

**ZBORNÍK 8. MEDZINÁRODNEJ VEDECKO - TECHNICKEJ  
KONFERENCIE  
MATERIÁL V INŽINIERSKEJ PRAXI 2011**

**PROCEEDINGS OF THE 8<sup>th</sup> INTERNATIONAL SCIENTIFIC -  
TECHNICAL CONFERENCE  
MATERIAL IN ENGINEERING PRACTICE 2011**

**4. - 6. máj 2011 Herľany  
4. - 6. may 2011 Herľany**

**Slovensko  
Slovakia**



**HUTNÍCKA FAKULTA TECHNICKEJ UNIVERZITY V KOŠICIACH, SLOVENSKO  
FACULTY OF METALLURGY OF THE TECHNICAL UNIVERSITY OF KOŠICE, SLOVAKIA**

**SLOVAK METALLURGICAL SOCIETY AT FACULTY OF METALLURGY, KOŠICE  
POBOČKA SLOVENSKEJ HUTNÍCKEJ SPOLOČNOSTI PRI HUTNÍCKEJ FAKULTE**

**GARANTI KONFERENCIE  
GUARANTORS CONFERENCE**

doc. Ing. Mária Mihaliková, PhD.  
prof. Ing. Marián Buršák, PhD.  
prof. Ing. Ján Michel', CSc.

**PROGRAMOVÝ VÝBOR  
PROGRAMME COMMITTEE**

prof. Ing. Emil Spišák, PhD.	Slovensko – Slovakia
Dr.h.c. mult. prof. Ing. František Trebuňa, CSc.	Slovensko – Slovakia
prof. Ing. Peter Palček, PhD.	Slovensko – Slovakia
prof. Ing. Otakar Bokůvka, PhD.	Slovensko – Slovakia
Acad. prof. Ing. Ilija Mamuzič, PhD.	Chorvátsko – Croatia
prof. Ing. Františka Pešlová, PhD.	Česko – Czech
Drhc. prof. Ing. Ľudovít Dobrovský, CSc.	Česko – Czech
prof. Ing. Tibor Kvačkaj, PhD.	Slovensko – Slovakia
prof. Ing. Jan Dutkiewicz, PhD.	Poľsko – Poland
prof. Ing. Marián Buršák, PhD.	Slovensko – Slovakia
prof. Ing. Ján Michel', CSc.	Slovensko – Slovakia
Ing. Róbert Bidulský, PhD.	Taliansko – Italy
doc. Dr. Ing. Peter Horňák	Slovensko – Slovakia

**ORGANIZAČNÝ VÝBOR  
ORGANIZING COMMITTEE**

prof. Ing. Marián Buršák, PhD.  
doc. Ing. Mária Mihaliková, PhD.  
Ing. Izabela Bernáthová  
Ing. Miroslav Német

**EDITOR**

doc. Ing. Mária Mihaliková, PhD.

Reviewed by: Ján Michel', Marián Buršák, Mária Mihaliková

© COPYRIGHT

**PROCEEDINGS OF THE 8<sup>th</sup> INTERNATIONAL SCIENTIFIC - TECHNICAL CONFERENCE  
MATERIAL IN ENGINEERING PRACTICE 2011**

No responsibility is assumed by the Publisher for injury and/or damage to persons or property as a matter of products liability, negligence or otherwise or from any use or operation of any methods, products, instructions or ideas contained in the material herein.

## **Úvodné slovo**

*Vedecko-technická konferencia "Materiál v inžinierskej praxi 2011" sa už od roku 1984 uskutočňuje po ôsmy raz. Doterajších sedem vedecko-technických konferencií a ich závery potvrdili, že myšlienka výmeny skúsenosti vedecko-výskumných pracovníkov a pracovníkov z technickej praxi je potrebná a prospešná pre obe strany. Možno konštatovať, že okrem riešenia „akútnych“ materiálových problémov požadujú pracovníci praxe materiálové riešenia nových výrobkov a časti pri rekonštrukcii zariadení.*

*Vysoko aktuálna je aj problematika bezpečnej prevádzky a zvyškovej životnosti zariadení, čo si vyžaduje poznanie degradačných mechanizmov materiálov v daných podmienkach ako aj metodiku ich hodnotenia.*

*8. Vedecko-technická konferencia, "Materiál v inžinierskej praxi 2011". Svojim obsahom je zameraná na prezentáciu inovovaných materiálov na možnosti zvyšovania vlastností materiálov na vplyv vnútorných a vonkajších vlastností na kvalitu materiálu, ale aj na degradáciu jeho vlastností počas prevádzky. Pozornosť je venovaná aj predikcii mechanických a technologických vlastností materiálov ako aj moderným metódam skúšania vlastností materiálov.*

*Organizátori konferencie sú presvedčení, že v diskusií a vo vzájomných rozhovoroch účastníkov hlavný cieľ konferencie t.j. výmena poznatkov z oblasti materiálového inžinierstva bude splnený.*

*Prajeme účastníkom konferencie nerušené jednanie, k čomu by malo prispieť aj prostredie učebne-výcvikového zariadenia Technickej univerzity v Herľanoch.*

*garanti konferencie*

## STRUCTURE OF SILVER BASE COMPOSITE FOR ELECTRIC CONTACT MATERIALS

JAN DUTKIEWICZ<sup>a</sup>, WOJCIECH MAZIARZ<sup>a</sup>,  
LIDIA LITYŃSKA-DOBRYŃSKA<sup>a</sup>, ŁUKASZ  
ROGAL<sup>a</sup>, ANNA GÓRAL<sup>a</sup>, JANA BIDULSKÁ<sup>b</sup>,  
ANDREA KOVÁČOVÁ<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institute of Metallurgy and Materials Science of the Polish Academy of Sciences 30-059 Krakow ul. Reymonta 25, Poland, <sup>b</sup> Faculty of Metallurgy, Technical University of Košice 042 00 Košice, Letná 9, Slovakia  
nmdutkie@imim-pan.krakow.pl

Keywords: silver base composite, electric contact materials, Ag-W alloys, ball milling

### 1. Introduction

Contact materials used in low voltage electric equipment are mainly silver based<sup>1,2</sup>. These are usually well known silver graphite, silver-nickel, and silver-metal oxide materials<sup>1-5</sup>. The metal oxide used is often cadmium oxide (CdO), but because of its considerable toxicity, it should be replaced by other materials<sup>2</sup>. Silver-based refractory contact materials produced by powder metallurgy are used extensively as contact materials due to their high conductivity, good resistance to welding and corrosion properties, high melting temperature and hardness<sup>3-5</sup>. Silver- and domestic circuit-breaker applications where particularly the tungsten refractory materials are used predominantly in industrial products with good weld and erosion resistant properties of these materials are employed. Ag-65 wt.% W composite is the most widely used in air circuit breaker<sup>3,4</sup>. It contains enough silver to be a good conductor. It has less change of welding and greater resistance to arc erosion. Silver-tungsten carbide refractory contact materials are an extension of the silver-tungsten range with similar weld resistance, but more stable contact resistance throughout the life of the contacts<sup>3-5</sup>. The purpose of this paper is to investigate the microstructure of electrical contact materials based on Ag-W and Ag-amorphous composite based on zirconium easy glass forming alloy<sup>6</sup>. The structure of milled powders within Ag-W system is interesting due to complete immiscibility of tungsten in silver in the solid and liquid state<sup>7</sup> and therefore there is a good electrical conductivity of composites reported in<sup>3</sup>. The stability of the amorphous part during hot pressing as well as the effect of ball milling on the grain refinement and the mechanical properties was also investigated.

### 2. Experimental procedure

Two types of materials were investigated; the first one consisted of silver with additions of 20 or 40 % of tungsten and the second one consisted of 20 or 50 % of the amorphous

alloy based on zirconium quaternary near eutectic quaternary composition-Zr48.5Cu32Ti10Ni9 (numbers indicate at. %). Ball milling process of alloys was performed in a planetary mill "Pulverisette 5" at 200 rpm in argon atmosphere using bearing steel balls. High purity elemental powders ( $\geq 99,7\%$ ) were handled in a glove box under a purified argon atmosphere. The 15 min of milling was followed by 45 min of pause for cooling down to avoid overheating of powders. The elemental powders were initially blended to the required compositions and then subjected to ball milling. Composites were obtained by hot pressing in vacuum of ball milled powder mixtures composed either of 40 hours ball milled mixture of silver and tungsten in amount of 20 or 40 % or of amorphous powder obtained by 40 hours ball milling of the earlier mentioned composition Zr48,5Cu32Ni9Ti10 and 20 % or 50 % of silver powder, previously 40 hours ball milled to obtain nanocrystalline structure. Compacting was performed under vacuum of  $10^{-2}$  bar at a pressure of 600 MPa and temperatures several degrees below the crystallization temperature. Structure was studied using HRTEM (Tecnai G2F20 S-Twin), Philips XL 30 SEM and X-ray diffractometer PHILIPS PW 1840. Thin foils from composite interfaces for TEM were obtained using Gatan dimpler and then ion beam thinning Leica instrument instrument.

### 3. Results and discussion

Fig. 1 shows X-ray diffraction curves from the amorphous powder and from 40 hours ball milled composites. Ag + 20 % W. One can see a very small grain size of silver and tungsten estimated at 50 nm for silver. Broad halo indicate

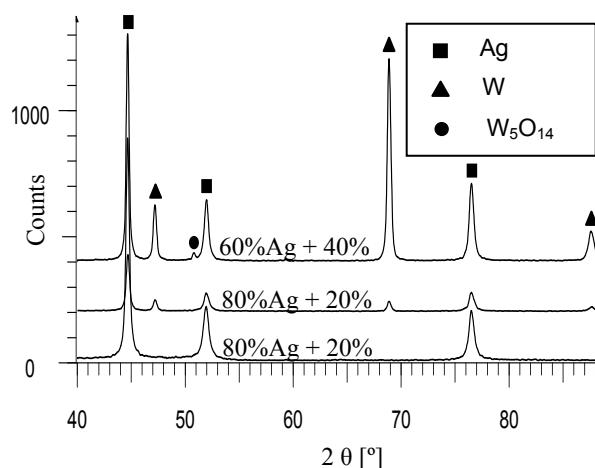


Fig. 1. X-ray diffraction curves from compacted ball milled powders of Ag + 20 % W and Ag + amorphous ZrCuTiNi



that most of the amorphous phase is preserved after consolidation at temperatures of 490 °C below the crystallization temperature estimated using DSC studies.

Table I shows hardness of investigated composites. One can see that both types of composites i.e. with the addition of tungsten hardness of the composite increases, however it is lower than that of the composite with the amorphous phase addition which is of the order of 100 HV and at similar conductivity have good perspectives for less erosion than composite with tungsten. In order to see the microstructure of composites SEM structure observations were performed.

Fig. 2a shows a microstructure of the silver base composite containing 20 % W. One can see that milling caused

refinement and elongation of tungsten particles, however at higher magnification and at back scatter electron image one can see very small tungsten particles placed in a rows probably due to knocking of fine tungsten particles of size below one micrometer into the silver powder particles. The low po-

Table I  
Hardness of composites

Composite	Hardness [HV]
60 % Ag + 40 % W	87
80 % Ag + 20 % W	75
80 % Ag + 20 % amorphZr48.5Cu32Ni9Ti10	109

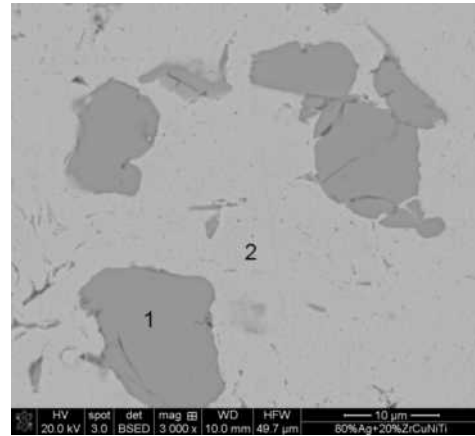


Fig. 3. BSE SEM image of the silver base composite containing 20 % of the amorphous ball milled Zr48.5Cu32.5Ni9Ti10 alloy

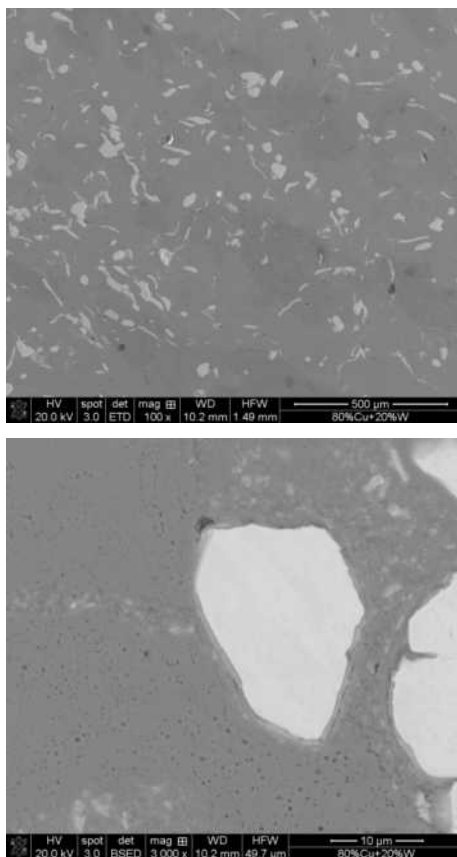


Fig. 2. Silver base hot pressed composite containing 20 % W in secondary electron SE image and (b) Composite with 40 % W in back scattered electron BSE image

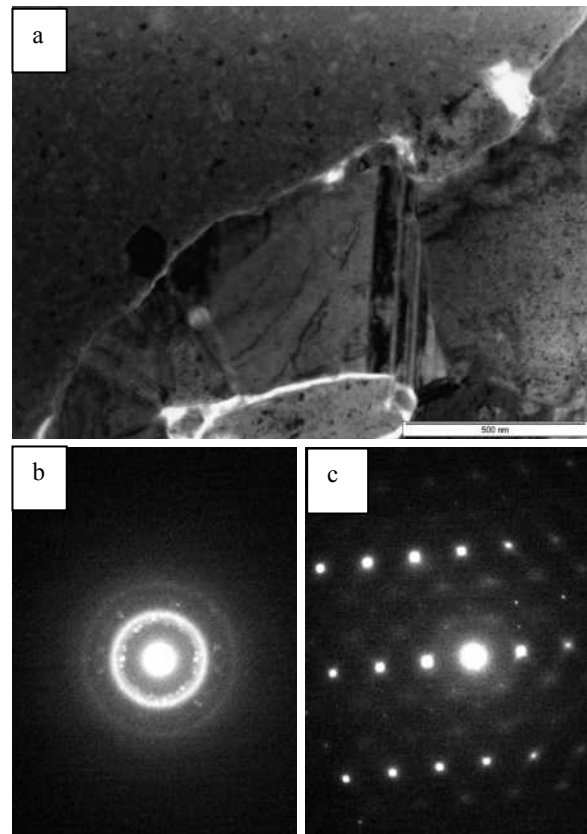


Fig. 4. TEM micrograph and Selected Area Diffraction Pattern SADP from the composite containing 50 % of the amorphous ZrCuTiNi alloy

rosity (much less than 1 %) can be seen in the SE SEM image. Fig. 2b The microanalysis confirmed this observation that only particles of tungsten exist in silver and no solubility was detected. A small amount of a fine tungsten particles explain rather low hardness of alloys, however it is still much higher than that of pure silver and therefore more suitable for contacts.

Fig. 3 shows BSE SEM image taken at higher magnification of the hot pressed in vacuum silver base composite containing 20 % of the amorphous ball milled Zr<sub>48.5</sub>Cu<sub>32.5</sub>Ni<sub>9</sub>Ti<sub>10</sub> alloy. However, the silver and the amorphous powders were milled together only for several minutes to obtain a good mixing one can see that due to a high brittleness of the amorphous powders some fine amorphous particles can be seen within the silver powder particles. However the EDS analysis from the points marked 1 and 2 in the micrograph did not detect silver in the amorphous part and neither of 4 components of the amorphous powder within silver. Only fraction of the percent of iron was detected in silver due to prolonged milling.

Fig. 4 shows a TEM micrograph and selected area diffraction pattern SADP from the hot pressed composite containing 50 % of the amorphous phase and 50 % of silver.

In the place marked by an arrow one can see growth of the new phase at the interface of thickness of a few hundred nanometers. Microanalysis performed from this area shows presence of all elements of the amorphous phase mixed with silver. However, not much of such a phase was observed probably due to a short time of hot pressing and immiscibility of silver and nickel. A small grain size and several twins can be seen within silver part of the composite, resulting from initial milling of silver, prior to consolidation. A selected area diffraction pattern from the amorphous part shows a typical halo from the amorphous structure, and some rings most probably from the intermetallic phases formed during hot pressing like Zr<sub>2</sub>Cu or Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>. Some darker particles within the amorphous part giving dark diffraction contrast are most probably these crystalline intermetallic inclusions grown during hot pressing.

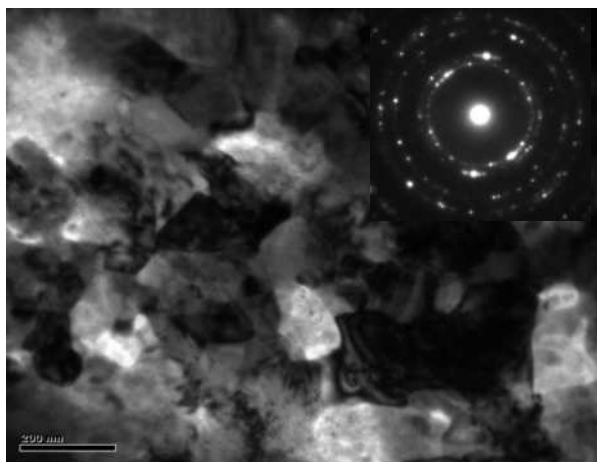


Fig. 5. TEM microstructure of the silver part of the composite containing 20 % W

Fig. 5 shows a microstructure of the silver part of the composite containing 20 % tungsten. One can see a very fine grain size of the composite, estimated at the average size of 200 nm. Selected area diffraction pattern shows presence of rings typical for the nanocrystalline material. Within grains one can see darker points which could be very small tungsten particles precipitated after hot pressing at 490 °C. As results from composition measurements of silver after milling, a small part of tungsten is transferred to a solid solution and most probably precipitates after hot pressing. A tungsten part was too thick after ion beam thinning to obtain an image or diffraction pattern. It is astonishing that in spite of a small grain size and some precipitation effects the hardness of the composite is rather small.

#### 4. Summary

The silver base composites prepared with 20 or 40 % W consolidated from milled powders known as good electric contact materials show an increase of hardness with an increase of the addition of tungsten, however it is lower than that of the composite with the amorphous phase addition which is of the order of 100 HV. Structure studies have shown some refinement of tungsten particles at their surface which form layers of small particles. Small amount of tungsten goes into solid solution after milling and precipitates after hot pressing. It forms a similar structure like that of the composite with the amorphous phase, showing fine amorphous particles with nanocrystalline intermetallic inclusions within silver.

*The cooperation project granted by the Polish and Slovak Ministry of science and Higher Education Nr SK-PL-0011-09/8154/2010 and research Grant of Polish Ministry of Science and Higher Education Nr NN507348035 is gratefully acknowledged.*

#### REFERENCES

1. Keil A.: *Werkstoffe fuer elektrische Kontakte*. Expert Verlag GmbH, Wuerth 1984.
2. Wojtasik K., Missol W.: *Met. Powder Rep.* 59, 34 (2004).
3. Findik F., Uzun H.: *Mater. Des.* 24, 489 (2003).
4. Slade P. G.: *IEEE Trans. Comp. Hybrids Manuf. Technol.* 9, 3 (1986).
5. Aslanoglu Z., Karakas Y., Ovecoglu M.L.: *Int. J. Powder Metal.* 36, 35 (2000).
6. Ma D., Cao H., Chang Y.A.: *Intermetallics* 15, 1122 (2007).
7. Massalski T. B.: *Binary Alloys Phase Diagrams*, ASM Metals Park, Ohio 1990.

**J. Dutkiewicz<sup>a</sup>, X. Maziarz<sup>a</sup>, L. Lityńska-Dobrzyńska<sup>a</sup>, L. Rogal<sup>a</sup>, A. Góral<sup>a</sup>, J. Bidulska<sup>b</sup>, A. Kovačova<sup>b</sup>** (<sup>a</sup> *Institute of Metallurgy and Materials Science of the Polish Academy of Sciences, Poland,* <sup>b</sup> *Faculty of Metallurgy, Technical University of Košice, Slovakia*): **Structure of Silver Base Composite for Electric Contact Materials**

The structure of silver base composites with additions of 20–40 % W or 20 % of amorphous phase of composition Zr<sub>48,5</sub>Cu<sub>32,5</sub>Ni<sub>9</sub>Ti<sub>10</sub> consolidated from milled powders intended for electric contact materials was investigated. using X-ray diffraction and TEM. The consolidated samples show an increase of hardness with an addition of tungsten, however it is lower than that of the composite with the amorphous phase addition which is of the order of 100 HV. Structure studies have shown some refinement of tungsten particles at their surface which form layers of small particles. Small amount of tungsten goes into solid solution after milling and precipitates after hot pressing. It forms a similar structure like that of the composite with the amorphous phase, showing fine amorphous particles with nanocrystalline intermetallic inclusions within silver.

# VÝVOJ MIKROŠTRUKTÚRY A FÁZOVÁ TRANSFORMÁCIA SOL-GEL PREKURZOROV BEZOLOVNATÝCH FEROELEKTRICKÝCH (K, Na)NbO<sub>3</sub> TENKÝCH FILMOV

HELENA BRUNCKOVÁ,  
ĽUBOMÍR MEDVECKÝ, JURAJ ĎURIŠIN

Ústav materiálového výskumu, Slovenská Akadémia vied,  
Watsonova 47, 040 01 Košice, Slovenská republika  
hbrunckova@imr.saske.sk

Kľúčové slova: sol-gel, prekursor, (K, Na)NbO<sub>3</sub> tenký film, perovskitová fáza

## 1. Úvod

Enviromentálne prijateľné bezolovnaté feroelektrické (K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>)NbO<sub>3</sub> (KNN) tenké filmy s perovskitovou fázou predstavujú progresívny technologický prínos pre svoje dielektrické, elektrooptické a piezoelektrické vlastnosti umožňujúce miniaturizovať senzory, aktuátory a snímače mikroelektronických systémov (MEMS)<sup>1</sup>. KNN s ortorombickou štruktúrou pri obvyčajnej teplote je tuhý roztok feroelektrickej KNbO<sub>3</sub> (KN) fázy s tetragonálnou štruktúrou a antiferoelektrickej NaNbO<sub>3</sub> (NN) fázy s ortorombickou štruktúrou<sup>2,3</sup>. Sú známe fyzikálne a chemické metódy prípravy tenkých filmov na rôzne substráty: sputtering, pulsed liquid deposition (PLD), physical vapor deposition (PVD) a chemical solution deposition (CSD, sol-gel). K štandardným sol-gel syntézam prekursorov KNN tenkých filmov patrí: alkoxidová, polymérneho komplexu (PC) a oxalátová<sup>2,4,6</sup>. PC metóda (Pechini) ponúka spôsob nanesenia tenkého filmu hrúbky (~ 150–800 nm) na rôzne substráty zo sólov pri teplotách nižších ako je konvenčný alkoxidový proces.

Transformáciu prekursorov (sólov) pyrolýzou pri 400 °C vzniká amorfný KN film s nanokryštalickou pyrochlórovou (py) fázou (15–20 nm), pri 550 °C nastáva nukleácia perovskitovej (pv) fázy a pri 625 °C nastáva transformácia py na pv fázu<sup>4</sup>. Py fáza K<sub>4</sub>Mn<sub>6</sub>O<sub>17</sub>·3H<sub>2</sub>O vzniká pri 300 °C, jej transformácia na K<sub>4</sub>Mn<sub>6</sub>O<sub>17</sub> nastáva žiahaním pri 600 °C (cit.<sup>6,7</sup>). Bolo ukázané, že py fáza K<sub>4</sub>Mn<sub>6</sub>O<sub>17</sub> sa transformuje pri 650 °C na pv KN ortorombickú a pri 800 °C bolo pozorované aj malé množstvo parazitnej py fázy K<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub>.

Vývoj mikroštruktúry 1–4 vrstvových tenkých filmov závisí od fázovej transformácie kvapalnej fázy na py interfázu na rozhraní film-substrát. Zo SEM mikroštruktúr KN filmov vyplynulo, že sférické nanočastice sa skladajú z malých py K<sub>4</sub>Mn<sub>6</sub>O<sub>17</sub> častíc, ktoré sa pri 700 °C transformujú na väčšie pv KN častice<sup>7</sup>.

V tomto príspevku boli študované metódy syntézy polymérneho Nb-komplexu a modifikovanej sol-gel syntézy KN, NN a KNN prekursorov (sólov) z uhličitanov K a Na, rozpúšťadla (kyselina octová) a vplyv stabilizátora (*n*-propanol) na morfológiu častíc a fázové zloženie KNN tenkých filmov, pripravených nanesením spin-coating metódou na Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substráty a spekaním pri 650 °C.

