a "pevný" svar nemá dostatečnou plasticitu, aby přenesl napětí z teplotních dilatací [6]. Problémem může být i termální křehnutí, ke kterému může dojít, pokud jsou materiály vystaveny působení teplot v intervalu 250 °C až 600 °C. V důsledku segregací nečistot jako P, S, Sb, Sn a As na hranicích původních austenitických zrn je porušování lokalizováno na tyto hranice a transkrystalický mechanismus lomu přechází na interkrystalický. O procesu rozhoduje teplota a doba ohřevu, stav mikrostruktury a prvkové složení ocele [1].

Materiál a zkušební metody

Všechny studované trubky o vnějším průměru 33,7 mm a tloušťce stěny 6,3 mm byly vyrobeny z oceli T/P24 podle ASTM 213 (EN 7CrMoVTiB 10-10; DIN 1.7378).

Celkem bylo dodáno postupně osm vzorků s trhlinami z různých výškových úrovní kotle a s různými typy svarů po době provozu asi 31 000 hodin. Provozní teploty se pohybovaly v rozmezí (480 až 495) °C, provozní tlak byl 295 bar. Při rozřezávání vzorků byly nalézány další trhliny kromě těch již objevených na elektrárně. Dohromady bylo tedy sledováno deset trhlin, každá na několika řezech [7, 8].

Konstrukce MeS je charakteristická velkými délkami svarových spojů jednak mezi jednotlivými trubkami a plochými plechy (praporky) na jednotlivých panelech a jednak mezi těmito panely. Ty lze rozdělit na (a) automatové podélné svary (AP) mezi trubkami a praporky na jednotlivých panelech MeS; svařování pod tavidlem 121 (SAW) jednovrstvým svarem s předehřevem (150 – 200)°C a bez TZPS (vzorek 5); (b) ruční "montážní" svary (MP) prováděné metodou 141 (TIG), při kterých byly "dovářovány" mezi trubky jednotlivých panelů praporky (vzorky 2, 3, 4, A a B); (c) ruční "montážní" obvodové svary (MO) mezi trubkami a mezi výkovky přechodových kusů (vidličkami) metodou 141 (TIG) (vzorek 6); (d) opravné svary (OP) (zjištěných defektů ve svarech) metodou 141 (TIG) (vzorky 5 a 6).

Po dokumentaci vzorků v dodaném stavu z nich byly vyřezány části, které byly použity pro výrobu vzorků pro následující měření. Sledování makrostruktury v neleptaném a leptaném stavu za použití fotoaparátu a binokulární lupy (BL). Pozorování mikrostruktury pomocí světelné mikroskopie (SM) a řádkovací elektronové mikroskopie (ŘEM). Lokální prvkové složení bylo orientačně stanovováno metodou elektronové disperzní spektroskopie rtg záření (EDX). Pro leptání makrostruktury i mikrostruktury bylo použito činidlo Nital. Ve vybraných místech byly na vzorcích pro hodnocení struktury změřeny profily tvrdosti HV1. U některých vzorků byly vyříznuty oblasti stěny trubky obsahující trhlinu. Tyto vzorky byly rozlomeny trojosým ohybem za pokojové teploty tak, aby byl zpřístupněn povrch původní trhliny k přímému pozorování. To bylo provedeno pomocí BL a ŘEM.

Výsledky

Společné základní charakteristiky trhlin. Na základě zjištěných výsledků lze shrnout společné rysy podélných trhlin v montážních podélných svarech, jejichž výskyt na MeS kotle výrazně převažuje.

Vznikají převážně na otápěné straně kotle.

Oblast(i) iniciace je/jsou na vnějším povrchu svarového spoje praporek – trubka na straně trubky. Iniciace je často z více ohnisek.

Poblíž místa iniciace bývá obvodový svar.

Ohniska jsou vázána na rozhraní svarového kovu (SK) a hrubozrnné zóny tepelně ovlivněné oblasti základního materiálu (HZ TOO ZM). Tato oblast vykazuje hrubozrnnou strukturu se sekundárním zpevněním s nízkou hustotou větších karbidů a zcitlivělými hranicemi původních austenitických zrn. Tvrdost materiálu v těchto oblastech je 350 až 400 jednotek HV1.

Trhliny se šíří relativně přímočaře směrem k vnitřnímu povrchu trubky, postupně přes HZ TOO ZM /SK, jemnozrnnou zónu tepelně ovlivněné oblasti základního materiálu (JZ TOO ZM) a interkriticky vyžíhanou zónu tepelně ovlivněné oblasti základního materiálu (IZ TOO ZM). TOO zasahuje až k vnitřnímu povrchu trubky.

Pokud dosáhnou vnitřního povrchu, k dolomení dojde tvárným usmýknutím v tečném směru k vnitřnímu povrchu trubky. Trhliny jsou většinou silně rozevřené se zoxidovaným povrchem.

Části trhliny, které nedosáhly k vnitřnímu povrchu jsou zakončeny buď tupě s plastickou mikrodeformací, nebo vykazují interkrystalické šíření s mírným větvením do úzkých trhlinek s částečně zoxidovaným povrchem.

Vedle magistrálních trhlin často paralelně vznikají v JZ TOO ZM "sekundární" trhliny, které nemusí komunikovat s povrchem. Ty se vždy šíří interkrystalicky.

Příklady výsledků rozborů. Na obr. 1a je ukázána makrostruktura na příčném řezu vzorku 2 v oblasti ručního montážního svaru, ve které trhlina prošla celou stěnou trubky. Je patrné tvárné usmýknutí na konci šíření trubky. Obr. 1b zachycuje jiný řez stejného vzorku, ve kterém nedošlo k růstu trhliny přes celou stěnu. Přítomna je i sekundární trhlina. Mikrostruktura v místě iniciace primární trhliny (viz šipka) je ukázána na obr. 2. Na něm je i dobře patrná sekundární trhlina. Tupé zakončení primární trhliny je vidět na obr. 2a. Obr. 2b ukazuje interkrystalický mechanismus šíření sekundární trhliny.



Obr. 1 Makrostruktura na příčném řezu vzorkem 2, a) úplná perforace stěny, b) sekundární trhlina



Obr. 2 Mikrostruktura oblasti iniciace primární trhliny, a) zakončení primární trhliny, b) interkrystalické šíření sekundární trhliny

Obr. 3a ukazuje hrubozrnnou bainiticko-martenzitickou mikrostrukturu HZ TOO ZM v oblasti iniciace primární trhliny. Pro srovnání je na obr. 3b ukázán vzhled jemnozrnné mikrostruktury v JZ TOO ZM.



Obr. 3 a) Mikrostruktura oblasti HZ TOO ZM, b) mikrostruktura v oblasti JZ TOO ZM

Obr. 4 ukazuje trhlinu v opravném svaru automatového podélného svaru. Povrch v místě iniciace trhliny je vyerodován v důsledku "ofoukání" parou, která unikala z trhliny v sousední trubce. Graf profilů naměřených tvrdostí HV1 přes svarový spoj je na obr. 5. Polohy jednotlivých měření jsou patrné na připojeném snímku. Z grafu je patrné, že tvrdost v HZ TOO ZM dosahuje hodnot 400 HV1



Obr. 4 Makrostruktura na příčném řezu vzorkem 5 (opravovaný automatový svar)

Obr. 6 Lomová plocha vzorku 3.1







Obr. 5 Graf profilů tvrdosti HV1

Obr. 6 ukazuje rozlomenou trhlinu vzorku 3.1. Lom je interkrystalický, fasety jsou částečně pokryté vrstvou oxidů. Na obr. 7 je ukázán jiný příklad šíření trhliny. Zakončení trhliny je tupé s patrnou plastickou deformací materiálu na konci trhliny (obr. 7a). Povrch trhliny je po celé délce výrazně zoxidován.



Závěry

V práci bylo hodnoceno celkem deset trhlin na trubkách vyrobených z oceli T24 na MeS kotle tepelné elektrárny pracujícího v USC podmínkách. Pocházely ze čtyř výškových úrovní a byly po 31 000 hodin provozu. Devět z nich se nacházelo na otápěné straně kotle.

Mikrostruktura základního materiálu provozovaných trubek je tvořena směsí feritu a karbidů (vyloučenými na hranicích i uvnitř zrn s četnými primárními karbonitridy Ti vyrostlými na drobných globulitických oxidech) téměř bez známek původní bainitické struktury, velikost zrna je poměrně heterogenní (10 – 150) µm v závislosti ne poloze v kotli. Tvrdost základního materiálu provozovaných trubek je (190 až 200) HV1, tvrdost nepoužitých trubek je (200 až 210) HV1. U nich je rovněž homogenní velikost zrna okolo 10 µm.

Byly nalezeny trhliny, které je možné rozdělit do pěti typů:

(a) Trhliny na otápěné straně v montážním podélném svarovém spoji trubka – praporek vždy na straně trubky; (b) Trhlina na neotápěné straně vzorku v montážním podélném svarovém spoji trubka – praporek na straně trubky; (c) Trhliny na otápěné straně v automatovém podélném svarovém spoji trubka – praporek, vždy na straně trubky, (d) trhliny v opravném svaru automatového podélného svarového spoje trubka – praporek na straně trubky; (e) Trhlina v opravovaném obvodovém svaru.

Trhliny typu (a) – způsobující hlavní problémy při provozu elektrárny. Montážní svary výrazně tepelně ovlivňují široké okolí spoje až k vnitřnímu povrchu trubky. Trhliny jsou iniciovány typicky z více ohnisek na vnějším povrchu na rozhraní SK a HZ TOO ZM, případně v SK. Pro oblast iniciace jsou typické hrubozrnné sekundárně zpevněné struktury s bainiticko-martenzitickou mikrostrukturou. V HZ TOO ZM je velmi malá hustota karbidů střední velikosti. Hranice zrn původních austenitických zrn jsou v HZ TOO i SK dobře leptatelné – lze předpokládat jejich

zcitlivění. Tvrdost HV1 v HZ TOO dosahuje hodnot 350 až 400 (výjimečně i více) jednotek HV1. K iniciaci trhlin někdy přispívají lokální geometrické a technologické vruby.

Trhliny se šíří přímo směrem přes stěnu trubky a dříve či později vybočují do JZ TOO ZM, IZ TOO ZM a případně i do ZM. Dosahují vnitřního povrchu v úseku podélně kratším, než jsou úseky jejich rozšíření na vnějším povrchu svaru. Po dosažení povrchu dochází k dolomení tvárným usmýknutím. Povrch trhlin je zoxidovaný. Mikromechanismus šíření je proto mikrostrukturně a fraktograficky pozorovatelný jen u některých trhlin. Jedná se intekkrystalické štěpení spojené s nevýrazným větvením trhlin. U jiných trhlin je jejich konec široce rozevřený, zoxidovaný a navazuje na něj oblast plastické deformace.

Trhlina typu (e) byla iniciována likvačním defektem z procesu svařování (horká trhlina) prostupujícím téměř celou šířkou svarového spoje. Z něj se vyvinula trhlina šířící se transkrystalicky do základního materiálu.

Při iniciaci a růstu trhliny se zřejmě uplatňuje více mechanismů. Nejpravděpodobnější je relaxační praskání a únava. Případně u sekundárních trhlin v JZ TOO ZM se může jednat i o creep.

Tvorbu trhlin ovlivnila kombinace více negativních faktorů: neoptimální provedení především ručních montážních svarů a opravných svarů a případné defekty v nich, nepříznivý stav mikrostruktury spojený s velkou tvrdostí, vysoká úroveň zbytkových napětí po výrobě MeS (svařování jednotlivých panelů) a napětí způsobená dilatacemi při ohřevech a chladnutí během nájezdů a odstávek kotle.

Literatura

[1] Pecha, J.: Zváranie moderných žiarupevných ocelí pre energetická zaradienia, Slovenská technická univerzita v Bratislavě, 2007.

[2] Mohyla, P., Zapletal, J.: Je ocel T24 vhodná pro membránové stěny USC kotlů?, Allforpower, č. 1, 2012, str. 125 až 128.

[3] Kuboň, Z.: Aplikační vlastnosti svarů z oceli T24 pro membránové stěny USC kotlů?, Allforpower, č. 1, 2012, str. 129 až 131.

[4] Sztefek, R., Vodárek, V., Schwarz, D., Jarolímová, M.: Microstructural paremeters and mechanical properties of the thermaly simulated HAZ samples of T 24 steel, METAL 2015, Brno, Czech Republic, Juny 3rd – 5th, pp. 907 – 909.

[5] Klenk, A. et al.: Crack Mechanism Understanding and Failure Avoiding Treatment of T24 Tube Material in Advanced Super Critical Coal Fired Steam Generators, Final report (CRAMUFAT24), European Commission, 2017.

[6] Mráz, L'. et al.: Skůšenosti s užitkovými vlastnosť ami ocele T24, Zváranie, č. 5-6, 2012, str. 105-113.

[7] Kasl, J., Fikrlová R.: Rozbor vad kotlových trubek z el. Ledvice, technická zpráva VZU-TNZ-52/22/055, VZÚ Plzeň, Plzeň, 27. 1. 2023.

[8] Kasl, J., Fikrlová R.: Rozbor trhlin na kotlových trubkách z el. ELE, technická zpráva VZU-TNZ-52/23/100, VZÚ Plzeň, Plzeň, 31. 12. 2023.

Ondřej Ambrož^{1,a}*, Jan Čermák^{1,b}, Patrik Jozefovič^{1,c} a Šárka Mikmeková^{1,d}

¹Ústav přístrojové techniky AV ČR, Královopolská 147, 612 00 Brno, Česká republika

^aondrej@isibrno.cz, ^bcermak@isibrno.cz, ^cpatjoz@isibrno.cz, ^dsarka@isibrno.cz

Klíčová slova: korelativní mikroskopie, in situ příprava vzorků, automatizace, umělá inteligence, metalografie.

Abstrakt. I přes více než sto padesátiletou historii zkoumání zůstává problematika přípravy vzorků aktuální vzhledem k dynamickému rozvoji nových materiálů a pozorovacích metod. Často je fáze přípravy vzorků podceňována, avšak správně připravený vzorek s minimálním zkreslením struktury je klíčový pro úspěšné vyhodnocení mikrostruktury a interpretaci získaných výsledků. Tato práce zkoumá inovativní metody přípravy vzorků pro mikroskopické pozorování materiálů, se zaměřením na metalografické vzorky kovů a slitin. Cílem bylo vyvinout a optimalizovat nové metody přípravy vzorků pro dosažení povrchů vhodných ke korelativnímu zobrazování pomocí různých mikroskopických technik, včetně moderní rastrovací elektronové mikroskopie využívající filtrace signálních elektronů, předpětí na vzorku a difrakce zpětně odražených elektronů. Experimenty ukázaly, že automatizace procesu přípravy vzorků může zlepšit opakovatelnost a zajistit dosažení konzistentních výsledků. Další část práce se zaměřila na in situ přípravu vzorků s využitím různých mikroskopických technik, což ukázalo potenciál těchto metod pro optimalizaci přípravy vzorků a výzkum chování materiálů v různých prostředích. Závěrečná část práce zkoumala vliv přípravy vzorku a zvolených mikroskopických technik na možnosti implementace umělé inteligence při analýze mikrostruktury. Celkově práce přináší důležité poznatky pro oblast materiálových věd a zdůrazňuje potenciál automatizace a inovativních metod v analýze mikrostruktury materiálů.

Úvod

Standardní metoda přípravy vzorků pro světelnou mikroskopii obvykle zahrnuje kroky jako řezání, zalévání do pryskyřice, mechanické broušení a leštění. I když lze některé vzorky analyzovat již v tomto stavu, většina z nich ještě prochází chemickým leptáním. Při použití dalších metod pozorování nebo analýzy je nutné pečlivě zvážit možnosti dalších přípravných technik (obr. 1). Je důležité zohlednit omezení jednotlivých mikroskopů a na základě toho upravit velikost vzorku a jeho upevnění. Čištění vzorků je rovněž velmi důležité a každý krok přípravy musí být proveden pečlivě. Ve světelném mikroskopu (LOM) je světlo ze zdroje rozptýleno povrchem vzorku a přesměrováno objektivovou čočkou, aby se vytvořil obraz na sítnici lidského oka nebo na elektronickém displeji. Při největším běžném zvětšení světelného mikroskopu 1000× s použitím apochromátového objektivu se limitní rozlišení pohybuje okolo 0,25 µm. V konfokálním laserovém skenovacím mikroskopu (CLSM) se výsledný obraz vytváří rekonstrukcí mnoha vertikálních optických sekcí, což poskytuje zlepšení horizontálního rozlišení přibližně 1,5× oproti konvenčnímu světelnému mikroskopu. V rastrovacím elektronovém mikroskopu (SEM) vycházejí elektrony ze zdroje a pohybují se ve sloupci lemovaném elektromagnetickými čočkami, které je zaostřují do stopy na povrchu vzorku. Výsledkem interakce elektronů se vzorkem jsou informace, které procházejí detektory a rekonstruují se na elektronickém displeji. Teoreticky je možné pozorovat jednotlivé atomy při urychlovacím napětí 150 V, protože jejich velikost je přibližně 0,1 nm. Skutečné prostorové rozlišení přístroje je však ovlivněno průměrem elektronové stopy, což závisí na zdroji elektronů a optickém systému. Dalším faktorem omezujícím rozlišení je interakční objem elektronů v látce [1].



Obr. 1 Vývojový diagram možností přípravy metalografických vzorků [1].

Moderní přístupy k přípravě a pozorování vzorků, jako jsou korelativní mikroskopie, in situ mikroskopie, automatizované systémy přípravy a analýzy vzorků a umělá inteligence, se často prolínají, vzájemně doplňují a navazují na sebe, což zvyšuje jejich efektivitu a přesnost, ale zároveň zvyšuje tlak na multidisciplinární odbornost. Korelativní mikroskopie umožňuje studovat vzorek v mnohem širším kontextu použitím několika různých mikroskopických metod na stejnou oblast. Klíčovým faktorem pro dosažení optimálních výsledků je stanovení efektivního pracovního postupu, který určuje pořadí použitých mikroskopických přístrojů, strategii pro výběr a identifikaci zájmových oblastí, a způsob sběru, ukládání a zpracování dat. Je nezbytné zvolit postup, který povede k úspěšnému cíli s ohledem na destruktivní metody nebo takové, které mohou způsobit modifikaci povrchu vzorku [1].

Různé typy in situ experimentů umožňují zkoumání materiálů za různých podmínek, včetně ohřevu, ochlazování, mechanické deformace, aplikace různých prostředí, a elektronových či iontových interakcí. Například vizualizace katalytické hydrogenace oxidu dusičitého na platině pomocí in situ SEM ukazuje potenciál pro monitorování reakční dynamiky na površích [2]. V oblasti metalografie je nově k dispozici komerční přístroj umožňující sledování vývoje mikrostruktury během chemického leptání, což zajišťuje precizní přípravu vzorku a umožňuje detailní analýzu procesu [3]. Tomu předcházelo několik prací využívajících přípravků pro proudění leptadla přes zapouzdřený vzorek [4, 5].

Vývoj v oblasti přístrojového vybavení do metalografických laboratoří je stále převážně zaměřen na zdokonalování jednotlivých kroků přípravy. V drtivé většině případů je proces realizován který pečlivě provádí každý krok podle stanoveného metalografem, protokolu na poloautomatizovaných přístrojích. Nicméně se začínají objevovat nové, automatizované a pokročilé systémy. Díky častému využití robotických ramen je možné prakticky kompletně automatizovat přípravu vzorku bez nutnosti lidské intervence. Potenciál těchto systémů ještě není zcela vyčerpán; spolupráce s pokročilými světelnými nebo rastrovacími elektronovými mikroskopy umožňuje i automatizované snímání vzorků. Opakování cyklů přípravy umožňuje destruktivním způsobem vytvořit 3D projekci vzorku. Příkladem je přípravná jednotka Robo-Met.3D®, která díky 30sému robotu plně automatizuje vícestupňové broušení, leštění, leptání a nasnímání vzorku pomocí integrovaného mikroskopu [6]. V systémech jako LEROY [7] výzkumné laboratoře letectva Spojených států nebo RS^{3D} [8] výzkumné laboratoře námořnictva Spojených států byl základní provozní princip Robo-Met.3D® rozšířen o začlenění rastrovacího elektronového mikroskopu.

Co se týká umělé inteligence v mikroskopii, tak na rozdíl od klasických algoritmů, které používají přesně stanovená pravidla pro přeměnu vstupních dat na nový výstup, je neuronová síť představena velkou sadou párových vstupů, jako například snímky z mikroskopů, a odpovídajících výstupů, což se nazývá trénovací dataset. Výstupem mohou být například anotované oblasti složek mikrostruktury ve snímcích. Síť se z tohoto datasetu učí, jak mapovat každý vstup na odpovídající výstup. Funkce prováděná neuronovou sítí je v podstatě determinována tímto trénovacím datasetem. Po dokončení tréninku může být síť použita k zpracování nových vstupních dat za účelem získání požadovaného výstupu (predikce). Obecně můžeme část systému, která je vyškolena na vytváření předpovědi, označovat jako "model". Poskytnuté "správné odpovědi" jsou často nazývány ground truth a obvykle je poskytuje odborník, který manuálně analyzuje data. Toto je často časově a hlavně také odborně náročný úkol, a lidská chyba znamená, že tato metoda není nikdy stoprocentně dokonalá. Příkladem využití metod umělé inteligence může být klasifikace mikrostruktury na příkladu nízkouhlíkové oceli, která je většinou prováděna ručně lidskými odborníky, což vede k nejistotám způsobeným subjektivitou. Stále existuje potenciál zvýšit přesnost například pomocí barevného leptání nebo jiných metod pro zvýšení kontrastu. Nyní se nacházíme na prahu druhé fáze využití umělé inteligence v oblasti mikroskopie. První fáze byla charakterizována prací odborníků v oblasti počítačových věd, kteří vyvíjeli a testovali různé techniky, jež se osvědčily při řešení široké škály úkolů. Původní technická implementace a ladění těchto metod vyžadovalo určitou míru odborných znalostí, což omezovalo jejich rozšíření do širší mikroskopické komunity. Nyní, jak se ověřené metody přesunují směrem k tomu, aby byly přístupné a připraveny k okamžitému použití, mohou být v principu spolehlivě nasazeny na různých platformách, což zlepšuje dostupnost koncovým uživatelům. Přestože zavedení umělé inteligence je moderní a nabízí nové možnosti v širokém spektru aplikací, v případě materiálových věd je potřeba k práci přistupovat komplexně již od přípravy vzorku a pořizování snímků. Zjednodušeně můžeme říci, že kvalita výsledků je přímo závislá na kvalitě a rozmanitosti vstupních dat, které systémy zpracovávají [1].