## 2. Experimentálna časť

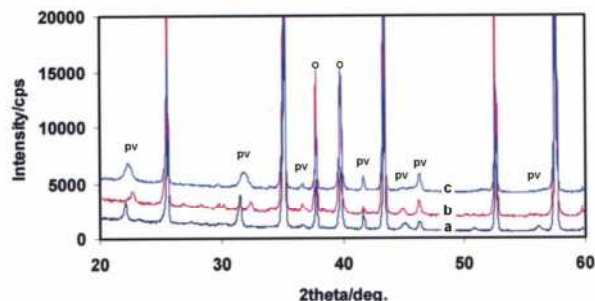
Polymérny Nb-etylénglykol-vínny komplex pre KNN syntézu filmov bol pripravený modifikovanou Pechini PC metódou<sup>8</sup>. KN, NN a KNN prekursori (sóly) boli syntetizované sol-gel metódou zmiešaním z uhličitanov K a Na (náhrada alkoxidov) v rozpúšťadle kyseliny octovej a s Nb-komplexom s mólovým pomerom K:Na:Nb = 0.5:0.5:1 pri 80 °C. Základný KNN sól bol zriedený so stabilizačným roztokom (*n*-propanol : 1,2-propandiol v mólovom pomere 10:1) na 1.0 M koncentráciu. Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substráty boli povlakované s KNN sólom pri 2000 otáčkach počas 30 s a následnou kalcináciou pri 400 °C/3 min. Tento proces bol opakovaný dva krát. Finálne 2-vrstvové KNN tenké filmy boli spekané pri 650 °C/1 h na vzduchu. KN a NN filmy boli pripravené podobným spôsobom.

Fázové zloženie tenkých filmov bolo určené RTG difrakčnou analýzou (Philips X' Pert Pro). Morfológie častíc povrchov a rezov tenkých filmov boli charakterizované REM/EDX analýzami (Jeol-JSM-7000F) a energiovo-disperzným (EDX) analyzátorom.

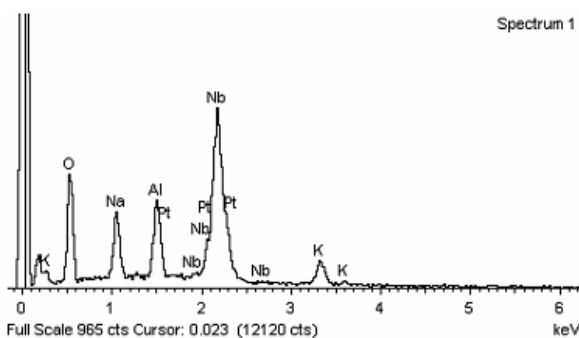
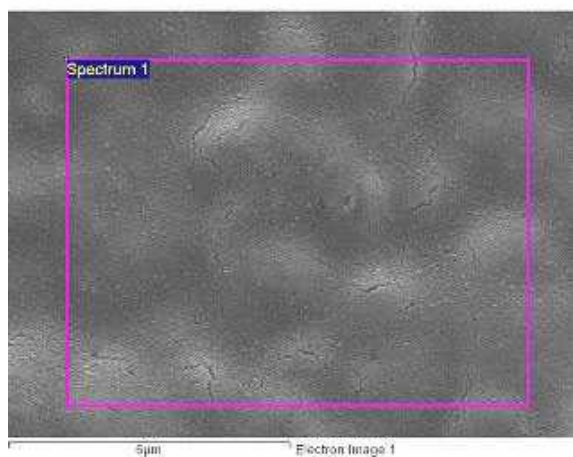
## 3. Výsledky a diskusia

Sol-gel metódou boli pripravené 2-vrstvové KN, NN a KNN tenké filmy, nanesené na Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substráte a spekané pri teplote 650 °C. Na obr. 1 je RTG difraktogram 2-vrstvových tenkých filmov po spekaní pri teplote 650 °C. Z RTG difrakčných čiar difraktogramu KN. 1a), NN obr. 1b a KNN obr. 1c filmov bola identifikovaná prítomnosť perovskitovej (pv) KNbO<sub>3</sub> fázy (JCPDS 32-0822), NaNbO<sub>3</sub> fázy (JCPDS 33-1270) a pri K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>NbO<sub>3</sub> filme pv KNbO<sub>3</sub> a NaNbO<sub>3</sub> fázy.

Na obr. 2 je REM mikroštruktúra povrchu a EDX analýza 2-vrstvového KNN tenkého filmu, naneseného na Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substráte a spekaného pri teplote 650 °C. EDX analýza pre-

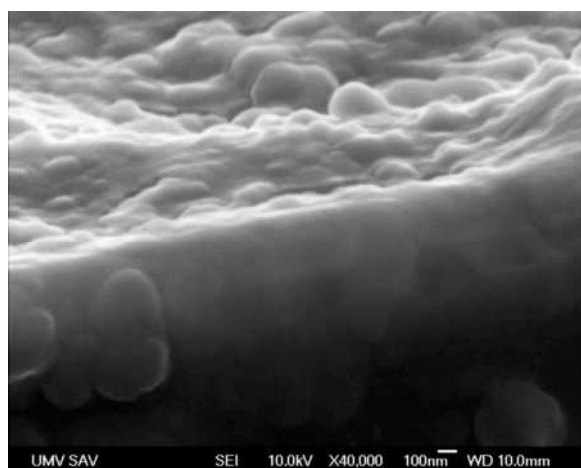


Obr. 1. RTG difraktogramy 2-vrstvových tenkých filmov (a) KN, (b) NN a (c) KNN, nanesených na Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substráte a spekaných pri 650 °C (pv - perovskitová fáza, o - Pt a neoznačené - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

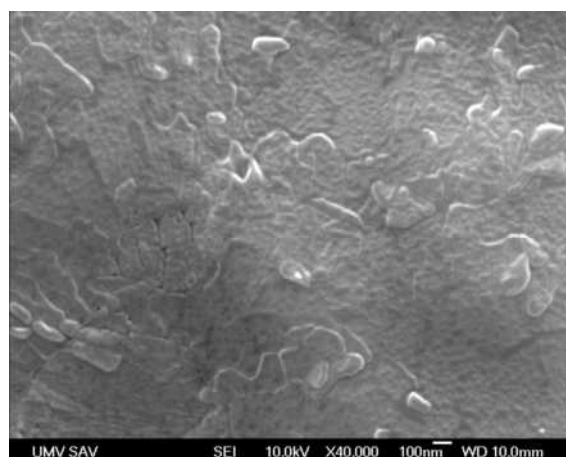


Obr. 2. REM mikroštruktúra povrchu a EDX analýza 2-vrstvového KNN tenkého filmu nanoseného na Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substráte a spekaného pri teplote 650 °C

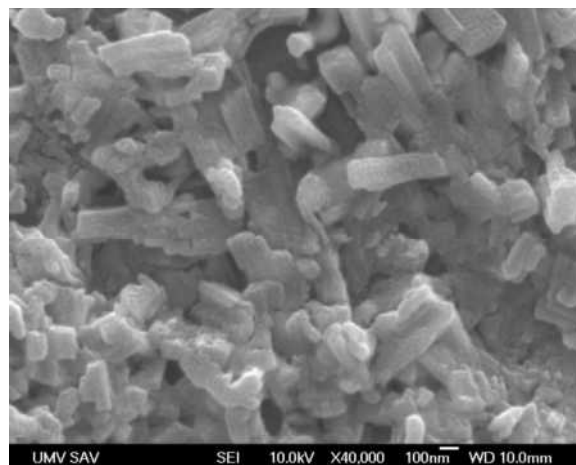
zentuje prítomnosť K, Na a Nb prvkov vo filme a Al, Pt je zo substrátu. Na obr. 3 je ukázaná morfológia povrchu KNN filmu na priereze 2 vrstiev s hrúbkou 100 nm po spekaní pri teplote 650 °C (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt/KNN film).



Obr. 3. REM mikroštruktúra rezu 2-vrstvového KNN tenkého filmu nanoseného na Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substráte a spekaného pri teplote 650 °C

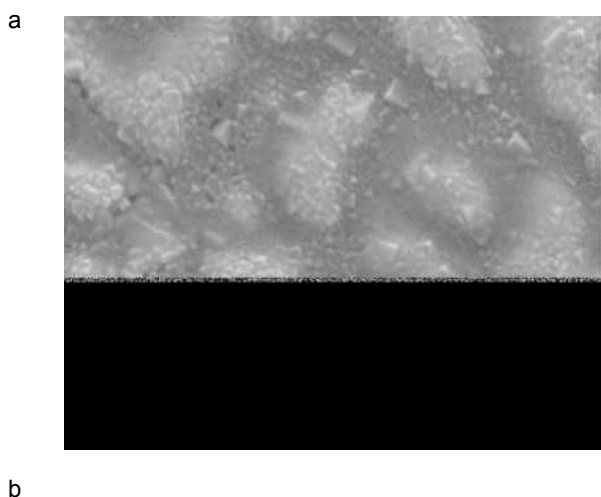


Obr. 4. REM mikroštruktúra povrchu 2-vrstvového KN tenkého filmu po spekaní pri 650 °C



Obr. 5. REM mikroštruktúra povrchu 2-vrstvového NN tenkého filmu po spekaní pri 650 °C

Mikroštruktúry povrchu 2-vrstvových KN, NN a KNN tenkých filmov nanosených na Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substráte a spekaných pri 650 °C je vidieť na obr. 4, 5 a 6. Morfológia častíc na povrchu KN filmu obr. 4 bola charakterizovaná bimodálnou veľkosťou distribúcie častíc, obsahujúcej menšie sférické častice (~30–50 nm) a väčšie tyčinkovité častice perovskitovej fázy (~80–150 nm). REM pozorovanie povrchu 2-vrstvového NN tenkého filmu ukázalo, že väčšie tyčinkovité častice reprezentujú aglomeráty menších sférických častíc obr. 5. Vývoj mikroštruktúry KNN tenkých filmov závisí od transformácie pyrochlórovej fázy (K<sub>4</sub>Mn<sub>6</sub>O<sub>17</sub> a Na<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>21</sub> ~10–20 nm), ktorá pravdepodobne vzniká v prvej fáze rozkladu polymérneho Nb-vínneho komplexu a ovplyvňuje kryštalizáciu perovskitovej fázy v sol-gel procese. Z analýzy mikroštruktúr povrchu 1-vrstvového KNN vyplýva, že väčšie sférické



Obr. 6b se nezobrazuje!!!

Obr. 6. REM mikroštruktúra povrchu (a) 1 a (b) 2-vrstvového KNN tenkého filmu po spekaní pri 650 °C

ké častice sa skladajú z individuálnych malých nanočastíc, ktoré sa pri 2-vrstvovom KNN filme pri 650 °C transformujú na kubické perovskitové častice<sup>8</sup>. KNN tenké filmy majú heterogénnu štruktúru a obsahujú dve formy častíc: sférické s veľkosťou ~50–80 nm a kubické (~100–150 nm).

#### 4. Záver

Bezolovnaté feroelektrické 2-vrstvové KN, NN a KNN tenké filmy boli pripravené modifikovanou sol-gel metódou z enviromentálnych K, Na a oboch uhličitanov v rozpúšťadle kyseliny octovej a zmiešaním s Nb-vínnym polymérnym komplexom a nanosené spin-coating metódou na Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substráty a spekané pri 650 °C. Z našich experimentov sme zistili tieto skutočnosti:

Z RTG difraktogramov bolo potvrdené, že v KN, NN a KNN tenkých filmoch sú prítomné požadované perovskitové KNbO<sub>3</sub>, NaNbO<sub>3</sub> a K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>NbO<sub>3</sub> fázy.

V mikroštruktúrach KN, NN a KNN tenkých filmov na povrchu boli pozorované častice perovskitovej fázy a v priereze hrúbka vrstiev ~100 nm. Morfológia častíc tenkých filmov je bimodálna, obsahujúca menšie sférické častice perovskitovej fázy s veľkosťou ~30–50 nm) a väčšie kubické

a tyčinkovité častice perovskitovej fázy (~80–150 nm) vo forme aglomerátov menších častíc (~50–80 nm).

*Tento príspevok bol napísaný s podporou Grantovej agentúry SAV prostredníctvom projektu VEGA - 2/0024/11.*

#### LITERATÚRA

1. Söderlind F., Käll P., Helmersson U.: J. Crystal Growth 281, 468 (2005).
2. Weber I. T., Garel M., Bouquet V., A. Rousseau A., Guilloux-Viry M., Longo E., Perrin A.: Thin Solid Films 493, 139 (2005).
3. Li G., Kako T., Wang D., Zou Z., Ye J.: J. Phys. Chem. Solids 69, 2487 (2008).
4. Weber I. T., Rousseau A., Guilloux-Viry M., Bouquet V., Perrin A.: Solid State Sci. 7, 1317 (2005).
5. Ohno T., Fujimoto M., Ota T., Fuji M., Takahashi M., H. Suzuki H.: J. Europ. Ceram. Soc. 26, 2143 (2006).
6. Zhong T., Tang J., Zhu M., Hou Y., Wang H., Yan H.: J. Crystal Growth 285, 200 (2005).
7. Tanaka K., Kakimoto K., Ohsato H.: J. Europ. Ceram. Soc. 27, 3591 (2007).
8. Bruncková H., Medvecký L., Mihalik J.: J. Europ. Ceram. Soc. 28, 123 (2008).

**H. Bruncková, L. Medvecký, J. Ďurišín** (*Institute of Materials Research, Slovak Academy of Sciences, Košice, SR*): **Evolution of the Microstructure and Phase Transformation of Sol-Gel Precursors in Lead-Free Ferroelectric (K, Na)NbO<sub>3</sub> Thin Films**

Environmental acceptable lead-free ferroelectric KNbO<sub>3</sub> (KN), NaNbO<sub>3</sub> (NN) and (K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>)NbO<sub>3</sub> (KNN) thin films were prepared using modified sol-gel method by mixing of K, Na, and both acetates with polymeric Nb-tartrate complex at 80 °C and spin-coating method on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates. In KNN thin films, the desired perovskite KN, NN and KNN were revealed after sintering at 650 °C. The surface morphology and cross-section of thin films were investigated by SEM analysis. In the microstructure of KNN thin films with 100 nm of thickness, the bimodal particle distribution was observed with the small spherical particles and larger cuboidal particles of the perovskite phase.



## PRÍPRAVA MAGNETICKY MÄKKÝCH KOMPOZITOV NA BÁZE FENOL – FORMALDEHYDOVÝCH ŽIVÍC

**TIBOR SOPČÁK, RADOVAN BUREŠ,  
MAGDALÉNA STREČKOVÁ, MÁRIA FÁBEROVÁ**

Ústav materiálového výskumu SAV, Watsonova 47, 040 01  
Košice, Slovensko  
mstreckova@imr.saske.sk

Kľúčové slová: kompozit, fenol-formaldehydové živice, katalyzátor, prášková metalurgia

### 1. Úvod

Kombináciou materiálov s úplne odlišnými vlastnosťami vznikajú materiály – kompozity, ktoré dosahujú jedinečné, inak nedosiahnuteľné vlastnosti. Magneticky mäkké kompozity (SMC), založené na časticiach feromagnetika pokrytého elektro izolačnou vrstvou, sú izotropné elektricky nevodivé materiály s nízkymi energetickými stratami pri premagnetizácii v striedavom magnetickom poli<sup>1</sup>. Pri výrobe kompozitov sa veľmi často využívajú výhody poskytované technológiou práškovej metalurgie<sup>2</sup>. Z technicky čistého práškového Fe (ASC 100.29) a komerčnej termosetovej živice (ATM) boli pripravené SMC s perspektívnou kombináciou mechanických elektrických a magnetických vlastností<sup>3</sup>. S cieľom zlepšiť mechanické vlastnosti a znížiť koercivitu pri nízkej elektrickej vodivosti, boli syntetizované fenol-formaldehydové živice (PFR) pre prípravu SMC jednoosovým lisovaním za studena a vytvrdzovaním.

PFR sa syntetizujú polykondenzáciou fenolu prípadne substituovaných fenolov s roztokom formaldehydu<sup>4</sup>. Ak sa použije kyslý katalyzátor vzniká *NOVOLAK*, ak sa použije bázičná katalýza vznikne *REZOL*. Výsledná štruktúra a mechanické vlastnosti fenol-formaldehydových živíc závisia od mnohých faktorov, napr.: teplota a čas kondenzácie, pH, typ a množstvo použitého katalyzátora a predovšetkým mólový pomer fenolu k formaldehydu. Hlavným cieľom bolo nasyntetizovať PFR, ktorá by zodpovedala požiadavkám vyhovujúcim pre napovlakovanie živice na práškové častice železa s následným spracovaním klasickými technikami práškovej metalurgie.

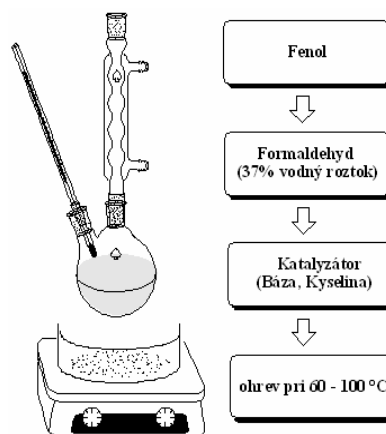
### 2. Experimentálna časť

#### 2.1. Chemikálie

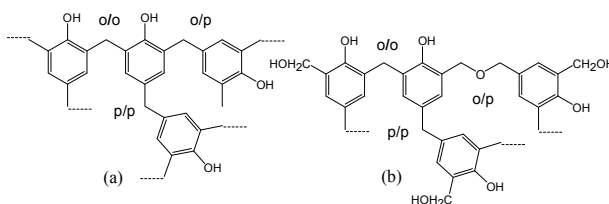
Fenol – kryštalický  $\geq 99.0$  % (Aldrich), formaldehyd 37 % roztok (Aldrich), NaOH  $\geq 98.0$  % (Aldrich), amoniak p.a. 26 % (Slavus), acetón p.a. (ITES), HCl 35 % (ITES), kyselina octová p.a. (ITES), etylénglykol p.a. (ITES).

#### 2.2. Všeobecný postup prípravy fenol – formaldehydových živíc

Aparatúra na syntézu PFR je znázornená na obr. 1. Do varnej banky sa naváži zvolené množstvo fenolu, pridá sa 37% roztok formaldehydu a zvolený katalyzátor. Ak sa pripravuje novolak, pridá sa kyselina napr. HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, kyselina šťavelová a i. Ak sa pripravuje rezol pridá sa báza napr. NaOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> atď. (obr.2). Reakčná zmes sa refluxuje pri teplote v rozmedzí 60–100 °C po dobu niekoľkých hodín až dní. Výsledný produkt prepolymer sa zbaví H<sub>2</sub>O odsávaním za zníženého tlaku.



Obr. 1. Aparatúra na syntézu fenol – formaldehydových živíc



Obr. 2. Chemická štruktúra (a) novolakovej (b) rezolovej živice<sup>5</sup>

#### 2.3. Príprava kompozitu

Pripravená živica bola rozpustená v acetóne. Do roztoku PFR bol dispergovaný Fe prášok ASC 100.29. Zmes bola miešaná do odparenia acetónu čím bol pripravený homogénny kompozitný prášok 97 %Fe/3 %PFR (w/w). Jednoosovým lisovaním v uzavretej zápustke tlakom 600 MPa boli pripravené valčeky  $\phi$  10 mm. Kompozity boli vytvrdzované na vzduchu do 180 °C na finálny produkt. Morfológia práškových

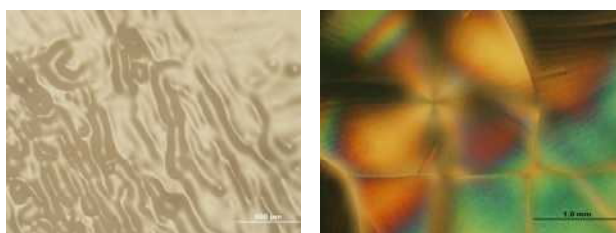
častic bola pozorovaná na elektrónovom mikroskope JEOL 7000F a Tesla BS 340, mikroštruktúra PFR a kompozitov pomocou optického mikroskopu OLYMPUS GX71. Tvrdosti HV10 boli merané na tvrdomery typu VICKERS HP 250.

### 3. Výsledky a diskusia

Príprava rôznych fenol-formaldehydových živíc, vzájomný pomer fenol/formaldehyd/katalyzátor, typ katalyzátora a stručný charakter syntetizovanej živice je popísaný v Tab. I. V prvej sérii 1-3 pripravených živíc bol ako katalyzátor použitý 40% roztok NaOH. Reakcia bola opakovaná niekoľkokrát so zmenenými reakčnými parametrami. Vznikli živice, ktoré nezodpovedali požiadavkám vhodného povlaku na železné častice. Boli rozpustné vo vode a nerozpustné v acetóne ani v iných organických rozpúšťadlách. NaOH ako katalyzátor nie je vhodný na syntézu PFR ako povlaku na železné častice,

keďže reakciou NaOH s fenolmi vzniká soľ fenolát sodný, ktorý je rozpustný vo vode a nerozpustný v organických rozpúšťadlách. Ďalšou uskutočnenou reakciou bola syntéza 4 kyselou katalyzovanej PFR. Po pridaní HCl vznikol biely roztok, v ktorom sa po chvíli vytvorila ružová tuhá hmota. Bola nerozpustná vo vode ani v acetóne. Vhodným katalyzátorom sa ukázala voľba 26% vodného roztoku NH<sub>3</sub>. Všetky získané živice katalyzované NH<sub>3</sub> boli nerozpustné vo vode a rozpustné v acetóne.

Záznam z OM živice získanej syntézou 6 je na obr. 3a. Bola pozorovaná amorfná štruktúra, ktorá je u PFR bežná. Na obr. 3b je záznam získaný syntézou 8, kde boli v niektorých oblastiach pozorované usporiadané oblasti – kryštality.



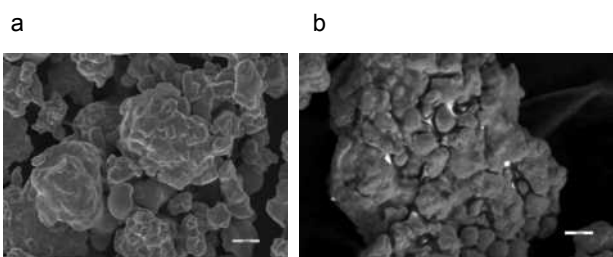
Obr. 3. OM záznam živíc v polarizovanom svetle a) syntézou 6 b) syntézou 8

Tabuľka I

Syntetizované živice a ich charakterizácia

Syntéza	Mólový pomer fenol-formaldehyd-katalyzátor	Typ katalyzátora	Výsledná živica
1	1 : 1.2 : 0.25	40% NaOH	tmavočervená, rozpustná vo H <sub>2</sub> O, nerozpustná v acetóne
2	1 : 1.5 : 0.25	40% NaOH	tmavohnedá, rozpustná vo H <sub>2</sub> O, nerozpustná v acetóne
3	1 : 2.5 : 0.25	40% NaOH	tmavohnedá, nerozpustná vo H <sub>2</sub> O ani v acetóne
4	1 : 1.57 : 2.57	HCl	ružová, nerozpustná vo H <sub>2</sub> O ani v acetóne
5	1 : 2.5 : 0.58	NH <sub>3</sub>	svetlozelená, nerozpustná vo H <sub>2</sub> O a rozpustná v acetóne
6	1 : 1.5 : 0.35 + CH <sub>3</sub> COOH	NH <sub>3</sub>	svetložltá, nerozpustná vo H <sub>2</sub> O a rozpustná v acetóne
7	1 : 1.5 : 0.35 + CH <sub>3</sub> COOH + etylenglykol	NH <sub>3</sub>	svetložltá, nerozpustná vo H <sub>2</sub> O a rozpustná v acetóne
8	1 : 1.5 : 0.35	NH <sub>3</sub>	svetložltá, nerozpustná vo H <sub>2</sub> O a rozpustná v acetóne

Zo živice získanej syntézou 8 bol pripravený kompozitný práškový materiál Fe/PFR. Na obr. 4 je pomocou SEM pozorovaná distribúcia živice na Fe prášku.



Obr. 4. Morfológia SEM a) čistého Fe b) Fe/PFR

Z kompozitných práškov boli vylišované vzorky, ktoré boli vytvrdené s lineárnym nábehom teploty do 180 °C po dobu 10 min. Po vytvrdení došlo k značnej deformácii vzorky a vzniku makropórov. Podľa C. Kaynaka pri polymerizácii dochádza k uvoľneniu vedľajších produktov hlavne H<sub>2</sub>O, vytvárajú sa bubliny vodnej pary, ktoré sa zachytávajú počas vytvrdzovania vo vzorke a vznikajú mikro a makro póry<sup>6</sup>. Riešením tohto problému bola dlhšia doba vytvrdzovania Tab. II, prípadne použitie takej látky, ktorá zabraňuje vzniku pórov, resp. umožňuje ľahšie uvoľnenie vodnej pary a iných plynných produktov. Kaynak navrhol ako možné riešenie tohto problému použitie glykolov<sup>7</sup>.