Vliv přípravy vzorku

S ohledem na vliv přípravy vzorků na možnosti pozorování a analýzy pomocí různých technik bylo provedeno několik experimentů. V prvních experimentech byly ověřeny různé postupy finální přípravy a jejich vliv na možnosti pozorování v SEM a ověření fází pomocí EBSD na vzorcích TRIP oceli (0.2C1.5Si2Mn). Bylo prokázáno, že každá metoda přípravy má svá specifika, výhody i nevýhody. Po mechanickém leštění suspenzemi s diamanty, což je standardní krok předpřípravy vzorků, bylo v SEM možné sledovat pouze artefakty po mechanické přípravě. Zbytkový austenit nebyl detekován. Po mechanicko-chemickém leštění suspenzemi oxidu křemičitého, které se provádí na stejném přístroji, se na vzorku usazovali částice suspenze. V SEM nebylo možné sledovat reálnou strukturu materiálu, ale deformovaná vrstva po mechanické přípravě byla po dostatečné době leštění odstraněna, což vedlo ke kvalitním výsledkům EBSD [9].
Velmi zajímavých výsledků bylo dosaženo chemickým leštěním v roztoku 95 ml peroxidu vodíku a 5 ml kyseliny fluorovodíkové po dobu 10 s, kdy bylo možné fáze identifikovat na základě kontrastu v SEM, a větší částice zbytkového austenitu potvrdit pomocí EBSD. Chemické leštění má mnoho společného s elektrolytickým leštěním s tím rozdílem, že proces neprobíhá v elektrickém obvodu. Realizace je naproti tomu podobná spíše chemickému leptání, nicméně povrch není tolik napadnut, ale je spíše zalešťován. Elektrolytické leštění ve směsi 50 ml kyseliny chloristé a 950 ml kyseliny octové se ukázalo jako střední cesta mezi mechanicko-chemickým leštěním a chemickým leštěním [9]. Některé procesy mohou trvat jednotky sekund, několik minut, případně až několik hodin. Někdy může být zdlouhavá příprava samotných roztoků, které mohou být navíc velmi nebezpečné [1].

Další experiment měl za cíl ověřit aplikaci různých leptadel na možnosti zviditelnění mikrostruktury vícefázové oceli v kombinaci s filtrováním signálu v SEM a předpětí na vzorku. Základní zvýšení kontrastu mikrostrukturních složek TRIP oceli bylo dosaženo zejména leptadlem Kourbatoff no. 4, které je směsí Nitalu a Pikralu (10 ku 1), roztoku disiřičitanu sodného s vodou (10%), a vícestupňovým leptáním v Pikralu s nepatrným obsahem kyseliny chlorovodíkové, roztoku disiřičitanu vodou následované leptáním sodného (10%). S Stejná oblast z tohoto vícestupňového leptání je zobrazena na obr. 2 při zvětšení SEM 12000× pomocí vysokoúhlových BSE (5 kV, 0,8 nA, dopadová energie 1 keV, WD 4 mm), společně s výřezy snímků ze světelného mikroskopu pořízeného při zvětšení 1000× a konfokálního mikroskopu při zvětšení 1500×. Zorná pole originálních snímků ze světelných technik byla výrazně větší [1].



Obr. 2 Rozlišitelnost detailů mikrostruktury pomocí jednotlivých metod [1].

V těchto experimentech se potvrdil předpoklad, že pro SEM jsou vhodnější kratší časy leptání, než je tomu v případě obecných doporučení pro světelnou mikroskopii. Vhodné časy leptání jsou často v řádu jednotek sekund. Na takto připravených vzorcích se specifickým kontrastem nebylo možné spolehlivě ověřit předpokládané oblasti se zbytkovým austenitem pomocí EBSD [1].

Tento fenomén byl zkoumán v dalším experimentu, kde před samotným leptáním byly zkoušeny různé metody finálního leštění pro odstranění deformované vrstvy po mechanické přípravě TRIP oceli. Nebyl vizuálně prokázán výrazný rozdíl povrchu po chemickém leptání v Nitalu pomocí LOM, CLSM a SEM. Nicméně u vzorků, kterým před leptáním předcházelo mechanicko-chemické leštění suspenzí oxidu křemičitého, nebo elektrolytické leštění ve směsi kyseliny chloristé a octové, bylo možné zbytkový austenit po leptání kvalitativně ověřit pomocí EBSD. Tento výsledek poukázal na důležitost samotné předpřípravy. Z těchto prvních experimentů vyplývá, že přesto, že chemický leptané vzorky nejsou obecně pro EBSD doporučovány, tak při správně navrženém pracovním postupu je možné využít benefitů plynoucích ze specifických kontrastů dosažených chemickým leptáním a ověření fází pomocí EBSD [10]. Někdy může být úspěšné provést EBSD nejdříve na vzorku bez deformované vrstvy (po leštění). Následně je ovšem potřeba odstranit vrstvu kontaminace uhlíkem, která vznikla v oblasti zájmu, a až poté provést samotné chemické leptání [11]. Závěry těchto experimentů se zaměřením na přípravu vzorků jsou velkou měrou ve shodě se závěry dokumentu Microstructural quantification of multi-phase steels (Micro-quant) vydaného Generálním ředitelstvím pro výzkum a inovace Evropské komise [12].

Nové metody přípravy vzorků s prvky automatizace

Další experimenty měly za cíl ověřit nové metody s prvky automatizace, především se zaměřením na poslední kroky přípravy, které jsou kritické, těžko opakovatelné a reprodukovatelné. Základní ověření zavedení jednoduchého stolního robotického ramene Hiwonder xArm, v sestavě s ultrazvukovou lázní Elma P30 H, laboratorním stojanem, horkovzdušnou pistolí a samosvornou pinzetou, naznačilo možnost zlepšení opakovatelnosti chemického leptání (obr. 3). Jelikož obecně v metalografii neexistuje univerzální metoda na určení, zda je vzorek připraven správně či nikoliv, tak experiment byl proveden na jednoduchém příkladu feriticko-perlitické konstrukční oceli a vzorky byly hodnoceny pomocí jednoduchého prahování snímků LOM a CLSM s předpokladem, že pokud je vzorek nevhodný pro LOM a CLSM, tak pravděpodobně nebude vhodný ani pro SEM [13]. V ideálním případě je potřeba přípravu co nejvíce optimalizovat ještě před zkoumání v SEM, jehož vytíženost je vysoká, stejně jako provozní náklady. Poster za tento experiment byl oceněn třetím místem na konferenci Metallography & Fractography 2022 v metalografické sekci. Se stejnou sestavou byl proveden experiment automatizovaného čištění. Ukázalo se, že pro odstranění větších kontaminací a nečistot po chemickém leptání je potřeba čistit vzorek nejméně ve dvou kádinkách [14].



Obr. 3 Přístroj pro automatizované leptání metalografických vzorků I [13].

Dále bylo provedeno se stejným zařízením barevné leptání hliníkových slitin. Bylo potvrzeno, že takovýto druh přípravy umožňuje u odlitých materiálů s výraznou chemickou heterogenitou zkoumat poznatky o jejich tuhnutí již pomocí základní techniky světlého pole LOM, díky zabarvení dendritů a mezidendritických prostor zejména po leptání v leptadlech typu Weck (obr. 4). Pomocí SEM a EDS můžeme od sebe kvalitativně odlišit některé intermetalické fáze, detailně vidět stav povrchu a chemickou segregaci (obr. 5). Toto jsou základní předpoklady pro případnou kvantifikaci mikrostruktury [15]. Článek z tohoto experimentu získal cenu Buehler Best Paper Award 2022, která je udělována třem nejlepším článkům v časopise Practical Metallography za kalendářní rok.



Obr. 4 LOM snímky AlSi9Cu3(Fe) po leptání 5, 20 a 45 s v leptadle Weck [15].

Výsledky experimentů byly také stěžejními pro tvorbu posteru na téma Robotic Etching of Samples for Scanning Electron Microscopy, který získal první místo v kategorii elektronová mikroskopie prestižní soutěže International Metallographic Contest 2023, kterou každoročně pořádá Mezinárodní metalografická společnost (International Metallographic Society; IMS) a Americká společnost pro kovy (American Society for Metals; ASM International) [16]. Tento první prototyp přístroje pro automatizované chemické leptání splnil účely pro demonstraci využití stolního robotu v procesu chemického leptání a čištění vzorků. Zařízení mělo ovšem omezenou spolehlivost, přesnost a rozsah pohybů [1].



Obr. 5 LOM, CLSM, SEM a EDS snímky po leptání 45 s v leptadle Weck [16].

Dalším experimentem byl ověřen vliv míchání leptadla a orientace vzorku na stav povrchu při automatizovaném leptání. V sestavě již figuroval o něco pokročilejší robot Dobot MG400 s přesnějšími pohyby (obr. 6). Díky němu mohl být experiment proveden bez dalších proměnných vnášených manuální manipulací. Přestože se jedná o základní metodický experiment, tak v literatuře jsou většinou pouze obecné poznámky o tomto jevu, a každá laboratoř používá své zavedené postupy [1].



Obr. 6 Přístroj pro automatizované leptání metalografických vzorků II [17].

Nejlepších výsledků leptání feriticko-perlitické konstrukční oceli bylo dosaženo, pokud bylo leptadlo promícháváno magnetickou míchačkou, vzorkem se v leptadle pohybovalo a leštěná plocha byla orientována dolů. Podobně dopadlo nekonvenční promíchávání leptadla ultrazvukem za stejných podmínek. Nejhorších výsledků bylo dosaženo bez promíchávání leptadla, bez pohybu vzorku v leptadle a s orientací leštěné plochy nahoru. Přestože bylo při hodnocení snímků použito zpracování obrazu pomocí prahování pro přesnější kategorizaci, jedná se o subjektivní metodu klasifikace a je třeba dále pracovat na objektivní metodě. Zvláště pokud bude předmětem výzkumu nějaký materiál se složitější vícefázovou strukturou [17].

V posledním experimentu tohoto typu byla nahrazena kádinka s leptadlem na magnetické míchačce korozivzdornou nádobou s elektrolytem, která byla napojena na komerční elektrolytický přístroj Struers Lectropol-5 (obr. 7). Elektrolytem byl 20 % roztok NaOH ve vodě. Bylo dokázáno, že pomocí robotu lze elektrolyticky naleptat vzorky minimálně ve stejné kvalitě jako manuálně. Také se ověřilo, že elektrolytický proces dosahuje předvídatelnějších výsledků oproti konvenční metodě chemického leptání. Musí být ovšem proces správně optimalizován. Experiment měl mimo jiné za cíl zviditelnit delta ferit v austenitické korozivzdorné oceli. Toho bylo docíleno korelativním způsobem pomocí LOM, CLSM, SEM a dále doplněno výsledky EDS a EBSD. Leptání proběhlo v externím režimu přístroje, protože ten umožnuje zahájení procesu propojením obvodu, při zanoření vzorku (anody) do nádoby s elektrolytem (katody). Tento režim měl ovšem omezené napětí na 15 V a proud na 1,5 A. Navíc se míchání elektrolytu muselo zajistit externě. Jelikož je elektrolytické zařízení koncipováno pro manuální obsluhu, tak je těžké zajistit kooperaci mezi přístrojem a robotem ve standardním režimu jednotky s vlastní pumpou, maximálním napětí 120 V a proudu 6 A, nicméně je to v plánu [18]. Výsledky tohoto experimentu tvořily druhou část vítězného posteru v kategorii elektronová mikroskopie v soutěži International Metallographic Contest 2023 [1, 16].

Chemické a elektrolytické leptání je stále založeno převážně na empirických zkušenostech laboratorních odborníků. Díky automatizaci procesu bylo možné experimenty s chemickým a elektrolytickým leptáním provádět spolehlivě i přes nevyzpytatelnost procesu. Ve všech případech bylo dosaženo přesných časů a pohybů, což je klíčové pro opakovatelnost a dosažení korektních výsledků. Byl snížen vliv proměnných, které by mohly být do procesu zavedeny metalografem. To může být důležité nejen z hlediska přípravy finální, ale také z hlediska optimalizace přípravy. Dodržet časy v řádech jednotek sekund, případně naopak udržet stejný pohyb ruky několik minut může být velmi obtížné. Další výhodou může být bezpečnost práce, protože při těchto procesech je manipulováno s velmi nebezpečnými látkami a existuje neustálá hrozba neočekávaných událostí [1].

Nové metody in situ přípravy vzorků

Byla vyvinuta jednoduchá technika umožňující sledování vývoje makrostruktury během procesu chemického leptání S využitím stereomikroskopu. Motivací in situ experimentů se stereomikroskopem je využít výhody velkého zorného pole k možnosti určení stupně naleptání makrostruktury a proces ukončit ve správný moment. In situ experimenty byly provedeny pomocí stereomikroskopu KERN OZL 464T241 vybaveným kamerou ODC 241. Pilotní experimenty ukázaly, že díky odrazu světla a difrakci je možné pozorovat postupné naleptání za vhodných světelných podmínek. Toto naleptání koreluje se zvyšujícím se jasem v obraze, když je použito šikmé nebo kruhové LED osvětlení (obr. 8) [19].



Obr. 7 Robotizované elektrolytické leptání [16].



Obr. 8 In situ chemické leptání [19].

Kruhové osvětlení umožňuje získat data s vyšší kvalitou. Snímky získané ze stereomikroskopu mají podobné vlastnosti jako snímky získané metodou temného pole světelného optického mikroskopu. K provedení experimentů byla použita dále pipeta pro leptání, pipeta pro čištění a kalíšek na vzorek a sběr kapalin. Stereomikroskop je v základním stavu omezen maximálním zvětšením 45×. To odpovídá zvětšení s použitou kamerou 64×. Pracovní vzdálenost tohoto stereo zoom mikroskopu je přibližně 100 mm. Experimenty bylo tedy bez větších komplikací možné provést a riziko znehodnocení mikroskopu bylo nízké. Časová sekvence leptání svaru feriticko-perlitických ocelí je zobrazena na obr. 9 [19].

Následující postup provádění in situ leptání se ukázal jako nejvíce vyhovující:

1) Vzorek umístit do kalíšku, zaostřit a nasnímat při vhodném osvětlení v leštěném stavu.

2) Zapnout nahrávání kamery.

3) V závislosti na zkoumaném materiálu a leptadle na vzorek nanést pipetou vrstvu methanolu, ethanolu nebo vody (cca 2 ml).

4) Vzorek znovu zaostřit. Tohle nebo velmi podobné zaostření je blízké ideálnímu zaostření při leptání.

5) Snížit expoziční čas a nastavení kamery na optimální hodnoty pro dané leptadlo a materiál. Tyto parametry lze zjistit empiricky nanesením leptadla na daný matriál ve stereomikroskopu při automatickém osvětlení.

6) Nanést pipetou leptadlo (cca 2 ml).

7) Po optimální době leptání vzorek v kalíšku opláchnout pipetou s methanolem, ethanolem nebo vodou.

8) Vypnout nahrávání kamery.

9) Zaostřit a nasnímat při vhodném osvětlení mokrý vzorek v leptaném stavu.

10) Vzorek očistit, osušit a nasnímat v leptaném stavu.



Obr. 9 Časová sekvence in situ leptání svaru, Nital 2%, 30 s, 43× [19].

Poster na téma In Situ Stereomicroscopic Macroetching s prvními výsledky těchto experimentů získal čestné uznání v kategorii světelná mikroskopie v soutěži International Metallographic Contest 2023. Největší výhoda tohoto konkrétního přístupu spočívá v jeho jednoduchosti a potřebě pouze základních laboratorních pomůcek, ale neumožňuje leptání s promícháváním leptadla. Při potřebě sledování vývoje mikrostruktury při leptání s využitím výkonu standardního světelného mikroskopu by bylo nutné sestrojit vhodný přípravek s komorou pro možnost průtoku leptadla. Potenciál těchto in situ metod neleží jen v možném zlepšení přípravy vzorků pro korelativní mikroskopii, ale může také pomoci porozumět samotnému procesu chemického leptání a chování materiálů v agresivních prostředích [1].

Byly provedeny také pilotní experimenty ohřevu vzorků v SEM. Přestože hlavní motivací in situ experimentů je výzkum dějů v dynamických prostředích za účelem studia chování matriálů a procesů, tak se zde také nabízí velké příležitosti ať už ve vlivu přípravy vzorků na takovéto experimenty, nebo přípravy vzorků samotné. Tepelné leptání slouží jako standardní metoda k určování velikosti zrn keramiky. V oblasti kovů a slitin může být využito ke stanovení velikosti zrn primárních austenitických zrn, které mají zásadní vliv na výsledné mechanické vlastnosti. Běžně se proces provádí pomocí laboratorních pecí s inertní atmosférou nebo vakuem [1].

Jeden z prvních experimentů byl proveden na oceli, která by díky svému chemickému složení a tepelnému zpracování měla mít strukturu složenou z bainitického feritu a zbytkového austenitu. Pro možnost sledování reálné struktury již od pokojové teploty byl vzorek leptán 12 s v Pikralu s kapkou HCl na 50 ml Pikralu. Cílem experimentu bylo sledovat změny struktury během popouštění a následně zvýraznit primární austenitická zrna. Vývoj struktury je zobrazen na obr. 10 pomocí standardního detektoru sekundárních elektronů (ETD) a detektoru zpětně odražených elektronů pro vysoké teploty (Karmen), vyvinutým firmou Crytur (10 kV, 0,09 nA, WD 16 mm) [1].



Obr. 10 Vývoj mikrostruktury při in situ ohřevu oceli [1].

Vliv přípravy vzorku a mikroskopie na možnosti implementace umělé inteligence

V tomto experimentu bylo cílem ověřit vliv přípravy vzorku a různých pozorovacích technik na možnosti segmentace fází pomocí komerčního softwaru Zeiss Intellesis. Jeden vzorek oceli byl leptán pomocí konvenčního leptadla Nital o koncentraci 4 % po dobu 3 s. Druhý vzorek byl chemicky leštěn pomocí roztoku 95 ml peroxidu vodíku a 5 ml kyseliny fluorovodíkové po dobu 10 s. Oba vzorky byly snímány pomocí SEM pomocí různých detektorů a nastavení při zvětšení 2500×, proudu 0,8 nA a pracovní vzdálenosti 5 mm. Pro doplnění byly pořízeny snímky stejných míst pomocí světelného mikroskopu při zvětšení 1000× a konfokálního mikroskopu při zvětšení 1500×. Všechny snímky byly natočeny, oříznuty, případně zvětšeny, aby zorná pole co nejvíce odpovídala SEM. Zkoumaná ocel by dle svého chemického složení a tepelného zpracování měla obsahovat bainitický ferit s určitým podílem zbytkového austenitu [1].

Díky korelativnímu zobrazování byla zvolena čtyři stejná místa považována za zbytkový austenit a čtyři za bainitický ferit. Na jednotlivých snímcích byly vybarveny oblasti předpokládaných strukturních složek v softwaru Zeiss Intellesis pro získání kvalitativní představy o vlivu přípravy a pozorovacích technik na výslednou segmentaci. Konvenční chemické leptání Nitalem odhalilo komplexní jehlicovitou strukturu bainitu. Samotné odhadování oblastí zbytkového austenitu bylo složité. Po provedeném EBSD nebylo možné kvalitativně potvrdit správnost predikce. Data získaná z pozorování chemicky leštěného vzorku ve směsi peroxidu vodíku a kyseliny fluorovodíkové jsou na obr. 11. Vždy jsou vedle sebe uvedeny originální snímky, predikce softwaru Intellesis přeložená přes originální snímky se sytě vyznačenými manuálně anotovanými oblastmi, a samotná predikce. Na obr. 12 je zobrazena fázová EBSD mapa, která byla dodatečně dodělána na chemicky leštěném vzorku [1].







EBSD 2500×

EBSD 10000×



Obr. 12 EBSD fázová mapa chemicky leštěného vzorku [1].

Oblastí se zbytkovým austenitem není mnoho, nicméně v tomto případě korelují s oblastmi se specifickým kontrastem získaným pomocí různých mikroskopických technik. Pro kvalitativní ověření oblastí zbytkového austenitu pomocí EBSD je takto připravený vzorek vhodný [1].

Tato demonstrace jasně ukazuje důležitý vliv přípravy vzorku a použité metodě pozorování na výsledky predikce obrazové analýzy. Z výsledků je patrné, že je třeba uvažovat také nastavení mikroskopu, dle toho jaký materiál pozorujeme a v jakém je stavu. Bylo možné sledovat, že při použití komerčního softwaru využívajícího prvků umělé inteligence docházelo k různým predikcím v případě podobně anotovaných snímků. Ukázalo se, že je naprosto zásadní, zda jsou jednotlivé složky mikrostruktury rozlišitelné, jaký mají kontrast a jakým způsobem se anotují [1].

Závěr

Tato práce představuje stěžejní část výsledků dizertační práce Nové metody přípravy vzorků pro moderní rastrovací elektronovou mikroskopii.

Celkově lze říci, že prezentované metody a experimenty přinesly nové poznatky pro oblast metalografie a přípravy vzorků. Nové přístupy k přípravě vzorků mají potenciál zlepšit analýzu mikrostruktury materiálů. Budoucí výzkum by mohl pokračovat ve vývoji inovativních metod a technik, aby dosáhl ještě lepších výsledků a praktických aplikací.