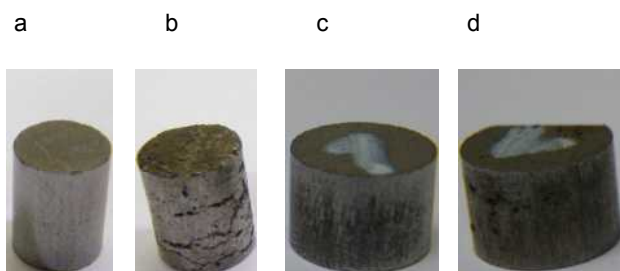
Z obr. 5 vyplýva, že rýchly nárast teploty spôsobuje nárazové uvoľnenie plynných produktov čím dochádza k vybublaniu živice zo vzoriek (obr. 5a, b). Dlhší vytvrdzovací cyklus významne ovplyvňuje stabilitu kompozitných vzoriek (obr. 5c, d).

Distribúciu živice medzi častice železa nebolo možné dôkladne pozorovať vo viditeľnom svetle (obr. 6a), preto bol



Tabuľka II  
Vytvrdzovací cyklus

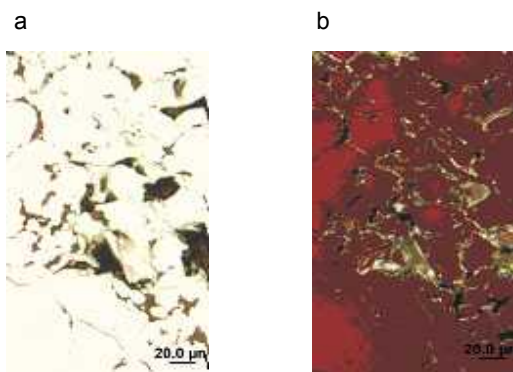
T [°C]	40	60	80	90	100	110	120	130	150	180
t [hod]	24	24	8	1	16	0,5	1	1	0,5	0,25



Obr. 5. a) Výlisok Fe/PFR nevytvrdený, b) vytvrdený s lineárnym nábehom do 180 °C, c) Výlisok Fe/PFR nevytvrdený, d) vytvrdený podľa Tab. II

urobený zánam v polarizovanom svetle (obr. 6b), kde póry sú čierne, živica nadobúda svetlú farbu a základná matrica – Fe tmavú.

Namerané hodnoty tvrdosti HV10 sú uvedené v Tab. III. Prídavok etylénglykolu do živice spôsobil nižšiu tvrdosť kompozitu ako v prípade čistej živice alebo živice s kyselinou octovou.



Obr. 6. Mikroštruktúra kompozitu OM a) viditeľné svetlo b) polarizované svetlo

#### 4. Záver

Pre prípravu SMC boli nasynetizované vhodné fenol-formaldehydové živice rezolového typu. Ako najvhodnejšia sa ukázala živica, kde bol použitý mólový pomer východiskových látok fenol:formaldehyd:NH<sub>3</sub> 1:1.5:0.35. Boli pripravené modifikované živice za pomoci kyseliny octovej

Tabuľka III  
Tvrdości kompozitov

Kompozit Fe/PFR 97/3 [%]	Tvrdosť HV10
Fe/PFR syntéza 6	85,3
Fe/PFR syntéza 7	73,7
Fe/PFR syntéza 8	85,2

a etylénglykolu. Pripravené živice boli použité na povlakovanie železných častíc. Vylisované vzorky 3 % PFR a 97 % Fe boli vytvrdzované optimalizovaným vytvrdzovacím cyklom, čím sa výrazne podarilo ovplyvniť stabilitu pripraveného kompozitu. Prídavok etylénglykolu eliminoval vznik pórovitosti v procese vytvrdzovania, ale znížil tvrdosť finálneho kompozitu. Budúci výskum bude zameraný na analýzu živice, hľadanie vhodného plniva, ktoré by zlepšilo mechanické vlastnosti získaných vzoriek a zároveň neovplyvňovalo ich magnetické vlastnosti.

*Táto práca bola finančne podporená MŠVVaŠ SR ako grantový projekt VEGA 2/0149/09 a COST MP0701.*

#### LITERATÚRA

- Shokrollahi H., Janghorban K.: J. Mater. Process. Technol. 189, 1 (2007).
- Rosso M.: J. Mater. Process. Technol. 175, 364 (2006).
- Kollár P., Fuzer J., Bureš R., Fáberová M.: IEEE Trans. 46, 467 (2010).
- Keutgen W.A.: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley, New York 1969.
- Repo R. et al.: Polymer 45, 33 (2004).
- Kaynak C., Cem Tasan C.: Eur. Polym. J. 42, 1908 (2006).
- Singh K. P., Palmese G. R.: J. Appl. Polym. Sci. 91, 3096 (2004).

**T. Sopčák, R. Bureš, M. Strečková, M. Fáberová** (Ústav materiálového výskumu SAV, Košice, Slovakia): **Preparation of Soft Magnetic Composites Based on Phenol-Formaldehyde Resins**

Different phenol-formaldehyde resins of resol type have been synthesized by the use of various fenol/formaldehyde ratios and different catalysts. The composition of resol-type prepolymer has been optimized for preparation of soft magnetic composite. Mechanical and physical-chemical properties of prepared powder composite material have been improved by prolonged curing schedule. The distribution of resin prepolymer between Fe powder particles has been analysed by employing optical and scanning electron microscopy. The composite material composed of phenol formaldehyde resin and iron powder particles exhibits the higher hardness after the preparation without addition of ethylenglycol.

## INFLUENCE OF HADFIELD'S STEEL CHEMICAL COMPOSITION ON ITS MECHANICAL PROPERTIES

**ALENA PRIBULOVÁ<sup>a</sup>, JOZEF BABIC<sup>b</sup>, DANA BARICOVÁ<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Technical university Košice, Faculty of Metallurgy, Department of Iron Metallurgy and Foundry, Park Komenského 14, 040 01 Košice, <sup>b</sup> Eurocast Košice, 040 01 Košice, Slovakia  
alena.pribulova@tuke.sk

Key words: Hadfield's Steel, Chemical Composition, Toughness, Impact Test

### 1. Introduction

Austenitic Hadfield's steel containing about 1.2 mass % C and 12 mass % Mn is known for a high resistance to impact wear caused by rapid cold work hardening<sup>1-4</sup>. This was the first alloy steel that was extremely hard wearing and proved the perfect material for early railway track components. Currently it has applications in railway track particularly at crossing where resistance to high metal – to – metal wear and impact loading is required.

Consequently, it rapidly gained acceptance as a very useful engineering material. Hadfield's austenitic manganese steel is still used extensively with minor modifications in composition and heat treatment, primarily in the fields of earthmoving, mining, quarrying, oil well drilling, steelmaking, railroading, dredging, lumbering, and in the manufacture of cement and clay products. Austenitic manganese steel is in equipment for handling and processing earthen materials (such as rock crushers, grinding mills, dredge buckets, power shovel buckets and teeth, and pumps for handling gravel and rocks. Other applications include fragmentizer hammers and grates for automobile recycling and military applications such as tank track pads<sup>4</sup>.

Manganese austenitic steel has some special properties that make it irreplaceable. In technical practise the hardening ability by high static or dynamic stress is used. The high hardness of face layers increases the abrasive wear resistance but because the middle part keeps good toughness, the components support high impact stress.

Many variations of the original austenitic manganese steel have been proposed<sup>5</sup>, often in unexploited patents, but only a few have been adopted as significant improvements. These usually involve variations of carbon and manganese, with or without additional alloys such as chromium, nickel, molybdenum, vanadium, titanium and bismuth.

The basic condition for the chemical composition of Hadfield's steel is ration Mn : C > 10. The upper borderline is usually 14 % Mn but in technical practice this ration can be increased to 20 % most of all for thick-walled castings<sup>5</sup>. The main reason for using of high content of Mn is to improve the hardenability.

The goal of this paper is an evaluation of influence of chemical composition on quality of Hadfield's steel, that was used by production of casting "points". In this case under term quality we can understand first of all the steel toughness which was evaluated by impact test and to a certain degree by tension test.

### 2. Realization of experiments

#### Moulding

All experiments were realized for the casting "points". The mould for casting production was made from furan mixture. The opening material was SiO<sub>2</sub> sand and it was substituted by chromite in thermal points.

Internal cast iron chills were used in thermal exposed places. Furan – chromite and furan – siliceous mixtures were used for cores production. The cores were reamed and coated by magnesia – siliceous coating.

The charge contained deep-drawing scrap from cold rolling mill plant, ferroalloys and carburisers. Deoxidation agent was used Al and for alloying were used: FeMn(c), FeMn(af), FeCaSi and Al. Melting process was double-slag, after oxidative period the slag was pulled of the metal surface because of phosphorus. Then the deoxidation with Al was made. After deoxidation metal was alloyed with FeMn(c), FeMn(af) and FeCr. In the ladle metal was deoxidized with Al and then FeCaSi, FeTi and FeZr were added.

Pouring was made with ladle with bottom pouring hole. Tapping temperature was 1500 °C and pouring temperature was 1435–1450 °C.

After cleaning and blasting the castings were heat treated.

#### Melting

All melts were realized in basic electric arc furnace with volume of 6,5 tons of molten metal. The melts were realized without alloyed scrap.

### 3. Demands made on the castings quality

The quality of Hadfield's steel for castings "points" was evaluated next parameters: chemical analyse of molten metal, impact test, tensile test, metallographic analysis (microstructure, grain size), electron microscopy of fracture surface.

The chemical analysis was made by spectral analyser Hilgere. The samples were taken by pouring of castings. Next chemical composition was prescribed for the steel: C = 0,9–1,3 %, Mn = 11,5–14 %, Cr – max. 1%, Mn/C = min. 10, Si max = 0,65 %, S<sub>max</sub> = 0,03 % and P<sub>max</sub> = 0,08 %. Other elements were not limited.

During the experiments the chemical composition was hold but for better results of impact test Ni, Ta and Zr were added.

Table I  
Chemical composition of Hadfield's steel via different standards<sup>5,6</sup>

	standart	Chemical composition [mass %]						
		C	Mn	Si	Cr	Ni	P <sub>max.</sub>	S <sub>max.</sub>
Mangaan steels	A 128, Grade C	1.05–1.35	11.5–14.0	max.1,0	1,5–2,5	–	0.070	–
	G-X 120 Mn 12	1.1–1.3	12.0–13.0	0.3–0.5	max.1,0	–	0.100	0.040
	STN 417618	1.1–1.4	11.0–13.0	max.1.0	–	–	0.100	0.040
	STN 422920	1.1–1.5	12.0–14.0	0.7	–	–	0.100	0.050
	STN 422921	1.1–1.5	12.0–14.0	0.7	0,7–1,2	–	0.100	0.050

Table II  
Chemical composition of the experimental melts

melt	Chemical composition [mass %]									
	C	Si	Mn	Cr	Ni	P	S	Nb	Ti	Zr
A	1	0.71	13.3	0.24	0.12	0.051	0.006	0.005	0.012	0.16
B	0.99	0.41	12.8	0.27	0.08	0.042	0.005	0.006	0.01	–
C	0.94	0.33	12.4	0.26	0.42	0.044	0.006	0.007	0.01	–
D	1.1	0.68	12.5	0.31	0.11	0.042	0.007	0.007	0.012	–
E	1.15	0.48	13.2	0.9	0.09	0.044	0.008	0.008	0.009	–
F	1.16	0.5	12.3	0.58	0.68	0.042	0.006	0.009	0.01	–
G	1.17	0.49	12.7	0.66	0.81	0.047	0.008	0.008	0.01	–
H	1.13	0.45	12.5	0.88	0.92	0.051	0.007	0.008	0.01	–
I	1.26	0.49	13	0.03	0.08	0.037	0.006	0.01	0.033	0.015
J	1.23	0.49	13.1	0.003	0.03	0.031	0.007	0.009	0.062	0.031
K	1.24	0.5	13.1	0.01	0.03	0.032	0.006	0.009	0.018	0.024
L	1.3	0.5	13.4	0.06	0.06	0.044	0.012	0.006	0.043	–
M	1.19	0.45	12.9	0.02	0.04	0.045	0.005	0.01	0.033	–
N	1.26	0.43	13.4	0.03	0.04	0.046	0.009	0.007	0.027	–
O	1.32	0.5	12.8	0.06	0.05	0.045	0.006	0.004	0.023	–
P	1.2	0.48	13.1	0.01	0.04	0.04	0.006	0.008	0.02	–

#### Impact test

The impact test is one of the main criterion by evaluation of quality of casting "points". The test specimen for rough bar with dimensions 30 x 30 and length 200 mm was used for impact test.

Before test the half – rounded notch was pressed on rough surface of specimen ( $r = 1.5$  mm,  $h = 1.5$  m) that simulated the real conditions of stress.

Main condition was that the specimen had to stand again 3 impacts and the depth of created crack could be max. 7 mm.

#### 4. Obtained results

The chemical composition of the melts was changed during the tests with goal to find the influence of chromium

and nickel on mechanical properties of Hadfield's steel.

The variation of chemical composition during the melts is in Tab. II.

Criterion for toughness of the samples given the depth of crack near the notch that created after hammer impact. The depth of crack was observed on the both sides of the sample.

Value of the depth of crack from the first melts were not record, because the measurement was made only for the cracks after third impact.

The depth of crack was calculated like an arithmetic mean from the results of impact test of tested samples from the same melt. If the half of all samples from one melt was snapped, the sample was supposed to like not suitable .

Tab. III shows the depth of cracks after impact test from the melts.

## 5. Evaluation of results

Quality of material used for production of points influences on the safety of transportation on railway therefore the toughness was tested by impact test and by tension test.

During the tests the content of carbon had escalated to 1.15 %. Content of Mn was adjusted content of carbon to keep proportion Mn/C.

Influence of molybdenum and vanadium was not in this case important because of their low content. They were not put into the melt purposely but they were in the charge. Their higher content was not suitable because they forming difficult dissolving carbides.

Grain was refined in four melts by zirconium, since melt J the melts were alloyed by titanium too. Its content increased from 0.01 % to 0.04 %.

In first eight melts the content of chromium and nickel was enhanced to 1 %.

From the results of impact test is visible the negative influence of chromium and nickel on impact test of material. The lower values of impact test were observed in melts C, D, E with high content of Cr and Ni, these samples were broken after 1 impact. After second impact the samples F, G and H were broken, they had high content of Cr and Ni too.

After negative results of impact test of melts A – H the chemical composition was changed. The change of chemical composition was in reduction of Cr, Mo and Ni content.

Only samples J, M, N and P conformed to the test condition (to stand 3 impacts and to have a maximum depth of

crack 7 mm). All of these samples had content of Cr max. 0.3 % and content of Ni was 0,03–0,04 %.

## 6. Conclusions

The chemical composition of melts was changed during the experiments. 15 melts with different content of Cr, Ni and with addition of Zr and Ti were tested.

Results of realized experiments show:

Negative influence of the elements formed carbides like Cr and Ni on impact test of Hadfield's steel.

Melts with higher content of Cr and Ni didn't have claimed toughness and they didn't conformed to impact test.

These results were confirm by tensile test.

For the obtaining of required values of impact test is important to limit the content of chromium to 0.1 % and content of nickel to 0.05 %.

## REFERENCES

- Petrov N. Y., Gavriljuk V. G., Berns B., Schmalt F.: *Wear* 260, 687 (2006).
- Smith R. W., De Monte A., Mackay W. B.: *Int. J. Mater. Product Technol.* 153–154, 589 (2004).
- Balogun S. A., Esezobor D. E., Agunsoye J. O.: *J. Miner. Mat. Char. Eng.* 7, 277 (2008).
- Peters N. W.: Manganese steel as it relates to manufacture ([http://www.arena.org/eseries/script\\_content/custom/e\\_aremcc/2005\\_conference\\_Proceedings/00040.pdf](http://www.arena.org/eseries/script_content/custom/e_aremcc/2005_conference_Proceedings/00040.pdf)).
- Kuzičkin D., Fremunt P., Mišek B.: *Konštrukčné ocele tvárnené a na odliatky*. ALFA, Bratislava 1988.
- STN 41 76 18, STN 42 29 20, STN 42 29 21, Platné od 1.1.1993.

**A. Pribulová, J. Babic, D. Baricová** (*Technical university Košice, Faculty of Metallurgy, Department of Iron Metallurgy and Foundry, Košice, Slovakia*): **Influence of Hadfield's steel Chemical Composition on its Mechanical Properties**

The original austenitic manganese steel is still used with minor modification in composition in the fields of earthmoving, mining, steelmaking and railroading. The goal of this paper has been an evaluation of influence of chemical composition on quality of Hadfield's steel castings. In this case under term quality we can understand first of all the steel toughness which was evaluated by impact test and by tension test. The quality of Hadfield's steel castings was evaluated by next parameters: chemical analysis of molten metal, impact test and tensile test. Results of realized experiments showed negative influence of the elements formed carbides like Cr and Ni on impact test.

Table III  
Depth of cracks after impact test

Melt	Depth of crack [mm]		
	1. impact	2. impact	3. impact
A	–	–	12
B	2.63	13	x
C	5.85	x	x
D	4.75	x	x
E	7.25	x	x
F	4.375	9.4	x
G	3.75	10	x
H	2.23	9.6	x
I	0	1.2	2.1
J	0.7	2.6	4.15
K	1.75	6.1	8.2
L	1.8	4.75	8.2
M	1.75	3.2	5.525
N	0.5	2.8	6.45
O	1.675	7	x
P	0.2	2.9	5.35

x – sample was broken  
– do not measure

## TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> COMPOSITES AT ELEVATED TEMPERATURES

PAVOL HVIZDOS<sup>a</sup>, MICHAL BESTERCI<sup>a</sup>, PRIIT KULU<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institute of Materials Research, Slovak Academy of Sciences, Watsonova 47, 04353 Košice, Slovakia, <sup>b</sup> Tallinn University of Technology, Ehitajate tee 5, 19086 Tallinn, Estonia  
phvizdos@imr.saske.sk

Keywords: wear, copper, alumina, composite

### 1. Introduction

Copper is a traditional material for precise and demanding machine parts like seals, washers, bearing liners, etc. For these applications properties such as high strength and ductility, fatigue strength, wear resistance, etc., are necessary. In order to fulfill such requirements an approach of creating composites using hard dispersoid particles is often used<sup>1</sup>.

Another way how such desirable properties can be achieved is creating very fine, submicrocrystalline microstructures<sup>2</sup>. Such microstructures can be prepared by inducing severe plastic deformation of the material<sup>3</sup>. At present very promising technique for preparing such structures is the ECAP (Equal Channel Angular Pressing) which allows obtaining the very fine grained microstructure (nanostructure) by multiple pressings through the die<sup>4</sup>.

Aim of this work was to investigate the effect of refining of microstructure by ECAP process on tribological behaviour and wear of Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite at room and elevated temperatures.

### 2. Experimental

Reaction milling and mechanical alloying was used to prepare the samples. Cu powder with the calculated addition of Al was homogenized by attrition in oxidizing atmosphere. The distribution of the obtained CuO was uniform. A subsequent treatment at 750 °C induced the reaction of CuO with the added Al powder, and led to the formation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles. The remaining CuO was reduced by attrition in a mixture of H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (rate 1:100). The powder was compacted by cold pressing and hot extrusion at 750–800 °C.

Microstructured material with 5 vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was transformed by the ECAP (Equal Channel Angular Pressing) method in two passes into a nanocomposite material. The experimental material was pressed through two right angled (90°) channels of a special die by route "C".

The designation of experimental materials is as follows: Micro Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is denoted as Cu1, Nano Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is called Cu2.

Wear testing was performed on a High Temperature Tribometer THT, by CSM, Switzerland, using ball-on-disc technique. The sample was fixed on a turntable with adjustable rotational speed. The tangential force exerted on the holder was measured and from that the coefficient of friction (COF) was calculated and recorded as function of distance/time/laps. The vertical position of the holder was measured in order to monitor the displacement due to material removed by wear. As friction partners steel balls with 6 mm diameter were used. The loading of 1 N was applied using a dead weight system. The nominal wear track radius was 2 mm, the sliding speed was set to 5 cm/s and the overall sliding distance was 100 m. Testing was done on air (humidity 40±5 %), in dry conditions at temperatures 20 °C, 200 °C, 400 °C, and 600 °C. The heating was provided by an integrated furnace which reached the target temperature in the sample chamber in about 30 minutes and then during another 30 minutes it was allowed for the temperature to homogenize and stabilize. After the tests, both tribological partners (the steel ball and the sample) were observed using light microscopy. The depth and shape of the wear tracks were measured by a stylus profilometer (Mitutoyo SJ-201) on three or more places, the average trough cross section area was calculated and subsequently the volume of the removed material was estimated. The specific wear rates were then expressed as the volume loss per distance and applied load (mm<sup>3</sup> N<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup>).

### 3. Results and discussion

Microstructure was studied using TEM thin foils, in order to reliably identify the nanosized phases and the findings have been described in detail elsewhere<sup>5</sup>.

It was found that typical grain size in the material Cu1 was about 1–2 microns whereas in the material Cu2 it was much smaller, typically from 100 to 200 nm.

The friction behaviour of both materials was in terms of coefficient of friction (COF) generally quite similar. In the beginning there was a short run-up phase (2 up to 20 meters of sliding distance) where the contact surfaces were setting up. The coefficient of friction exhibited either lower or higher values than expected. Then the macroscopic failure of the surface began to take place and the COF settled at 0.45–0.60, i.e. the values typical for steel-copper dry friction contact<sup>6,7</sup>.

This level of friction then remained stable at all temperatures till the end of the test, up to 100 m sliding distance (nearly 8000 laps), except 600 °C, where for both materials after the initial stage the COF decreased to nearly 0.4 and then it was very slowly increasing during the whole test. The average values of COF are plotted as function of time in Fig. 1. The tendency in both materials is similar; there is slight increase of COF at 200° and significant decrease at 400 °C. The Cu1 here showed higher friction. At 600 °C both materials behave nearly identically, which can be seen also from the development of the COF along the wear distance (Fig. 2).

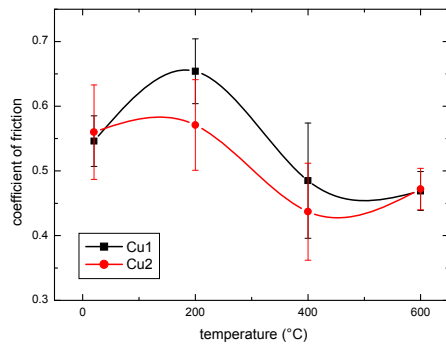


Fig. 1. Coefficient of friction as function of temperature

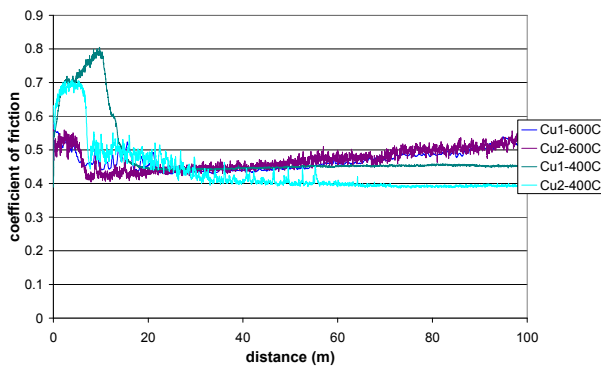


Fig. 2. Examples of variation of the coefficient of friction along the sliding distance at 400 °C and 600 °C

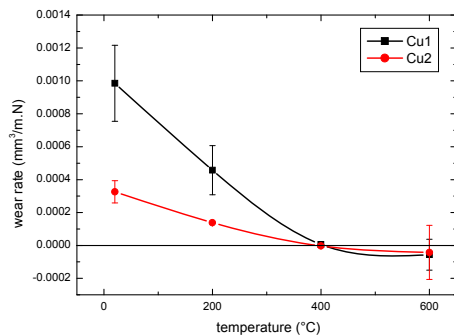
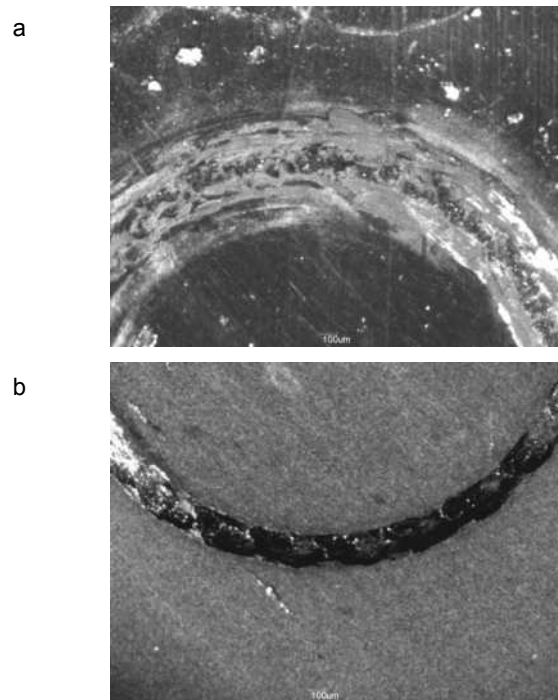


Fig. 3. Temperature variance of wear rates

After finishing the testing the wear tracks were observed and measured by optical microscopy and profilometry, in order to quantify the wear resistance. The optical assessment showed the development of wear damage with temperature.

The wear tracks become narrower with increasing test temperature with minimum width at 400 °C. Based on measured profiles, the volume losses were calculated and wear rates were evaluated.

Fig. 3 compares the wear rates of the two materials at the testing temperatures. It shows that the material Cu2 was at lower temperatures about 3 times more wear resistant than the Cu1. This finding is analogous to literature data<sup>8</sup> for pure copper with submicro and nanocrystalline microstructures. At higher temperatures both materials behave almost identically. They do suffer the wear damage, but the wear tracks are very thin and hardly any penetration into the material is found, as shown in the example in Fig. 4.

Fig. 4. Example of the wear tracks created at 200 (a) and 400 °C (b) in Cu<sub>2</sub>. The comparison illustrates the decrease of wear

At 600 °C on some places even deposition of material from the steel ball (ferrous oxides) could be observed which lead to measurement of negative values of depth with high scatter. This significant drop of wear damage between 200 °C and 400 °C is related to the recrystallization process which for Cu-5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> occurs at about 400 °C (ref.<sup>1</sup>). Other important factor is the oxidation. The EDX analysis proved presence of oxides (Cu<sub>2</sub>O) on the surface. Table I shows the amount of oxygen in atomic per cents found on the surfaces of the tested samples. On the free surfaces it follows parabolic character as it is typical for kinetics of oxidation. With increasing amount of hard oxides formed at higher temperatures then increases the wear resistance. Furthermore, the temperature profile of the oxidation is in both materials very similar, which suggests that it is dominated by volume diffusion rather than by a grain boundary process. Much higher oxygen concentrations were found in the track paths, which is the evidence of transfer of ferrous oxides from the steel ball to the copper surface.

Wear of the spherical steel pin was also observed. Fig. 5 shows examples of the worn caps produced at 200 and 600 °C. Here, hardly any difference could be found and quantitative evaluation confirmed this result.

Table I

Amount of oxygen on the surfaces of the experimental materials found by EDX

Temp. [°C]	Oxygen concentration [at. %]	
	Cu1	Cu2
20	--	--
200	7.39	6.95
400	32.87	37.01
600	38.73	40.00

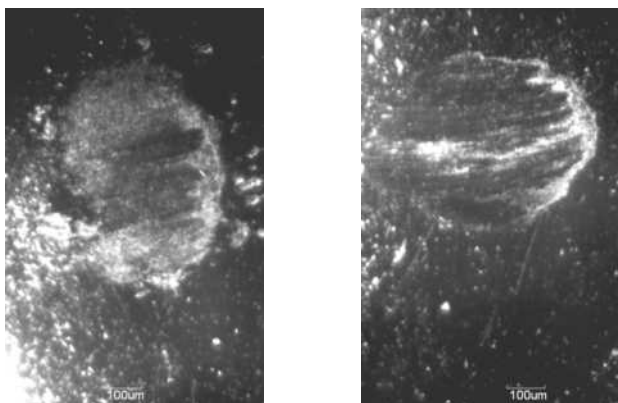


Fig. 5. Worn caps of the steel balls produced at 200 °C (left) and 600 °C (right)

#### 4. Conclusions

Two Cu-5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites with different size of the matrix grains were prepared. Wear testing was carried out using pin-on-disc method in the temperature range from 20 °C up to 600 °C. Friction and tribological properties of both materials were compared.

It was found that the values of the coefficient of friction had similar tendency to decrease in the interval between 200 and 400 °C. It was shown that refinement of microstructure

lead to improvement of the wear properties at lower temperatures where wear resistance of the nanostructured material was about three times higher than of the micro-Cu. When the temperature increased up to ~400 °C the wear rates decreased for both materials virtually down to zero. The improvement of wear rates with temperature is attributed to formation of hard copper oxides Cu<sub>2</sub>O on the sample surface.

*This work was realized within the frame of the project „Centre of Excellence of Advanced Materials with Nano- and Submicron- Structure“, which is supported by the Operational Program “Research and Development” financed through European Regional Development Fund. The experiments could be carried out thanks to the projects VEGA 2/0120/10, 2/0025/11 and APVV-0034-0.*

#### REFERENCES

1. Besterce M., Kováč L.: *Int. J. Mater. Product Technol.* 18, 26 (2003).
2. Gleiter H.: *Nanostruct. Mater.* 1, 1 (1992).
3. Valiev R. Z., Krasilnikov N. A., Tsenev N. K.: *Mater. Sci. Eng. A* 137, 35 (1991).
4. Besterce M., Kvačkaj T., Kočiško R., Sülleiová K.: *Int. J. Mater. Product Technol.* 40, 36 (2011).
5. Hvizdoš P., Besterce M.: *Chem. Listy*, in press (2011).
6. [http://www.engineeringtoolbox.com/friction-coefficients-d\\_778.html](http://www.engineeringtoolbox.com/friction-coefficients-d_778.html)
7. Marui E., Endo H.: *Wear* 249, 582 (2001).
8. Sadykov F. A., Barykin N. P., Aslanyan I. R.: *Wear* 225–229, 649 (1999).

**P. Hvizdoš<sup>a</sup>, M. Besterce<sup>a</sup>, P. Kulu<sup>b</sup>** (<sup>a</sup> *Institute of Materials Research, Slovak Academy of Sciences*, <sup>b</sup> *Tallinn University of Technology*): **Tribological Properties of Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites at Elevated Temperatures**

Two copper based composites with different grain size were studied: 1. MicroCu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite (grain size 1–2 microns), and 2. NanoCu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite prepared from the first one by ECAP. This procedure leads to 100–200 nm grain size.

The tribological tests were conducted at temperatures from ambient up to 600 °C. The friction of the MicroCu composite was higher at 200 and 400 °C. At lower temperatures the NanoCu was about three times more wear resistant than the other one. At 400 °C and 600 °C both materials had the same properties and exhibited essentially zero volume loss thanks to formation of hard oxide layers.



## IZOTRÓPNE ELEKTROTECHNICKÉ OCELE S NÍZKÝMI WATTOVÝMI STRATAMI

FRANTIŠEK KOVÁČ, IVAN PETRYSHYNETS,  
VLADIMÍR STOYKA, PETRA GAVENDOVÁ

<sup>a</sup> Ústav materiálového výskumu, Slovenská Akadémia Vied,  
Watsonová 47, Košice 040 01, Slovensko

Kľúčové slová: elektrotechnické ocele, rast zrn, kryštalografická textúra, koercivita

### 1. Úvod

Izotrópne elektrotechnické ocele /IEO/ sa rozdeľujú na dva základné typy a to ocele „finiš“ /IEOF/ a „semifiniš“ /IEOS/<sup>1</sup>. Táto klasifikácia je založená na spôsobe finálneho tepelného spracovania. V prípade IEOS výroba na záver aplikuje hľadacie valcovanie a spotrebiteľ na vystrihnutých segmentoch realizuje žihanie, počas ktorého dochádza k deformačne indukovanému rastu feritových zrn<sup>2,3</sup>. IOEF sú u výrobcu kontinuálne žihané na finálnu mikroštruktúru, spotrebiteľ vysekané segmenty už nežiha. Pri finálnom žihaní IEOS podľa EN je z hľadiska deformačne indukovaného rastu zrn určitou nevýhodou, že rýchlosť ohrevu materiálu je limitovaná a počas ohrevu priebežne dochádza k zotavovacím procesom, čo znižuje účinok hnacej sily pohybu hraníc ešte pred dosiahnutím teploty ohrevu. Celý proces ohrevu, výdrže na teplote a ochladzovania trvá cca 10 hodín<sup>4</sup>. Pri finálnom žihaní IEOF materiál vstupuje do ohrevu po vysokej deformácii za studena /vyše 75 %/, v priebehu krátkodobého žihania dochádza k rekryštalizácii deformovaných feritových zrn. Počas výdrže na teplote už nie je možné využiť mechanizmus deformačne indukovaného pohybu hraníc zrn. V práci sme sa zamerali na využitie mechanizmu deformačne indukovaného pohybu hraníc počas dynamického kontinuálneho žihacieho procesu IEO s cieľom dosiahnuť hrubozrnú mikroštruktúru so zvýšenou intenzitou kubickej, resp. Gossovej textúrnej zložky.

### 2. Experiment

Ako experimentálny materiál sme použili dve vákuované IEOF s chemickým zložením uvedeným v Tab. I, v stave po finálnom kontinuálnom žihaní v prevádzkových podmienkach.

Materiál bol následne spracovaný v laboratórnych podmienkach. Plech bol ohriaty na teplotu 250 °C a bezprostredne /do 2 sec./ valcovaný s jedným úberom v rozsahu 2 %, 4 %, 6 % a 8 %. Vyvalcovaný materiál bol žiháný v atmosfére H<sub>2</sub> dynamických podmienkach pri teplotách 850 °C, 875 °C, 900 °C, 925 °C, a 950 °C s dobou výdrže na teplote 180 sekúnd. Na tepelne spracovaných vzorkách bola meraná koercivita H<sub>c</sub> v jednosmernom magnetickom poli na vzorkách 30x10 mm, pomocou koercimetra KPS Ic. Metalografickou analýzou bol pre jednotlivé štruktúrne stavy stanovený stredný rozmer feritového zrna. Na deformovaných vzorkách bola meraná mikrotvrdosť po hrúbke plechu. Pomocou nanoinden-

Tabuľka I  
Chemické zloženie skúmaných ocelí v hm. %

Oceľ	Hrúbka, [mm]	C, [%]	Si, [%]	Mn, [%]	P, [%]	Cu, [%]	Al, [%]
A	0,47	0,0033	2,4	0,23	0,008	0,013	0,37
B	0,65	0,0053	0,6	0,24	0,123	0,014	0,025

tačných meraní na jednotlivých feritických zrnách s vybranou kryštalografickou orientáciou boli namerané deformačné krivky.

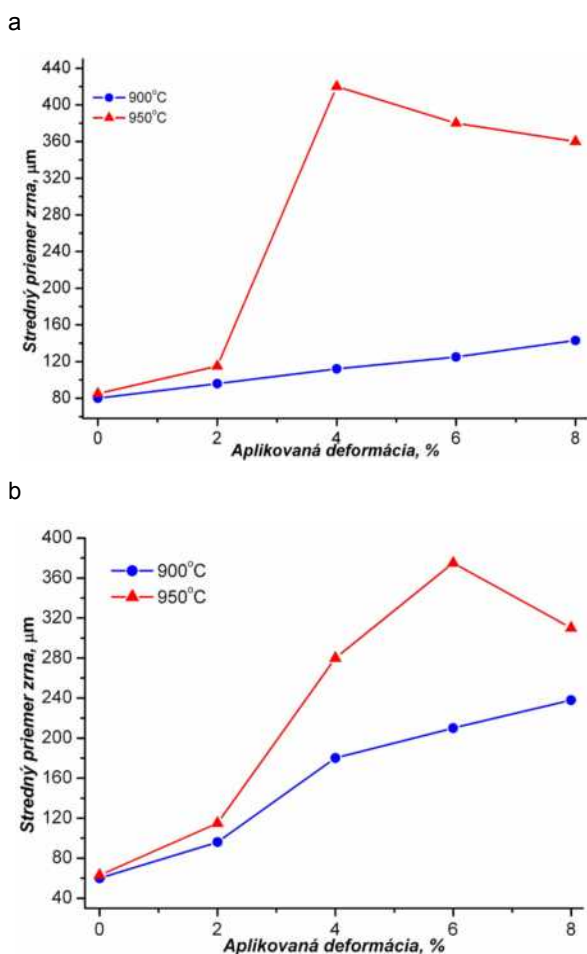
### 3. Výsledky

Mikroštruktúra východzieho stavu skúmaných ocelí, teda stavu po finálnom žihaní v prevádzkových podmienkach je uvedená na obr. 1 a, b. Stredný rozmer feritového zrna ocele A je  $d = 79 \mu\text{m}$  a stredný rozmer ocele B  $d = 38 \mu\text{m}$ . Na obr. 2 uvádzame namerané hodnoty strednej veľkosti feritových zrn v závislosti od stupňa deformácie, pre teploty žihania 900 °C a 950 °C. Oceľ A dosahuje maximálnu hodnotu veľkosti zrna  $d = 420 \mu\text{m}$  po žihaní pri 950 °C po deformácii 4 %, oceľ B dosahuje maximálnu hodnotu veľkosti zrna  $d = 380 \mu\text{m}$  po deformácii 6 % a teplote žihania 950 °C. Počas žihania pri teplote 900 °C feritové zrno rastie v rámci celého skúmaného rozsahu deformácii. Pri teplote žihania 950 °C po prekročení kritického stupňa deformácie /4 % resp. 6 %/ dochádza v dôsledku čiastočnej rekryštalizácii k poklesu

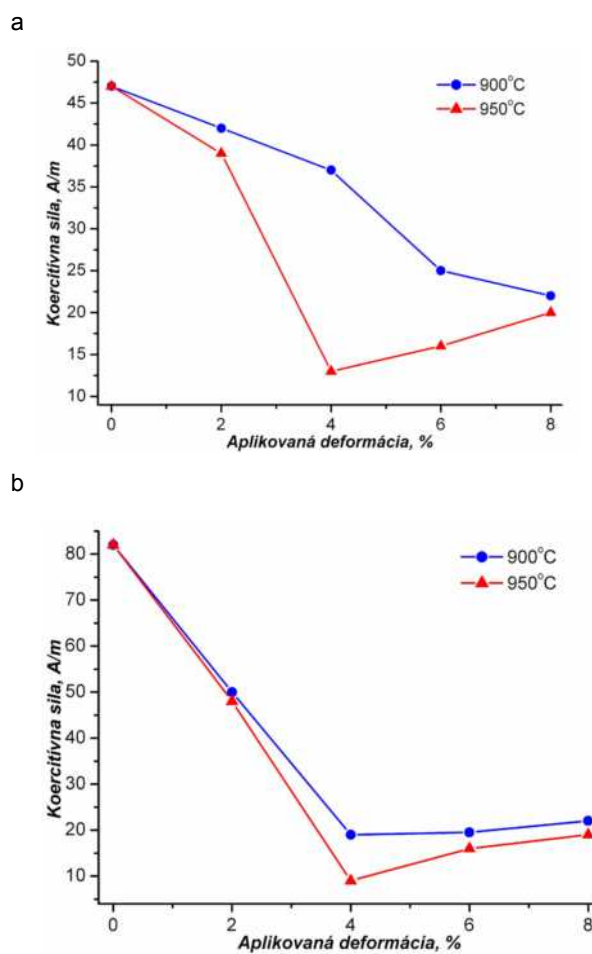


Obr. 1. Mikroštruktúra východzieho stavu ocelí a, - oceľ A, b, - oceľ B





Obr. 2. Namerané hodnoty stredného rozmeru zrna v závislosti od stupňa deformácie a teploty žihania, a - oceľ A, b - oceľ B



Obr. 3. Namerané hodnoty koercitívnej sily  $H_c$  v jednosmernom magnetickom poli, a - oceľ A, b - oceľ B

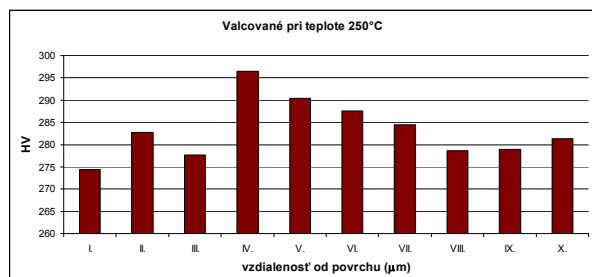
strednej veľkosti zrna. Na obr. 3 sú pre oceľ A aj oceľ B zobrazené namerané hodnoty koercitívnej sily v závislosti od stupňa deformácie a teploty žihania. Minimálna hodnota koercitívnej sily v prípade ocele A bola  $H_c = 14$  A/m a v prípade ocele B  $H_c = 8$  A/m. Znamená to podstatné zníženie v porovnaní s východným stavom 47 A/m resp. 82 A/m.

Na obr. 4 sú pre oceľ B zobrazené namerané hodnoty mikrotvrdosti HV 10 po hrúbke plechu po valcovaní úberom 6 % a predohriati materiálu na 250 °C. Na obr. 5 sú zobrazené výsledky z EBSD meraní, charakterizujúce zastúpenie jednotlivých prednostných kryštalografických orientácií v oceli B v dodanom stave, na obr. 6 po žihaní pri 950 °C a predchádzajúcej deformácii 4 %. Došlo k zvýšeniu intenzít kubickej (100)[0vw] a Gossovej (110)[001] a (111)[0vw] je potlačená.

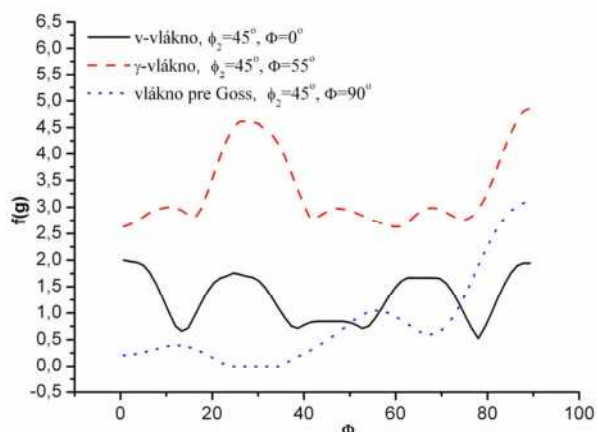
#### 4. Diskusia

Podstata predloženého postupun tvorby mikroštruktúry a kryštalografickej textúry je založená na využití deformačne indukovaného pohybu hraníc zŕn feritu pri kontinuálnom

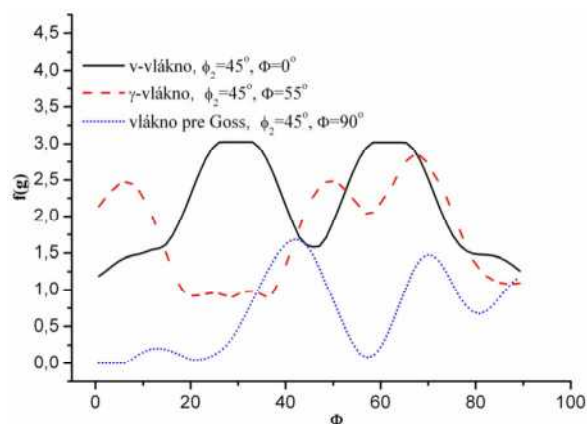
žihaní plechu. Pri deformačne indukovanom pohybe hraníc zŕn je hnacou silou procesu gradient deformačnej energie<sup>5</sup>. Rastie zrno s nižšou intenzitou na úkor zrna s vyššou intenzitou deformačnej energie<sup>6</sup>. Pri optimálnych deformačných podmienkach sa vytvára gradient intenzity plastickej deformácie s rastom od povrchu smerom do centra hrúbky. Je to dôsledok anizotropie teplotného poľa po hrúbke plechu, keď v centre hrúbky počas valcovania je vyššia teplota ako v podpovrchovej oblasti. Rozdiel v lokálnej hodnote dosiahnutého deformačného spevnenia po valcovaní môže byť až 20 MPa. Pri konvenčnom spôsobe valcovania /tzv. temper rolling/ sa dosahuje vyššia intenzita deformačného spevnenia v podpovrchovej oblasti plechu<sup>7</sup>. Rastom zŕn od povrchu smerom do centra hrúbky sa prenáša zvýšená intenzita kubickej orientácie do centra hrúbky<sup>8</sup>. Nanoindentačné merania napätovo deformačných závislosti v rámci jednotlivých zŕn preukázali, že po prekročení skutočnej deformácie nad cca hodnotu 4 %, deformačný odpor kryštalografickej orientácie (111)[0vw] je nižší než orientácie (110)[001] a najvyšší má orientácia (100)[0vw]. Znamená to, že pri danom deformačnom napätí v polykryštalickom systéme, najvyššia intenzita lokál-



Obr. 4. Závislosť rozloženia mikrotvrdosti v materiáli B po hrúbke plechu po valcovaní úberom 6 % a predohriatí materiálu na 250 °C



Obr. 5. Intenzity ODF-s rezov pre  $\phi_2=45^\circ$ , v – vlákno,  $\gamma$  – vlákno a vlákno pre Gossovu orientáciu pre oceľ B v dodanom stave



Obr. 6. Intenzity ODF-s rezov pre  $\phi_2=45^\circ$ , v – vlákno,  $\gamma$  – vlákno a vlákno pre Gossovu orientáciu pre oceľ B žihanej pri 950 °C 3 min

nej deformácie sa dosiahne v zrnách s orientáciou (111)[0vw] v rovine plechu. Takto pripravený deformačný stav ocele vytvára predpoklady pre deformačne indukovaný rast ferito-

vých zŕn smerom do centra hrúbky plechu a taktiež prednostne rastú zŕn s kubickou a Gossovou kryštalografickou orientáciou, čím sa prenáša zvýšená intenzita kubickej a Gossovej textúrnej zložky smerom do centra hrúbky na úkor zŕn s deformačnou (111)[0vw] orientáciou. Takáto mikroštruktúra sa prejaví výrazným spôsobom na znížení koercitívnej sily plechu a teda aj jeho wattových strát.

## 5. Záver

Využitím deformačne indukovaného rastu feritových zŕn počas finálneho žihania v izotropných elektrotechnických oceliach bola získaná hrubozrná mikroštruktúra s výrazným zastúpením kubickej a Gossovej textúrnej zložky. Takáto mikroštruktúra zabezpečuje výrazné zníženie hodnôt koercitívnej sily meranej v jednosmernom magnetickom poli. V prípade ocele s obsahom Si 2,4 hm.% došlo k zníženiu  $H_c$  z 47 A/m na hodnotu 14 A/m, v prípade ocele s 0,6 hm.% Si sa znížila hodnota  $H_c$  z 82 A/m na hodnotu 8 A/m.

*Táto práca bola vykonaná v rámci projektu "Technológia prípravy elektrotechnických ocelí s vysokou permeabilitou určených pre elektromotory s vyššou účinnosťou", ITMS 26220220037, projekt je spolufinancovaný zo zdrojov EÚ.*

## LITERATÚRA

1. Park J., Spunar J., Sangyun Cha: Mater. Sci. Forum 408-412, 1263 (2002).
2. Lin W. L., Kuo J. Ch: Mater. Sci. Forum 558-559, 1121 (2007).
3. Murakami K., Tarasiuk J., Réglé H., Bacroix B.: Mater. Sci. Forum 467-470, 893 (2004).
4. Euro Norma EN 10 126.
5. Deus A. M., Fortes M. A., Ferreira P. J., Vander Sande J. B.: Acta Mater. 50, 3317 (2002).
6. Murakami K., Kubota T., Grégori F., Bacroix B.: Mater. Sci. Forum 558-559, 271 (2007).
7. Kočiško R., Gavendová P., Bidulská J., Vlado M., Bacso J., Némethová L.: HERLANY (2011).
8. Kovac F., Stoyka V., Petryshynets I.: J. Magn. Magn. Mater. 320, 627 (2008).

**F. Kováč, I. Petryshynets, V. Stoyka, P. Gavendová**  
(Institute of Materials Research, Slovak Academy of Sciences, Košice, Slovakia): **The Isotropic Electrotechnical Steels with Low Watt Losses**

A coarse grained microstructure with pronounced intensity of cube and Goss texture components in isotropic electrotechnical steel was obtained. This was achieved using deformation induced growth of ferritic grains during continuous final annealing of the material. The obtained microstructure provides significant decrease of coercive force measured in DC magnetic field. In case of steel with silicon content 2.4 % wt. the coercive force decreased from 47 A/m to 14 A/m, for steel with Si 0.6 % wt. the value fell from 82 A/m to 8 A/m.

## PHASE STRUCTURE AND METASTABILITY OF NiAlVTi ALLOYS PREPARED BY LEVITATION

**TOMASZ CZEPE**<sup>a</sup>, **ANNA SYPIEŃ**<sup>a</sup>, **ZBIGNIEW ŚWIĄTEK**<sup>a</sup>, **MAREK MICHAŁEC**<sup>b</sup>, **ANNA WIERZBICKA-MIERNIK**<sup>a</sup>, **ANDREA KOVÁČOVÁ**<sup>c</sup>, **JANA BIDULSKÁ**<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Institute of Metallurgy and Materials Sciences, Polish Academy of Sciences, Reymonta 25St, 30-059 Kraków, Poland,

<sup>b</sup> Jagiellonian University, Ingardena 3 St, 30-069 Kraków, Poland, <sup>c</sup> Department of Metal Forming, Faculty of Metallurgy, Technical University in Košice, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice, Slovakia

nmczeppe@imim-pan.krakow.pl

Keywords: NiAlVTi, eutectoid decomposition, structure

### 1. Introduction

Intermetallic phases of the A<sub>3</sub>B composition, like Ni<sub>3</sub>Al, reveal many interesting properties as constructive materials<sup>1</sup>. The NiAlV alloys of the compositions belonging to the pseudo-binary, Ni<sub>3</sub>Al-Ni<sub>3</sub>V cross-section through the ternary phase diagram below 1000 °C, should undergo eutectoid decomposition. Such alloys reveal at room temperature characteristic microstructure resulting from the decomposition in the Ni<sub>3</sub>Al and Ni<sub>3</sub>V phases<sup>2</sup>. The structures of these phases belong to the highly ordered dens packed L1<sub>2</sub> and D0<sub>22</sub> structures, with very high degree of coherence at the interfaces<sup>3–6</sup>. The path of the microstructure formation in the eutectoid decomposition remains not completely clear, as well as the influence of the prolonged annealing, which leads to the lamellar microstructure<sup>7</sup>. The mechanical properties of such alloys investigated in the creep tests are promising<sup>8</sup>. Ti additions do not change the continuous character of the phase field between Ni<sub>3</sub>(Al,Ti) and Ni<sub>3</sub>(V,Ti) structures, although the field gets to be narrower<sup>5</sup>.