Litertura

- [1] AMBROŽ, O. Nové metody přípravy vzorků pro moderní rastrovací elektronovou mikroskopii. Brno, 2024. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. (odevzdáno k oponentuře)
- [2] BARROO, C.; WANG, Z.-J.; SCHLÖGL, R. a WILLINGER, M.-G. Imaging the dynamics of catalysed surface reactions by in situ scanning electron microscopy. Online. Nature Catalysis. 2020, roč. 3, č. 1, s. 30-39. ISSN 2520-1158. Dostupné z: https://doi.org/10.1038/s41929-019-0395-3.
- [3] Gefügecharakterisierung im LiveView mit "ThEtching". Online. Cloeren Technology. 2023. Dostupné z: https://www.cloeren.de/thetching/.
- [4] BRITZ, D.; HEGETSCHWEILER, A. a MÜCKLICH, F. Opening the Door to Fundamental Understanding of Structure and Color Metallography - a Correlative Microscopy Study on Steel. Online. Microscopy and Microanalysis. 2014, roč. 20, č. S3, s. 834-835. ISSN 1431-9276. Dostupné z: https://doi.org/10.1017/S1431927614005893.
- [5] BONYÁR, A.; RENKÓ, J.; KOVÁCS, D. a SZABÓ, P. J. Understanding the mechanism of Beraha-I type color etching: Determination of the orientation dependent etch rate, layer refractive index and a method for quantifying the angle between surface normal and (100), (111) directions for individual grains. Online. Materials Characterization. 2019, roč. 156. ISSN 10445803. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.109844.
- [6] Robo-Met.3D. Online. UES. 2023. Dostupné z: https://www.ues.com/hubfs/RoboMet_eqlipse.pdf.
- [7] CHAPMAN, M. G.; UCHIC, M. D.; SCOTT, J. M.; SHAH, M. N.; DONEGAN, S. P. et al. 3D Reconstruction of an Additive Manufactured IN625 Tensile Sample Using Serial Sectioning and Multi-Modal Characterization. Online. Microscopy and Microanalysis. 2019, roč. 25, č. S2, s. 342-343. ISSN 1431 9276. Dostupné z: https://doi.org/10.1017/S1431927619002447.
- [8] ROWENHORST, D. J.; NGUYEN, L.; MURPHY-LEONARD, A. D. a FONDA, R. W. Characterization of Microstructure in Additively Manufactured 316L using Automated Serial Sectioning. Online. Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2020, roč. 24, č. 3. ISSN 13590286. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.cossms.2020.100819.

- [9] MIKMEKOVÁ, Š.; AMBROŽ, O.; HEGROVÁ, V. a AOYAMA, T. Study of secondary phases in trip steel by advanced SEM and AFM Techniques. Online. In: CONFERENCE PROCEEDINGS - METAL 2020: Proceedings 29th International Conference on Metallurgy and Materials. Brno, s. 533-538. ISBN 978-80-87294-97-0. Dostupné z: https://doi.org/10.37904/metal.2020.3516.
- [10] AMBROŽ, O.; JOZEFOVIČ, P.; ČERMÁK, J. a MIKMEKOVÁ, Š. Effect of Metallographic Pretreatment of TRIP Steel Specimens on Correlative Imaging and Electron Backscatter Diffraction Analysis. Online. Microscopy and Microanalysis. 2023, roč. 29, č. Supplement_1, s. 2023-2025. ISSN 1431-9276. Dostupné z: https://doi.org/10.1093/micmic/ozad067.1047.
- [11] MÜLLER, M.; BRITZ, D. a MÜCKLICH, F. Scale-bridging Microstructural Analysis A Correlative Approach to Microstructure Quantification Combining Microscopic Images and EBSD Data. Online. Practical Metallography. 2021, roč. 58, č. 7, s. 408-426. ISSN 2195 8599. Dostupné z: https://doi.org/10.1515/pm-2021-0032.
- [12] AARNTS, M. P.; TWISK, F. A. a RIJKENBERG, R. A. Microstructural quantification of multiphase steels (Micro-quant). Online. Directorate-General for Research and Innovation (European Commission), 2011. ISBN 978 92 79 21632 9. Dostupné z: https://doi.org/10.2777/83656.
- [13] AMBROŽ, O.; ČERMÁK, J.; JOZEFOVIČ, P. a MIKMEKOVÁ, Š. Automation of Metallographic Sample Etching Process. Online. Defect and Diffusion Forum. 2023, roč. 423, s. 113-118. ISSN 1662-9507. Dostupné z: https://doi.org/10.4028/p-s347g9.
- [14] ČERMÁK, J.; AMBROŽ, O.; JOZEFOVIČ, P. a MIKMEKOVÁ, Š. Automation of metallographic sample cleaning process. Online. In: CONFERENCE PROCEEDINGS -METAL 2022: Proceedings 31th International Conference on Metallurgy and Materials. Brno, s. 402-407. ISBN 978-80-88365-06-8. Dostupné z: https://doi.org/10.37904/metal.2022.4478.
- [15] AMBROŽ, O.; ČERMÁK, J.; JOZEFOVIČ, P. a MIKMEKOVÁ, Š. Automated color etching of aluminum alloys. Online. Practical Metallography. 2022, roč. 59, č. 8-9, s. 459-474. ISSN 2195-8599. Dostupné z: https://doi.org/10.1515/pm-2022-1014.
- [16] AMBROŽ, O.; ČERMÁK, J.; JOZEFOVIČ, P. a MIKMEKOVÁ, Š. International Metallographic Contest 2023: Robotic Etching of Samples for Scanning Electron Microscopy. Online. International Metallographic Society, ASM International, 2023. Dostupné z: https://www.asminternational.org/ims/membership/imc/2023-winners/.
- [17] AMBROŽ, O.; ČERMÁK, J.; JOZEFOVIČ, P. a MIKMEKOVÁ, Š. Effects of etchant stirring on the surface quality of the metallography sample. Online. Journal of Physics: Conference Series. 2023, roč. 2572, č. 1. ISSN 1742-6588. Dostupné z: https://doi.org/10.1088/1742-6596/2572/1/012011.
- [18] AMBROŽ, O.; ČERMÁK, J.; JOZEFOVIČ, P. a MIKMEKOVÁ, Š. Robotization of conventional electrolytic process in metallography. Online. Practical Metallography. 2023, roč. 60, č. 10, s. 643-659. ISSN 2195-8599. Dostupné z: https://doi.org/10.1515/pm-2023-1056.
- [19] AMBROŽ, O.; ČERMÁK, J.; JOZEFOVIČ, P. a MIKMEKOVÁ, Š. In Situ Stereomicroscopy Chemical and Color Etching. Online. Practical Metallography. 2024, roč. 61, č. 9-10, s. xxx-xxx. ISSN 2195-8599. (schváleno)

Microstructural Processes in Thermal Creep of Zirconium Nuclear Fuel Cladding Tubes

Petr Král^{1,a*}, Květa Kuchařová^{1,b}, Marie Kvapilová^{1,c}, Jiří Dvořák^{1,d}, Jakub Krejčí^{2,e}, Václav Sklenička^{1,f}

¹Institute of Physics of Materials, Czech Academy of Sciences, Zizkova 22, 616 00 Brno, Czech Republic

²UJP PRAHA a.s., Nad Kamínkou 1345, 156 10 Praha-Zbraslav, Czech Republic

^a<u>pkral@ipm.cz</u>, ^b<u>kucharova@ipm.cz</u>, ^c<u>kvapilova@ipm.cz</u>, ^d<u>dvorak@ipm.cz</u>, ^f<u>krejci@ujp.cz</u>, ^g<u>sklen@ipm.cz</u>

Keywords: microstructural analyses, Zr1%Nb alloy, nuclear fuel cladding tube, thermal creep, LOCA accident, oxidation, hydridation

Abstract

The origin of the thermal creep of zirconium cladding tubes in all light water reactors is still the subject of deep confusion and intricate controversies. The reason for this inconvenient situation is obviously that microstructural processes in thermal creep remain poorly understood and this is due to the relatively small number of studies that have been carried out. In this study uniaxial creep tests in tension of zirconium alloy cladding tubes in the as-received and pre-hydrided states are followed by metallographic analysis of the as-received and crept specimens by light microscopy and SEM to explain the observed high-temperature creep behavior of the tubes.

Introduction

Zirconium base alloys are the only materials which satisfy many unique requirements for use in nuclear power reactors [1,2]. Among the various zirconium alloys developed over the years, the Zr1%Nb alloy was found to have many advantageous properties. Therefore, Zr1%Nb nuclear cladding tubes are the main load-bearing structural components in the core of a light water-cooled reactors (LWRs) of the VVER-type. During operation of the reactor, zirconium cladding is exposed to thermal ageing and several degradation processes, including irradiation, corrosion/oxidation, and time-dependent deformation mechanisms such as cyclic fatigue, creep and creep-fatigue interaction [3]. Of these degradation mechanisms, thermal creep could be regarded as one of the life-limiting factors [4] for zirconium nuclear fuel cladding in LWRs under high/temperature accident conditions known as a loss-of-coolant accident (LOCA) [5].

The Zr1%Nb alloy exhibits two crystal structures according to temperature: hcp α phase at lower temperature and bcc β phase at higher temperature. Significant amounts of both phases can coexist in a broad temperature range, typically from 700 to 950°C [6]. Whereas in the single-phase domains the creep deformation behaviour of zirconium alloys is satisfactorily described by power -law semiempirical equations, which are associated with dislocation climb as the rate controlling mechanism [4,7], the creep behaviour in the phase transition zone remains poorly understood and this due to relatively small number of microstructural studies that have been carried out in this zone. In our previous study of thermal creep in non-irradiated Zr1%Nb cladding alloy at temperatures between 350 to 950°C were reported main creep deformation mechanisms and microstructural changes [7]. It is generally accepted that the oxygen distribution and hydrogen pickup from reactor coolant have the most significant uptake on the cladding creep resistance. Therefore, in this study the pre-oxidized and

pre-hydrided creep specimens were used to simulate the end-of-life creep behavior of cladding tubes during the first phase of a LOCA transient under more realistic loading conditions. Creep testing at 900°C and following microstructural analyses were performed using specimens charging by different hydride concentrations.

Zr1wt.%Nb alloy and experimental procedures

The Zr1wt.%Nb zirconium cladding alloy was produced on a sponge basis and was received in the form of real thin-walled fuel cladding tubes in the completely recrystallized state. This state of the alloy will be called as-received state. Some specimens were corroded in steam in autoclave at temperature about 400°C in such a way that the oxidation was double-sided. Different amount of hydrogen was absorbed during the oxidation tests [8]. Investigations were carried out concurrently for both the as-received state and the pre-oxidized and the pre-hydrided states of the alloy.

Uniaxial constant-stress creep tests under tension were carried out in argon protective atmosphere. The creep testing was conducted at 900°C and applied stress, σ , ranging from 5 to 20 MPa. The tubular creep specimens with a gauge length of 50 mm were machined directly from the cladding tube section in such a way that the tensile axis was parallel to the rolling direction. The creep elongation was continuously measured in situ during the whole creep exposure, digitally recorded and processed with a computer.

The microstructure features of the studied alloy were observed on the metallographic transversal cross-sections of the tubular creep specimens using light microscopy and by scanning electron microscope (SEM, Tescan LYRA 3 XMH, Brno, Czech Republic).

Experimental results and discussion

Creep behavior

It was found that under the testing conditions used in this study the minimum creep rate $\dot{\varepsilon}_m$ is related to the applied stress σ following power-law dependence $\dot{\varepsilon}_m \sim \sigma^n$. Accordingly, Fig.1 shows double a logarithmic plot of the minimum creep rate $\dot{\varepsilon}_m$ vs. the applied stress, σ . The slopes in Fig.1 that represent the stress exponent n of the minimum creep rate $\dot{\varepsilon}_m$ (the exponent n can be expressed as $n = (\partial \ln \dot{\epsilon}_m / \partial \ln \sigma)_T$ [7]) ranging from 2.2 to 3.4. It should be note that such values of the exponent n are in reasonable agreement with the experimentally determined values of the stress exponent nreported in our previous study of Zr1% wt. [7]. Similarity of the values of the stress exponents *n* and *m* could be explained by an assumption, that the creep deformation is controlled by the same acting mechanism(s) [7]. However, Fig. 1 shows markedly different values of the



Fig. 1 Stress dependences of the minimum creep rate $\dot{\varepsilon}_m$ for as-received state (AR) and pre-hydrided specimens with two different concentration of hydrogen.

minimum creep rates at the same applied stress for different structural states of the alloy which clearly indicates the effect of structural state in creep. Therefore, for more detailed explanation of this effect creep data should be interlinked with the results of microstructural analyses of each tested structural states. Primarily attention will be given to the role of oxidation and hydration in creep of the alloy.

Microstructure investigation

Recently, the microstructure evolution during high-temperature double-sized oxidation inside the cladding wall was reported by Négyesi et al. [9]. Therefore, in this study attention will be given only to informative investigation of oxidation necessary for interpretation of the obtained creep data.



Fig. 2 Microstructure observed in the cross section of the tubes a) as-received state, b) pre-hydrided specimen with 150 ppm H and c) pre-hydrided specimen with 600 ppm H corroded in steam.

Fig. 2 shows cross-sections of as-received and pre-hydrided tubes before creep testing. The inspection of the tube surfaces revealed that pre-hydride tubes contain oxidation layers on the outer and inner surfaces of the tubes. One can see that oxidation layers are cohesively intact and contain no cracks. The layer thicknesses are shown in Tab. 1. The results demonstrate that the oxidation layer thickness increases with increasing hydrogen content. The oxidation layers occupy a negligible part of the tube cross-section. For this reason, and with regard to low values of the stress exponent n (Fig. 1), the oxidation layers do not have a significant effect on creep behavior because they do not carry de facto any load compared to the tube cross-section.

Table 1. The average values of the oxidation layer thicknesses (μm) on the outer and inner surfaces of the tubes.

Surface of the tube	As-received state	150 ppm H	600 ppm H	
outer	0	5.25	13.85	
inner	0	4.55	12.05	

The cross-sections (Fig. 2b,c) of the tubes also show the formation of hydrides (black colored phase) in the tube walls. The results demonstrate that hydrides are located throughout the cross-section, both in the regions near the surface and in the central part of the tube. However, the hydrides are not distributed entirely randomly. They predominantly form groups and they are often localized in bands, especially in the specimen containing 150 ppm H (Fig. 2b). As the hydrogen content increases, the randomness in the distribution of the hydrides in the microstructure increases (Fig. 2c).



Fig. 3 Microstructure of before creep testing for a) as-received state, b) pre-hydrided state containing 150 ppm H and c) pre-hydrided state containing 600 ppm H.

The SEM micrographs of the specimens before creep testing are shown in Fig. 3. The investigation of microstructures showed that the average grain sizes are approximately 3 μ m in all investigated states. It means that the steam hydration process did not lead to the grain size coarsening. In the microstructures (Fig. 3) can be observed white fine ZrNb precipitates. The pre-hydrided specimens (Fig. 3b,c) contain also hydrides which are located predominantly in the grain interiors and also along the grain boundaries.

The cross-sections of as-received and pre-hydrided tubes after creep testing at 900°C are shown in Fig. 4. It should be considered that the microstructure during creep testing at 900°C is significantly different from the microstructure observed at room temperature. The reason for these microstructure differences is phase transformation of β -Zr to α -Zr phase occurring during cooling of tensile specimen down to room temperature. One can see that the microstructures of pre-hydrided specimens (Fig. 4b,c) are significantly inhomogeneous compared to the as-received specimen (Fig. 4a). The microstructure of as-received state appears to be relatively homogeneous. However, microstructure of pre-hydrided specimens tested at 900°C contains significantly coarser grains in the central part of the cross-section than in the regions near the sample surface.



Fig. 4 Microstructure observed in the cross section of the tubes tested at 900°C and 10 MPa a) asreceived state, b) pre-hydrided specimen with 150 ppm H and c) pre-hydrided specimen with 600 ppm H.

16 th Conference "Contribution of	of Metallography to Production Problem Solutions"	
Mariánské Lázně, 3 rd -5 th September 2024	Contribution 16	Pages 103 – 108

Such a microstructure heterogeneity in pre-hydrided specimens is probably caused by faster cooling rate at the specimen surface than inside of the cross-section. However, all specimens were cooled by a similar cooling rate and the cooling to room temperature took about 4 h. For this reason, it is necessary to consider other factors that could lead to different microstructures in the as-received and pre-hydrided states. It can be suggested that the occurrence of coarse α -Zr grains in the central part at room temperature (Fig. 4b,c) may be related to coarse β -Zr grains at the creep temperature of 900°C. The results demonstrate that the thickness of the tube walls in the pre-hydrided specimens is significantly thinner compared to the tube wall thickness in as-received state. Based on the determination of the local cross-section content S_c at the place of microstructure investigation (Fig. 4) in the tested specimens and the initial cross section content S_0 , the true local strain after creep was roughly estimated as $\varepsilon_c = \ln(S_c/S_0)$. It was found that the pre-hydrided specimens exhibited significantly higher local creep strain compared to as-received state. In the as-received state the local strain in the place of microstructure investigation was estimated at about 2%. But in the pre-hydrided specimens the local strain was estimated at about 35%. The significant coarsening of microstructure during creep could be explained by higher local creep strain in pre-hydrided specimens than in as-received state. The similar results were also observed in previous works [10] investigating microstructure coarsening during creep.



Fig. 5 Microstructure located in the central part of the cross-section of tubes tested at 900°C and 10 MPa a) as-received state, b) pre-hydrided state containing 150 ppm H and c) pre-hydrided state containing 600 ppm H.

The results also show that although ε_c was similar in both pre-hydrided specimens, the coarsening of the microstructure was more pronounced in the pre-hydrided specimen with higher hydrogen content (Fig. 4b,c). This result shows that not only the local strain but also higher hydrogen content could influence the microstructure coarsening. The predictions of phase transformations in Zr-1Nb alloy [11] suggested that increasing H content in the alloy led to the decrease in the transition temperature at which the dissolution of fine Zr-Nb precipitates and the transformation of α -Zr to β -Zr occur. The decrease of the transformation temperature could also contribute to the faster coarsening of microstructure in pre-hydrided specimens.

Fig. 5 shows the comparison of microstructures in the central part of the cross-section after creep testing. One can see that the fine Zr-Nb precipitates in the grain interiors and hydrides were completely dissolved during creep and re-formation of these phases occurred. During cooling down to room temperature, the new Zr-Nb phase and hydrides were formed. The results demonstrate that hydrides and coarse Zr-Nb phase are located mainly along the grain boundaries.

Summary

The comparison of creep behavior of Zr-1%Nb tubes showed that the pre-hydrided specimens exhibited slower $\dot{\epsilon}_m$ compared to as-received state. The specimens exhibited the stress exponent *n* about 2-3 suggesting that creep can be controlled by viscous glide creep and/or grain boundary

sliding. The hydrides and Zr-Nb precipitates were formed predominantly in the grain interiors in the pre-hydrided specimens before creep testing. However, after creep testing hydrides and Zr-Nb phase were formed mainly along grain boundaries. The pre-hydrided specimens exhibited coarsegrained microstructure in the central part of the cross-sections which may be explained by slow cooling rate down to room temperature, the value of the local creep strain and/or also by the change in the phase transformation temperature of the pre-hydrided specimens.

Acknowledgment

The authors acknowledge the financial support for this work provided by the Technology Agency of the Czech Republic (TAČR) under the Project No. TN 02000018 NCK Strojírenství.

References

[1] R.B. Adamson, R. Pudling, Properties of zirconium alloys and their application in light water reactors (LWRs) components, in: K.L. Murty (Ed.) Materials Ageing and Degradation in Light Water Reactors – Mechanisms and Management, Woodhead Publishing Limited, Oxford, UK, 2013, pp. 151-234, ISBN 978-0-85709-239-7.

[2] S. Yagnik, A. Garde, Zirconium alloys for LWR fuel cladding and core intervals, in: G.R. Odette, S.J. Zinkle (Eds.), Structural Alloys for Nuclear Energy Applications, Elsevier Inc., Amsterdam, Netherlands, 2019, pp. 247-291.Chapter #7.

[3] S.J. Zinkle, H. Tanigawa, B.D. Wirth, Radiation and thermomechanical degradation effects in reactor structural alloys. Structural Alloys for Nuclear Energy Applications, Elsevier Inc., Amsterdam, Netherlands, 2019, pp. 163-209.Chapter #5.

[4] K.J. Murty, S. Gollapudi, K. Ramaswamy, M.D. Mathew, I. Charit, Creep deformation of materials in lighter water reactors (LWRs)., in: K.L. Murty (Ed.) Materials Ageing and Deformation in Light Water Reactors – Mechanism and Management. Woodhead Publishing Limited, Oxford UK, 2013, pp.81-148. ISBN 978-0-85709-239-7.

[5] R. Thieurmel, et al, Contribution to the understanding of brittle fracture conditions of zirconium alloy fuel cladding tubes during LOCA transient. J.Nucl. Mater. 527 (2019) 151815. https://doi.org/10.1016/j.j nucmat.2019.1518.

[6] C. Toffolon-J.Maclet, J.C. Brachet, C. Servant, J.M. Joubert, P. Barberis, N. Dupin, P. Zeller, Contribution to thermodynamic calculations top metallurgical studies of multi-component zirconium basedalloys, J. ASTM Int. 5 (2008) 1-21. Paper ID JAI101122.

[7] V. Sklenicka, K. Kucharova, P. Kral, J. Dvorak, M. Kvapilova, V. Vrtilkova, J. Krejci, Investigation of the thermal creep behaviour of non-irradiated Zr1%Nb cladding alloys between 623 and 1223 K, J. Nucl. Mater. 583 (2023) 154518.https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2023.154518.

[8] M. Négyesi, J. Burda, O. Bláhová, S. Linhart, V. Vrtílková, The influence of hydrogen on oxygen distribution inside Zry-4 fuel cladding, J. Nucl. Mater. 416 (2011), 288-292. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.06.013.

[9] M. Négyesi, O. Bláhová, J. Adámek, J. Siegel, A. Přibyl, V. Vrtílková, Microstructure evolution in Zr1Nb fuel cladding during high-temperature oxidation. J. Nucl. Mater 416 (2011) 298-302. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.06.015.

[10] P. Kral et al., The Effect of Predeformation on Creep Strength of 9% Cr Steel. Materials 13 (2020) 5330. <u>https://doi.org/10.3390/ma13235330</u>.

[11] J. Sopoušek, M. Svobodová, Thermodynamic Prediction of Zr-Nb-O-H Phase Diagram Sections, Solid State Phenomena 172-174 (2011) 487-492. <u>https://doi.org/10.4028/</u> www.scientific.net/SSP.172-174.487.

Creepové poškození vyrovnávacího pístu turbínového rotoru

Jaroslav Koc1

¹ COMTES FHT a.s., Průmyslová 995, 334 41 Dobřany

Klíčová slova: Parní turbína, turbínový rotor, creepové poškození, mikrostruktura, nedestruktivní kontrola, metoda replik

Abstrakt: Příspěvek shrnuje výsledky nedestruktivní kontroly mikrostruktury technikou odběru replik, včetně hodnocení stavu degradace materiálu mechanismem creepového poškození v lokalitě vyvažovací drážky vyrovnávacího pístu rotoru parní turbíny o výkonu 30 MW. Výsledky analýzy byly využity pro stanovení způsobu opravy rotoru.

Abstract: The paper summarizes the results of the non-destructive inspection of the microstructure using the replica sampling technique, including the evaluation of the state of material degradation by the creep damage mechanism in the location of the balancing groove of the balancing piston of the 30 MW steam turbine rotor. The results of the analysis were used to determine the method of rotor repair.