The paper presents results of investigation of the phase composition and structure of the Ni-Al-V-Ti alloys, of the composition belonging to the Ni<sub>3</sub>Al-Ni<sub>3</sub>V pseudo-binary cross-section, with Ti additions, prepared with use of the cold crucible levitation melting (CCLM) and directly cooled in the equipment.

### 2. Experimental

The alloys were prepared by melting of the components with use of the cold crucible levitation and directly cooled in the copper concentrator in argon gas atmosphere. This let to achieve relatively uniform and large rate of cooling. The samples of the 9 g weight were achieved.

The composition of the alloys is presented in Tab. I and, schematically in Fig. 1 in relation to the equilibrium phase

Table I

Nominal and experimental (EDS) compositions of the investigated alloys

Alloy	Ni [% at.]	Al [% at.]	V [% at.]	Ti [% at.]
<b>V-1-1</b>	<b>75</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>5</b>
V-1-1 <sub>EDS</sub>	74,7	10,6	9,9	4,8
<b>V-2-1</b>	<b>75</b>	<b>5</b>	<b>15</b>	<b>5</b>
V-2-1 <sub>EDS</sub>	75,1	5,5	14,3	5,1
<b>V-3-1</b>	<b>75</b>	<b>2,5</b>	<b>20</b>	<b>2,5</b>
V-3-1 <sub>EDS</sub>	76,8	2,2	19,0	2,0
<b>V-3-2</b>	<b>75</b>	-----	<b>20</b>	<b>5</b>
V-3-2 <sub>EDS</sub>	75,7	-----	19,1	5,2

diagram. They were formed by replacing a part of the V content by the Ti additions. The results concerning similar compositions of the NiAlV alloys were recently presented<sup>9</sup>. The X-ray diffraction phase analysis (XRD), electron scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM) were used for the structural investigation, the EDS for the composition analysis and high temperature differential scanning calorimetry (DSC) for the phase transition analysis were applied. In this paper, however mainly SEM and XRD results are presented. In the Tab. I both nominal and experimental compositions of the alloys are presented, the last one determined with the EDS method, with use of the SEM. As results from the table a difference between assumed and measured composition of the alloys is below 1 at.% that is in the frame of the precision of the EDS method.

### 3. Results and discussion

As could be seen from the Fig. 1 the investigated alloys V-1-1 – V-3-1 should undergo eutectoid decomposition at 1008°C. The alloy V-3-2 should reveal D0<sub>22</sub> structure of Ni<sub>3</sub>V phase, while all the others two phase Ni<sub>3</sub>Al (L1<sub>2</sub>) + Ni<sub>3</sub>V (D0<sub>22</sub>) structure.

The light microscope experiments showed mixed cellular-dendritic structure of the samples after solidification after levitation melting. The structure was nearly homogeneous with small differences in the sizes of the dendrites between the inner and outer parts of the samples due to the slightly higher cooling rates in the last case.

The high-resolution scanning electron microscopy let to reveal internal microstructure in the dendrites or cells, typical, in the case of alloys V-1-1 and V-1-2 for the decomposed NiAlX alloys, containing small cubical particles of the Ni<sub>3</sub>Al phase, separated by the second phase (Fig. 2a, b). How should be expected the microstructure in case of the V-2-1 alloy was much finer, what could be expected due to the near to eutectoid composition of the alloy. In case of the alloys V-3-1 and

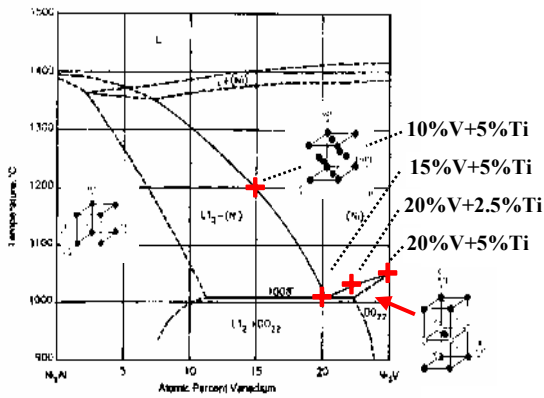


Fig. 1. Projection of the investigated compositions on Ni<sub>3</sub>Al–Ni<sub>3</sub>V section of the Ni–Al–V phase diagram<sup>2</sup>, assuming lack of the Ti addition influence

V-3-2 no such microstructure was noticed suggesting mono-phase structure (Fig. 2c, d).

The results of the phase composition analysis achieved with the XRD were more complicated. In case of the V-1-1 alloy the cubic Ni<sub>3</sub>Al structure, with the lattice parameter  $a=3.577 \text{ \AA}$  was revealed just after solidification (Fig. 3a). However after room temperature ageing by 36 days the additional peaks, which may be ascribe to the Al, metallic or solid solution erected (Fig. 3b). In case of the V-2-1 alloys, owinging near to eutectoid composition, three different phases were revealed. The matrix was once more Ni<sub>3</sub>Al phase, with the lattice parameter  $a=3.578 \text{ \AA}$  but also hexagonal phase Ni<sub>3</sub>(Ti,Al) with the lattice parameters  $a=5.084, c=8.279 \text{ \AA}$  and the second product of the eutectoid decomposition, tetragonal phase Ni<sub>3</sub>V with  $a=3.577, b=7.285 \text{ \AA}$  were identified (Fig. 4a).

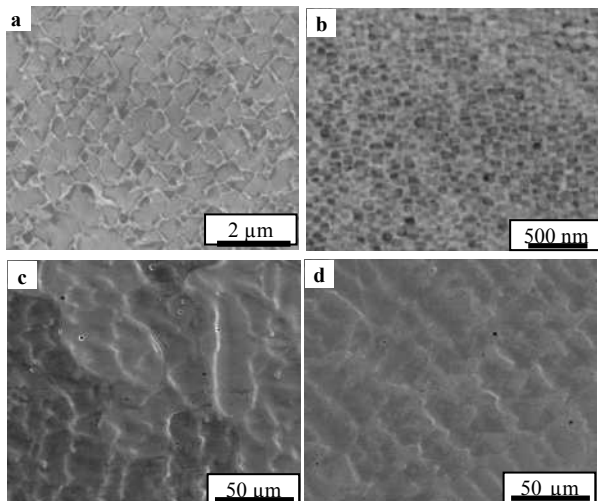


Fig. 2. SEM microstructure of the investigated alloys: a), b) V-1-1 and V-2-1 after eutectoid decomposition, c), d) V-3-1and V-3-2 no decomposition revealed

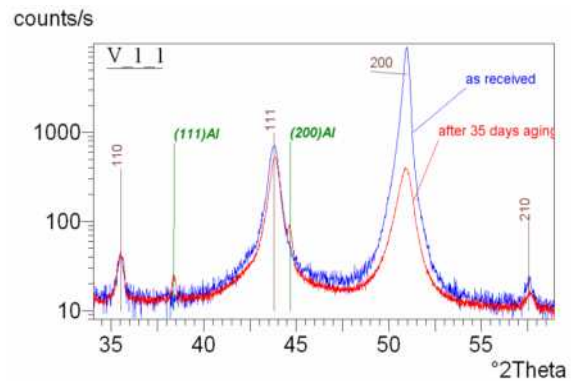
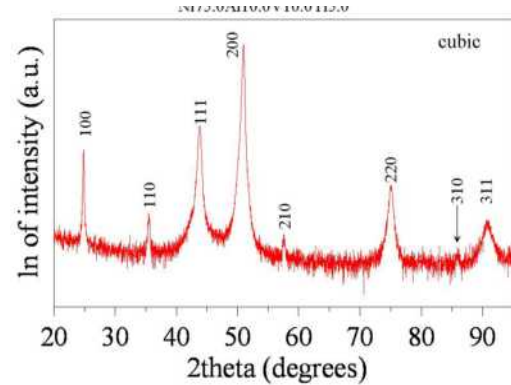


Fig. 3. XRD phase analysis of the alloy: V-1-1 a) as crystallized, b) after 36 days of RT ageing

Also in this case peaks identified as Al phase were noticed after 36 days of the room temperature ageing (Fig. 4b). In both cases lattice parameters increased in comparison with measured for the same structures in NiAlV alloys<sup>9</sup>, what suggests that Ni<sub>3</sub>Al structure contains some Ti atoms, while Ni<sub>3</sub>V structure contains Al atoms in the lattice.

XRD results concerning alloy V-3-1 (Fig. 5a) revealed that dominating structure was tetragonal of the Ni<sub>3</sub>V the with lattice parameters  $a = 3.565$  and  $c = 7.216 \text{ \AA}$ . From the comparison with the crystallographic data base for the Ni<sub>3</sub>V phase ( $a = 3.54, c = 7.21–7.22 \text{ \AA}$ ) results that the lattice parameter  $a$  is considerable larger for the investigated alloy after crystallization, while  $c$  parameter remains nearly the same. This may suggest that Ti atoms preferentially locate at the base planes of the elementary cell. Observed structure may as well represent metastable structure, of the transition character between disordered cubic high temperature phase and the equilibrium tetragonal one. Similar observation concerns XRD for the V-3-2 alloy (Fig. 5b). Also in this case lattice parameters,  $a = 3.559, c = 7.257 \text{ \AA}$  are larger than for the Ni<sub>3</sub>V lattice. As the alloy did not contain Al, the ordering of Ti atoms should be responsible for such observation.

#### 4. Conclusions

The results presented above suggests that during crystallization after CCLM, eutectoid decomposition proceeds only



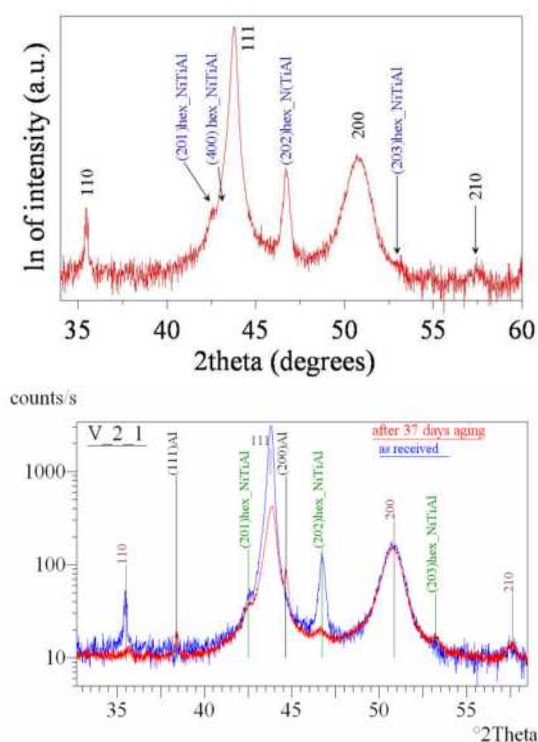


Fig. 4. XRD phase analysis of the alloy: V-2-1 a) as crystallized, b) after 36 days of RT ageing. Peaks not designed to the phases concerned  $\text{Ni}_3\text{Al}$  phase

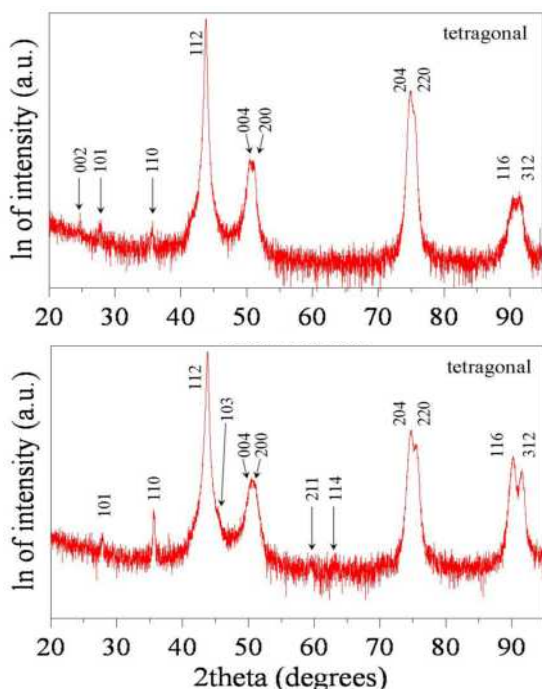


Fig. 5. XRD phase analysis of the as crystallized alloys: a) V-3-1 b) V-3-2. The predominant is  $\text{Ni}_3\text{V}$  phase

partially in the alloy V-2-1 of the near to eutectoid composition. Even in that case non-equilibrium phase  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  was formed. In case of alloy with higher Al content metastable at RT phase composition  $\text{Ni}_3\text{Al}$  + solid solution was formed, while in the alloys with 2.5 at.% or lack of Al  $\text{Ni}_3\text{V}$  phase formed. The structures of the phases are metastable in character due to the presence of the atoms of additional elements taking place in the ordering processes. Precipitation of the Al phase after RT ageing looks to be competitive process for the eutectoid decomposition. The eutectoid decomposition in the system is slowdown process by the diffusion required by the atomic ordering.

*The project was financed by the Research Program of the IMMS PAS 2008-2011, No Z-10, in 2010.*

## REFERENCES

1. Miracle D. B.: *Acta Metal. Mater.* 41, 649 (1993).
2. Raghaven: V.: *J Phase Equilib.* 26, 273 (2005).
3. Van Vucht J. H.: *J Less-Common Metals* 11, 308 (1966).
4. Sinha A. K.: *Trans. Met. Soc. AIME* 245, 911 (1969).
5. Nunomura Y., Kaneno Y., Tsuda H., Takasugi T.: *Intermetallics* 12, 389 (2004).
6. Nunomura Y., Kaneno Y., Tsuda H., Takasugi T.: *Acta Mater.* 54, 851 (2006).
7. Shibuya S., Kaneno Y., Tsuda H., Takasugi T.: *Intermetallics* 15, 338 (2007).
8. Shibuya S., Kaneno Y., Yoshida M., Takasugi T.: *Acta Mater.* 54, 861 (2006).
9. Czeppe T., Korznikova G., Świątek Z., Sypień A., Korznikov A. and Krajewski W.: to be published in *Mat. Sci. Eng.* 2011.

**T. Czeppe<sup>a</sup>, A. Sypień<sup>a</sup>, Z. Świątek<sup>a</sup>, M. Michalec<sup>b</sup>, A. Wierzbička - Miernik<sup>a</sup>, A. Kováčová<sup>c</sup>, J. Bidulská<sup>c</sup>**  
<sup>a</sup>*Institute of Metallurgy and Materials Sciences, Polish Academy of Sciences, Reymonta 25St, 30-059 Kraków, Poland,* <sup>b</sup>*Jagiellonian University, Ingardena 3 St, 30-069 Kraków, Poland,* <sup>c</sup>*Department of Metal Forming, Faculty of Metallurgy, Technical University in Košice, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice, Slovakia): Phase Structure and Metastability of NiAlV Ti Alloys Prepared by Levitation.*

The investigations of the phase composition and structure of the Ni-Al-V-Ti alloys prepared with use of the cold crucible levitation melting are presented. SEM and XRD results showed that alloys containing 10 and 5 at.% Al were subjected to the partial decomposition into  $\text{Ni}_3\text{Al}$  and solid solution or the  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{Ni}_3\text{V}$  and  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  phases. The alloys containing 20 at.% V transformed to  $\text{Ni}_3\text{V}$  phase. The structures  $\text{Ni}_3\text{Al}$  and  $\text{Ni}_3\text{V}$  revealed increase of the lattice parameters, suggesting metastable character. Temporary precipitation of the Al may be competitive process to the eutectoid decomposition.

## PRÍPRAVA NANO-KRYŠTALICKÝCH POVLAKOV WC ROZKLADOM $W(CO)_6$ METÓDOU PE CVD

MILAN FERDINANDY<sup>a</sup>, FRANTIŠEK LOFAJ<sup>a</sup>,  
JÁN DUSZA<sup>a</sup>, DANIEL KOTTFER<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ústav materiálového výskumu Slovenskej akadémie vied, Watsonova 47, 040 01 Košice, <sup>b</sup> Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, 040 01 Košice, Slovenská republika  
mferdinandy@imr.saske.sk

Kľúčové slová: PE CVD, povlak, karbid volfrámu, hexakarbyl volfrámu

### 1. Úvod

Karbid volfrámu je často používaný vo forme povlakov. Vyznačuje sa vysokou tvrdosťou, stabilitou pri zvýšených teplotách a vysokou odolnosťou voči abrazívnemu opotrebeniu. Povlaky WC/C sú známe nízkym koeficientom trenia. Vzhľadom na vysokú teplotu topenia WC (2870 °C), je preferovaná príprava povlakov metódami nanášania z pár<sup>1-3</sup>.

Povlaky WC sú aplikované na súčiastky tribologických uzlov z konštrukčných ocelí a na nástroje z nástrojových ocelí a tvrdokovov. Vrstvy WC často bývajú súčasťou povlakov s viacvrstvovou štruktúrou.

Pri metódach CVD (Chemical Vapour Deposition) a PE CVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) je ako prekursor často používaný  $WF_6$  s nosným plynom Ar a uhl'ovodík. Metódy PVD (Physical Vapour Deposition) najčastejšie magnetronové naprašovanie v Ar plazme, využívajú reaktívny spôsob s odprašovaním W z terča za prítomnosti uhl'ovodíka, alebo odprašovanie z terča WC, prípadne odprašovanie z terčov WC a C.

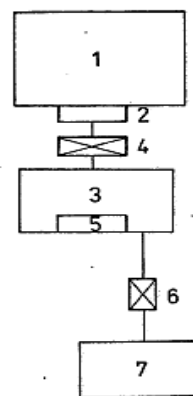
Nevýhodou CVD a PE CVD metód pri príprave povlakov WC heterogénnou reakciou  $WF_6$  s uhl'ovodíkom je vznik HF ako odpadového produktu, ktorý môže byť spolu s Ar ako nosným plynom, zabudovaný do rastúceho povlaku. Takto pripravené povlaky ďalej obsahujú vodík. Ďalšou nevýhodou metódy CVD je nutnosť vysokej teploty podložiek 800 °C až 1200 °C, čo vylučuje z povlakovania napr. hlinikové zliatiny, a po povlakovaní ocelí často vyžaduje ich následné tepelné spracovanie. Nevýhodou PVD metód je nízka rýchlosť rastu povlaku, problémy s homogenitou povlaku na členitých súčiastkach, ako aj prítomnosť Ar v povlakoch. Pri reaktívnych spôsoboch PVD s uhl'ovodíkom povlaky obsahujú vodík.

Z hľadiska prípravy WC, WC/a-C, WC/a-C:H, a WC/DLC vo forme povlaku, alebo ako vrstvy vo viacvrstvových povlakoch sa ako vhodná javí kombinácia metód PVD a PECVD v jednom technologickom procese v rámci jedného zariadenia s použitím prekursora  $W(CO)_6$ .

V príspevku je stručne popísaná konštrukcia prídavného zariadenia sublimátor k PVD zariadeniu, spôsob prípravy povlakov WC rozkladom  $W(CO)_6$  a ich vlastnosti.

### 2. Zariadenie a spôsob prípravy povlakov WC

Pre prípravu povlakov WC bolo použité PVD zariadenie vlastnej konštrukcie ku ktorému bolo pripojené prídavné zariadenie sublimátor schematicky znázornené na obr. 1. Toto prídavné zariadenie sa cez prírubu 2 a doskový ventil 4 pripája na vákuovú komoru 1 PVD zariadenia. V sublimáčnej komore 3 je ohrievaná nádoba 5 s  $W(CO)_6$ . Komora sublimátora 3 je po vložení karbonylu, čerpaná vákuovým systémom 7 cez ventil 6. Tok pár karbonylu do komory PVD zariadenia možno regulovať po uzavretí ventilu 6 a otvorení ventilu 4 jeho teplotou, od ktorej závisí tlak pár karbonylu.



Obr. 1. Schematické znázornenie PVD zariadenia a prídavného zariadenia sublimátor

Závislosť tlaku pár  $W(CO)_6$  na teplote je podľa<sup>4</sup> daná rovnicou  $\log p = 10,65 - (3872/T)$ , kde  $p$  je tlak pár v kPa a  $T$  je absolútna teplota v K. Z rovnice vyplýva, že tlak pár  $W(CO)_6$  pri teplotách 20 °C až 40 °C je z intervalu 2,7 Pa až 19 Pa, čo umožňuje pri pracovných tlakoch v komore PVD zariadenia z intervalu 0,01 Pa až 10 Pa dosahovať pomerne vysoké rýchlosti sublimácie. Z uvedeného taktiež vyplýva, že nie je nutné použitie nosného plynu. Teplota rozkladu  $W(CO)_6$  je 170 °C.

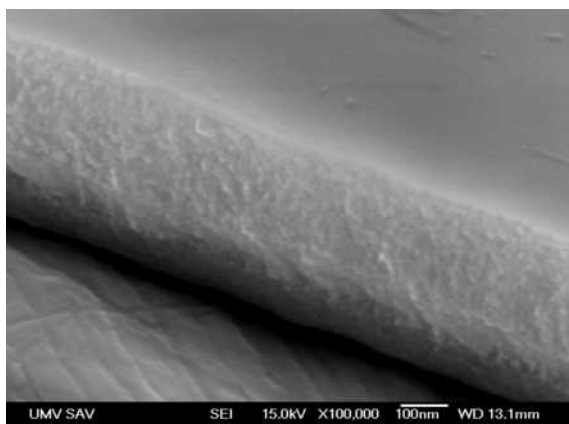
Samotné nanášanie povlakov WC prebieha analogicky ako pri PE CVD metóde s jednosmerným elektrickým napätím, kde na elektricky vodivé podložky je pripojený záporný elektrický potenciál oproti kovovej vákuovej komore PVD zariadenia čím sa v parách  $W(CO)_6$ , alebo v zmesi týchto pár s Ar, alebo aj s  $C_2H_2$ , prípadne s  $N_2$  vytvára plazma. K rozkladu  $W(CO)_6 \rightarrow W + 6 CO$  a k reakcii  $2 CO \rightarrow C + CO_2$  za tvorby WC dochádza v priestore plazmy a na povrchu podložky. Reálny mechanizmus rozkladu zrážkami molekúl  $W(CO)_6$  s elektrónmi a iónmi je značne zložitejší, a dá sa pri ňom predpokladať existencia fragmentov rozkladu  $W(CO)_6$  aj v excitovanom a ionizovanom stave.

### 3. Experimentálne overenie spôsobu prípravy povlakov WC

Povlaky WC boli pripravené na kruhových podložkách z nízko uhlíkovej tepelne spracovanej ocele STN 12060 o priemere 50 mm a hrúbke 4 mm. Podložky po čistení v acetóne v ultrazvukovej čističke boli vložené do držiaka vákuovej komory PVD zariadenia. Komora bola odčerpaná na medzný tlak  $5 \cdot 10^{-3}$  Pa. Pre odstránenie kontaminácie povrchu podložiek vo forme adsorbovaných vrstiev z prostredia, bolo použité odprašovanie iónmi  $\text{Ar}^+$  v tlejivom výboji. Na držiak podložiek bol pripojený záporný elektrický potenciál 5 kV oproti uzemnenej kovovej vákuovej komore a do komory bol napúšťaný Ar s prietokom  $65 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Týmto postupom boli podložky ohriate na teplotu do  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Po 15 min bola vákuová komora späťne odčerpaná na medzný tlak a bol otvorený ventil sublimačnej komory v ktorej sa nachádzal  $\text{W}(\text{CO})_6$ . Boli pripravené povlaky pri totálnych tlakoch z intervalu 0,02 Pa až 4 Pa pri záporných elektrických potenciáloch na podložkách 0,5 kV a 5 kV a pri prúdových hustotách na podložke  $0,8 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Povlaky boli pripravované z  $\text{W}(\text{CO})_6$  v režimoch bez dodatočného napúšťania plynu a s napúšťaním Ar,  $\text{Ar} + \text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2$ , a  $\text{N}_2$ .

### 4. Vlastnosti povlakov WC

Chemické zloženie pripravených povlakov bolo určené metódami EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) a meraním hĺbkového koncentračného profilu metódou GDOS (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy). Z meraní vyplynulo, že zmenou parametrov obzvlášť totálneho tlaku je možno pripravovať povlaky s pomerom W/C z intervalu 0,43 až 23. Fázové zloženie bolo testované metódou XRD. Bola zistená FCC  $\beta - \text{WC}_{1-x}$  fáza, kde  $0,2 < x < 0,4$ . Metódou TEM bola potvrdená nanokryštalická štruktúra a elektrónovou difrakciou bola potvrdená fáza  $\beta - \text{WC}_{1-x}$ . Metóda REM (Rastrovacía elektrónová mikroskopia) bola použitá pre štúdium štruktúr povlakov na lomoch. Bola zistená jemnozrná



Obr. 2. Morfológia povlaku WC na ocelej podložke

štruktúra povlakov WC, čo zodpovedá vysokej pohyblivosti častíc na povrchu povlaku počas jeho rastu. Morfológia povlaku WC o zložení W 70 at.%, C 30 at.% pripraveného na ocelej podložke je dokumentovaná na obr. 2. Tvrdosť povlakov WC meraná nanoindentačne pri zaťažení 10 mN v sínusovom móde s amplitúdou 1 mN, vykazovala hodnoty 8 GPa až 28 GPa.

Povlaky WC pripravené pri tlakoch 2 Pa až 4 Pa vykazovali pri tribotestoch metódou ball-on-disc oproti guľičke z ložiskovej ocele 100Cr priemeru 6 mm a rýchlostiach  $5 \text{ cm s}^{-1}$ ,  $10 \text{ cm s}^{-1}$ , a  $15 \text{ cm s}^{-1}$ , koeficienty trenia 0,16 až 0,20.

### 5. Záver

Z predkladanej práce vyplýva:

- Bolo potvrdené, že popísanou metódou založenou na sublimácii a následnom rozklade  $\text{W}(\text{CO})_6$  je možné pripravovať povlaky WC.
- Bol potvrdený predpoklad možnosti získavania uhlíka pre tvorbu povlakov WC reakciou  $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ , pričom CO sa získava rozkladom  $\text{W}(\text{CO})_6 \rightarrow \text{W} + 6\text{CO}$ , z čoho vyplýva, že pre prípravu povlakov WC nie je nutné požiť uhl'ovodík.
- Bola preukázaná nanokryštalická fáza  $\beta - \text{WC}_{1-x}$  v pripravenej vrstve.
- Bolo potvrdené, že je možné v závislosti na parametroch prípravy vytvárať vrstvy s rôznou koncentráciou C a W na základe čoho možno predpokladať, že metóda umožní pri atomárnych koncentráciách  $\text{C}/\text{W} > 1$  vytvárať vrstvy s nanokompozitnou štruktúrou typu nc-WC/a-C, nc-WC/C:H a nc-C/DLC.
- Ako hlavný parameter určujúci tribologické vlastnosti vrstvy, v rámci doposiaľ overených parametrov prípravy, sa javí celkový tlak v komore, pričom najnižšie koeficienty trenia 0,16 až 0,20 boli na vrstvách WC pripravených pri tlakoch 2 Pa až 4 Pa.

Na základe realizovaných experimentov je možno predpokladať, že popísaný spôsob prípravy povlaku WC rozkladom  $\text{W}(\text{CO})_6$ , kombinovanou metódou PE CVD – PVD bude možné analogicky použiť pre prípravu povlakov kovov, nitridov, karbidov, silicidov a boridov, rozkladom  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ ,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ , ktoré sú pri izbových teplotách a atmosférickom tlaku v tuhom stave, majú dostatočne vysoký tlak nasýtených pár a dostatočne nízku teplotu rozkaldu.

*Táto práca vznikla za podpory projektov APVV-0034-07 NANO HARD COAT, MNT- ERA- NET B HANCOC a VEGA č.1/0378/08.*

### LITERATÚRA

1. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, 2. vyd. (R. F. Bunshah, ed.), s. 591. Noyes, Park Ridge, NJ 1994.
2. *Advanced Surface Coatings: A Handbook of Surface Engineering*, (D. S. Rickerby, A. Matthews, ed.), s. 217

- a 244. Chapman and Hall, New York 1991.
3. Bhushan B., Gupta B. K.: *Handbook of Tribology: Materials, Coatings, and Surface Treatments*. McGraw–Hill, New York 1991.
  4. Garner M. L., Chandra D. J.: *Phase Equilibria* 16, 24, 1995.

**M. Ferdinandy<sup>a</sup>, F. Lofaj<sup>a</sup>, J. Dusza<sup>a</sup>, D. Kottfer<sup>b</sup>**  
(<sup>a</sup> *Institute of materials research Slovak Academy of Science, Košice*, <sup>b</sup> *Technical university Košice, Slovak Republic*):

**Preparation of Nanocrystalline WC Coatings by Plasma Enhanced CVD-PVD Employing W(CO)<sub>6</sub> Decomposition**

Coatings of WC on a steel substrate were prepared using a novel combined Plasma Enhanced (PE) CVD/PVD method. The method is based on the sublimation and decomposition of tungsten hexacarbonyl in low pressure and temperature plasma. The coating microstructure was controlled via modification of hexacarbonyl vapor pressure, bias voltage and current density on the substrate. Phase composition of the coatings was investigated by X-ray diffraction, microstructure and local chemical composition by SEM/EDX and GDOS. Microtribotester was used to investigate friction coefficient of the coatings. Optimum conditions for the preparation of the coatings were determined based on the lowest friction coefficient.



## KOMPOZITNÉ MATERIÁLY NA BÁZE ĽAHČENÝCH BETÓNOV

**ANNA SEDLÁKOVÁ, MOHAMAD AL ALI**

Technická univerzita, Stavebná fakulta, Vysokoškolská 4  
040 01 Košice, Slovenská republika  
anna.sedlakova@tuke, mohamed.alali@tuke.sk

Kľúčové slova: spodná stavba, tepelná izolácia, stabilizácia  
podložia, budova osadená na teréne

### 1. Úvod

Ľahčený betón je kompozitný materiál na báze hydraulických spojív (cement), organického ľahkého plniva (polystyrén, technická pena) a rôznych prísad. Materiály na tejto báze sú známe už viac ako päťdesiat rokov. Ľahčený betón je stavebný materiál, ktorý kombinuje nízku objemovú hmotnosť s primeranou pevnosťou, dobrými tepelnotechnickými a zvukovo-izolačnými vlastnosťami. V stavebnej praxi je vhodný pre všetky vodorovné konštrukcie, ako výplňový, tepelnoizolačný ľahký materiál.

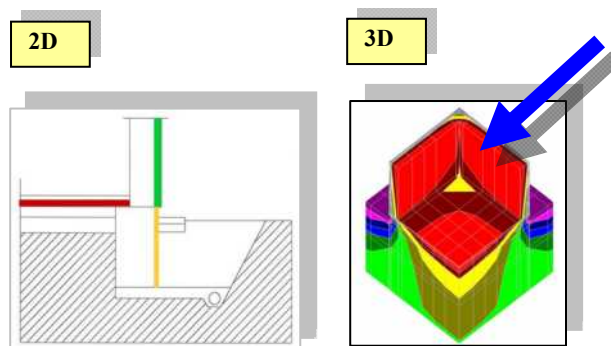
Vzhľadom k pomerne dobrej súdržnosti, pevnosti v tlaku a iným mechanickým vlastnostiam a novým možnostiam modernej technológie sú tendencie pre rozšírenie možnosti využitia ľahčených betónov do viacerých oblastí zakladania stavieb, zlepšenia geologických pomerov základovej pôdy, alebo ich priame použitie ako plošný tuhý podklad nahrádzajúci základovú konštrukciu (dosku) menej náročných objektov.

### 2. Možnosti konštrukčnej tvorby a aplikácie ľahčeného betónu v podlahovej konštrukcii

Správny návrh konštrukčných detailov je jedným z krokov, ktorým prispějeme k zníženiu energetických nárokov na vykurovanie a prevádzku budov osadených na rastlome teréne a súčasne zvyšujeme kvalitu vnútorného prostredia ako aj výkonnosť na pracovisku.

V rámci konštrukčného riešenia, v našom prípade detailu styku obvodovej steny, základovej konštrukcie a podlahy je potrebné zohľadniť okrem konštrukčných požiadaviek aj požiadavky týkajúce sa tepelnej ochrany budov, statiky, hydroizolačnej techniky, požiarnej bezpečnosti, protiradónových opatrení, ekonomiky a v neposlednom rade aj vplyvu vonkajšieho a vnútorného prostredia. Významnú úlohu zohráva aj voľba materiálu, množstvo tepelnej izolácie, ale aj vzájomná kombinácia a umiestnenie v konštrukčnom detaile. Práve splnenie týchto požiadaviek je tým rozhodujúcim faktorom, ktorý prispieva k optimalizácii výsledného návrhu konštrukčného detailu.

Analýzou daného konštrukčného detailu bolo poukázať na vplyv polohy, vzájomnej kombinácie tepelnej izolácie, ako



Obr. 1. Schematické znázornenie pre modelovanie konštrukčného detailu v simuláciách 2D a 3D

aj na celkové riešenie a správny návrh konštrukčných detailov, v našom prípade detailu styku obvodovej steny, základovej konštrukcie a podlahy<sup>1</sup>.

Namodelovali sme spolu šesť prípadov, ktoré charakterizujú možné umiestnenie a vzájomné kombinácie tepelnej izolácie pri aplikácii v konštrukčnom detaile spodnej stavby, Tab. I, pri splnení všetkých normových a konštrukčných požiadaviek obr. 1. Ide o kombináciu tepelnej izolácie s betónovou mazinou varianty F, G, H a kombináciu tepelnej izolácie s polystyrenbetónom varianty I, J, K. Získané údaje sú orientačné, platné len pre posudzovanú budovu, resp. konštrukčný detail, pri daných okrajových podmienkach a použitého druhu stavebných materiálov.

Tabuľka I  
Konštrukčné úpravy pre jednotlivé posudzované varianty

Variant	Úprava konštrukčného detailu							
	1	2	3	4	5	6	7	8
F	X	X	X					
G	X	X		X				
H	X	X			X			
I	X	X				X		
J	X	X					X	
K	X	X						X

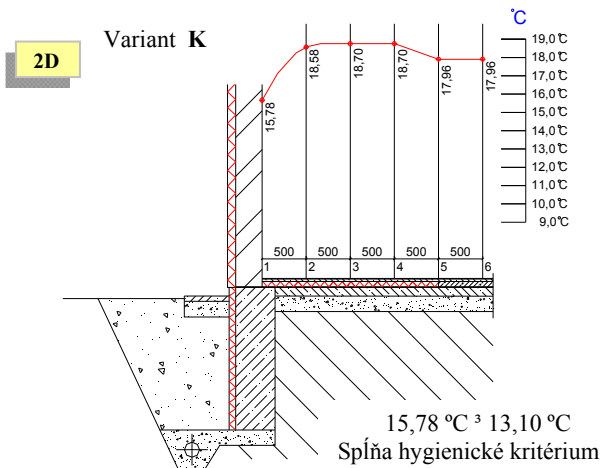
1 – Zateplenie obvodovej steny EXP v hr. 100 mm, 2 – Zateplenie základu EXP v hr. 80 mm, 3–4–5 – Zateplenie podlahy EXP v hr. 80 mm v dĺžke: 3 – 1,0 m, 4 – 1,5 m, 5 – 2,0 m od vnútorného povrchu obvodovej steny + betónová mazinina, 6–7–8 – Zateplenie podlahy EXP v hr. 80 mm v dĺžke: 6 – 1,0 m, 7 – 1,5 m, 8 – 2,0 m od vnútorného povrchu obvodovej steny + polystyrén betón.

## 2. 1. Výsledky 2D a 3D modelovania detailu

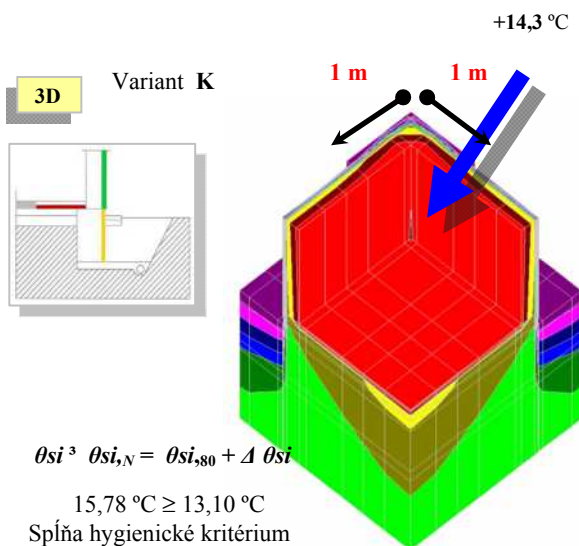
Rozloženie teplôt a tepelných tokov pod budovou a v jej bezprostrednej blízkosti úzko súvisí s korektným výpočtom celkových tepelných strát posudzovanej budovy<sup>4</sup>. Analýzou daného konštrukčného detailu bolo poukázať na vplyv polohy, vzájomnej kombinácie tepelnej izolácie, ako aj na celkové riešenie a správny návrh konštrukčných detailov, v našom prípade detailu styku obvodovej steny, základovej konštrukcie a podlahy.

Z analýzy konštrukčného detailu teda vyplýva, že z hľadiska hygienickej požiadavky na minimálnu povrchovú

teplotu, v našom prípade povrchovú teplotu  $\theta_{si,N} = +13,10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ktorú je potrebné dosiahnuť v každom posudzovanom mieste, vyhovelo všetkých šesť variantov detailu, obr. 2. Pri simulovaní pomocou 3D sme zistili, že z hľadiska hygienickej požiadavky na minimálnu povrchovú teplotu, v našom prípade teplotu  $\theta_{si,N} = +13,10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ktorú je potrebné dosiahnuť v každom posudzovanom mieste, nevyhovelo ani jedno z vybraných posudzovaných variantov detailu. Túto požiadavku splnil len variant K doplnený o tepelnú izoláciu náročia vo vzdialenosti 1,0 m na obe strany a to po úroveň terénu variant K, tento variant sme vyhodnotili z tepelno-technického ako aj ekonomického hľadiska ako najvhodnejší, obr. 3.



Obr. 2. Grafické znázornenie priebehu teplôt na povrchu podlahy pre variant K



Obr. 3. Grafické znázornenie priebehu teplôt v rohu pre variant K

## 3. Využitie ľahčeného betónu pri zakladaní stavieb

V súvislosti s možnosťou využitia ľahčeného betónu pri zakladaní stavieb bola vypracovaná parametrická štúdia, ktorá analyzovala rôzne alternatívy, postupy návrhu a hodnotenia dosiahnutých výsledkov<sup>2</sup>. Ako materiál pre uvedenú štúdiu sa využil penobetón, ako jedna z možných modifikácií ľahkých betónov. Jeho orientačné mechanické vlastnosti sú uvedené v Tab. II.

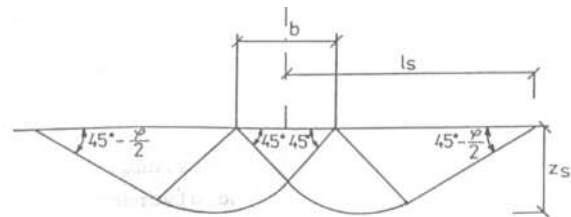
Tabuľka II  
Mechanické vlastnosti penobetónu

$\rho$ ( $\text{kgm}^{-3}$ )	$E$ (MPa)	$E_{def}$ (MPa)	$C_u$ (kPa)	$\varphi_u$ ( $^{\circ}$ )	$\nu$ (-)	$R_c$ (MPa)
300-500	430-450	170-290	400-550	28-31	0,4-0,9	0,6-1,2

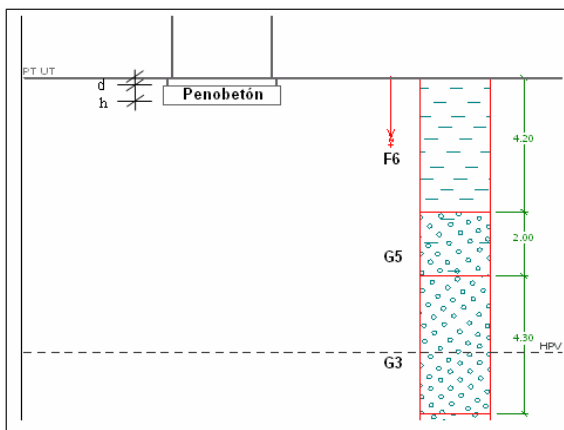
### 3.1. Predpoklady výpočtových modelov

Výpočtové modely boli vypracované v rôznych variantoch s hrúbkami penobetónovej vrstvy 0,3–0,6 m s použitím priemerných hodnôt z Tab. II, a reálne zvoleného geologického profilu. Vzhľadom nato, že vrstva penobetónu nie je vystužená nijakou výstužou bolo predpokladané, že podkladový betón hornej stavby je dostatočne vystužený a tuhý – kvôli rovnomernému roznosu zaťaženia do vrstvy penobetónu.

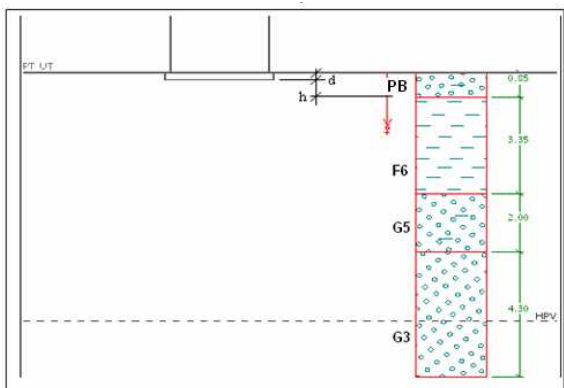
Uvedené predpoklady umožňujú uplatnenie teórie, že tuhá stavebná konštrukcia pôsobí na základovú pôdu rovnomerným zaťažením, pričom pri určitej hodnote tohto zaťaženia vznikne pod hranou základu plastická oblasť, t.j. oblasť v ktorej sa základová pôda poruší šmykom. Predpokladané parametre šmykovej plochy pod základom sú znázornené na obr. 4, kde  $z_s$  je hĺbka šmykovej plochy, do akej sa účinok zaťaženia prejaví v základovej pôde nachádzajúcej sa pod základovou škárou a  $l_s$  je dosah šmykovej plochy.



Obr. 4. Tvar šmykovej plochy



Obr. 5. Prvý variant riešenia



Obr. 6. Druhý variant riešenia

Takto definovaná úloha bola modelovaná s rôznymi hrúbkami penobetónu v dvoch variantoch. V prvom variante sa uvažovalo s vrstvou penobetónu iba ako náhrada štrkového „vankúša“ pod tuhú základovú konštrukciu – kvôli výpočtu napätia na základovej pôde tesne pod penobetónom. V druhom variante sa časť zvoleného geologického profilu nahradila vrstvou penobetónu – kvôli získaniu hodnoty kontaktného napätia na rozhraní tuhého podkladového betónu a vrstvy z penobetónu. V tomto variante, pre výpočet hodnoty kontaktného napätia vznikajúceho na vrstve zeminy F6 geologického profilu, bolo vo vrstve penobetónu uvažované s roznosom zaťaženia pod uhlom  $30^\circ$ . Uvedené úvahy sú znázornené na obr. 5 a 6, kde  $d$  je hrúbka tuhého podkladového betónu a  $h$  je hrúbka vrstvy penobetónu.

### 3.2. Výsledky výpočtu

Z výpočtu podľa uvedených variantov s hrúbkami vrstiev penobetónu 0,3–0,6 m vzniklo kontaktné napätie v intervale 122–241 kPa (hodnota 241 kPa vznikla iba lokálne v rohoch uvažovaného modelu), pritom výpočtová únosnosť základovej pôdy bola v intervale 248,16–409 kPa, t.j. vrstva penobetónu bola postačujúca už pri hrúbke 0,3 m.

Z uvedeného vplyva, že z hľadiska princípu sa penobetón javí ako vhodná alternatíva pre riešenie problémov so zlepšením vlastností základovej pôdy, alebo ako náhrada vrstiev štrkodrvy resp. pre stabilizáciu podlažia.

## 4. Záver

Tepelná izolácia je dnes slovo, ktoré sa skloňuje vo všetkých pádoch predovšetkým s ohľadom na rastúce ceny energie a v súlade s dlhodobými strategickými cieľmi znižovania emisií a zlepšovania energetickej náročnosti budov. Čo je aj predmetom Smernica Európskeho parlamentu a Rady 2010/31/EU zo dňa 19. mája 2010 o energetickej náročnosti budov. Európska únia prijala záväzok znížiť do roku 2020 celkové emisie skleníkových plynov aspoň o 20 % oproti roku 1990, znížiť ku rovnakému dátumu spotrebu energie v krajinách EU o 20 % a dosiahnuť u celkovej spotreby energie 20 % podielu z obnoviteľných zdrojov. K tomu môže prispieť aj širšie využívanie ľahčených betónov.

Penobetón alebo polystyrén-betón, ako jedná z možných modifikácií ľahčených betónov prináša minimálne priráženie málo únosných a veľmi stlačiteľných podlaží, výrazné zníženie tepelných strát cez konštrukciu podlahy objektu, úsporu finančných nákladov pri jej realizácii, ako aj nezanedbateľné skrátenie času realizácie. Jeho hlavnými prednosťami v porovnaní s tradičnými materiálmi sú vysoký tepelný odpor, nízka objemová hmotnosť, efektívna doprava na ktorokoľvek miesto stavby spolu s jednoduchou spracovateľnosťou a primeraná pevnosť po vyzretí<sup>3</sup>.

*Táto práca vznikla za podpory projektu VEGA č. 1/0673/10, podporovaného Vedeckou grantovou agentúrou MŠ SR a SAV.*

## LITERATÚRA

1. Sedláková A., Rudišin R.: *Tepelná ochrana budov*. ČR, 3 (2007).
2. Al Ali M., Harabínová S., Tomko M.: *Teoretická analýza a parametrická štúdia*. (2009).
3. Scherfel W., Závacký J.: *Statika*. Piešťany (2010).
4. Kotrasová K., Kormaniková E.: In: *Modelování v mechanice*, Ostrava, ČR (2009).

**A. Sedláková, M. Al Ali** (*Ústav budov a prostredia, Fakulta Stavebná, Technická univerzita, Košice, Ústav inžinierskeho staviteľstva, Fakulta Stavebná, Technická univerzita, Košice*): **Composite Materials Based on Lightweight Concrete**

Foam-concrete, eventually polystyrene-concrete, as one of the possible modifications of lightweight concrete brings a minimum additional loading of low-bearing and highly compressible soils, provides a significant improving of thermal properties of building floor structure and saving its realization financial costs, as well as non-negligible reduction in execution time. The main advantages, compared with traditional materials, are good thermal resistance, low density, effective transport to any construction site with easy workability and adequate strength after consolidation.

WEAR PROPERTIES OF  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}_p$  COMPOSITESERIKA CSEHOVÁ<sup>a</sup>, JÁN DUSZA<sup>a</sup>, PAVOL HVIZDOŠ<sup>a</sup>, JAROSLAV SEDLÁČEK<sup>b</sup><sup>a</sup> Institute of Materials Research, Slovak Academy of Sciences, Watsonova 47, 040 01 Košice, <sup>b</sup> Institute of Inorganic Chemistry, SAS, Bratislava, Slovak Republic  
ecsehova@imr.saske.skKeywords:  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ , tribology, wear, ball-on-disc

## 1. Introduction

The properties of advanced ceramics that make them suitable for tribological applications are low density, high hardness, compressive strength and corrosion resistance over a wide temperature range<sup>1,2</sup>. Alumina based ceramics are during the last years increasingly applied as wear parts in different applications. The wear properties of pure alumina and ceramic nanocomposites are determined by numerous characteristics, for example grain size, modes of microcracks propagation, grain dislodgement and pull-out, weight loss, wear rate, residual porosity and stresses.

Alumina/SiC nanocomposites are much more resistant to severe wear than monolithic alumina<sup>1</sup>. The wear properties depend strongly on the grain size in pure alumina, but in the case of nanocomposites, these are reported to be independent on the size of alumina grain. A. Limpichaipanit and R. I. Todd<sup>3</sup> tested the nanocomposites  $\text{Al}_2\text{O}_3+5$  and 10 vol.% SiC in abrasive wear and observed improvement in wear resistance which stems from a reduction in the size of the individual pullouts caused by brittle fracture owing to the accompanying change in fracture mode. They reported that a large fraction of the worn surface of alumina has been removed by “pullout”. The nanocomposites display smoother worn surfaces with much less pullout.

The aim of this investigation is to study the influence of SiC addition on the wear behaviour of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  nanocomposites at room and high temperatures up to 700 °C.

## 2. Experimental procedure

The SiC reinforced  $\text{Al}_2\text{O}_3$  composites used for the present study were prepared by hot-pressing of a pre-pressed powder mixture in a graphite mould at a temperature of 1550 °C for 5 min and a pressure of 30 MPa in a static argon atmosphere with overpressure of 15 kPa. In all hot pressing runs, a pressure was applied at 900 °C and was maintained during heating. The heating and cooling rates were 30 and 20 °C min<sup>-1</sup>, respectively. The pressure was released during cooling at 1200 °C and specimens were left to cool in the die to room temperature. The resulting composite materials contained 5 % (AM5), 10 % (AM10), and 20 % (AM20) volume of SiC phase.

Tab. I illustrates some mechanical properties of the materials used in this investigation. The wear behavior of the materials was studied by unlubricated ball-on-disc experiments (on the high-temperature tribometer DHT 70010, CSM Instruments, Switzerland), as shown in Fig. 1. The conditions of the experiment: applied load 5 N, sliding distance 500 m, sliding speed 0.1 m s<sup>-1</sup> and temperatures 25 °C, 300 °C and 700 °C. The friction coefficients were continually recorded during the tests and wear volume on each specimen was calculated from the surface profile traces (at least 4) across the wear track and perpendicular to the sliding direction using the profilometer (Mitutoyo SJ-201, USA). The wear tracks were then examined by SEM to investigate the wear mechanisms. The specific wear rate ( $r$ ) is given by:

$$r = \frac{V}{FL} \left[ \frac{\text{mm}^3}{\text{Nm}} \right] \quad (1)$$

where  $F$  is the loading force [N];  $L$  is total sliding distance [m]; and  $V$  is worn volume [mm<sup>3</sup>].

$$V = A \cdot (2\pi r) [\text{mm}^3] \quad (2)$$

where  $A$  is the average value of four different measurements of cross section area of the wear track estimated by profilometer [mm<sup>2</sup>]; and  $r$  is the sliding radius [mm].