1 Úvod

Rotor parní turbíny o výkonu 30 MW byl z důvodu opravy převezen do montážní dílny. V rámci defektoskopických kontrol byla použita řada konvenčních NDT technik, kdy magnetickou práškovou metodou s použitím fluorescenčního indikačního prostředku a magnetického jha byly zjištěny v oblasti dna vyvažovací drážky vyrovnávacího pístu (někdy nazýváno též bubnem) rotoru parní turbíny dvě velmi výrazné paralelní trhliny. Obě byly v podstatě bez přerušení a zahrnovaly tedy celý obvod drážky. Přehledový snímek rotoru je uveden na **Obr. 1**.



Obr. 1 Přehledový snímek rotoru s označením vyrovnávacího pístu

Rotor absolvoval pouze cca 60 000 provozních hodin a je vyroben z materiálu 22CrMoNiWV8-8 (1.6945), jedná se tedy o žárupevnou bainitickou ocel. Nominální chemické složení je uvedeno v tabulce níže.

Prvek	С	Si	Mn	Р	S	Cr	Мо	Ni	V	W
/hm. %/	0,20	max.	0,60	max.	max.	2,00	0,80	0,70	0,25	0,60
	0,24	0,10	0,80	0,10	0,007	2,20	0,90	0,80	0,35	0,70

Tvar vyvažovací drážky je v řezu znázorněn na **Obr. 2**, kde je kromě rozměrových dat rovněž uvedena lokalizace obou zjištěných paralelně jdoucích trhlin (zeleně).



Obr. 2 Detail výkresu vyvažovací drážky (v řezu)

Modrá šipka pak označuje směr dokumentace (snímkování) vnitřní trhliny, jejíž charakter ve stavu přímo po nálezu je zřejmý z **Obr. 3**. Jde o výraznou spojitou mírně zálomkovitou trhlinu vedoucí v rádiusu zaoblení drážky. Jak již bylo uvedeno výše, trhlina prochází v podstatě po celém obvodu drážky. Ze snímku je patrné i zokujení okolního povrchu rotoru (provozní teplota páry je 545^oC).

16th Conference "Contribution of Metallography to Production Problem Solutions"Mariánské Lázně, 3rd-5th September 2024Contribution 17Pages 109 – 116



Obr. 3 Snímek výrazné spojité trhliny v rádiusu vyvažovací drážky



Obr. 4

vyvažovací drážky vytvořená obráběním (soustružením)

2 Kontrola mikrostruktury technikou replik

Kvůli zpřístupnění lokality defektů bylo nutno nejprve soustružením upravit geometrii drážky, samozřejmě po konzultaci s konstruktérem. Drážka byla výrazně rozšířena – viz červená linie na **Obr. 4**. Stav povrchu vyrovnávacího pístu rotoru a samotné vyvažovací drážky v místě trhlin po provedeném soustružení je znázorněn na **Obr. 5**, z nějž je patrné i umístění konkrétních vybraných kontrolních míst. Detail s dobře viditelným průběhem trhliny je pak na **Obr. 6**.



Obr. 5

povrchu rotoru po soustružení

Stav



Obr. 6 Detail kontrolního místa a vlastní trhliny po soustružení

V místě trhliny nacházející se v původním vnějším rádiusu drážky (na **Obr. 4** zeleně označená oblast) byla provedena nedestruktivní kontrola mikrostruktury aplikací techniky metalografických replik. Bylo použito mírného mechanického přebroušení brusným materiálem o zrnitosti 120 a následovalo elektrolytické leštění přenosným mobilním zařízením QTM Kristall 650. Pro vyvolání mikrostruktury bylo použito chemického činidla s názvem Nital (3% roztok HNO₃ v ethanolu). Poté byl metalografický výbrus opláchnut ethanolem a osušen proudem vzduchu. Z takto připraveného místa pak byla sejmuta replika (otisk), která byla dále studována na laboratorním metalografickém mikroskopu.

Mikrostrukturu v bezprostřední blízkosti magistrální trhliny tvoří homogenní poměrně jemný popuštěný bainit s pravidelně distribuovanými drobnými karbidy. Degradace creepem se zde projevuje výskytem velmi četných, po hranicích původního austenitického zrna orientovaných, spojitých kavit, které tvoří řetízky až mikrotrhliny (**Obr. 5**). Dle standardu pro zkoušení mikrostruktury technikou replik **NTD ASI – VIII – 5 – 2019** lze tento stav poškození klasifikovat stupněm 3b - 4.



Obr.

Mikrostruktura s projevy creepového poškození v blízkosti trhliny (stupeň 3b - 4)

5

Ve vzdálenosti cca 2 – 3 mm od vlastní trhliny je samotná mikrostruktura svým charakterem (kvalitativně i kvantitativně), dle očekávání, úplně stejná. Co je zajímavé, je fakt, že v lokalitě vzdálené jen několik málo milimetrů od trhliny je stav z pohledu projevů degradace materiálu creepovým poškození mnohem příznivější a lze jej klasifikovat pouze stupněm 2a - 2b, což představuje výskyt více či méně četných jednotlivých izolovaných kavit, které tedy netvoří žádné spojité formace a nejsou zde samozřejmě už vůbec patrné byť jen náznaky mikrotrhlin (**Obr. 6**).

Je tedy zřejmé, že konstrukce vyvažovací drážky, a zejména faktor geometrie jejího zaoblení (rádiusu) zde hraje velmi významnou roli, a koexistence teplotního vlivu a vyššího namáhání právě

v rádiusu zaoblení vede k viditelně výraznějšímu tečení materiálu, projevujícímu se degradací mikrostruktury ve formě vzniku spojitých orientovaných kavit, které přechází postupně nejprve v mikrotrhliny a posléze i v makrotrhlinu.



Obr.

Mikrostruktura cca 3 mm od trhliny (stupeň 2a – 2b)

6

Podstatou opravy rotoru bylo postupnými úběry soustružením odstranit z lokality vyvažovací drážky materiál vykazující defektní (degradovanou) mikrostrukturu. Tato operace byla navržena a následně také provedena celkem ve dvou dílčích krocích, a to vždy s úběrem 3 mm. Tedy do maximální hloubky 6 mm, která byla ještě konstruktérem povolena bez toho, že by došlo k podkročení minimálních rozměrů v inkriminované lokalitě rotoru a nemusela by tak následovat operace doplnění "chybějícího" materiálu vyvařováním.

Po prvním kroku, tedy úběru 3 mm byla provedena kontrola mikrostruktury nedestruktivní metodou replik v obdobných lokalitách jako v původním stavu. V mikrostruktuře v bezprostřední blízkosti původní trhliny však byly stále zjištěny poměrně výrazné projevy degradace creepovým poškozením, které byly hodnoceny stupněm **3a**, tedy výskyt kavit řetězených (spojitých) a orientovaných po hranicích původního austenitického zrna (**Obr. 7**).

Následoval tedy druhý krok soustružení, a odstranění další postupné vrstvy. Nyní již do celkové hloubky 6 mm, která představuje limitní konstruktérem povolenou hodnotu. Opětovně byla provedena kontrola stavu mikrostruktury ve stejných lokalitách. Tentokrát byl v mikrostruktuře zjištěn pouze výskyt jednotlivých izolovaných kavit s malou četností, hodnocený stupněm **2a**, což představuje již vyhovující stav pro další provoz.





Mikrostruktura v blízkosti původní trhliny po úběru 3 mm (stupeň 3a)

7

8



Obr.

Mikrostruktura v blízkosti původní trhliny po celkovém úběru 6 mm (stupeň 2a)

3 Závěry

- Nedestruktivní kontrola mikrostruktury technikou metalografických replik odhalila v místě defektoskopicky nalezených trhlin stav pokročilého creepového poškození materiálu v inkriminovaných lokalitách rádiusu zaoblení vyvažovací drážky.
- Aplikace této techniky, coby průběžná kontrola stavu degradace materiálu, po jednotlivých konstruktérem povolených krocích v rámci úpravy geometrie drážky, byla stěžejním prvkem při rozhodování, jak poškozený rotor opravit.
- Uvedení rotoru do provozuschopného stavu pak spočívalo v odstranění degradované vrstvy materiálu v inkriminovaných lokalitách, což bylo provedeno odsoustružením ve dvou krocích do celkové hloubky 6 mm (**Obr. 9**). Následná opětovná kontrola mikrostruktury metodou replik pak prokázala již vyhovující stav z pohledu creepového poškození.
- Konstruktérem stanovené limitní rozměry tudíž nebyly podkročeny a nemusela následovat operace vyvařování, která by byla nejen finančně náročná, ale zároveň by představovala další vnější zásah do materiálu rotoru.



Obr. 9 Upravený tvar drážky rotoru po finálním kroku soustružení

Collection of Replicas to Evaluate the Structural Condition of Steel after Thermal Ageing

David Bricín^{1, a*}, Zbyněk Špirit^{2,b} and Jaroslav Brom^{3,c}

^{1,2,3}Centrum výzkumu Rez s.r.o., Morseova 1245/6, 301 00, Pilsen,

^adavid.brici@cvrez.cz, ^bzbynek.spirit@cvrez.cz, ^cjaroslav.brom@cvrez.cz

Keywords: field metallography, in situ metallography, microstructure replica, service check, power industry

Abstract. This article aims to introduce the method of replica sampling and its application in the structural monitoring of steels used in VVER 440 and VVER 1000 type NPPs. For the experiment, samples were created by extracting a part of the primary circulation pipe made of austenitic steel 08Ch18N12T. In total, four conditions were evaluated, namely the initial condition (the part of the pipeline that was not in use), a sample taken after 28 years of operation at the Jaslovské Bohunice V1 NPP, and samples of these conditions after their thermal aging at 450 °C in an atmospheric furnace. The exposure time was set to simulate the extended operation of the component for 60 years (Note: 1 year of operation means 10 months of 100% of power, 2 months in outage). The purpose of the analyses performed was to assess the structural condition of the samples in terms of changes of grain sizes, and the representation of structural phases. A subtask was then used to assess the ability of the replication materials and films to convey this information about the microstructure of the material. Documentation of the microstructure and verification of replicas were carried out by light and scanning electron microscopy.

Introduction

Components such as piping systems, pressure vessels, or welded structures need to be inspected regularly during their use to ensure their safe operation. Different NDT methods such as VT, PT, MT, UT (TOFD, PAUT) and many others are used for these inspections. All these methods can indicate that something is happening in the component being analyzed, however, it is not always possible to determine what the changes are based on the information obtained. For this reason, their use is usually followed by metallographic analysis, one of them can be get by applying replicas. By analyzing these, it is then possible to determine what changes have occurred in the material structure of the component. For example, changes in the distribution and volume of the structural phases, changes in the morphology of the graphite, the degree of creep damage to the component, or the type and degree of corrosion attack on the component can be determined [1-6].

Metallographic replica sampling typically occurs in areas that are subjected to tensile stresses, elevated temperatures, or are in contact with corrosively active environments during operation. This is usually a combination of the above factors. Weld areas and their immediate surroundings are then primarily inspected [1-6]. The principle of metallographic replica sampling is shown in Figure 1(a).



Figure 1. (a) Principle of metallographic replica collection; (b) Areas of replica collection and sample areas where metallographic analysis was performed

Materials and methods

The experiment aimed to determine the microstructural differences between four different conditions of austenitic steel 08Ch18N12T. The first state evaluated was the as received state (AR), i.e., a sample of material that was not operationally deployed. The second state evaluated was the material (MCP), which was part of the hot main circulation pipe working at an operating temperature of 294 °C at the Jaslovské Bohunice V1 NPP. The third and fourth conditions were samples, (AR and MCP), which were subjected to thermal aging at an elevated temperature of 450 °C. The period for which the samples. (ARHT AND MCPHT) were exposed to this temperature was set to simulate the operational deployment of this component for 60 years, i.e. the stability of the material structure in the case of component life extension was analyzed. Replicate sampling and microstructural analysis, using a CarlZeiss Observer Z1m light microscope and a Tescan Mira 3 scanning microscope, was performed for each condition analyzed in two regions, see Fig. 1(b). The first area evaluated was the outer surface of the pipeline segment on which normal replica collection occurs. The second area evaluated was then the area perpendicular to this surface, i.e., the evaluation was performed across the sample, i.e., between the outer and inner surface of the pipeline segment analyzed. Sample preparation before replicate collection and microstructural analysis was like conventional laboratory metallography. It consisted of grinding, polishing, and etching of the selected area. SiC papers of 80-500 grit were used for grinding. The etching was performed using an etchant consisting of 25 ml HCL, 2.5 ml HNO₃, and 25 ml H₂O. The etching was performed at an elevated temperature of 70 °C for 1-4 minutes depending on the condition of the material to be analyzed. Replicates were collected using the ReplySet replication mass kit labeled F5. The microstructural analysis was complemented by elemental analysis of selected areas using the EDS method and HV1 hardness measurements using a Struers DuraScan semi-automatic hardness tester. Hardness measurements and EDS analysis were performed from the surface of the sample and in the areas marked in Figure (1b). EDS measurements were performed using a field of view of 500 µm, a working distance of 15 mm, and an accelerating voltage of 15 kV. A minimum of three chemical composition acquisitions were performed in each analyzed region. The hardness of the regions was determined from a minimum of five measurements in each analyzed region.

Results and discussion

To obtain relevant information about the ability of the used replication mass to create a sufficiently good quality impression of the microstructure of the sample, a comparison of the microstructure of the selected area on the sample with the impression of this structure was performed using different magnifications (100x-500x), see Figure 2. From the images, it is evident that the structure of the analyzed area was composed of austenitic grains, in whose volume and along the boundary's microscopic particles of chromium and titanium carbides were recorded. In addition to these particles, it was possible to observe a twin structure in the grains structure, which may have been formed because of mechanical preparation of the surface of the samples by grinding and traces of the grinding carried out. From the comparison of the information from the analyzed area and the information on the sampled replica, it can be concluded that the position of austenite grain boundaries and information on the distribution, shape and size of the carbide particles can be read from the impression. By analyzing the austenitic grain size of the material, it can be stated that the grain structure has gradually coarsened due to the operational stresses, and further heat treatment by the mechanism of coalescence of suitably oriented austenitic grains. Thus, the structure of the samples contained coarse austenite grains of up to a few millimeters and a finer grain fraction of tens to hundreds of micrometers, see Figure 3. The average grain size for the sample that was not in service was around 109±14 µm, and for the sample in service, it was around 134±28 µm. For the ARHT and MCPHT samples that were thermally aged at an elevated temperature of 450 °C, the average grain size was around 153±19 µm, for the ARHT and 174±70 µm for MCPHT. The coarsening of the grain structure because of the service stresses and because

of further thermal ageing resulted in lower hardness for the MCP and MCPHT samples compared to the AR and ARHT samples, see Table 1.



Figure 2. Comparison of the recorded AR sample structure, frames (a-c), and the collected replica of the AR sample structure, frames (d-f).

				a areas
Area	AR	ARHT	MCP	MCPHT
Surface	214±10	218±11	186±13	157±7
Cross-section-	193±4	201±8	159±6	153±5
inner surface				
Cross-section-	194±5	202±6	157±12	148 ± 4
central part				
Cross-section-	203±7	215±11	160±5	150±3
outer surface				
Average hardness	207±11	211±12	166±21	155±6
value per sample				

Table 1. Average hardness value HV1 of the analyzed areas

It is known from the literature that the grain coarsening of austenitic steels is influenced mainly by temperature, the chemical composition of the matrix, and precipitates, which prevent the austenite grain from coarsening, and finally by time [7].

In the microstructure of the samples, no difference in the area fraction of microscopic carbide particles and no difference in their size was observed. The area fraction of particles was around 0.9 ± 0.1 % for the AR sample, 0.7 ± 0.1 % for the ARHT sample, 0.8 ± 0.2 % for the MCP sample and 0.7 ± 0.1 % for the MCPHT sample. The mean particle size was 3.7 ± 1.6 µm for the AR sample, 3.3 ± 1.1 µm for the ARHT sample, 3.2 ± 1.2 µm for the MCP sample, and 3.7 ± 1.3 µm for the MCPHT sample.

The chemical composition of the analyzed samples, measured in different regions and distances from the inner edge of the sample, was homogeneous and corresponded to the chemical composition of this steel as given by its production standard, see Table 2. The result shows that neither operational stresses nor long-term thermal aging led to a significant change in the chemical composition of the analyzed segments.



Figure 3. Comparison of surface grain structure. (a) AR; (b) ARHT; (c) MCP; (MCPHT)

Table 2. The	average	value of	the	chemical	composition	of the	analyzed	areas,	after	cross-
section of the anal	yzed san	nples [W	t. %]							

Sample	Area	С	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni
08Ch18N 9	12T [by GOST 941-81]	≤0.08	≤0.8	5*C- 0.6	17-19	≤2	rest	11-13
	outer surface	-	$0.7{\pm}0.0$	0.7 ± 0.0	17.9 ± 0.0	1.2 ± 0.1	64.5±0.2	12.1±0.1
AR	Central part	-	0.6 ± 0.0	0.6 ± 0.0	18.0 ± 0.0	1.2 ± 0.0	65.6 ± 0.1	11.3 ± 0.1
	Inner surface	-	0.6 ± 0.0	0.6 ± 0.1	16.8 ± 0.9	1.1 ± 0.1	60.6 ± 3.1	10.8 ± 0.2
	outer surface	-	$0.7{\pm}0.0$	0.7 ± 0.1	17.9 ± 0.1	1.3 ± 0.0	64.7 ± 0.4	11.9±0.3
ARHT	Central part	-	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.0	18.1 ± 0.1	1.2 ± 0.0	64.4 ± 0.4	12.1±0.3
	Inner surface	-	$0.70{\pm}0.0$	0.5 ± 0.5	17.9 ± 0.1	1.3 ± 0.1	65.1±0.3	11.6±0.3
	outer surface	-	0.8 ± 0.0	0.6 ± 0.1	17.9 ± 0.1	1.0 ± 0.1	65.3 ± 0.2	11.8 ± 0.1
MCP	Central part	-	0.8 ± 0.1	$0.7{\pm}0.1$	17.8 ± 0.2	1.1 ± 0.1	64.2 ± 0.2	12.7±0.1
	Inner surface	-	$0.7{\pm}0.0$	0.6±0.1	17.9 ± 0.0	1.1 ± 0.0	65.3±0.3	11.9±0.2
	outer surface	-	$0.7{\pm}0.0$	0.6 ± 0.0	17.8 ± 0.1	1.2 ± 0.1	64.9±0.1	11.9±0.0
MCPHT	Central part	-	$0.7{\pm}0.0$	0.6±0.1	17.7±0.1	1.1 ± 0.1	65.1±0.4	12.0±0.3
	Inner surface	-	$0.7{\pm}0.0$	0.6 ± 0.1	17.9±0.2	$1.0{\pm}0.0$	65.4±0.2	11.6±0.2

The graph below, see Figure 4, shows a comparison of values from austenite grain size measurements, for the sample and on the replicates taken. Measurements were taken in randomly

selected areas on the outer surface of the selected segment, i.e. the area where the operational control of the structure occurs. The values in the graph show a trend in the increase in austenite grain size due to the operational stresses and due to the thermal aging carried out. The results also show a large variance in the measured grain size values, especially for the sample taken in service and the sample that was further aged. This is due to the large difference in values between the fine and coarse grain fractions of the material and is indicative of a gradual coarsening of the material structure. In the case of the IS and ARHT samples, the variance in the measured grain size values was not as pronounced and the grain size was thus more homogeneous. The differences between the grain size values measured on the sample and those measured using the collected replicates were influenced by the fact that the local sites where the analysis was performed differed. Another factor that could lead to differences in the measured values is the quality of the replica sampling performed, where the information obtained by the replica adhesion to the replicated substrate, contamination of the replicated area or replica, defects of the replication mass such as air bubbles, its improper storage before microstructural analysis, etc..



Figure 4. Grain size comparison between samples and collected replicas

Conclusion

The above results show that:

- The used replication mass is suitable for recording fine details of the microstructure of the samples in the order of micrometers and this information can be further quantified by image analysis.

- The chemical composition measured along the thickness of the samples was homogeneous and corresponded to the production standard of austenitic steel 08Ch18N12T.

- Differences in chemical composition between the different sample states were not observed in the analyzed areas.

- The hardness of the specimen taken in service and the specimen that was further heat treated was lower compared to the samples of the initial condition and the specimen of the initial condition that was further heat treated.

- The size and area distribution of carbides that were present in the bulk and along the austenite grain boundaries were similar for the different condition samples analyzed.

- The presence of defects such as cracks was not observed in the structure of the samples.

- The coarseness of austenite grains was greater in the case of the specimen collected in service and the thermally aged specimen compared to the as-received condition.

Further experiments will be carried out to analyze the microstructural analysis of the samples that were collected in-service within the DELISA-LTO project.

Acknowledgment

This project is funded by the European Union under grant agreement No 101061201. The presented results were obtained using the CICRR infrastructure, which is financially supported by the Ministry of Education, Youth and Sports - project LM2023041. The presented work has been realized within Institutional Support by Ministry of Industry and Trade of the Czech Republic.

References

[1] Vander Voort, G.F. (ed.) (2004) 'Glossary of terms: Metallography and microstructure', Metallography and Microstructures, pp. 1115–1134. doi:10.31399/asm.hb.v09.a0003800.

[2] Bafna, V. K., & Haribhakti, P. U. (2007) 'In-situ metallography for the plant health assessment study and failure investigation', In 4th Middle East NDT conference and exhibition, kingdom of bahrain.

[3] Jana, S. (1995) 'Non-destructive in-situ replication metallography', Journal of Materials Processing Technology, 49(1–2), pp. 85–114. doi:10.1016/0924-0136(94)01314-q.

[4] Das S. (1997) 'Metallography in failure prediction- An in-situ approach ', Proceedings: cofa7,onml jamshedpur; pp140-146, available at: https://eprints.nmlindia.org/1582/1/140-146.pdf

[5] ASTM E 1351 – 01: 'Standard practice for production and evaluation of field metallographic replicas'

[6] Brabec, P. (2017) 'Silikonové repliky – nepřímá metoda hodnocení poškození komponent'.

Zvyšování životnosti komponent energetických zařízení v elektrárnách – sborník z 12.

konference. Srní: VZÚ Plzeň, ZČU Plzeň

[7] Jeon, J. et al. (2022) 'Prediction and mechanism explain of austenite-grain growth during reheating of alloy steel using XAI', Journal of Materials Research and Technology, 21, pp. 1408–1418. doi:10.1016/j.jmrt.2022.09.119.

Metalografie jako nástroj k posouzení obrobitelnosti odlitků ze slitin Al-Si

BRYKSÍ STUNOVÁ Barbora^{1, a*}

¹ČVUT v Praze, Fakulta strojní, Ústav strojírenské technologie, Technická 4, 166 07 Praha 6, Česká republika

^abarbora.stunova@fs.cvut.cz

Keywords: Casting, Foundry Technology, Low-pressure die-casting, Gravity die-casting, Heat Treatment, Machinability, Metallography, Hardness, Chemical Composition, Structure, Aluminum Alloy

Abstract. Příspěvek popisuje řešení problémů s obráběním nízkotlakých odlitků ze slitiny AlSi10Mg na výkonných obráběcích centrech. Za pomoci metalografie, měření tvrdosti a analýzy chemického složení byly posuzovány odlitky od různých dodavatelů v litém stavu a po tepelném zpracování T6. Struktury a vlastnosti nízkotlakých odlitků byly porovnávány také s odlitky litými gravitačně do kovové formy. Kromě posouzení struktury z pohledu velikosti a morfologie primárních dendritů, modifikace eutektického křemíku a tepelného ovlivnění režimem tepelného zpracování byly též sledovány intermetalické fáze, zejména fáze obsahující železo.

Comparison of the microstructure of ballistic steels after heat treatment with quenching and tempering and the Q-P process

Vladislav Coufal^{1,a*}, Ludmila Kučerová, Hana Jirková a Štěpán Jeníček

¹Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta strojní, KMM, Univerzitní 22, 301 00 Plzeň

Česká republika

^acoufal@fst.zcu.cz

Klíčová slova:

Abstrakt. Ballistic steels are used as the basic ballistic protection for armoured vehicles against the compressive energy of exploding munitions and the impact energy of projectiles fired from small arms. Steels with a hardness of up to 500 HBW are used to protect the chassis of armoured vehicles. Steels with a hardness greater than 500 HBW are used to protect the cabs and turrets of armoured vehicles. Ballistic steels are high strength low alloy steels, where higher strength and the required toughness is achieved in the final production process, where the steel is heat treated by quenching and tempering. This treatment achieves a martensitic structure with residual austenite. Another heat treatment option is the Q-P process, where higher material strengths can be achieved in some steels while maintaining ductility where a structure is obtained with tempered martensite and stabilised austenite. This work focuses on a comparison of the microstructure of the ballistic steel Secure after heat treatment by the manufacturer and after the Q-P process using observations from a light microscope. It was found that the Q-P process produces a finer grained structure and a change in mechanical properties, which is due to the tempered martensite and stabilised austenite in the microstructure of ballistic steels.

Impact of Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of L-PBF Additively Manufactured AISi10Mg Alloy

Ludmila Džuberová^{1, a*}, Jana Sobotová^{2,b}

¹Faculty of Mechanical Engineering, Czech Technical University in Prague, Karlovo náměstí 13, 121 35 Praha, Czech Republic

² Faculty of Mechanical Engineering, Czech Technical University in Prague, Karlovo náměstí 13, 121 35 Praha, Czech Republic

*aludmila.dzuberova@gmail.com, bjana.sobotova@fs.cvut.cz

Keywords: L-PBF, AlSi10Mg, additive manufacturing, microstructure, mechanical properties, heat treatment, eutectic Si network, direct aging

Abstract. This study assesses the impact of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of AlSi10Mg alloy produced using the L-PBF method. The research compares the mechanical properties and microstructure of samples subjected to direct aging (heat treatment at 170 °C/2 h) and stress relief annealing (at 240 °C/2 h), which is below the temperature for silicon network decomposition. These results are then compared with the as-built state (without any heat treatment) after printing, serving as a reference. Tensile and hardness tests were used to determine the mechanical properties, while electron microscopy was employed to analyze the microstructure. The findings indicate that direct aging led to an increase in yield strength, tensile strength and hardness compared to the as-built state. In contrast, samples treated with stress-relief annealing exhibited comparable yield strength to the as-built state, but significantly lower tensile strength and reduced hardness. Notably, contrary to expectations, the ductility did not increase with decreasing strength and hardness; instead, it decreased.

Introduction

The application of metal 3D printing through the Laser Powder Bed Fusion (L-PBF) method has seen a significant increase over the past decade [1], transitioning from a purely developmental field to real-world applications. An indisputable advantage of this technology is its ability to fabricate complex shapes that are unattainable through traditional manufacturing methods. Consequently, this naturally yields differences in both the mechanical and structural aspects compared to the conventional casting method for producing this alloy. This paper addresses the influence and impact of selected heat treatments on the structure and mechanical properties of the alloy prepared through this process.

In general, heat treatments (HT) employed to modify the properties of the L-PBF AlSi10Mg alloy can be categorized into three types [2]: low-temperature heat treatment (up to 200 °C) or direct aging (T5), intermediate-temperature heat treatment (up to 350 °C) or stress relieving, and high-temperature heat treatment (up to 550 °C) or solution annealing, which can be followed by T5.

This paper compares the effects of HT 170 $^{\circ}$ C/2 h, which represents the low-temperature annealing region, and HT 240 $^{\circ}$ C/2 h, representing stress relieving, intermediate-temperature heat treatment.

In the field of metal printing, specifically the application of the L-PBF method to the AlSi10Mg alloy, a multitude of critical parameters exert substantial influence on the quality and resultant properties of the manufactured product. These parameters incorporate a range of factors [3], including printing parameters (such as laser power, laser spot size, pulse frequency and duration, scan speed, hatching distance, and printing strategy) [4,5], as well as the characteristics of the metal powder [6,7],

such as size, shape, and distribution, influenced by the method of production (gas or plasma atomization), layer thickness, and powder purity [8,9] (whether virgin or recycled). Furthermore, the temperature within the printing chamber, particularly the preheating of the print pallet, and the orientation of the part during printing, be it in the Z or XY direction, are also pivotal process parameters [10,11].

After the printing process, post-processing steps play a crucial role in determining the final properties of the AlSi10Mg alloy [2,12,13]. Heat treatment and surface treatments, such as shot peening and Laser Shock Peening (LSP), are particularly significant in this context.

The combination of these parameters directly impacts the resulting properties of the printed AlSi10Mg alloy and its performance under diverse loading conditions.

This paper primarily focuses on investigating *the variable parameters of heat treatment*, which have a substantial influence on the structure and properties of the material. The application potential of the printed AlSi10Mg alloy is significant. It is essential to assess the impact of heat treatment on the resulting properties of the alloy for practical applications.

Materials and method

Specimens were fabricated using the L-PBF method on a Concept Laser M2 printer, with the printing process executed in the Z-axis direction within a protective nitrogen atmosphere. The specific printing parameters that were used are outlined in Table 1.

	Power [W]	Speed [mm/s]	Layer thickness [µm]	Spot size [µm]
Skin	200	800	25	190
Core	370	1400	50	190
Support	200	1600	50	50

Table 1: Printing parameters used for AlSi10Mg L-PBF samples.

The samples were subjected to heat treatment specified in Table 2, some specimens were also left in the as-built state, i.e. without any additional heat treatment to compare the results of individual HTs. The heat treatment temperature was reached within 1 hour, after which the samples were subjected to cooling in the furnace (FC) until reaching 100 °C, followed by air-cooling (AC).

Table 2	2: Hea	t treatment	of L-	-PBF	AlSi1	0Mg	used	in the	experiment.
						0			

ID-code	Heat treatment
No HT	As-built
T170	170 °C/2 h; FC to 100 °C then AC
T240	240 °C/2 h; FC to 100 °C then AC

Subsequently, the samples were machined on the Slovtos S 280 CNC machine to achieve the requisite shape for the tensile test, conforming to the standard (ISO 6892-1) specifications for short test rods with diameter d = 8 mm, length of active part $L_0 = 40$ mm. The mechanical properties of the samples were then assessed through a tensile test conducted on the INSTRON 5582 machine, employing a maximum load force of 100 kN and a crossbar speed of 5 mm/min. Additionally, samples designated for metallographic analysis were obtained from the threaded heads of the tensile test specimens. The metallographic analysis was carried out using the Keyence VHX-7000 digital microscope and the ZEISS GeminiSEM 500 scanning electron microscope.

Results and Discussion

Mechanical properties. The mechanical properties, including ultimate strength, yield strength, ductility, and hardness, achieved through various heat treatments and the as-built state are detailed in Table 3.

Table 3: Mechanical p	roperties o	of L-PBF AlSi10M	g after HT com	pared to NoHT state.
-----------------------	-------------	------------------	----------------	----------------------

ID-code	Re [MPa]	R _m [MPa]	A [%]	HV10
noHT	239	409	3,6	128
T170	286	417	2,7	136
T240	241	380	3,2	118

The graphical representation of the results can be found in Fig. 1.



Fig. 1 - Mechanical properties of L-PBF AlSi10Mg after HT compared to NoHT state.

The results demonstrate that the T170 treatment induces the anticipated hardening effect on the alloy, resulting in increased yield strength, strength, and hardness, while decreasing ductility compared to the baseline as-built condition.

In the case of T240, the yield strength remains relatively consistent, while the ultimate strength and hardness decrease compared to as-built condition. This outcome aligns with expectations, as this temperature range typically leads to stress relief in the material, accompanied by a reduction in mechanical properties. Heat treatment within the 200–300 °C temperature range is characterized by multiple transitional intervals. Specifically, between 200-240 °C, partial hardening processes occur in the alloy, concurrently with the release of accumulated stress from component printing, leading to diminished strength characteristics. [2,14].

Based on the information provided, it would be anticipated that the decrease in mechanical properties and hardness would correspond to an increase in the ductility of the sample. However, as indicated in Table 3, this *anticipated increase is not observed*. On the contrary, *the ductility is found to be decreasing* compared to the as-built state. This fact can be caused by printing defects. This phenomenon will need to be further verified.

Microstructure. It is necessary to describe the microstructure of the additively manufactured AlSI10Mg alloy in the as-built state, as well as the phenomenon of silicon network. The as-built state and the essence of its structure form the basis for all subsequent heat treatments. Therefore, studying this structure is essential to understand all the changes that can be induced by subsequent heat treatment.

The solid and brittle phase, rich in eutectic Si, forms a continuous network (Si-network) that surrounds the Al matrix. The cells inside the network are made up of ductile primary α -Al (fcc) containing dispersed Mg and supersaturated solid Si solution, and the matrix contains Si nanoparticles [15]. Their size and shape depend on the printing parameters [16].

As the temperature rises in the interval of low temperature heat treatment, i.e., between 130-200 °C, the silicon network remains intact, and precipitation of the supersaturated solid solution occurs. This leads to hardening of the structure and an increase in the strength characteristics of the alloy.

With an increasing temperature of more than 200 °C, hardening can still occur in certain areas of the material, and a reduction in internal stress in others. These two processes have a reciprocal effect. With an increase in temperature of around 240 °C, the internal stress decreases mostly, which is associated with a decrease in the strength of the material, as confirmed by the results of the tensile test described earlier in this work.

Upon annealing at 240 °C, a slight disruption in the continuity of the silicon network is observed. This phenomenon becomes more prominent with longer annealing durations (evident at 240 °C/2 h and 240 °C/6 h). While this disruption might be expected to impact mechanical properties, results from another study by the author [2] indicate that the strength in these does not significantly differ. This suggests that during annealing at 240 °C/6 h, additional phase transformations occur in the structure, potentially exerting a reciprocal effect on the observed mechanical properties.

As the temperature increases to around 290 °C, the silicon mesh visibly disintegrates. During decay, the mesh transforms into Si-rich particles, and the microstructure is inverted – the Si-rich particles are surrounded by the α -Al phase. The particles have a wide range of sizes, from tens to hundreds of nanometers. These differences may be since large particles are globularized from the original mesh, while small particles grow from the original fine precipitates in the matrix [17].

Regarding the described mechanical properties, it is evident that there are no significant optical changes in the microstructure of the monitored HTs in terms of disruption and disintegration of the silicon network, as indicated by the comparison of the individual states in Fig. 2.



Fig. 2 – Comparison of L-PBF AlSi10Mg microstructure of baseline as-built (a) with T170 (b) and T240 (c)

However, it is important to note that the T170 state exhibits a more robust, compact, and homogeneous network with a dense occurrence of precipitates, whereas the T240 state features a finer Si-network and shows minor failures where it is not completely compact, as compared to the as-built or T170 state. The microstructure aligns with the findings of the mechanical tests.

Summary and Conclusions

Mechanical properties and microstructure of samples subjected to direct aging (heat treatment at 170 °C/2 h) and stress relief annealing (at 240 °C/2 h) where compared to as-built state as a reference. Tensile and hardness tests were used to determine the mechanical properties, while electron microscopy was employed to analyze the microstructure.

- Direct aging in the T170 led to an *increase* in yield strength, ultimate strength and hardness. This phenomenon is also reflected in the observed microstructure: a more robust Sinetwork and a greater amount of observable precipitates within the network.
- Stress-relief annealing T240 exhibited comparable yield strength to the as-built state, but significantly lower ultimate strength and reduced hardness. Notably, contrary to expectations, the ductility did not increase with decreasing strength and hardness; instead, it decreased. The observed microstructure features a finer silicon network with
a smaller number of precipitates within individual grains with minor failures in the Sinetwork, where it is not completely compact, as compared to the as-built or T170 state.

Acknowledgements

The authors acknowledge the support by Škoda Auto a.s. for the instrumentation provided for the research. This work was supported by by the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague, Grant No. SGS22/106/OHK2/2T/12.

References

[1] FIOCCHI, J.; TUISSI, A. a BIFFI, C.A. Heat treatment of aluminium alloys produced by laser powder bed fusion: A review. Online. Materials & Design. 2021, č. 204. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109651

[2] RŮŽIČKOVÁ, L.; SOBOTOVÁ, J.; BERÁNEK, L.; PELIKÁN, L. a ŠIMOTA, J. Influence of Stress Relief Annealing Parameters on Mechanical Properties and Decomposition of Eutectic Si Network of L-PBF Additive Manufactured Alloy AlSi10Mg. Online. Metals. 2022, č. 12. https://doi.org/10.3390/met12091497

[3] LIMBASIYA, N.; JAIN, A.; SONI, H.; WANKHEDE, V.; KROLCZYK, G. et al. A comprehensive review on the effect of process parameters and post-process treatments on microstructure and mechanical properties of selective laser melting of AlSi10Mg. Online. *Journal of Materials Research and Technology*. 2022, č. 21, s. 1141-1176. ISSN 2238-7854. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.09.092.

[4] PRANEETH, J.; VENKATESH, S. a KRISHNA, L.S. Process parameters influence on mechanical properties of AlSi10Mg by SLM. Online. *Materials Today: Proceedings*. 2023. ISSN 2214-7853. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.12.222.

[5] MINKOWITZ, L.; ARNEITZ, S.; EFFERTZ, P.S. a AMANCIO-FILHO, S.T. Laser-powder bed fusion process optimisation of AlSi10Mg using extra trees regression. Online. *Materials & Design*. 2023, č. 227. ISSN 0264-1275. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.111718

[6] TAN, J.H.; WONG, W.L.E. a DALGARNO, K.W. An overview of powder granulometry on feedstock and part performance in the selective laser melting process. Online. *Additive Manufacturing*. 2017, č. 18, s. 228-255. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.10.011

[7] RIENER, K.; ALBRECHT, N.; ZIEGELMEIER, S.; RAMAKRISHNAN, R.; HAFERKAMP, L. et al. Influence of particle size distribution and morphology on the properties of the powder feedstock as well as of AlSi10Mg parts produced by laser powder bed fusion (LPBF). Online. *Additive Manufacturing*. Č. 34. ISSN 2214-8604. https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101286.

[8] FEDINA, T.; BELELLI, F.; LUPI, G.; BRANDAU, B.; CASATI, R. et al. Influence of AlSi10Mg powder aging on the material degradation and its processing in laser powder bed fusion. Online. *Powder Technology*. Č. 412. ISSN 0032-5910. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.118024.

[9] MOGHIMIAN, P.; POIRIÉ, T.; HABIBNEJAD-KORAYEM, M.; ZAVALA, J.A.; KROEGER, J. et al. Metal powders in additive manufacturing: A review on reusability and recyclability of common titanium, nickel and aluminum alloys. Online. *Additive Manufacturing*. Č. 43. ISSN 2214-8604. https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102017.

[10] CHAMBRIN, N.; DALVERNY, O.; CLOUE, J.-M.; BRUCELLE, O. a ALEXIS, J. In Situ Ageing with the Platform Preheating of AlSi10Mg Alloy Manufactured by Laser Powder-Bed Fusion Process. Online. Metals. 2022, č. 12. https://doi.org/https://doi.org/10.3390/met12122148.

[11] ZHU, S.; KATTI, I.; QIU, D.; FORSMARK, J.H. a EASTON, M.A. Microstructural analysis of the influences of platform preheating and post-build heat treatment on mechanical properties of laser powder bed fusion manufactured AlSi10Mg alloy. Online. Materials Science and Engineering: A. 2023, č. 882. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2023.145486.

[12] KEMPF, A. a HILGENBERG, K. Influence of heat treatments on AlSi10Mg specimens manufactured with different laser powder bed fusion machines. Online. Materials Science and Engineering: A. 2021, č. 818. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141371.

[13] HUANG, N.; LIU, Q.; BARTLES, D.L.; SIMPSON, T.W. a BEESE, A.M. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of AlSi10Mg fabricated using laser powder bed fusion. Online. Materials Science and Engineering: A. 2024, č. 895. ISSN 0921-5093. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2024.146228.

[14] GHIO, E. a CERRI, E. Additive Manufacturing of AlSi10Mg and Ti6Al4V Lightweight Alloys via Laser Powder Bed Fusion: A Review of Heat Treatments Effects. Online. Materials. 2022, č. 15. https://doi.org/https://doi.org/10.3390/ma15062047.

[15] MACÍAS, J.G.S.; DOUILLARD, T.; ZHAO, L.; MAIRE, E.; PYKA, G. et al. Influence on microstructure, strength and ductility of build platform temperature during laser powder bed fusion of AlSi10Mg. Online. Acta Materialia. 2020, č. 201, s. 231-243. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.10.001

[16] FITE, J.; PRAMEELA, S.E.; SLOTWINSKI, J.A. a WEIHS, T.P. Evolution of the microstructure and mechanical properties of additively manufactured AlSi10Mg during room temperature holds and low temperature aging. Online. Additive Manufacturing. 2020, č. 36. https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101429

[17] P ZHAO, L.; MACÍAS, J.G.S.; DING, L.; IDRISSI, H. a SIMAR, A. Damage mechanisms in selective laser melted AlSi10Mg under as built and different post-treatment conditions. Online. Materials Science and Engineering: A. 2019, č. 764. https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138210.

Page 132

Elena Čižmárová^{1,a*}, Jakub Horník^{1,b} a J. Sedláček¹

¹ČVUT v Praze, FS, Ústav materiálového inženýrství, Karlovo nám. 13, 121 35 Praha 2,

Česká republika

^aelena.cizmarova@fs.cvut.cz, ^bjakub.hornik@fs.cvut.cz

Klíčová slova:

Abstrakt. Příspěvek se zabývá hodnocením vlivu stavu oceli S355J2 používané v konstrukci nouzové kluzné brzdy tramvají na vybrané magnetické charakteristiky. Problematická je zvýšená remanence ve stavech N a M, oproti stavu AR.

132

Příprava tenkých a práškových radioaktivních vzorků pro analýzy radiačně-indukovaného poškození pomocí elektronové mikroskopie a rentgenové difrakce

Vít Rosnecký, Zdeněk Fencl, Oksana Nechypor, Claudia Aparicio, Patricie Halodová a Petra Gávelová

CV Řež, Hlavní 130, 250 68 Husinec-Řež, Czech Republic.

Vit.Rosnecky@cvrez.cz

Klíčová slova: neutronové záření, gama záření, rukavicový box, rentgenová difrakce, transmisní elektronová mikroskopie.

Abstrakt

Výzkum a vývoj materiálů v jaderném průmyslu, jehož součástí je posuzování stavu ozářených komponent jaderných elektráren, se neobejde bez výzkumných infrastruktur umožňujících přípravu a následnou analýzu radioaktivních vzorků. Metalografickou přípravu vzorků je nutné provádět ve stíněných hermeticky uzavřených boxech a komorách, jelikož se v průběhu procesu přípravy vzorků uvolňuje velké množství prachových radioaktivních částic. Malé vzorky a tenké fólie pro analýzy pomocí skenovací a transmisní elektronové mikroskopie (SEM, TEM) a práškové vzorky z betonů biologického stínění jsou připravovány v rukavicových boxech, ve kterých je udržován stálý podtlak. Plášť boxů je tvořen silnostěnnými ocelovými deskami, které dokáží eliminovat účinky ionizujícího záření radioaktivních vzorků na lidské tělo. Následné mikroskopické analýzy umožňují posoudit degradaci materiálů provozovaných komponent jaderných elektráren vlivem radiačního poškození indukovaného v mikrostruktuře se zaměřením na stávající materiály z hlediska prodlužování živostnosti jaderných elektráren či nově testované materiály ozařované v rámci tuzemských i mezinárodních programů v jaderných elektrárnách či výzkumných reaktorech jako je LVR-15 provozovaný v Centru výzkumu Řež (CVŘ). Odlišné požadavky na analýzy materiálů vyžadují přípravu různých typů vzorků. Analýza práškových vzorků pomocí rentgenové difrakce se v CVŘ využívá zejména na posouzení strukturních a fázových změn v cementu a kamenivu betonových struktur vlivem radiačního stárnutí, které mohou mít vliv na celkovou integritu konstrukce. Sledování těchto změn a predikce chování materiálů jsou nedílnou součástí hodnocení bezpečnosti, stability a životnosti betonu biologického stínění, kontejnmentu, bazénu pro skladování vyhořelého jaderného paliva či budoucí výstavby hlubinných úložišť radioaktivních odpadů. Tenké fólie pro elektronovou mikroskopii se připravují zejména pro hodnocení detailních změn jako je radiačně-indukované poškození v mikrostruktuře vnitřních částí jaderných reaktorů či pokrytí paliva způsobující rozměrové změny a degradaci mechanických vlastností v důsledku neutronového záření.