Table I  
Mechanical properties of specimens

Samples	Density [g/cm <sup>3</sup> ]	Hardness [GPa]		$K_{IC}$ [MPa <sup>1/2</sup> ]
		HV1	HV5	
AM	4.008	19.2 ± 0.9	17.1 ± 0.6	3.44 ± 0.2
AM5	3.947	19.8 ± 0.6	17.4 ± 0.7	3.25 ± 0.2
AM10	3.884	21.9 ± 0.4	18.7 ± 0.5	3.04 ± 0.1
AM20	3.748	21.2 ± 0.4	18.2 ± 0.3	3.45 ± 0.1

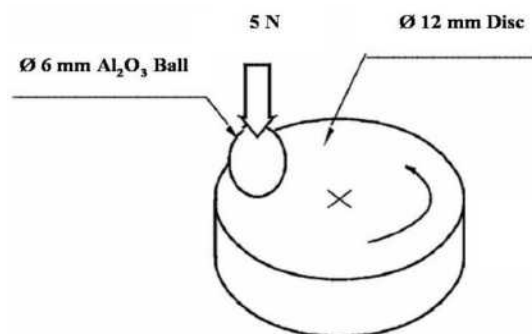


Fig. 1. Schematic illustration of ball-on-disc type wear test

### 3. Results and discussion

In Fig. 2 characteristic microstructures of the monolithic alumina and the  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5 \text{ vol.}\% \text{ SiC}$  composite is illustrated. The alumina consists of grains with size of several micrometers with maximum size up to  $10 \mu\text{m}$ . The composite exhibits significantly finer microstructure in comparison to the alumina with the size of grains approximately  $5 \mu\text{m}$ . Silicon

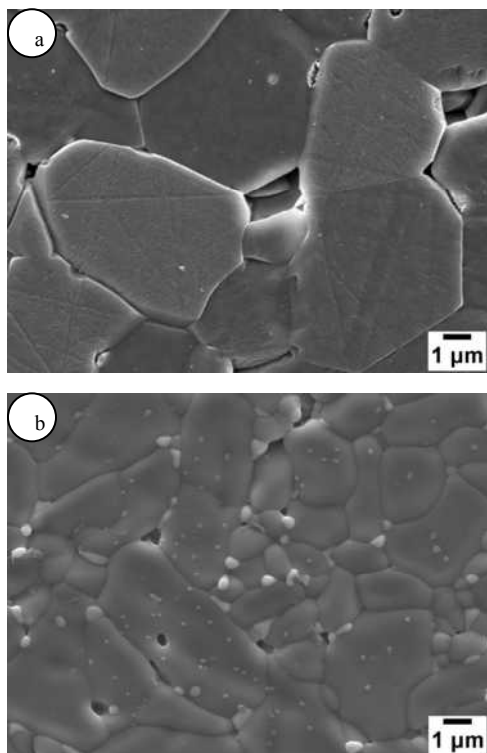


Fig. 2. Microstructures of the materials (a) AM, (b) AM5

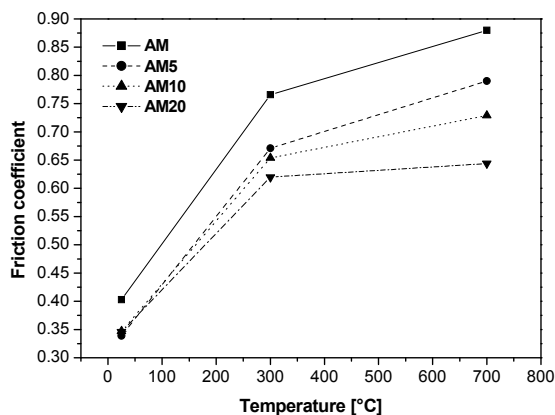


Fig. 3. Dependence of friction coefficients on temperature at sliding distance of 500 m

carbide nanoparticles are visible in the microstructure of the composite, located inter and intragranularly, with the size from several tens to several hundreds of micrometers. No cluster of SiC nanoparticles has been found in the microstructure of composites with low volume fraction of SiC, however in the  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 20 \text{ vol.}\% \text{ SiC}$  composite some clusters have been found.

Fig. 3 illustrates the influence of temperature on friction coefficient during the sliding distance of 500 m. As it is visible the friction coefficient increased with increasing temperature. At room temperature the friction coefficient of the composites is similar, and exhibits a value around 0.35.

The coefficient of friction of alumina is higher, about 0.4. The friction coefficients at  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  and at  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  are significantly higher for all materials. The tendency valid at room temperature seems to be retained, the friction coefficient decreases with increased SiC content. The lowest friction coefficient at  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  was found for the system of  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 20 \text{ vol.}\% \text{ SiC}$  with the value of 0.65.

During the tribology tests of the composites at room temperatures and  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  the wear volume was very low and the wear tracks couldn't be measured by the profilometer because of their small size. In the monolithic alumina the specific wear rate at the temperature  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  was  $38.4 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ . In all  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}_p$  composites the wear resistance seems to be significantly higher in comparison to the monolithic alumina.

Comparison of the wear rates at  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  is illustrated in Fig. 4. The beneficial effect of the higher volume fractions of SiC particles is clearly visible. In spite of the fact that there is no significant difference in the hardness and fracture toughness values of the monolithic alumina and  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 20 \text{ vol.}\% \text{ SiC}$  composite the difference in wear resistance is significant. The wear resistance in AM10 and AM20 composites is approximately three times higher than that of the monolithic alumina.

Our results are in a good agreement with the results of Guicciardi et al.<sup>5</sup> who investigated the influence of the microstructure on wear behavior of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -based composites, (with

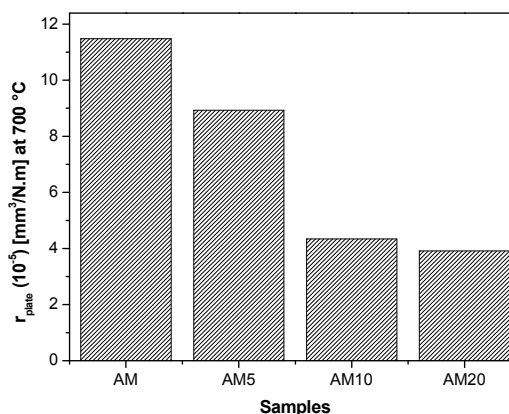


Fig. 4. The specific wear rate of the samples at  $700 \text{ }^\circ\text{C}$

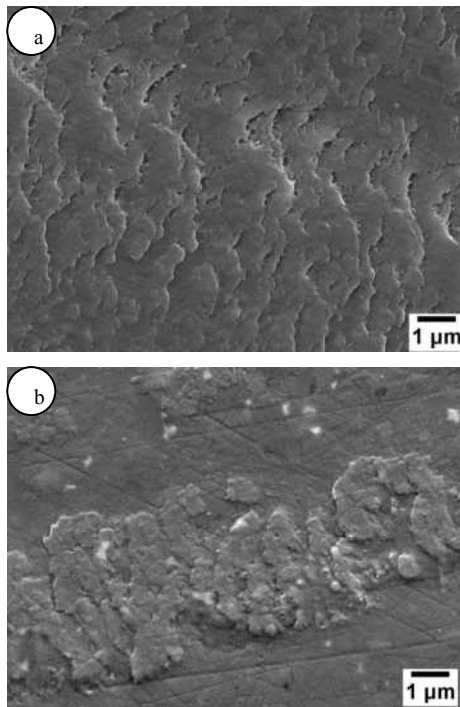


Fig. 5. Characteristics of the worn surfaces of the disc tested at at room temperature: (a) AM, (b) AM5

5 vol.% SiC sub-micron-sized particles) tested at RT, 40N-0.5 m s<sup>-1</sup>, 10 km. They reported the values of friction coefficients from 0.6 to 0.8 and disk specific wear from 0.9 ~ 2.0 10<sup>-6</sup> g km<sup>-1</sup>N<sup>-1</sup> and pin specific wear 1 ~ 3 g km<sup>-1</sup>N<sup>-1</sup>. In the case of pure alumina the test wasn't finished because of high values of friction coefficient (about 1.0) due to the rough surface of wear track. In the limited portions recorded, the disk/pin wear for this distance was about 1050 g km<sup>-1</sup>N<sup>-1</sup> and 75 g km<sup>-1</sup>N<sup>-1</sup>, respectively<sup>5</sup>.

Examples of the worn surfaces of the monolithic alumina and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5 vol.% SiC composite tested at room temperature are given in Fig. 5. The difference in the damage mechanisms is visible. The worn surface of the composite is smoother, little damaged with less microcracking and fewer scale-like features typical for fatigue processes in cyclical wear. The SiC particles seem to enable easier particle pull-out

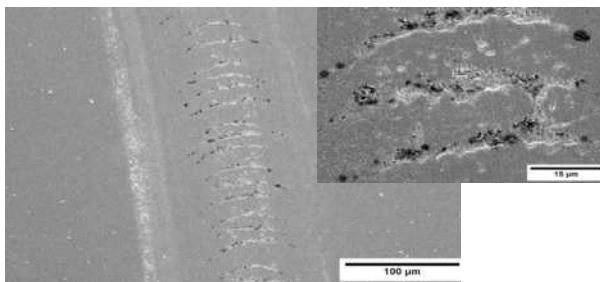


Fig. 6. Wear damage in AM20 composite at 300 °C

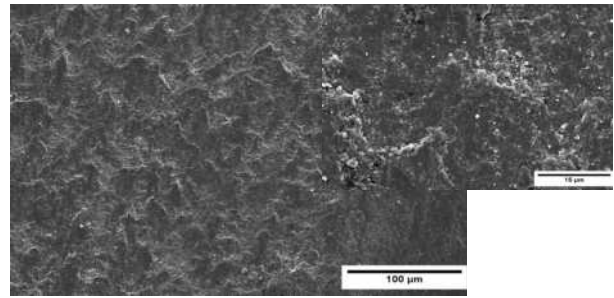


Fig. 7. Wear damage in AM20 composite at at 700 °C

and self polishing of the worn surface. Fig. 6 and 7 illustrate a comparison between the wear tracks of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC composite with 20 vol.% of SiC particles after the test at elevated temperatures. The tracks produced at 300 °C are very faint and shallow with periodic microcracking perpendicularly located to the direction of main track. The distance between the microcracks is approximately 15 μm. The damage in the material between microcracks is significantly lower. The main wear mechanisms identified were grain fracture and grain comminution at the temperature 700 °C. The wear track of alumina produced at 700 °C was wider and more significant than that in the composite with 20 vol.% SiC (see Fig. 7).

#### 4. Conclusions

The influence of SiC addition on the wear behaviour of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC nanocomposites at room and high temperatures up to 700 °C has been investigated. The wear resistance of the monolithic alumina was significantly lower than that of the composites at room and elevated temperatures. Plastic deformation, combined with brittle fracture was identified as the main wear mechanisms. Their intensity was different and correlated to the wear resistance of the materials.

The coefficient of friction of the composites was lower in comparison to that of monolithic alumina at all temperatures. At the high temperatures during the friction process, microcracks develop due to surface fatigue, which are the origin of severe wear damage during the test.

*This work was supported by APVV LPP 0174-07, VEGA 2/0088/08, VEGA 2/0120/10 and MNT-ERA.NET HANCOG.*

#### REFERENCES

1. Evans A. G., Marschall D. B.: *Wear mechanisms in ceramics*. In *Fundamentals of Friction and Wear of Materials*, ed. D. A. Rigney. Amer. Soc. for Metals, 439 (1981).
2. Zhang F. C., Luo H. H., Wang T. S., Roberts S. G., Todd R. I.: *Wear* 265, 27 (2008).
3. Limpichaipanit A., Todd R. I.: *J. Eur. Ceram. Soc.* 29, 2841 (2009).
4. Carroll L., Sternitzke M., Derby B.: *Acta Mater.* 44, (1996).
5. Guicciardi S., Sciti D., Melandri C.: *J. Am. Ceram. Soc.* 88, 179 (2005).

**E. Csehová<sup>a\*</sup>, J. Dusza<sup>a</sup>, P. Hvizdoš<sup>a</sup>, J. Sedláček<sup>b</sup>**  
(<sup>a</sup> *IMR, SAS, Košice, Slovak Republic*, <sup>b</sup> *Institute of Inorganic Chemistry, SAS, Bratislava, Slovak Republic*): **Wear Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC<sub>(p)</sub> Composites**

The influence of SiC addition on the wear behaviour of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC nanocomposites at room and high temperatures up to 700 °C has been investigated. The presence of SiC particles has a positive effect on the room and high temperature coefficient of friction of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC nanocomposites. The wear resistance of composites was significantly higher at all temperatures in comparison to the monolithic alumina. Plastic deformation, combined with crack formation and brittle fracture were the main wear mechanisms.



## MICROSTRUCTURE AND PHASE ANALYSIS OF 0.5Cr-0.5Mo-0.25V CREEP-RESISTANT STEELS AFTER LONG-TERM SERVICE

ANNA VÝROSTKOVÁ<sup>a</sup>, MILAN SVOBODA<sup>b</sup>,  
VIERA HOMOLOVÁ<sup>a</sup>, LADISLAV FALAT<sup>a</sup>,  
JÁN KEPÍČ<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institute of Materials Research, Slovak Academy of Sciences, Watsonova 47, 040 01 Košice, Slovak Republic, <sup>b</sup> Institute of Physics Materials, Academy of Sciences of Czech Republic, Žitkova 22, 616 62 Brno, Czech Republic  
avyrostkova@imr.saske.sk

Key words: Low-alloy steels, microstructure, phase analysis, thermodynamic calculations

### 1. Introduction

Low alloy 0.5Cr-0.5Mo-0.25V steels have been extensively used in power industry in the form of pipes and forgings approximately from the 60-ties in the last century. In spite of their relative mild alloying they are able to operate in conditions of the high temperatures, up to 580 °C, and increased pressures. This is due to the long term microstructure stability during service that is achieved by proper heat treatment (HT), the normalizing at 950–990 °C and tempering between 600–730 °C. The chosen HT procedure results in a complex mixed microstructure (ferrite + pearlite, ferrite + bainite, bainite, bainite+martensite) with primary and/or secondary particles of the cementite, molybdenum-rich carbides M<sub>2</sub>C and M<sub>6</sub>C, (Cr, Fe)-rich carbides M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> and M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> and complex MX carbonitrides. During the exploitation at high temperatures the particles can precipitate, grow, and dissolve in dependence on their thermodynamic stability<sup>1,2</sup>. Moreover the particles simultaneously interact with dislocations what is one of the crucial phenomena influencing the creep behaviour of the material. Precipitate characteristics like the size, morphology, distribution, chemical composition etc. are the variables used in correlation with mechanical properties and their degradation.

Also for the reliable component life design and the precise remnant life estimation of the component, one should know what exactly happens with individual phases in the respective alloy and environment conditions. This kind of the material is used also in atom power stations where the detail microstructure analyses after the exploitation are done with the intention to prolong a component life-time via thermo-mechanical treatment, e.g. (ref.<sup>3</sup>). The present study is a part of the work dealing with the phase analysis in ex-service materials for energy industry after 17–20 years in service.

### 2. Experimental

For experiments the samples of six steels aged for almost 200,000 h at 568 °C in service (JP at 540 °C) were used.

Table I  
Chemical composition of experimental steels in wt.%

Sample	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V	Ti	Nb	N
12	0.13	0.51	0.20	0.42		0.58	0.24	0.003	0.005	0.007
14	0.14	0.60	0.21	0.47		0.57	0.24	0.003	0.006	0.008
15	0.09	0.50	0.20	0.40		0.61	0.28	0.003	0.020	0.010
16	0.12	0.60	0.13	0.48		0.63	0.23	0.003	0.023	0.005
24	0.137	0.48	0.23	0.43	0.13	0.57	0.26	0.001	0.004	
JP	0.15	0.53	0.26	0.59		0.42	0.26			

Chemical composition is given in Table I. All samples were chosen from the areas of the parent metal apart the weld joints.

Microstructure of the materials was investigated by LM and analytical STEM. The EDXS and SAD methods were used for the identification of particles in carbon replicas. For an equilibrium calculation of the phases and their composition in the materials a software Thermo-Calc was employed.

### 3. Results

#### 3.1. Hardness and microstructure

Materials 12, 14, 15 achieved the HV10 values of 130, for samples 16, 24, and JP they were higher, 136, 148, and 179, respectively. The microstructure of main steam pipes materials 12, 14, 15, 16 is tempered, consisting of ferrite (F) and particles of two size categories (see Fig. 1). The 1–10 μm large particles are embedded at the grain boundaries, while there are smaller particles in the matrix. In vicinity of the large particles, the precipitate-free areas can be seen. The character of sample 24 from reheat pipe-work is similar, only the particles on the grain boundaries are smaller, up to app. 5 μm.

A banded microstructure has been revealed in the sample JP, Fig. 2. The wide bands of ferrite alternate with narrow bands of spheroidized pearlite (P).

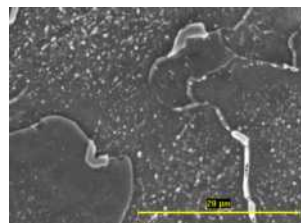


Fig. 1. Illustration of the tempered microstructure of materials 12-16 consisted of ferrite-carbide mixture, SEM



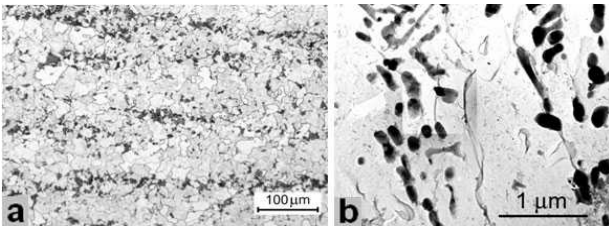


Fig. 2. Metallography of tempered banded ferrite+pearlite microstructure in sample JP, a – LM, b – SEM

3.2. Phase analysis

Large particles at the grain boundaries have been analyzed as (Fe, Cr, Mo)-rich particles of the  $M_{23}C_6$  type. This kind of particles is present in all materials except for 15 one.

Densely precipitated particles in the matrix are of two types, V-Mo-rich MX carbides and/or carbonitrides and Mo-V rich particles of  $M_2C$ , Fig. 3a, c, d. They were found arranged in the form of so called H-type carbides, notable in the samples 12–16V, Fig. 3b.

Moreover the fiber-shaped VC has been found, Fig. 4b. JP sample differs from the others by the presence of coagulated cementite in the localities of spheroidized pearlite, Fig. 4a.

The calculated phase diagram for the systems corresponding to the experimental steels is shown in Fig. 5a, except for the steel JP the phase diagram of which is in Fig. 5b.

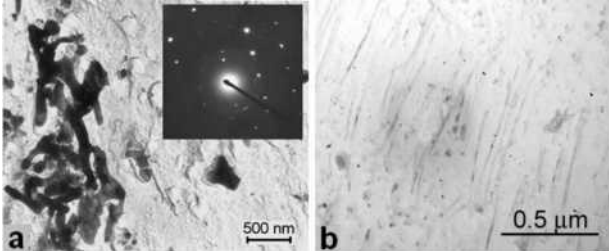


Fig. 4. a – Cementite in JP sample with SAD TEM, carbon replica, b – Fibrous form of VC carbide

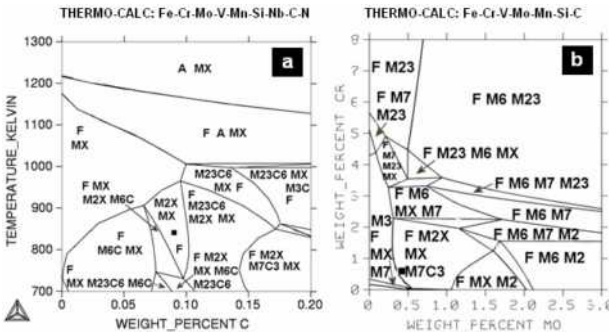


Fig. 5. Calculated diagrams for a – steel 15, b – steel JP

4. Discussion

The presence of spheroidized pearlite in the microstructure of pipes suggests that a slow cooling rate was used at their production. Any of the investigated steels does not contain cementite in equilibrium conditions. The steel should contain less Cr to get close to/into the area representing a system with cementite as the equilibrium phase, Fig. 5b. This example supports the idea, that a relatively small change in the chemical composition together with the HT used may have a decisive influence on the microstructure of the low alloy steels<sup>4</sup>.

There is a large variety of (V,Mo)(C,N) particles in the investigated materials. A part of MX carbonitrides occurs in the form of larger particles (100–300 nm) compared to the smaller ones (30 nm). This kind of bimodal MC particles distribution is described by Senior<sup>5</sup>. The larger square shaped particles often form so called H-carbides, when  $Mo_2C$  rods nucleate at the sides of MX particles enriched with Mo from the solid solution, and grow partly at their expense<sup>4,6</sup>. According to Carruthers and Collins<sup>7</sup>, VC is intensively exchanged by  $Mo_2C$  up to 600 °C. In (ref.<sup>6</sup>) Collins shows that  $Mo_2C$  is major carbide in a similar material after 100,000 h aging at 570 °C. The phenomenon is explained in (ref.<sup>9,10</sup>) by the change of thermodynamic stability of the mentioned carbides at temperatures around 600 °C. MC carbide is the first carbide to precipitate thanks to the chemical activity of V and to the fact that its formation minimizes the chemical potential of C (ref.<sup>6</sup>) It can precipitate as the inter-phase precipitate during  $\gamma \rightarrow \alpha$  transformation, randomly dispersed precipitates, on dislocations in remaining austenite, and occasionally in fibrous form<sup>4</sup>. The inter-phase and fibrous forms are known to deteriorate the toughness of the materials<sup>11</sup>. Small areas of the fibrous MC were found in our JP and 16 samples, Fig. 5.

Chemical composition of MX and  $M_2C$  particles is plotted in pseudoternary phase diagram, Fig. 6. All data points lie

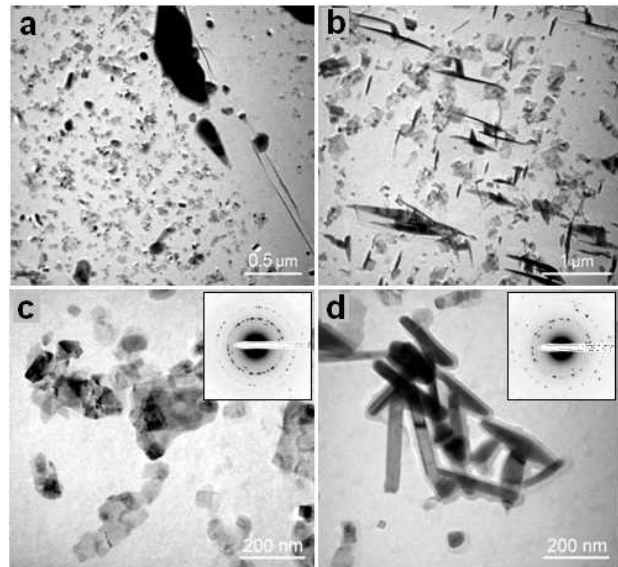


Fig. 3. Fine precipitation in the matrix. a – overall view, b – H-carbides, c – VC with SAD, f-rod-like  $M_2X$  with SAD

Table II  
Comparison of calculated and experimental results at 841K  
(sample JP at 813K)

Sample	Calculated	Measured
12	F+MX+2+23	F+MX+2+23
14	F+MX+2+7	F+MX+2+23
15	F+MX+2	F+MX+2
16	F+MX+2+7	F+MX+2+23
24	F+MX+2+23	F+MX+2+23
JP	F+MX+2+7	F+MX+23+3

F – ferrite, 2 –  $M_2C$ , 3 –  $M_3C$ , 7 –  $M_7C_3$ , 23 –  $M_{23}C_6$

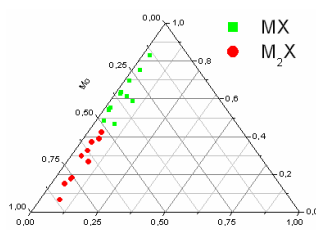


Fig. 6. MX and  $M_2C$  carbide composition changes

around a tie line joining the V and Mo corners and document the variability of V/Mo ratio in both particle types, 1.0÷6.3 in MX and 0.2÷0.5 in  $Mo_2C$  before achieving the equilibrium state. The ratio calculated for equilibrium conditions is app. 1.6 for MX and 0.05 for  $Mo_2C$ . In both cases a very small amount of Nb was detected.

$M_{23}C_6$  carbides precipitate at the grains of former austenite and during annealing are growing to large sizes, Fig. 1. In all experimental steels the carbide contains 73–84 wt.% of Fe in the metallic part. These values are roughly comparable with the calculated equilibrium composition (app. 65 wt.%).