1. Úvod

V jaderných zařízeních je velká pozornost věnována kontrole tlakové nádoby reaktoru, vnitřním částem reaktoru, kontrole palivových souborů a jiným neméně důležitým komponentám, které zajištují plynulý chod jaderné elektrárny (JE). V důsledku opakovaného

prodlužování provozu JE je v posledních letech upřena pozornost na prokázání integrity a betonového biologického stínění reaktorů JE Dukovany (EDU) a JE Temelín (ETE), které plní funkci biologické ochrany. Program řízeného stárnutí betonů je navržen tak, aby akcelerovaně ozářené vzorky obdržely celkovou dávku ozáření rovnající se navržené době životnosti až 60 a více let, a poté je prověřována jejich funkčnost a vlastnosti. Rentgenová difrakce (XRD) je jednou z metod, která svými výsledky přispívá k sestavení numerického modelu, který umožňuje predikovat degradaci betonu vlivem ionizujícího záření. Posuzované vzorky jsou uměle vystaveny určitým dávkám ionizujícího záření, což umožňuje vyhodnotit strukturní a fázové změny v cementu a kamenivu vlivem různé míry ozáření. Příprava práškových vzorků tak musí být směřována do stíněných rukavicových boxů. Rukavicové boxy mají rovněž své uplatnění při přípravě materiálu pokrytí paliva pro analýzu pomocí transmisní elektronové mikroskopie. Pokrytí paliva brání úniku štěpných produktů během provozu jaderného reaktoru i při skladování vyhořelého jaderného paliva. Materiály pokrytí musí v reaktoru odolat extrémním podmínkám, tj. mechanickému namáhání za vysokých teplot v korozním prostředí a účinkům radiace. Za pomoci transmisního elektronovém mikroskopu se sleduje vývoj radiačně indukovaných vad v důsledku ozáření, a především společně s mechanickým testováním ozářených materiálů pokrytí je pak možné nabídnout ucelený přehled o vlastnostech a degradaci komponent vlivem radiace.

2. XRD analýza ozářených vzorků

Intenzivní záření a vysoká teplota mají velký vliv na funkci a životnost materiálů používaných v jaderných zařízeních. K pochopení vlivu záření na vlastnosti materiálů a k identifikaci jejich poškození lze použít metodu analýzy rentgenové difrakce (XRD). Pro XRD analýzu radioaktivních materiálů se měření provádějí v transmisním režimu s využitím automatického podavače vzorků a uzavřených jednorázových plastových držáků. Tento způsob měření je cenově dostupný a poměrně rychlý. Pro měření v transmisním režimu je potřeba pouze velmi malé množství analyzovaného materiálu a tím se výrazně snižuje riziko ozáření personálu při manipulaci s radioaktivními materiály [1]. Pro analýzu změn v ozářeném betonu biologického stínění se s výhodou využívá metody práškové rentgenové difrakce.

Postup přípravy práškových vzorků pro XRD analýzu v rukavicových boxech

Ozářené vzorky je třeba připravovat na specializovaném pracovišti, které má platná povolení pro nakládání s radioaktivními materiály, za dodržení podmínek radiační bezpečnosti a ochrany technického personálu. Vzorky se připravují ve stíněném rukavicovém boxu a radiochemické digestoři určené pro přípravu ozářených práškových vzorků pro XRD na pracovišti horkých komor Centra výzkumu Řež v kontrolovaném pásmu. Laboratoř přípravy práškových vzorků betonů byla vybudována pro podporu prodlužování životnosti JE (Long Term Operation, LTO) a je unikátní ve světovém měřítku.

V laboratoři jsou umístěny tři stíněné hermeticky uzavřené rukavicové boxy, které jsou připojeny k nezávislému ventilačnímu systému pro radioaktivní provozy (aktivní vzduchotechnika). Stíněné rukavicové boxy jsou vyrobeny z nízkouhlíkové oceli o tloušťce 10 cm s radiačním stínícím průzorem z olovnatého skla a jsou udržovány pod stálým podtlakem -90 až -120 Pa. Jeden z boxů je určen k přípravě metalografických vzorků, další dva se používají k přípravě vzorků z ozářených geologických a stavebních materiálů a keramiky. Broušení, leštění a mletí radioaktivních vzorků se provádí uvnitř těchto rukavicových boxů. Označení

a zalepení jednorázových plastových držáků obsahujících ozářené vzorky se provádí v polostíněném rukavicovém boxu. Následně se uzavřený plastový držák umístí do standardního kovového držáku pro XRD.

Příprava vzorků pro XRD se provádí metodou nakapávání lihové suspenze ozářeného práškového materiálu do uzavřených jednorázových plastových držáků [1], které zabraňují nežádoucí kontaminaci v důsledku úniku prášku [2, 3]. Manipulace s radioaktivními materiály a jejich následné mletí uvnitř rukavicového boxu jsou zobrazeny na obrázku 1 [4].

Práškový materiál z betonových vzorků je získán mletím kusového vzorku pomocí oscilačního kulového mlýnu, model MM400 (Retsch, Německo), který je vybaven dvěma nerezovými mlecími nádobami (35 ml) s vnitřní vrstvou oxidu zirkoničitého (ZrO2) a kuličkami oxidu zirkoničitého (průměry 10 a 20 mm) (obrázek 1(b)). Mletí v etanolovém prostředí bylo zvoleno, jelikož nabízí výhodu při výrobě prášku s homogenní distribucí velikosti částic a snižuje riziko rozptylu radioaktivního prachu v rukavicovém boxu. Mletí objemového vzorku v ethanolu je prováděno ve třech krocích: (1) rychlé mletí za účelem rozbití kusového vzorku na hrubý prášek (jedna ZrO2 kulička o průměru 20 mm, 20 Hz, 1,5 min); (2) zmenšení velikosti částic práškového materiálu (dvě ZrO2 kuličky 10 mm, 20 Hz, 10 min); (3) homogenizace velikosti částic materiálu (dvě ZrO2 kuličky 10 mm, 15 Hz, 10 min), čímž vzniká výsledný jemný prášek. Při použití této metody bylo dosaženo střední velikost částic 2,80 ± 0,05 µm, což bylo potvrzeno nezávislým měřením distribuce velikostí částic. Použití ethanolu (2 ml) při mletí snižuje tření mezi částicemi, tudíž přispívá k dosažení homogenních a zaoblených částic s užší distribucí velikosti [5].Po mletí a nakapávání suspenze na jednorázový plastový držák je zbytek suspenze nalit do označené polystyrenové ampule a vysušen při pokojové teplotě.

Ve finálním kroku jsou vzorky připraveny nakapáváním suspenze (cca 15 mg) pomocí mikropipety na polyether ether ketonovou (PEEK, 6 µm, BIEGLO GmbH) fólii připevněnou na jednorázový plastový transmisní držák od firmy Malvern Panalytical. Po vysušení nakapávané suspenze se vzorek přikryje druhou částí PEEK fólie (obrázek 1(c)). Při využití PEEK fólie se nevyskytují intenzivní píky v oblasti zájmu na difraktogramu (obrázek 2). Takto připravený vzorek, uzavřený mezi fóliemi uvnitř plastového držáku je poté přenesen do polostíněného rukavicového boxu, kde je plastový držák utěsněn polyvinylacetátovým lepidlem (obrázek 1(e)) před jeho vložením do kovového držáku (obrázek 1(d)). Těsnění dvou kroužků plastového držáku zabraňuje úniku prášku. Poté je vzorek umístěn do transportního obalu a přepraven do laboratoře XRD, kde probíhá následná analýza.



Obr. 1 Příprava aktivních práškových vzorků na XRD v laboratoři horkých komor CVŘ: a) stíněný rukavicový box, b) mletí kusového vzorku v oscilačním mlýnku, c) nakapávání připravených suspenzí

na PEEK nosič vzorků, d) uzavřený připravený práškový vzorek na analýzu, e) fixace plastového nosiče proti úniku radioaktivního prášku.

XRD analýza vzorků z betonu biologického stínění

Rentgenová difrakce (XRD) je široce využívaná metoda charakterizace materiálů v jaderném průmyslu a jako jedna z technik se používá při výzkumu ozářených materiálů (Post Irradiation Examination, PIE). Díky XRD dostáváme informace o strukturních změnách přítomných fází v důsledku ozáření na základě změn mřížkových parametrů základní buňky. Beton biologického stínění je dlouhodobě vystaven vlivům ozáření gama a neutrony, přičemž je známa aktivace chemických prvků obsažených v betonech a expanze některých typů agregátů [1, 2]. Metodou práškové difrakce jsou zkoumány agregáty (kamenivo), které jsou spolu s hydratovanou cementovou matricí hlavní složkou betonů, a jejich strukturní změny po ozáření mají vliv na mechanické vlastnosti celého kompozitu. Po výzkum vlivu neutronového záření na kamenivo byl vyvinut zjednodušený postup pro práci s radioaktivními materiály (minerály, betony) v laboratorním prostředí [3]. Jeden ze zkoumaných agregátů biologického stínění JE je granit (žula) obsahující více než 30% křemene (SiO2). Po přípravě práškových vzorků granitu byly difrakční záznamy pořízeny s využitím difraktometru Empyrean 3. generace (Malvern-PANalytical), který je vybaven RTG lampou s kobaltovou anodou (Co-K α , λ = 1,789 Å, 40 kV, 30 mA) v transmisním módu. Minerální fáze byly identifikovány pomocí softwaru HighScore+ (verze 4.9, PANalytical) včetně databáze PDF-4 2022 [4]. Kvantitativní analýza přítomných fází a kvantifikace amorfního podílu ve vzorcích po ozáření ve výzkumném reaktoru LVR-15 byly provedeny softwarem Profex 4.2.1 [6], strukturní modely byly převzaty z databáze PDF4-2022 a interní databáze Profexu.

Výsledky z měření jsou zobrazeny na obrázku 2, kde jsou patrné difraktogramy analyzovaného vzorku granitu před a po ozáření neutrony při neutronové fluenci 1.74×10^{19} n/cm2). Výrazná strukturní změna byla pozorována ve fázi α -křemene, kde je patrný posun difrakčních linií do nízkých uhlů a to poukazuje na nárůst rozměrů základní buňky [3]. Křemen je významnou složkou běžně používaného kameniva a jemné frakce (písku) v betonech a vykazuje značnou senzitivitu při vystavení vysokým dávkám radiace.Vzrůstající neutronová fluence má tedy přímý vliv na strukturní změny agregátů z důvodu změn mřížkových parametrů základní buňky jednotlivých minerálů a poklesu krystalické hustoty, zejména křemene v agregátech. Takové strukturní změny mohou způsobit změnu mechanických vlastností celého kompozitu a iniciaci trhlin v mikrostruktuře, které jsou důsledkem nestejnoměrné objemové expanze jednotlivých minerálních fází (Radiation-induced volumetric expansion, RIVE), a tak zrychlené stárnutí betonu.



Obr. 2 Difraktogramy granitu před a po ozáření při neutronové fluenci 1.74×10¹⁹ n/cm2 (0.1 MeV) a grafy změn mřížkových parametrů a krystalické hustoty α-křemene SiO2.

3. Mikrostrukturní analýza vzorků ozářeného pokrytí paliva

Pokrytí paliva je jednou z klíčových součástí energetických lehkovodních reaktorů. Tvoří primární bezpečnostní bariéru mezi jaderným palivem a chladivem, která zabraňuje uvolňování radioaktivních štěpných produktů do chladiva reaktoru a dále do životního prostředí. Udržení integrity reaktoru je zásadní a klade velké nároky na materiálové vlastnosti pokrytí, jako jsou vysoká tepelná vodivost, mechanická pevnost a odolnost proti korozi, a musí plnit svou funkci i při přechodových stavech a haváriích.

Díky jedinečné kombinaci svých vlastností jsou nejčastěji pro výrobu pokrytí paliva využívány Zr-slitiny, které mohou být relativně snadno zpracovány do tenkostěnných trubek a jiných komponent při dosažení přesných a konzistentních rozměrů potřebných pro jaderné palivové soubory. Mechanické a tepelné zpracování Zr-slitin a přesný obsah legujících prvků určují výslednou mikrostrukturu, která významně ovlivňuje stabilitu pokrytí za provozních podmínek reaktoru. Mikrostruktura předurčuje citlivost slitiny vůči radiačnímu poškození. Ozáření materiálu neutrony vyvolává strukturní změny, jako je radiační růst, creep nebo swelling (bobtnání). Mikrostruktura pokrytí paliva může tyto nežádoucí efekty minimalizovat a tím zajistit rozměrovou stabilitu a mechanickou integritu palivových proutků v extrémních podmínkách jaderného reaktoru. Materiálový výzkum spojený s vývojem nových typů Zr-slitin a pokrytí paliva se zvýšenou odolností proti haváriím (tzv. ATF pokrytí, Advanced či Accident Tolerant Fuel) přináší potřebu testování a kvalifikace těchto materiálů. Ozařovací experimenty a následné mechanické testování a analýza mikrostruktury a radiačního poškození je nedílnou součástí tohoto výzkumu, který přispívá k bezpečnému a efektivnímu provozu jaderných elektráren.

Příprava tenkých fólií ozářeného pokrytí paliva pro TEM

V rámci studia radiačního růstu a mikrostrukturních změn materiálových vzorků pokrytí paliva ze Zr-slitin a v závislosti na obdržené fluenci a době ozařování jsou připravovány ozářené vzorky pro transmisní elektronovou mikroskopii (TEM). Ve stíněném rukavicovém boxu probíhá broušení ozářeného vzorku do finální podoby tenkých plátků o tloušť ce ~100 µm, v některých případech i nižší, na automatické metalografické brusce/leštičce Buehler Minimet (Obr. 3). Připravené tenké plátky jsou poté transportovány do přípravny ozářených vzorků, kde následuje vyseknutí disků a elektrolytické leštění, které se pro přípravu Zr-slitin jeví doposud jako nejvhodnější metoda. Finální vyseknutí 3 mm disků z připravených vybroušených plátků Zr-slitin a elektrolytické leštění disků je prováděno na zařízení TenuPol5 (Struers). Elektrolytické leštění ozářených vzorků Zr-slitin probíhá v roztoku 85% C2H5OH a 15% HClO4, s použitým napětím 30 V za teploty -20 °C. Oplachové lázně musí být dochlazovány pro zmírnění teplotního šoku materiálu a minimalizaci vzniku ohybů v tenké části fólie. Ustalování připravených fólií v poslední oplachové lázni před sušením zlepšuje čistotu připravených fólií. Po usušení vzorku následuje provedení obrazové dokumentace připraveného vzorku a okamžitý transport do vakuového exsikátoru, kde jsou připravené fólie skladovány po celou dobu průběhu analýz, aby se zamezilo jejich nežádoucí oxidaci.

Hodnocení mikrostruktury ozářeného pokrytí paliva

V důsledku interakce materiálu Zr-slitiny s neutrony dochází k mikrostrukturním změnám, které zásadně ovlivňují jeho mechanické vlastnosti, materiál se vytvrzuje a ztrácí svoji

plasticitu. Příčiny degradace je možné pozorovat v nanoměřítku a proto se provádí mikrostrukturní hodnocení za pomoci transmisního elektronového mikroskopu. Posuzujeme především změny ve stupni rekrystalizace, velikosti zrn, strukturní, chemické a fázové změny precipitátů sekundární fáze, složení matrice a kvantifikujeme množství radiačně-indukovaných vad v materiálu (dislokační smyčky typu <a> a <c> a radiačně-indukované precipitáty, viz obr. 4). Sledování vývoje radiačních vad a jejich korelace s mechanickými vlastnostmi je nezbytná pro posouzení míry degradace pokrytí paliva při provozu, při dlouhodobém skladování a při transportu či uložení vyhořelých palivových souborů do hlubinného úložiště.



Obr. 3 Laboratoř rukavicových boxů, rukavicový box pro přípravu vzorků pro TEM (vlevo), pohled stíněným oknem do boxu, kde probíhá broušení vzorku na brusce Buehler Minimet (vpravo).



Obr. 4 Radiační vady v materiálu Zr-slitiny po ozáření neutrony, pozorované pomocí TEM: a) dislokační smyčky <a>, b) radiačně-indukované precipitáty, c) dislokační smyčky <c>.

4. Specifika přípravy ozářených vzorků pro XRD a TEM analýzy

Přípravě ozářených metalografických i práškových vzorků pro hodnocení strukturních a fázových změn po ozáření pomocí elektronové mikroskopie a rentgenové difrakce předchází v první řadě dlouhodobá optimalizace přípravy referenčních (neozářených) vzorků s využitím horkých komor a rukavicových boxů. Fáze přípravy neozářených vzorků pro mikrostrukturní

analýzy vždy předchází přípravě ozářeného materiálu, kde je kladen důraz na využití co nejmenšího objemu pro snížení limitů dávkových příkonů pro jednotlivé vzorky z hlediska radiační bezpečnosti techniků provádějících práce v laboratoři rukavicových boxů a rovněž snížení množství radioaktivních odpadů. Pracovní postupy jsou vytvářeny tak, aby bylo při celém procesu možné eliminovat případné znehodnocení vzorků. Při přípravě ozářených vzorků se tedy nakládá vždy jen s jedním vzorkem až do fáze, kdy je kvalitně připraven pro požadovanou analýzu. Na fázi přípravy ozářených vzorků ve vysoké kvalitě je kladen velký důraz, z toho důvodu bylo vytvořeno a optimalizováno množství pracovních postupů, které jsou pro známé materiály pravidelně využívány a pro nové materiály jsou optimalizovány, či vyžadují tvorbu nových postupů.

5. Závěr

V Centru výzkumu Řež provádíme specializované XRD a TEM analýzy ozářených materiálů, které se hodnotí v rámci výzkumu radiačního stárnutí konstrukčních materiálů jaderných zařízení. Příprava vzorků z ozářených materiálů pro jejich následné hodnocení probíhá na specializovaném pracovišti horkých komor CVŘ. Práce s ozářenými materiály vyžaduje vývoj nových postupů přípravy tak, aby byla zaručena jejich vysoká kvalita a zároveň byla zajištěna bezpečnost technického personálu s eliminací rizika kontaminace prostředí a obsluhy.

6. Poděkování

Předkládané výsledky byly získány s využitím infrastruktury CICRR, která je finančně podporována MŠMT – projekt LM2023041. Analýzy kameniva byly realizovány v rámci projektu ACES Towards improved Assessment of safety performance for LTO of nuclear Civil Engineering Structures. Tento projekt získal finanční prostředky z výzkumného a školícího programu Euratomu na období 2019–2020 na základě grantové dohody č. 900012.

7. Literatura

1. Maruyama, I.; Kondo, T.; Sawada, S.; Halodová, P.; Fedoriková, A.; Ohkubo, T.; Murakami, K.; Igari, T.; Tajuelo Rodriguez, E.; Suzuki, K. Radiation-induced Alteration of Meta-chert, Journal of Advanced Concrete Technology 2022, 20 (12), 760-776.

2. Yuliia Khmurovska, Alica Fedoriková, Claudia Ordonez Aparicio, Petr Štemberk, Zbyněk Hlaváč, Ondřej Srba, Experimental and numerical investigation of radiation-induced volumetric expansion of concrete aggregates, Science Talks, Volume 6, 2023, 100208.

3. Aparicio, C.; Rosnecký, V.; Halodová, P. Simple preparation of specimens for X-ray powder diffraction analysis of radioactive materials: an illustrative example on irradiated granite Department of Material Analysis, Powder Diffr. 2024. [doi:10.1017/S088571562400006X]

4. Gates-Rector, S., Blanton, T. The Powder Diffraction File: A Quality Materials Characterization Database. Powder Diffr. 34 (2019), 352–360.

5. Sathiyakumar, M., and Gnanam, F. D. 2002. "Influence of Milling Liquids and Additives on Particle Size Reduction and Sintering Behaviour of Al2O3." British Ceramic Transactions 101(5): 200–7. doi:10.1179/096797802225003974.

6. Döbelin, N., Kleeberg, R. Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. J. App. Cryst. 48 (2015), 1573-1580.

Automated pattern recognition in metallographic samples via Al-driven computer vision

Václav Steinbach^{1,a*}, Marek Bělohoubek^{1,b} and Luboš Smolík^{1,c}

¹Výzkumný a zkušební ústav Plzeň s.r.o., Tylova 1581/46, 301 00 Plzeň, Česká republika ^asteinbach@vzuplzen.cz, ^bbelohoubek@vzuplzen.cz, ^cbelohoubek@vzuplzen.cz

Klíčová slova:

Abstrakt. Metody strojového učení jsou v současné době málo využívaným nástrojem v oblasti kvantitativní metalografie. Tradiční metody vyhodnocování mikroskopických snímků jsou založené na přítomnosti experta, který rozhodne o kvalitě zkoumaného vzorku. Toto zhodnocení však často vychází ze subjektivního hlediska experta, což může vést k rozdílným výsledkům u stejných vzorků. Ilustrativním příkladem může být kruhové vyhodnocení litinových odlitků CASTOR, které proběhlo začátkem roku 2024 pod záštitou Institut für Eignungsprüfung GmbH, Narl (D). Zúčastnilo se ho 15 laboratoří (dvanáct z Německa, dvě z Česka a jedna z Rakouska) a 34 hodnotitelů (6 metalografů, 18 materiálových hodnotitelů, 9 akademických pracovníků a 1 "smíšený". Hodnocení bylo prováděno vizuálně srovnáním s tabulemi z normy DIN EN ISO 945-1 a týkalo se výhradně kategorie "formy grafitu". Bylo hodnoceno po dvaceti obrazech z 10 různých odlitků (označených jako různé barvy). Obrazy z jednotlivých "barev" byly vyhodnoceny společně. Zpracování výsledků však ukázalo velké rozdíly v hodnocení jednotlivých operátorů. Je třeba podotknout, že závěrečná zpráva pouze shrnuje dosažené výsledky a nijak nekomentuje jejich rozptyl či vztah ke správné hodnotě.

Ve VZÚ Plzeň bylo v rámci objektivizace měření využíváno speciálně zpracované makro u systému obrazové analýzy NIS Elements AR. Hodnocení částic grafitu v litinách se pak stalo i předmětem prvních pokusů o využití metod strojového učení ve VZÚ Plzeň při kvantitativních rozborech mikrostruktury materiálů. Tato přednáška přináší nový pohled na využití metod strojového učení v metalografii a představuje konkrétní aplikace, které mohou výrazně zlepšit přesnost a opakovatelnost hodnocení. V první části přednášky jsou představené kapacity VZÚ Plzeň v oblasti datové vědy, které jsou prezentovány na konkrétních příkladech z praxe, jež ilustrují účinnost metod strojového učení na reálných datech. Následuje část obecně pojednávající o umělé inteligenci, strojovém učení a počítačovém vidění. V této části jsou představeny klíčové algoritmy a pracovní postupy s konkrétními aplikacemi v podoblasti počítačového vidění. Pozornost je též věnována praktickým aspektům, jako je předzpracování dat, tréninku AI modelů na vytvořeném datasetu a následné validaci dat. Poslední část představí přímé použití metod počítačového vidění na vyhodnocení forem grafitu ve snímcích litin v porovnání s klasickými statistickými metodami. Přednáška je uzavřena diskusí o budoucích směrech vývoje v oblasti automatizace rozpoznávání vzorů v metalografii. Přednáška si klade za cíl inspirovat odborníky z oblasti materiálového inženýrství a výzkumu k využívání moderních technologií a nabízí představení možného řešení pro minimalizaci subjektivních rozdílů mezi hodnotiteli a pro zvýšení přesnosti a opakovatelnosti měření.

Zjišťování vlastností svarových spojů

VNOUČEK Milan

Orlík 226/15, Bolevec 316 00 Plzeň, ČR

milan.vnoucek@skoda-js.cz

Keywords: heterogeneous coupling, weld metal, hardness, automatic hardness tester

Abstract. Příspěvek se bude zabývat automatickým měřením tvrdosti heterogenních svarových spojů. Tato problematika je o to důležitější, pokud se jedná o svařování korozivzdorných a uhlíkových ocelí. V tomto případě dochází k míchání lázně svarového kovu s objemem základního materiálu a vzniku nežádoucích struktur. Tyto struktury mají různé vlastnosti na základě vzniklého chemického složení. Detekce těchto struktur pomocí metalografie je o to obtížnější, že nelze pro jejich zviditelnění použít pouze jednou leptadlo. Měření tvrdosti prováděné dle norem je značně nedostatečné, protože nemusí zachytit rychlé změny ve struktuře materiálu způsobené změnou lokálního chemického složení.

Energetických jaderných reaktorů používaných v České republice se vyskytují heterogenní spoje, kde z jedné strany je materiál korozivzdorné oceli a z druhé strany je pouze uhlíková ocel. Tento druh spoje se v současné době smí provádět pouze jako dílenský připravený spoj. Pro kontrolu kvality tohoto spoje jsou využívány kontrolní svarové spoje, u kterých je předepsána kontrola makro a mikrostruktury materiálu a je požadováno i měření tvrdosti svarového spoje. Norma pro měření tvrdosti svarových spojů nám stanovuje měřit tvrdost HV10 v linii v hloubce 2 mm pod povrchem spoje z lícní strany. Pro tloušťky spojů větší než 5 mm je požadována i housenka z kořenové strany opět v hloubce 2 mm pod povrchem. Tímto způsobem není možné zachytit změny v blízkosti linie stavení. Lze tímto způsobem detekovat oblast nepřežíhaného materiálu v TOO vrchních housenek na straně uhlíkového materiálu. O velikosti a tvaru této oblasti je možno získat informace pouze studiem mikrostruktury materiálu nebo počítačovým modelováním. Další nevýhodou měření metodou HV10 její relativní hrubost, kdy je požadovaný nejbližší vtisk vzdálen 2,5d což u relativně měkkých ocelí může znamenat vzdálenost blížící se 1 mm. Jevem, který nemůže být tímto způsobem měření zaznamenán a jehož zviditelnění je metalograficky problematické je tzv. "podtavení". Tento jev vyskytující se na linii stavení je způsoben nedokonalým roztavením základního materiálu ve svarové lázni. V takto malých oblastech dochází k difuzi legujících prvků ve svarové lázni a relativně rychlým odvodům tepla z těchto oblastí. Výsledkem jsou oblasti s těžko definovatelnou a rychle se měnící strukturou. Velkou výzvou je i zviditelnění těchto oblastí vhodným leptadlem.

Jednou z možností definování vlastností těchto oblastí je použití měření mikrotvrdosti. Tyto měření využívají nižší zatížení (typicky 1N) a velikosti vtisků jsou tak násobně menší. Menší jsou i minimální vzdálenosti mezi vtisky. Při využití automatických tvrdoměrů je možné tyto oblasti pokrýt sítí vtisků a studovat vztahy mezi hodnotami mikrotvrdosti. Nevýhodou tohoto způsobu měření je velká časová náročnost na vyhodnocení a kontrolu velkého množství vtisků, a omezené množství přístrojů, které takové operace zvládnou. Mezi výhody je možné počítat přímé porovnání konkrétní hodnoty tvrdosti a konkrétní struktury. To pomáhá určit hranice oblastí s těžko leptatelnou strukturou, potažmo hodnotit struktury náchylné na porušení vlivem vnitřního pnutí nebo vnějšího zatížení.

Hydrogen Embrittlement of X52 Electrolytically Charged Pipeline Steel JIRKOVÁ Hana^{1,a*}, DULIŠKOVIČ Josef^{1,b}, AIŠMAN David^{1,c} and KASL Josef^{1,d}

¹Výzkumný a zkušební ústav Plzeň s.r.o., Tylova 1581/46, 301 00 Pilsen ^ajirkova@vzuplzen.cz, ^bduliskovic@vzuplzen.cz, ^caisman@vzuplzen.cz, ^ckasl@vzuplzen.cz, *corresponding author

Keywords: hydrogen embrittlement, pipeline, electrolytically charging, X52

Abstract. Burning fossil fuels releases greenhouse gases into the atmosphere, causing global warming and climate change. Reducing climate impacts can be achieved by switching to carbon-free energy sources, and hydrogen as a carbon-free energy carrier can be a key parameter. The use of a mixture of natural gas and hydrogen is a much-discussed option. The use of this mixture in industry, e.g. as fuel for gas-fired power plants, would lead to a lower environmental burden due to reduced greenhouse gas emissions. Efficient and economically acceptable distribution of hydrogen is important. The best option is to transport the gas using existing pipeline systems. Hydrogen degrades the mechanical properties of most structural metal materials, especially steel. Describing the degradation of materials exposed to a hydrogen environment is a key parameter for the use of existing natural gas transport infrastructure.

For the experiment, X52 steel was used, which is the base material for the natural gas distribution network. Electrolytic saturation was used to charge the material with hydrogen. Different saturation times were tested. The mechanical properties were determined by the notch impact test.

Introduction

The current trend of reducing CO_2 emissions has significantly expanded the area of interest in the production, storage, transport and use of hydrogen. This is particularly the case in the transport and energy sectors. The use of a mixture of natural gas and hydrogen is a much-discussed option. The main component of natural gas is methane, a potent greenhouse gas. One way to reduce its consumption is to use hydrogen, or better still, 'green' hydrogen, which is considerably more environmentally friendly. One of the important issues in the use of the mixture of natural gas and hydrogen, the so-called 'blend', is its transport to the final consumer. At present, it is envisaged that existing pipeline systems will be used to transport natural gas.

Hydrogen has a negative effect on the mechanical properties of steels, and hydrogen embrittlement (HE) occurs. Hydrogen can cause a significant loss of ductility, especially in the presence of stress concentrators [1]. In addition, hydrogen potentially increases the growth rate of existing cracks under cyclic compressive loading, deteriorates fracture toughness and, in excessive amounts, leads to hydrogen-induced cracking [2-4]. All of these lead to a reduction in the service life of the pipeline compared to natural gas operations. Hydrogen embrittlement depends on many parameters, such as the type of material and its processing, but also on the history of the material. It also depends on the amount of hydrogen in the mixture with natural gas and the pressure. Due to the length of the pipeline, it is necessary to use economically inexpensive materials [5].

There are two main microstructures in today's pipe steels (Fig. 1). Most piping steels are used in the hot-rolled or normalized condition. This means that their microstructure is composed of a mixture of pearlite and ferrite for lower-grade piping steels (\leq API 5L X70). Steels for piping with a minimum yield strength of 483 MPa (API 5L X70 and above) are typically composed of a ferrite/bainite or ferrite/acicular ferrite microstructure. Small volume fractions of micro alloying-based precipitates and islands of martensite/austenite may also be present [6]. Angus (2014) [7] found that steels with an acicular ferrite microstructure, making them more susceptible to hydrogen-induced degradation. This

result can be attributed to differences in dislocation density or low and high-angle grain boundary surface area.

Medium-strength piping steels are usually used. These include, for example, API 5 L steels X42, X46 and X52, which operate at pressures up to 13 MPa. For higher hydrogen pressures, API 5 L X60, X70 and X80 steels are used [5, 8-10]. In the Czech Republic, steels ČSN 41 3030 or ČSN 411373 are often used.

The steels used for pipelines usually have a cubic spatially centred lattice, and the interstitially dissolved hydrogen occurs in tetrahedral interstitial sites (T-sites) in these lattices [11]. This is in contrast to the cubic area-centered cubic lattice (FCC) alloys, where dissolved hydrogen prefers octahedral interstitial sites (O-site). This difference in the solute interstitial site between the BCC and FCC lattice leads to a higher diffusivity of hydrogen in BCC than in FCC because there is a shorter diffusion distance between the nearest T-sites of BCC than that of the O-sites of FCC [11].



Fig. 1: Evolution of strength, heat treatment and microstructure of steels used for pipelines [6]

Saturation of samples with hydrogen. Under laboratory conditions, samples can be saturated by two different methods, electrochemically usually at room temperature or by saturation with a gaseous hydrogen phase [12]. The simpler method is electrochemical charging of samples with hydrogen, which can be easily and efficiently implemented in the laboratory. However, its differences from charging in a gaseous environment must be taken into account.

Cathodic hydrogenation is a stable method in which hydrogen atoms are rapidly delivered to the metal surface, and the hydrogen is homogeneously distributed. The great advantage of this method is the large variability of the test parameters. It is possible to vary electrolyte types, current densities, saturation times and temperatures and to change the test bodies during the experiment. The main disadvantage of this method is the strong saturation of the sample surface with hydrogen, which causes a high concentration gradient towards the inside of the test body. This gradient creates stresses that can cause the material to strengthen, which will affect the results of mechanical testing [13]. Another negative is the rapid release of trapped hydrogen. To properly evaluate the mechanical properties of the materials under test, it is then necessary to perform the test as soon as possible after the electrochemical charging is complete. Therefore, the question of the rate of release of hydrogen from the sample or the methods by which hydrogen is retained in the sample prior to measurement is very often investigated

Experimental program

To safely convert to a natural gas/hydrogen mixture, it is necessary to test the change in mechanical properties of the piping steels when exposed to a hydrogen environment. Therefore, the experimental

program was aimed at describing the change in mechanical properties of X52 steel after electrolytic saturation of the samples with hydrogen.

Experimental material. For the experiment, X52 steel was chosen, which is one of the most commonly used for the manufacture of oil and gas pipeline transmission piping. It is a medium-grade material according to API 5L and ISO 3183 specifications. It is steel without special alloying elements with 0.2% C, 0.17% Si and 1.38% Mn (Tab. 1).

The material was supplied as a welded tube with a diameter of 219 mm and a wall thickness of 10 mm. The microstructure of the as-delivered condition was evaluated in both longitudinal and transverse directions. The mechanical properties were determined by bending impact test on 10x5 mm cross-section and 55 mm length. The tensile test was carried out according to EN ISO 6892-1 on 6 mm diameter solids.

The structure was ferritic-perlitic in longitudinal and transverse sections (Fig. 2 and Fig. 3). The perlite was in lamellar morphology. The notch toughness value was 94 J. The ultimate strength was 618 MPa, the yield strength was 516 MPa, and the ductility was 28%.

Tab. 1. Chemical composition of the X52 steel (wt.76)									
С	Si	Mn	Р	S	Cr	Ni	Mo	Ti	Nb
0.15	0.17	1.37	0.013	0.003	0.06	0.03	0.01	0.001	0.03

Tab. 1: Chemical composition of the X52 steel (wt.%)

Cathodic hydrogenation. It is a method of electrolytic saturation of samples in which the test body is connected as the cathode, and the anode is made of platinum or stainless steel. The direct current that is supplied to the electrolyte leads to its decomposition and the formation of hydrogen ions - protons. The electrolyte is most often a dilute solution of H_2SO_4 in H_2O or solutions of methanol with H_2SO_4 and NaOH together with hydrogen inhibitors NaAsO2 and AsO2 [14].

The potential difference created by the source causes the positive hydrogen ions to move from the electrolyte to the test body, i.e. the cathode (the negatively charged electrode attracting the positive charge). This flow of charged particles causes a layer of hydrogen to form on the surface of the test sample. As in any other process, the entropy of the system increases and is manifested by diffusion, i.e. the spontaneous penetration of hydrogen into the metal structure. The rate of diffusion is affected by the temperature and the concentration of hydrogen on the surface itself.

Cathodic hydrogenation is a stable method because it brings hydrogen atoms rapidly to the metal surface and leaves a homogeneous distribution of hydrogen concentration. The great advantage of this method is the large variation of the test parameters. It is possible to change the types of electrolytes, current densities, hydrogenation times, and hydrogenation temperatures and to vary the test bodies during the experiment [15].

For the hydrogenation tests, a dual RXN-605D-II 2x60V/5A laboratory power supply was used as the current source (Fig. 2). The electrodes were made of 1.4541 austenitic steel. The distance between the anode and cathode was also defined as 30 mm to maintain the exact experimental parameters.

The samples were taped with silicone adhesive tape to define the exact hydrogenation area. The current density was calculated using Eq. 1:

$$J = I/S \tag{1}$$

J – current density [mA/cm²], I – electric current [A], S – area of the saturated surface [cm²]

The specimens for the notch impact test with dimensions 5x10x55 mm were produced from the pipe wall in the longitudinal direction (Fig. 5). The electrolyte chosen for the experiment was $0.5N H_2SO_4 + 5 \text{ g/L CH}_4N_2S$, current density 0.015 A/cm^2 . Different saturation times were tested from 1 h to 47 h. The samples were washed with alcohol after removal from the electrolyte, and a bending impact test was performed within 20 min.





Fig. 2: In-house equipment for hydrogen Fig. 3: Sampling of semi-finished steel X52 saturation of samples

Results and discussion

The microstructure of the as-delivered X52 steel was ferritic-perlitic in longitudinal and cross-section (Fig. 4 and Fig. 5). The perlite was in lamellar morphology. The notch toughness value was 94 J. The ultimate strength was 618 MPa, the yield strength was 516 MPa and the ductility was 28%.



Fig. 4: Initial state, longitudinal-section, magnification 500x

Fig. 5: Initial state, cross-section, magnification 500x

Tab. 1	2: F	Parameters	of	electrol	ytic	saturation	of	X52 s	steel
--------	------	------------	----	----------	------	------------	----	-------	-------

Time of saturation [hod]	Electrolyte	Current density [A/cm ²]	Electric current [A]	Voltage [V]	KV ₂ [J]
0					94
1					56
2	0,5N H2SO4 + 5 g/l CH4N2S	0.0152	0.22	2.2	57
3					57
4					54
6					54
24					55
47					54



Fig. 6: Effect of saturation time on the notch toughness of X52 steel

The electrolysis was carried out directly on the specimens for the notch impact test to ensure subsequent very rapid testing of the saturated specimen. Test times ranging from 1 to 47 h were tested (Tab. 2). After saturation of the specimen for 1 h, the notch toughness decreased from an initial 94 J to 56 J. Further extension of the saturation time did not significantly affect the decrease in notch toughness. Even after 24 and 47 hours, the notch toughness was measured to be 55 and 54 J, respectively.

Summary

X52 steel, which is used for the current natural gas transport system, was subjected to electrolytic hydrogenation in an electrolyte of $0.5N H_2SO_4 + 5 g/l CH_4N_2S$. The effect of the hydrogenation time was verified by a bending impact test.

The results show that this steel has very good resistance to material degradation in a hydrogen environment and the effect of the dwell time on the mechanical properties was almost not evident. The greatest decrease in notch toughness occurred already during hydrogenation for 1 h. When KV2 decreased from the original 94 J to 56 J. No further significant decrease occurred even when the saturation time was extended to 47 h.

Acknowledgement

The results of the project were obtained within the HOOPLA project No. TH83020002, which is cofunded with the state support of the Technology Agency of the Czech Republic (TA CR) within the EPSILON Partnership Programme CET Call 2022 and from the National Renewal Plan under the component 5.2 entitled "Support for research and development in enterprises and introduction of innovations into business practice" and its investment "Support for research and development in synergy with the Framework Programme for Research and Innovation".

References

[1] A. Laureys, et al., Use of existing steel pipeline infrastructure for gaseous hydrogen storage and transport: A review of factors affecting hydrogen induced degradation. Journal of Natural Gas Science and Engineering. 101 (2022) 104534

[2] M. Wang, E. Akiyame, K. Tsuzaki, Effect of hydrogen and stress concentration on the notch tensile strength of AISI 4135 steel. Materials Science and Engineering A, 398 (2005) 37–46

[3] L. Cai, L.M. Zhao, Effect of Hydrogen Trapping and Poisons on Diffusion Behavior of Hydrogen in Low Carbon Steel, KEM. 764 (2018) 3-10

[4] L.F. Lemus, J.H. Rodrigues, D.S. Santos, L.H. Almeida, L. H., Hydrogen Trap on the Microstructure of Cr-Mo Type Steels, Defect and Diffusion Forum, 283–286 (2009) 370–375

[5] D. Haeseldonckx, W. D'haeseleer, The use of the natural-gas pipeline infrastructure for hydrogen transport in a changing market structure, Inter. J. of Hydrogen Energy. 32 (2007) 1381-1386

[6] C. I. Garcia, K. Cho, M. J. Hua, A. J. DeArdo, A.J., The alloy design and thermomechanically controlled processing (TMCP) of plate for high pressure, large diameter pipelines, Mater. Sci. Forum, 638-642 (2010) 124-129

[7] Angus, R. G.: Hydrogen Induced Damage in Pipeline Steels, Colorado School of Mines, Arthur Lakes Library. 2019

[8] T. Zhang, W. Zhao, W. Guo, Y. Wang, Hydrogen Permeation Behavior through HSLA Steels and its Implications on Hydrogen Embrittlement Susceptibility, Applied Mechanics and Materials. 302 (2013) 310-316.

[9] S. Dey, S. Sivaprasad, N. Das, S. Chattoraj, Study of Electrochemical Behavior, Hydrogen Permeation and Diffusion in Pipeline Steel, Mat. Sci. Forum. 1019 (2021) 145-156

[10] A. Juliawati, N. A. A. Razak, Hydrogen Embrittlement Susceptibility of Pipeline Steel, Applied Mechanics and Materials. 315 (2013) 820–824

[11] X. Wu, H. Zhang, M. Yang, W. Jia, Y. Qiu, L. Lan, From the perspective of new technology of blending hydrogen into natural gas pipelines transmission: Mechanism, experimental study, and suggestions for further work of hydrogen embrittlement in high-strength pipeline steels. International Journal of Hydrogen Energy. 47 (2022) 8071–8090

[12] E.J. Song, H. Bhadeshia, D. W. Suh: Effect of hydrogen on the surface energy of ferrite and austenite, Corrosion Sci., 77 (2013) 379-384

[13] Q. Liu, et al. Determination of the hydrogen fugacity during electrolytic charging of steel. Corrosion Science. 87 (2014) 239–258

[14] N. Ehrlin, C. Bjerkén, M. Fisk, Cathodic hydrogen charging of Inconel 718. AIMS Materials Science, 3(4) (2014) 1350-1364

[15] M. Gordiak, Methods of hydrogenation of steels for experimental purposes. VÚT Brno, Faculty of Mechanical Engineering, 2018. 35 p. Bachelor thesis.

LECO: Kompletní řešení pro Materialografii a Metalografii

Michal Štencek LECO INSTRUMENTE Plzeň spol. s r.o.



Kompletní řešení pro Materialografii a Metalografii

Konference Přínos metalografie pro řešení výrobních problémů

Michal Štencek

LECO

- ✓ založeno v roce 1936
- ✓ soukromá americká společnosť
- 🗸 🛛 sídlo v Saint Joseph, Michigan
- ✓ 25 dceřiných společností LECO zastupujících více než 100 zemí

Různé nabídky přístrojového vybavení

- organická a anorganická elementární analýza
- ✓ hmotnostní spektrometrie
- ✓ metalografické produkty





Produktové portfolio – kompletní řešení od začátku až do konce

LECO nabízí široké portfolio produktů pro materialografii a metalografii

- ✓ Rozbrušovací pily
- ✓ Metalografické lisy na vzorky
- ✓ Brusné a leštící systémy
- Přístroje na měření tvrdosti dle metod Vickers / Knoop / Brinell / Rockwell
- Přístroje na automatické testování tvrdosti
- ✓ Inverzní mikroskop pro metalurgii
- Provozní prostředky, spotřební materiál a příslušenství



Rozbrušovací pily – přehled





Rozbrušovací pily – specifikace

MSX205

- max. velikost řezného kotouče 200 mm
- ✓ možnost volby s variabilními otáčkami v rozmezí 500–4800 ot/min
- max. oblast řezu vzorku kulatý 50 mm / obdélníkový 50 mm x 50 mm / podélný řez 50 mm x 100 mm
- osvětlení pracovního prostoru
- radiální rameno s aretací
- snadno ovladatelný kontrolní panel
- Integrovaný recirkulační systém o objemu nádrže chladící kapaliny 16 l





Rozbrušovací pily – specifikace

MSX250

- max. velikost řezného kotouče 300 mm
- ✓ fixní rychlost kotouče 2865 ot/min, volitelné variabilní otáčky v rozmezí 100–3200 ot/min
- max. oblast řezu vzorku kulatý 95 mm / obdélníkový 76 mm x 76 mm / podélný řez 76 mm x 190 mm
- osvětlení pracovního prostoru pomocí LED
- ✓ radiální rameno s aretací
- automatický pulzní posuv s řízením zatížení
- ✓ snadno ovladatelný kontrolní panel
- objem nádrže chladící kapaliny 68 l s možností doplnění výměnných filtračních vaků









Metalografické lisy na vzorky – přehled





Metalografické lisy na vzorky – specifikace

MX400 / MX500

- možnost lisování dvou vzorků současně
- velikost forem 1,25" / 1,50" / 30 mm / 40 mm / 50 mm
- ✓ tlak volitelný v rozmezí 1200–4300 psi (80–300 bar; 8–30 MPa)
- ✓ teplota ohřevu v rozmezí 90–200 °C
- ✓ intuitivní dotykové uživatelské rozhraní
- volitelný horní výfukový panel
- volitelný vodní recirkulační přístroj
- možnost rychlé změny velikosti forem (MX500)





Brusné a leštící systémy – přehled





Brusné a leštící systémy – specifikace

PX300

- ✓ stolní provedení
- velikost kotouče 8" / 10" / 200 mm / 250 mm
- ✓ rychlost otáčení 100–300 ot/min
- volitelná bezmotorová hlava
- volitelný držák pro 8 vzorků 1", 6 vzorků 1,25" nebo 4 vzorky 1,5"















Brusné a leštící systémy – specifikace

PX400 / PX500

- ✓ velikost kotouče (PX400) 8" / 10" / 200 mm
 / 250 mm
- ✓ velikost kotouče (PX500) 10" / 12" / 250 mm
 / 300 mm
- 1 vestavěná peristaltická pumpa (možnost přidat až 4 další)
- ✓ 5-pozicový držák na lahve (PX500)
- ✓ osvětlení pracovního prostoru pomocí LED
- ✓ intuitivní dotykové uživatelské rozhraní 7" displej
- USB port pro aktualizaci a ukládání metod





Přístroje na měření tvrdosti – přehled





Automatické testování tvrdosti – AMH55

- ✓ Cornerstone software
- kompatibilní s dotykovým panelem
- CMOS kamera s vysokým rozlišením
- ✓ možnost indentoru Knoop / Vickers
- automatické měření vpichů na různých površích (poškrábané, leptané)
- ✓ v konfiguracích Automat, Semi-Automat a Lite
- ✓ volitelné objektivy: 5X, 10X, 20X, 40X, 50X, 100





Provozní prostředky, spotřební materiál a příslušenství





Metalografií to zdaleka nekončí...





EMPOWERING RESULTS



Pro více informací Kontact LECO v České republice:

LECO Instrumente Plzeň, spol. s r.o. Purkyňova 3032/15, Plzeň, 301 00

> Email: info_cz@leco.com www.leco.com

Děkuji za pozornost

Metalco Testing představuje novou metodu měření meze pevnosti a kluzu indentační metodou

Luděk Bech^{1,a*}

¹Metalco Testing, s.r.o., Havlíčkova 361, 252 63 Roztoky u Prahy ^audek.bech@metalco.cz
Metalco Testing představuje novou metodu měření meze pevnosti a kluzu indentační metodou



Metalco Testing nabízí nové revoluční přístroje od firmy Imprintec – Material Testing *Solutions, která* vyvíjí a vyrábí řadu unikátních vyhodnocovacích zařízení na softwarové bázi pro měření mechanických vlastností materiálů. Zaměřuje se na vývoj softwarových algoritmů pro širokou škálu aplikací v oblasti kontroly a zajištění kvality.

Zkušební přístroje Imprintec nabízejí měření mechanických vlastností pevnosti v tahu, meze kluzu, tažnosti a také křivky kluzu.

Zkušební systémy mohou být na vyžádání doplněny o zkoušky tvrdosti v souladu s normami (Brinell, Vickers, Rockwell, Knoop).

Vysoce přesnou optickou 3D měřící techniku využívající interferometry s bílým světlem lze také použít ke stanovení drsnosti, poloměrů, obrysů a dalších geometrických vlastností vašich výrobků.

Testovací přístroj pro stanovení mechanických vlastností i3D mBV



Až 3 v 1 pro vaše zajištění kvality: tahové zkušební charakteristiky, univerzální zkouška tvrdosti a technologie optického měření v jednom zařízení.

- Vysoce přesné optické 3D měření povrchů.
- Standardizovaná zkouška tvrdosti (Brinell, Vickers a Knoop).
- Stanovení křivek napětí a deformace a mechanických vlastností z otisků tvrdosti pomocí metody vtisku.

Zkouška tvrdosti, indentační metoda podle DIN SPEC 4864 a optická měřicí technika v jednom zařízení

Křivky napětí a deformace a mechanické parametry během 90 sekund. Přístroj je doplněn o zkoušení tvrdosti podle norem Vickers, Brinell a Knoop. Na přání lze doplnit optickou měřicí technologii pro měření geometrie a drsnosti.



Špičková měřicí stanice

- Vysoce přesný křížový stůl
- Kompaktní konstrukce
- Integrovaná pracovní stanice
- Snadné použití
- Plně automatizovaná zkušební sekvence
- Spojení velkého měřicího pole

- Tři testy a měření kombinované technologie.
- Individuálně konfgurovatelné.
- Inovativní design.
- Úspora místa



Testovací software i3D



Plné ovládání a snadná obsluha měřicích bodů lze nastavit jednotlivě nebo po mřížkách. Testovací sekvence je plně automatizovaná s průběžným zobrazováním průběhu.

Archivace výsledků a vytváření zkušebních protokolů se generují automaticky. Průtokové křivky lze navíc exportovat s příslušnými souřadnicemi umístění. Kromě výstupu mechanických parametrů tvrdosti, pevnosti v tahu a meze kluzu lze navíc vizualizovat anizotropii materiálu.

Indentace, testování tvrdosti a technologie 3D měření



Kombinujte až tři jednotky v jedné a ušetřete místo.

Vlastnosti materiálu



Rychlá optimalizace a kontrola mechanických vlastností.

Univerzální a jedinečné:



Testování komponentů Kontrola a zajištění kvality komponentů.

Rozšíření zkoušky tahem Rozšíření / doplnění i částečná náhrada zkoušky tahem

Kontrola kvality Rychlá kontrola kvality ve výrobě, příchozím zboží, výstupní kontrole a po tepelném zpracování

V jednom přístroji jsou obsaženy vlastnosti zkoušky tahu, univerzální zkouška tvrdosti a technologie optického měření.

Vývoj a výzkum

Ideální testovací systém pro mnoho mechanických problémů v oblasti výzkumu a vývoje.

Často kladené dotazy

Jaké jsou výsledky zkoušky metodou vtisku?

Výsledky jsou

- Křivka napětí a deformace
- 0,2% posunutí meze kluzu
- Mez pevnosti v tahu
- tažnost (u vybraných materiálů možná jako rovnoměrné prodloužení nebo prodloužení při přetržení)
- Anizotropie (kvalitativní)

Je křivka napětí a deformace určena jako technická nebo pravá?

Vypočítávají se jak technické, tak skutečné křivky, které lze zobrazit v uživatelském rozhraní a exportovat pro další použití.

Jak se tyto hodnoty určují?

Jedná se o softwarový algoritmus, který vypočítává materiálové parametry z trojrozměrného tvaru otisku tvrdosti pomocí simulací MKP. Metoda je specifkována v souladu s normou DIN SPEC 4864. Odkaz na normu naleznete zde.

Jedná se o mechanickou zkušební metodu?

Odtisk se provádí mechanicky na zkušebním vzorku, následuje optické vyhodnocení pomocí interferometru a výpočet pomocí algoritmu.

Lze stanovit charakteristické hodnoty anizotropie materiálů?

Obvykle je lze určit pouze kvalitativně. Pro jednotlivé aplikace je však lze vypočítat i kvantitativně.

Testovací přístroj pro stanovení mechanických vlastností i3D WLI



3 v 1: Zkouška tahových vlastností, zkouška tvrdosti a optická technologie 3D měření.

- Vysoce přesné optické 3D měření povrchů.
- Stanovení křivek napětí a deformace a mechanických vlastností z vtisku tvrdosti pomocí vtiskové metody.

Určete mechanické parametry a křivky napětí a deformace.

Náš kompaktní přístroj pro stanovení křivek napětí a deformace, meze pevnosti v tahu, 0,2% posunu meze kluzu a tažnosti podle normy DIN SPEC 4864.

- 3D měření pro nejvyšší přesnost.
- Jednoduchá použitelnost díky optimalizovanému UX.
- Plně automatizováno za 30-90 sekund.
- Kompaktní provedení.



Stanovení následujících údajů během několika sekund:



- Křivka napětí a deformace
- 0,2% posunutí meze kluzu
- Mez pevnosti v tahu
- Tažnost (pro vybrané materiály)
- Anizotropie (kvalitativní)

Rychlé a přesné měření

Metoda vtisku využívá moderní algoritmy a simulace metodou konečných prvků k určení lokálních vlastností materiálu. Pro určení vlastností se generuje zkušební vrub řízenou silou. K tomu se používá elektronické řízení síly. Ten se pak měří pomocí interferometru s bílým světlem. Účinný mechanismus zajišťuje rychlý proces měření.



Proces indentace i3D



DIN SPEC 4864.

Zkušební metoda pro stanovení křivek meze kluzu a srovnávacích charakteristických hodnot pro zkoušku tahem pomocí nedestruktivní zkušební indentace, 3D měření a modelu materiálu metodou konečných prvků.

Metoda indentace podle normy DIN SPEC 4864 otevírá nové možnosti využití v oblasti zkoušení materiálů. Srovnávací pevnost v tahu R^Im a srovnávací mez kluzu R^Ip0,2 pro tahovou zkoušku lze testovat rychle a snadno. Lokální křivka meze kluzu navíc poskytuje jako výsledek měření více informací než klasický přepočet tvrdosti na pevnost v tahu podle normy DIN EN ISO 18265.

Základní myšlenka

Základní myšlenkou metody vtisku je získání vlastností materiálu porovnáním simulací FEM se skutečnými údaji z měření. Výhodou je, že vstupní a výstupní data jsou při simulaci MKP známá. Pokud se simulace a experiment shodují, lze vlastnosti materiálu převzít ze simulace.

LAM PLAN, specialists in the preparation of metallographic samples

Guillaume Lardon LAM PLAN S.A.

Abstrakt. Based in France, LAM PLAN specialises in metallographic sample preparation solutions – cutting, embedding and polishing. Since 1962, the LAM PLAN team has developed several well-known patented products such as the Cameo range diamond grinding discs and Bio Diamant slurries, highly efficient and biodegradable diamond fluids. LAM PLAN also offers a complete range of equipment for cutting, embedding and polishing, from the simplest to the most sophisticated. All this guarantees the customer performance, quality and productivity.



LAM PLAN SA

- Haute-Savoie, France
- SME/ Family company
- 55 years of experience
- Manufacturer of sample preparation equipment







Complete solutions for sample preparation





Diamond suspensions



Bio DIAMANT[®] suspensions series:

- High concentration
- Mono or Polycrystalline
- User-safe
- Environment friendly (REACH regulation)
- COV Free



Prepolishing Cameo Platinium Disk®

- Diamond grinding disc, magnetic or self-adhesive
- 5 versions from 240µ to 15µ
- Patented honeycomb structure (V-shape)
- Dedicated to semi-hard & hard materials







Prepolishing Cameo Disk® Specific structure

- V-shape/honey-comb structure:
 - Water Iubrication improved thanks to cavities
 - High evacuation of residues
 - Constant abrasive power

Increase pressure/cm² on the sample:

- less machine pressure load needed
- better stock removal







Prepolishing Cameo Disk® Specific structure

- Reproductive and regular results
 (random calibration of Sic papers)
- Better preservation of the sample's structure (Sic papers grains "hit" more the material)
- Maintain full flatness on the sample (no disc deformation compared to Sic papers)



ed.



Prepolishing Cameo Disk®

Stock removal comparative test

Sic abrasive paper vs **Cameo** disc : lower stock removal with Sic papers





Prepolishing Cameo Disk®

Example of standard methods:





Prepolishing Cameo Disk® Advantages sum-up

- Preserve machine
- Constant stock removal > less steps & less cycle time > cost savings
- Reproductive results
- Flat sample without edge rounding
- More convenient to use than Sic papers (less storage space...)





Autorizovaný distributor TSI System

www.tsisystem.cz

- Dodávky strojů a prostředků
- Aplikační informace a servis





TSI System s.r.o.

Mariánské náměstí 1 61700 Brno Česko +420 545 129 462 info@tsisystem.cz

Metalografická laboratoř JD Dvořák

Jan Matěásko^{1,a*}

¹JD Dvořák, s.r.o., Toužimská 897/E3, 180 00 Praha 8 ^ajan.mateasko@jddvorak.cz



Metalografická laboratoř JD Dvořák

Ing. Jan Matěásko

produktový specialista Průmyslové mikroskopy, optické měřicí systémy Příprava vzorků

Tel.: +420 727 985 770, E-mail: jan.mateasko@jddvorak.cz





JD Dvořák



- od roku **1993**
- Prodej a servis

- JD Academy
- Second Hand
- Akreditovaná kalibrační a zkušební laboratoř
- Pronájem, modernizace



Přínos metalografie pro řešení výrobních problémů







- Simulace vnějších podmínek působících na výrobek **Zkušební komory**
 - Teplotní, klimatické, šokové, korozní, vibrační, solární, termální vakuové, speciální, stabilitní, růstové, prachové, ostřikové











<u>سار</u> ک

Čím se zabýváme?



www.jddvorak.cz

- Simulace vnějších podmínek působících na výrobek Vibrační systémy
 - Elektrodynamické shakery, kluzné stoly, určování vlastních frekvencí, odolnost vůči mechanickému chvění, simulace transportních podmínek













- Simulace namáhání a provozního prostředí Zkušební systémy
 - Servopohony, řídící jednotky, hydraulické agregáty, víceosé systémy, simulace pohybu, jízdních vlastností, zkoušky tlumičů, pneumatik











- Materiálové zkoušky Zkušební stroje
 - Statické zkoušky pro pevnost v tahu, tlaku, ohybu, střihu, strukturální vlastnosti, dynamické a únavové zkoušky, víceosé namáhání







- Materiálové zkoušky Tvrdoměry pro měkké materiály
 - Měření dle metod Shore, IRHD







- Materiálové zkoušky Tvrdoměry pro kovy
 - Měření dle metod Vickers, Knoop, Rockwell, Brinell









Optika – 3D optické profilometry

 Přesné bezkontaktní 3D skenování povrchů, µm až sub-nm rozlišení, proužková projekce, Ai Focus Variation, konfokální technologie, interferometrie (CSI, PSI, ePSI), spektroskopická reflektometrie





www.jddvorak.cz



- Optika Průmyslové mikroskopy
 - Digitální mikroskopy, stereomikroskopy, vzpřímené a invertované metalografické mikroskopy, polarizační mikroskopy, polovodičové mikroskopy





www.jddvorak.cz



Optika – Optické měřicí systémy

 Profilprojektory, měřicí mikroskopy, automatické video měřicí systémy pro přesnou kontrolu rozměrů ve 2D i 3D, kombinace optického měření s dotykovou sondou, laserovým autofokusem, rotačním indexerem, automatizace







- Příprava vzorků Pily, lisy, brusky a leštičky, frézky, spotřební materiál
 - Dělení a řezání vzorků pro metalografii, zalévání, broušení a leštění, velkokapacitní automatizovaná příprava vzorků, příprava vzorků pro spektroskopii, elektroniku, polovodiče, petrografii







- Zkoušky reologických vlastností Reologické přístroje
 - Kontrola vlastností polymerů a pryží, měření indexu toku taveniny, měření viskozity, teplotní vodivosti, PVT diagramy, testy elastomerů, analýzy folií, online technologie pro měření přímo ve výrobním procesu



Čím se zabýváme? Shrnutí...

- Simulace vnějších podmínek působících na výrobek
 - Zkušební komory, vibrační systémy
- Simulace namáhání a provozního prostředí
 - Zkušební systémy
- Materiálové zkoušky
 - Zkušební stroje, tvrdoměry pro měkké materiály, tvrdoměry pro kovy
- Optika

- 3D optické profilometry, průmyslové mikroskopy, optické měřicí systémy
- Příprava vzorků
 - Pily, lisy, brusky a leštičky, frézky, spotřební materiál
- Zkoušky reologických vlastností
 - Reologické přístroje













WJP Kompletní vybavení metalografické laboratoře

www.jddvorak.cz





PŘÍPRAVA VZORKŮ



- Patří mezi 4 největší výrobce
- Více než 30 let zkušeností
- Široké portfolium produktů vč. spotřebního materiálu
- Dobrý poměr výkon / cena







Přínos metalografie pro řešení výrobních problémů


SYSTÉMY PRO VELKOOBJEMOVÉ ŘEZÁNÍ SERVOCUT 602















Přínos metalografie pro řešení výrobních problémů



Přínos metalografie pro řešení výrobních problémů



PLNĚ AUTOMATICKÉ SYSTÉMY PRO BROUŠENÍ A LEŠTĚNÍ **VELOX**

www.jddvorak.cz

















SPOTŘEBNÍ MATERIÁL











> 100 let zkušeností s výrobou optických čoček

Objektivy s nejlepšími parametry NA, WD

Semi Apo	NIKON TU Plan FLUOR BD Series			
	NA	WD (mm)	NA	WD (mm)
5x	0,15	18	0,15	12
10x	0,30	15	0,30	6,5
20x	0,45	4,5	0,45	3
50x	0,8	1	0,8	1
100x	0,9	1	0,9	1



OBRAZOVÁ ANALÝZA









Přínos metalografie pro řešení výrobních problémů



OBRAZOVÁ ANALÝZA



www.jddvorak.cz

- Software pro obrazovou analýzu NIS-Elements
 - Pro Nikon celosvětově vyvíjí česká firma Laboratory Imaging s.r.o.
 - Software kompletně v ČJ
 - Přímá podpora vývojářů softwaru
 - Školící centrum v sídle LIM







www.jddvorak.cz

OBRAZOVÁ ANALÝZA MAKROSTRUKTURY









OBRAZOVÁ ANALÝZA MAKROSTRUKTURY – SVARY, POROZITA



www.jddvorak.cz







Přínos metalografie pro řešení výrobních problémů





 Předdefinované měřicí sekvence pro koutový, přeplátovaný, tupý, bodový svar, kombinace plech + trubka



- Měření dle ISO5187
- Možnost definice a měření libovolných geometrií



OBRAZOVÁ ANALÝZA MAKROSTRUKTURY – SW MODUL SVARY / SEKVENČNÍ MĚŘENÍ





www.jddvorak.cz

OBRAZOVÁ ANALÝZA MIKROSTRUKTURY – SW MODUL VELIKOST ZRNA S AI KLASIFIKÁTOREM



• Komparační metoda





Nikon

OBRAZOVÁ ANALÝZA MIKROSTRUKTURY – SW MODUL VELIKOST ZRNA S AI KLASIFIKÁTOREM



 Automatické měření dle ASTM E1382-97 (2023), ASTM E112-13 (2021), JIS G0551 (2013), ISO 643 (2012), GB/T 6394 (2017)





Nikon

OBRAZOVÁ ANALÝZA MIKROSTRUKTURY – SW MODUL VELIKOST ZRNA S AI KLASIFIKÁTOREM



www.jddvorak.cz







• Al detekce pro **austenit**, **hliník**, **mosaz** (hrubé + jemné struktury)





OBRAZOVÁ ANALÝZA MIKROSTRUKTURY – SW MODUL LITINA



Automatické měření dle ASTM A247-06 (2019)





33

www.jddvorak.cz

Nikon

OBRAZOVÁ ANALÝZA MIKROSTRUKTURY – SW MODUL TLOUŠŤKA VRSTEV



Nikon



Asistované měření tloušťky lineárních, kruhových i obecných vrstev, včetně kalotestu





MĚŘENÍ TVRDOSTI

Vývoj a inovace

- Nová zařízení, SW funkce, technologie
- Široké portfolium produktů
- Dobrý poměr výkon / cena



www.jddvorak.cz







MĚŘENÍ TVRDOSTI





- Metoda Vickers dle ISO 6507
- Motorizace XYZ, vysoká přesnost stolku
- Revolverová hlava s 8 pozicemi
- Měřicí + přehledová kamera 18 Mpix











MĚŘENÍ TVRDOSTI – VÍCEBODOVÉ MĚŘENÍ VRSTEV, METODA CHD









MĚŘENÍ TVRDOSTI – COLOR MAPPING





MĚŘENÍ TVRDOSTI – VÍCEBODOVÉ MĚŘENÍ SVARŮ











MĚŘENÍ TVRDOSTI – OBRYSOVÁ TVRDOST









MĚŘENÍ TVRDOSTI – KIC FRACTURE, LOMOVÁ HOUŽEVNATOST







MĚŘENÍ TVRDOSTI – PŘEHLEDOVÁ KAMERA









MĚŘENÍ TVRDOSTI – VÍCEBODOVÁ MĚŘENÍ, PATTERNY









Metalografická laboratoř JD Dvořák

• Navštivte nás na adrese:

JD Dvořák, s.r.o. Toužimská 897, blok E3 199 00 Praha 18

https://maps.app.goo.gl/Gs1Zn5a3xmvCow8B7

Tel.: +420 284 681 646 **E-mail:** <u>obchod@jddvorak.cz</u>





www.jddvorak.cz





Děkuji za pozornost.



ELECTRON MICROSCOPY FOCUSED ON MATERIAL SCIENCE: ZEISS **GEMINI**

Ivana Burianová* Carl Zeiss spol. s.r.o., Radlická 3201/14, Prague *Contact e-mail: ivana.burianova@zeiss.com

Microscopists were introduced to the first FE-SEM (field emission scanning electron microscope) with combined electrostatic and magnetic lenses in 1993 – the ZEISS Gemini electron optical column. Users instantly realized how beneficial this technology innovation was, and still is, for gaining the most information out of their samples, even the challenging ones. The Gemini column stands as a benchmark for high resolution at low kV. The resolution achieved 30 years ago was approximately 4 nm at 1 kV.

			Resolution, nm	
The column performance has	Year	Model	15 kV	1 kV
been constantly improved.	1993	DSM 982	1.2	4.0
To-date, you achieve a	2005	Ultra	1.0	2.0
resolution of 0.8 nm at 1 kV with	2009	Merlin	0.8	1.6
Gemini optics (Table 1).	2015	GeminiSEM 500	0.6	1.1
	2018	GeminiSEM 560	0.5	0.8

Table 1 Witness the improvement in resolution over the years

What is in for Your Applications?

The progressive development of ZEISS FE-SEMs translates into application advantages including:

• Characterize your specimens with high quality imaging and signal detection from ultra-low to high kV

• Image even challenging material such as magnetic nanoparticles easily with the field-free column

• Get more information out of your sample using tailored devices integrated into your ZEISS FE-SEM, e.g., for nanoprobing, AFM or cryogenic experiments

• Investigate the chemical and crystallographic composition with advanced analytics such as EDS, EBSD and Raman

Benefit from software tailored to workflow automation, analysis, and image segmentation

High Resolution at Low kV

The Gemini column with a beam booster, compound objective lens and in-column detectors works synergistically to support high resolution SEM imaging at low kV even without conductive surface coating or stage biasing.

Understand Your Sample by Creating Unique Workflows

Understand your sample fully in both 2D and 3D. Atlas 5 employs a novel graphical user interface concept that makes it easy to investigate all your samples. Design a workflow tailored precisely to the complexity of your experiment, no matter whether it's a simple one-step task or a compound experiment. A sophisticated workflow environment guides you all the way from the setup for automated acquisition to postprocessing and customized exports, and right on through to analysis.





ictural changes after cycling of a solide oxide electro lysis cell were studied using the 3D Tomograhpy and the Analytics module on a ZEISS FIB-SEM. The volume of interest shows a combination of 3D images with 3D EDS data. Sample: courtesy of M. Cantoni, EPFL Lausanne, Switzerland