The experimental and calculated equilibrium phases at the exploitation temperatures are compared in Table II. The presence of Cr-rich particles in both forms is common for the studied steels and depends on the chemical composition, Fig. 6. Moreover as mentioned in <sup>12</sup>, the  $M_7C_3$  carbide precedes the  $M_{23}C_6$  one in low alloy steels, and the higher Cr/Mo ratio supports the existence of  $M_{23}C_6$ . The composition very close to the line between two phase areas can explain the presence of cementite in the JP material, Fig. 5b.

Concerning the hardness, the relatively small values after the service could be explained by the reduction of solid solution strengthening. This results from Mo depletion from solid solution due to the precipitation of  $Mo_2C$  carbide particles. The highest hardness of JP material can be related to the shorter time and lower temperature of service and hence more solute remaining in solid solution.

## 5. Conclusions

The detailed study of phases precipitated after long term exploitation can be summarized as follows:

The 1/2Cr-1/2Mo-1/4 V alloys consist in equilibrium of ferrite, MX, Cr-rich  $M_7C_3$  or  $M_{23}C_6$  and  $Mo_2C$  phases.

The chemical composition of carbides after the exploitation at high temperatures is comparable with that calculated for equilibrium conditions.

Bimodal distribution of MC particles was observed.

MX varies from V-rich to V<sub>2</sub>Mo-rich carbide and continuously changes to  $M_2C$  with variable Mo-V content.

*The work has been carried out partly in the 5FP project SmartWeld, VEGA project No. 2-0128-10 and APVV SK-SL-0029-08.*

## REFERENCES

- Purmenský J., Foldyna V.: Acta Metall. Slovaca 13, 94 (2007).
- Zifčák P., Brziak P., Balog M., Bošanský J., Srnka M.: Acta Metall. Slovaca 14, 195 (2008).
- Levinskas R., Baltusnikas A., Lukosiute I., Grybenas A., Kriukiene R.: Proc. of MECHANIKA 2009-14<sup>th</sup> Int. conf., 239 (2009).
- Williams K. R., Wilshire B.: Mater. Sci. Eng. A47, 151 (1981).
- Senior B. A.: Mater. Sci. Eng. A103, 263 (1988).
- Sight R., Banerjee S.: Mater. Sci. Eng. A132, 203 (1991).
- Carruthers R. B., Collins M. J.: Met. Technol. 11, 207 (1984).
- Collins M. J.: Met. Technol. 5, 325 (1978).
- Collins M. J.: Mater. Sci. Technol. 5, 323 (1989).
- Kim S., Shekhter A., Ringer S. P.: Int. J. Press. Vessels Piping 79, 571 (2002).
- Longauer S., Longauerová M., Ševčíková J.: FRACTOGRAPHY 2006, Stará Lesná, s. 242, (L. Parilák, ed.). IMR SAS, Košice 2006.
- Du X., Whiteman J. A.: Mater. Sci. Eng. A 155, 197 (1992).

**A. Výrostková<sup>a</sup>, M. Svoboda<sup>b</sup>, V. Homolová<sup>a</sup>, L. Falat<sup>a</sup>, J. Kepič<sup>a</sup>** (<sup>a</sup> Institute of materials research, Slovak Academy of Sciences, Košice, Slovakia, <sup>b</sup> IPM ASCR, Brno, ČR): **Microstructure and Phase Analysis of 0.5Cr-0.5Mo-0.25V Creep-Resistant Steels After Long-Term Service**

The work characterizes the microstructure and phase analysis of the precipitates present in six low-alloy 0.5Cr-0.5Mo-0.25V creep-resistant steels after long-term service. Four samples were from main steam piping and two samples from re-heat pipe-work. Chemical analysis and identification of the precipitates were carried out by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDXS) and selected area electron diffraction (SED), respectively. Thermodynamic calculations for the studied 0.5Cr-0.5Mo-0.25V steels were performed by software Thermo-Calc. The steels in equilibrium state consist of ferrite, MX, Cr-rich  $M_7C_3$  or  $M_{23}C_6$  and  $Mo_2C$  phases.

## VPLYV TRYSKANIA NA ELEKTROCHEMICKÉ CHARAKTERISTIKY POVRCHU HORČÍKOVEJ ZLIATINY AE21

**BRANISLAV HADZIMA<sup>a</sup>, MICHAL BUKOVINA<sup>a</sup>,  
LENKA ŠKUBLOVÁ<sup>a</sup>, JANETTE BREZINOVÁ<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Žilinská univerzita v Žiline, Strojnícka fakulta, Katedra materiálového inžinierstva, Univerzitná 1, 010 26 Žilina,

<sup>b</sup> Technická univerzita v Košiciach, Strojnícka fakulta, Katedra technológií a materiálov, Mäsiarska 74, 040 01 Košice, Slovenská republika

branislav.hadzima@fstroj.uniza.sk

**Kľúčové slová:** horčíková zliatina, elektrochemické charakteristiky, tryskanie, elektrochemická impedančná spektroskopia

### 1. Úvod

Horčík a jeho zliatiny sú významným konštrukčným materiálom z dôvodu ich nízkej hustoty, ktorá dosahuje štvrtinu hustoty ocelí a dve tretiny hustoty hliníkových zliatin. Vzhľadom na znižovanie hmotností výrobkov si horčíkové zliatiny našli uplatnenie v mobilnej elektrotechnike, telekomunikáciách, dopravnom priemysle a pod. Okrem toho sú Mg zliatiny dobre zlievateľné, opracovateľné a majú vynikajúcu schopnosť tlmenia kmitov. Najvýznamnejšou nevýhodou horčíka a jeho zliatin je ich nízka odolnosť voči korózii<sup>1,2</sup>. Legovaním zliatin na báze Mg-Al kovmi vzácnych zemín (RE) môžeme zvýšiť mechanické vlastnosti pri izbových aj zvýšených teplotách<sup>3-5</sup>. Prídavok RE má pozitívny vplyv na korózne vlastnosti Mg zliatin v bežných prostrediach<sup>5,6</sup>.

Tryskanie je technika opracovania povrchu materiálov za studena, ktorej výsledkom je vznik tlakových zvyškových napätí v povrchových vrstvách materiálu, čo obmedzuje nukleáciu a šírenie trhlin pri cyklicky namáhaných súčiastiach. Má teda významný vplyv na únavovú odolnosť kovových materiálov<sup>7-9</sup>. Okrem toho sa tryskanie používa pri čistení kovových povrchov, na úpravu povrchov pred nanášaním vrstiev a povlakov. Vplyv tryskania na koróznú odolnosť horčíkových zliatin je otáznym z dôvodu ich vysokej reaktivity.

### 2. Experimentálny materiál

Ako experimentálny materiál sme použili horčíkovú zliatinu AE21 (zloženie podľa ASTM: 2 hm.% Al, 1 hm.% RE, 0,3 hm.% Mn, zvyšok Mg) po priamom extrudovaní, ktoré bolo realizované v laboratóriách Technickej univerzity v Clausthale, Nemecko, pri 370 °C s extrúznym pomerom 22.

Tryskanie povrchov experimentálnych materiálov bolo uskutočnené na Katedre technológií a materiálov Sjf TU Košice na pneumatickom tryskacom stroji TJVP-320, pri tlaku 0,4 MPa a vzdialenosti dýzy od povrchu vzorky 200 mm. Ako tryskací prostriedok bola použitá sóda (NaHCO<sub>3</sub>).

Mikroštruktúra skúšanej zliatin je tvorená polyedrickými zrnami tuhého roztoku hliníka, kovov vzácnych zemín, mangánu a ostatných prísad v horčíku obr. 1. Veľkosť zrn je nerovnomerná, v oblastiach s jemnejšou mikroštruktúrou je priemerná veľkosť zrna 7 μm, hrubozrnné oblasti majú priemernú veľkosť zrna 24 μm. Mikroštruktúra obsahuje intermetalické zlúčeniny typu Al<sub>4</sub>RE (cit.<sup>10,11</sup>).



Obr. 1. Mikroštruktúra Mg zliatin AE21, lept. kyselina pikrová, svetelná mikroskopia

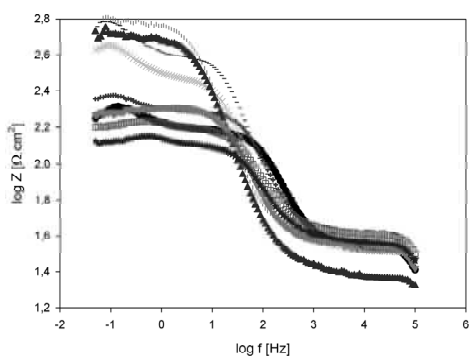
### 3. Experimentálne metódy

Na stanovenie elektrochemických charakteristík povrchov AE zliatin v prostredí 0,1M NaCl bola použitá metóda elektrochemickej impedančnej spektroskopie (EIS). Merania boli uskutočnené v Laboratóriu korózie kovov Katedry materiálového inžinierstva Sjf ŽU v Žiline na koróznom meracom systéme Voltalab 10. Brúsené a tryskané povrchy boli pred EIS meraním exponované v 0,1M NaCl od 5 min do 168 hodín. Samotné EIS meranie prebiehalo vo frekvenčnom rozsahu 100 kHz – 50 mHz so zmenou 20krát na dekádu. Amplitúda striedavého napätia bola 20 mV, teplota pri meraniach 22 ± 1 °C a meraná plocha 1 cm<sup>2</sup>. Vzorky boli počas EIS merania upnuté na rotačnej elektróde pri otáčkach 70 min<sup>-1</sup>. Princíp merania je uvedený v literatúre<sup>11-13</sup>.

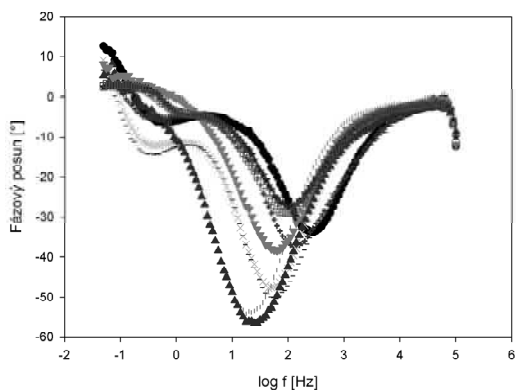
### 4. Výsledky experimentov

Výsledkom EIS meraní sú tzv. Bodeho diagramy, ktoré sú charakterizované závislosťami veľkosti impedancie systému (Bode magnitude plot) a fázového posunu (Bode phase plot) od frekvencie. Namerané Bodeho diagramy brúseného a sódom tryskaného povrchu na obr. 2 resp. obr. 3 boli analyzované pomocou programu EC-Lab (Bio-Logic SAS France).

Pri analýze boli použité ekvivalentné obvody na obr. 4, ktoré boli definované na základe tvaru Bodeho diagramov. Ekvivalentné obvody pozostávajú z elektrických súčiastok, kde R<sub>Ω</sub> je odpor elektrolytu, R<sub>p(1,2)</sub> sú polarizačné odpory vrstiev vzniknutých na povrchu a CPE<sub>(1,2)</sub> sú konštantné fázo-

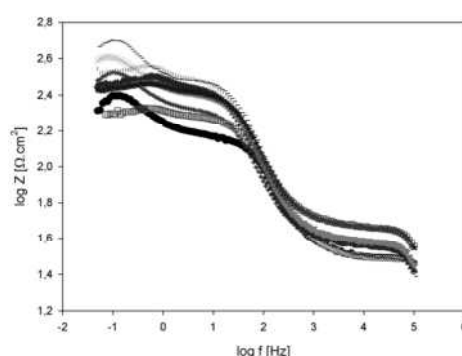


a) magnitúda

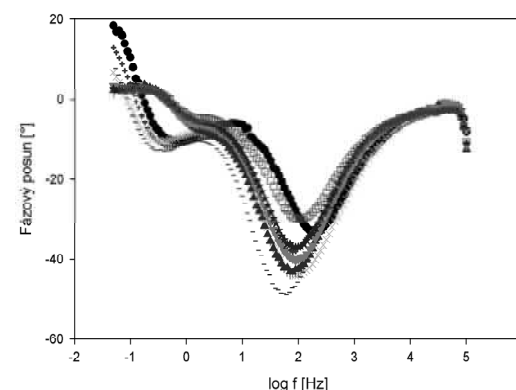


b) fázový posun

Obr. 2. Bodeho diagramy brúseného povrchu Mg zliatiny AE21 v 0,1M NaCl po rôznych časoch expozície, ● 5 min; + 1 h; × 4 h; □ 8 h, | 16 h, ▲ 24 h, ▼ 48 h, □ 168 h



a) magnitúda



b) fázový posun

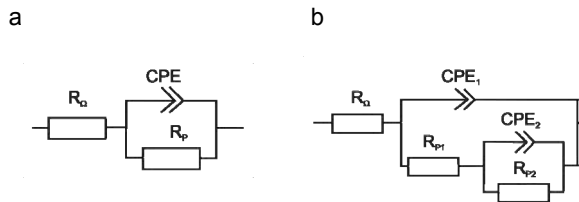
Obr. 3. Bodeho diagramy sódou tryskaného povrchu Mg zliatiny AE21 v 0,1M NaCl po rôznych časoch expozície, ● 5 min; + 1 h; × 4 h; □ 8 h, | 16 h, ▲ 24 h, ▼ 48 h, □ 168 h

Tabuľka I

Polarizačné odpory [ $\Omega \text{ cm}^2$ ] brúsených a sódou tryskaných povrchov v prostredí 0,1M NaCl po rôznych časoch expozície

Čas expozície	Brúsený povrch		Sódou tryskaný povrch	
	$R_{p1}$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]	$R_{p2}$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]	$R_{p1}$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]	$R_{p2}$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]
5 min	124±18	50±5	117±13	100±1
1 h	164±5	42±8	181±17	141±14
4 h	273±3	143±30	259±10	139±13
8 h	361±21	250±4	271±14	196±12
16 h	571±53	-	276±4	72±14
24 h	492±17	-	243±41	54±24
48 h	169±36	-	232±13	51±8
96 h	99±2	19±2	227±22	46±10
168 h	120±19	23±5	155±26	33±4

vé elementy (v ideálnom prípade CPE = kondenzátor) vrstiev (cit.<sup>12</sup>). Ekvivalentný obvod na obr. 4a charakterizuje povrch, na ktorom existuje jedna vrstva korózných produktov (jedno minimum na krivke fázového posunu vs. frekvencia). Ekvivalentný obvod na obr. 4b simuluje situáciu, kedy sa na povrchu nachádzajú oblasti s rôznymi vlastnosťami resp. na povrchu existujú dve vrstvy (2x minimum na krivke fázového posunu vs. frekvencia).



Obr. 4. Ekvivalentné obvody použité pri analýze nameraných EIS kriviek

Dáta namerané na brúsených vzorkách po 16, 24 a 48 hodinách boli analyzované použitím obvodu na obr. 4a. Ostatné krivky získané na brúsených vzorkách a všetky krivky z tryskaných vzoriek boli analyzované pomocou obvodu na obr. 4b. Najdôležitejšou elektrochemickou charakteristikou, ktorú je možné stanoviť na základe analýzy Bodeho diagramov, je celkový polarizačný odpor ( $R_p$ ), ktorého hodnota je rovná súčtu čiastkových polarizačných odporov  $R_{p1}$  a  $R_{p2}$ . Hodnoty výsledných polarizačných odporov korózných systémov po rôznych časoch expozície sú v Tab. I.

## 5. Diskusia

Z analýzy Bodeho diagramov je zrejmé, že sa polarizačný odpor brúsených povrchov Mg zliatin AE21 zvyšuje s rastom doby expozície do 8 hodín. Odpor  $R_p$  brúsených povrchov je 3,5násobne vyšší po 8 hodinách expozície oproti 5 minútam v skúšobnom roztoku. Zvyšovanie celkového polarizačného odporu  $R_p$  je výsledkom zvyšovania hodnôt oboch čiastkových polarizačných odporov korózneho systému ( $R_{p1}$  a  $R_{p2}$ ). Odpor označený  $R_{p1}$  do 8 hodín expozície zodpovedá odporu prenosu náboja cez dvojvrstvu<sup>14</sup> a hodnoty  $R_{p2}$  zodpovedajú odporu vrstvy korózných produktov, pravdepodobne na báze  $Mg(OH)_2$  a/alebo  $MgO$  (cit.<sup>15</sup>). Pri dlhších dobách expozície dochádza k zmene tvaru kriviek nameraných diagramov, pričom odpor  $R_p$  klesá. Je to spôsobené odpadávaním slabšie priľnutých korózných produktov, ktoré majú čiastočne ochranný charakter, čím sa obnažuje aktívny povrch materiálu, dochádza k jeho priamemu kontaktu s agresívnym prostredím a aktívnemu rozvoju korózneho procesu. Tento odpor je rovný zmiešanému odporu prenosu náboja a vrstvy korózných produktov, ktoré sa v týchto fázach korózneho procesu nedajú na nameraných diagramoch jasne odlíšiť<sup>15</sup>. Ďalším rozvojom korózie dochádza k lokalizácii korózneho napadnutia povrchu a vzniku dvoch, vlastnosťami odlišných, oblastí na povrchu. Opäť sa prejavila zmena tvaru Bodeho diagramov. Na krivkách závislosti fázového posunu od frekvencie sa objavuje druhé minimum, ale posúva sa k vyšším frekvenciám (okolo 1,7 Hz) oproti minimám na krivkách do 8 hodín expozície (okolo 350 mHz), čo naznačuje rozdielnosť situácií na povrchoch na začiatku expozície a v časoch nad 48 hodín expozície.

Obdobné elektrochemické charakteristiky boli zaznamenané aj na sódou tryskaných povrchoch. Na začiatku expozície je však príspevok produktov ( $R_{p2}$ ) k celkovému odporu  $R_p$  na povrchu vzoriek vyšší ako v prípade brúseného povrchu, pretože vrstva produktov bola vytvorená už počas tryskania priľnutím tryskacieho prostriedku na povrch základného materiálu. Až do 8 hodín expozície narastá odpor  $R_p$  spôsobený nárastom odporu prenosu náboja ( $R_{p1}$ ) a odporu korózných produktov ( $R_{p2}$ ). Nárast  $R_{p2}$  je aj v prípade tryskaného povrchu spôsobený vznikom a nárastom vrstvy korózných produktov v zmesi s priľnutou vrstvou sódy po tryskaní. S nárastom vrstvy dochádza k dosiahnutiu kritických hmotností korózných produktov, čo sa opäť prejaví ich odpadávaním. Nad 16 hodín expozície dochádza k zmene charakteru povrchových vrstiev, kedy sa na povrchu vytvorí dve kvalitatívne rozdielne oblasti. Zmena tvaru Bodeho diagramov sa prejaví nad 16 hodín expozície (posun minima na krivke závislosti fázový posun – frekvencia podobne ako v prípade brúsených povrchov). Pri ďalšej expozícii dochádza k postupnej degradácii

vrstvy zmesných produktov (po tryskaní + korózných), a tým aj poklesu  $R_{p1}$  a  $R_{p2}$ . Pokles charakteristik je však v porovnaní s brúsenými povrchmi pozvoľnejší.

## 6. Závěry

Na základe hodnotenia brúsených a sódou tryskaných povrchov po rôznych časoch expozície v 0,1M NaCl metódou EIS môžeme stanoviť tieto závery:

- najvyššie hodnoty odporov  $R_p$  boli pri brúsených aj tryskaných povrchoch dosiahnuté po 8 hodinách expozície;
- maximálny odpor  $R_p$  bol na brúsenom povrchu vyšší ako na povrchu tryskanom. Najpravdepodobnejšou príčinou je vyššia reaktivita povrchu po tryskaní a zároveň vytvorenie zmesnej, čiastočne ochrannej vrstvy na báze korózných produktov a produktov po tryskaní;
- pokles odporu  $R_p$  po viac ako 8 hodinách expozície je v prípade sódou tryskaných povrchov podstatne rovnomernejší oproti hodnotám nameraných na brúsených povrchoch. To signalizuje lepšie obnovenie ochrannej vrstvy korózných produktov po porušení vrstvy;
- výsledky zaznamenané po časoch expozície dlhšej ako 48 hodín naznačujú, že v prípade brúsených povrchov dochádza k ich celkovej degradácii a strate schopnosti odolávať korózii v 0,1M NaCl. Otryskaný povrch si túto schopnosť zachováva až do 168 hod. expozície.

*Výsledky výskumu vznikli financovaním z prostriedkov ERDF a štátneho rozpočtu SR formou projektu ITMS 26220220048 v rámci výzvy OPVaV-2008/2.2/01-SORO. Časť výskumu bola finančne podporovaná riešením projektu SK-CZ spolupráce formou grantu SK-CZ-0091-09.*

## LITERATÚRA

1. Liu X., Liu Z., Liu P., Xiang Y., Hu W., Ding W.: *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 20, 2185 (2010).
2. Ardelean H., Frateur I., Marcus P.: *Corr. Sci.* 50, 1907 (2008).
3. Liu W., Cao F., Chang L., Zhang Z., Zhang J.: *Corr. Sci.* 51, 1334 (2009).
4. Ma M., Zhang K., Li X., Li Y., Zhang K.: *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 18, 132 (2008).
5. Kannan M. B., Dietzel W., Blawert C., Atrens A., Lyon P.: *Mater. Sci. Eng. A* 480, 529 (2008).
6. Birbilis N., Cavanaugh M. K., Sudholz A. D., Zhu S. M., Easton M. A., Gibson M. A.: *Corr. Sci.* 53, 168 (2011).
7. Harada Y., Tsuchida N., Fukaura K.: *J. Mater. Process. Technol.* 177, 356 (2006).
8. Miao H. Y., Demers D., Larose S., Perron C., Levesque M.: *J. Mater. Process. Technol.* 210, 2089 (2010).
9. Wagner L.: *Mater. Sci. Eng. A263*, 210 (1999).
10. Wei L. Y., Dunlop G. L.: *J. Alloys Comp.* 232, 264 (1996).
11. Wu G., Gao Y. F. H., Zhai Ch., Zhu Y. P.: *Mater. Sci. Eng. A* 408, 255 (2005).
12. Škublová L.: *Dizertačná práca*. Žilinska Univerzita, Žilina 2010.
13. Hadzima B., Liptáková T.: *Základy elektrochemickej korózie kovov*. EDIS-ŽU v Žiline, Žilina 2008.
14. Galicia G., Pébère N., Tribollet B., Vivier V.: *Corros.*

Sci. 51, 1789 (2009).

15. Baril G., Pébère N.: Corros. Sci. 43, 478 (2001).

**B. Hadzima<sup>a</sup>, M. Bukovina<sup>a</sup>, L. Škublová<sup>a</sup>, J. Brezinová<sup>b</sup>** (<sup>a</sup> *University of Žilina, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Materials Engineering,* <sup>b</sup> *Technical university of Košice, Faculty of Mechanical Engineering, Department of technologies and materials, Slovakia*): **Shot-Peening Effect on Electrochemical Characteristics of AE21 Magnesium Alloy Surface**

Evaluation of the electrochemical characteristics of AE21 magnesium alloy is presented in the article. The surfaces of tested alloys were treated by grinding and grinding followed by sodium bicarbonate shot-peening. The specimens were evaluated in 0.1 NaCl by electrochemical impedance spectroscopy method in combination with exposure tests. The exposition times were from 5 minutes to 168 hours. The measured data were analysed using equivalent circuits and polarization resistances of the various corrosion systems were determined.

## OPTIMALIZÁCIA TEPELNÉHO SPRACOVANIA LOŽISKOVÝCH KRÚŽKOV S CIEĽOM ELIMINOVAŤ DEFORMÁCIE MATERIÁLU

**ANTON PANDA<sup>a</sup>, JOZEF JURKO<sup>a</sup>, MIROSLAV DŽUPON<sup>b</sup>, IVETA PANDOVÁ<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> FVT TU Košice so sídlom v Prešove, Štúrova 31, 080 01 Prešov, <sup>b</sup> UMV SAV Watsonova 47, Košice, Slovensko  
anton.panda@tuke.sk

Kľúčové slová: deformácia, vnútorné pnutia, tepelné spracovanie, ložisková oceľ, ložiskový krúžok

### 1. Úvod

Výroba valivých ložísk je náročným výrobným procesom. I keď jednotlivé výrobné operácie sú vo všeobecnosti známe a zvládnuté, pri výrobe ložísk musia byť niektoré realizované v úzkych toleranciách v rozsahu len niekoľkých mikrometrov, aby požiadavky tolerančnej analýzy vykonanej pred realizáciou dielov boli splnené. Počas výroby je nasadených veľké množstvo preventívnych, medzioperačných a konečných kontrol a skúšok (rozmerových, chemických, metalurgických, životnostných a pod.)<sup>1,2</sup>.

Špeciálnou požiadavkou firmy John Deere bolo vyrobiť ložiská pre uloženie rotora pre axiálny piestový hydrogenerátor s naklonenou doskou pre jeden zo svojich traktorov. Toto uloženie má svoje špecifiká a bolo potrebné upraviť vonkajší krúžok, vnútorný krúžok a valivé telieska. Firmu John Deere považujeme za Mercedes v oblasti výroby traktorov, kombajnov a ostatnej obdobnej techniky. Preto aj nároky na používané diely sú vysoké. Procesom tepelného spracovania ložiskových súčastí so súvisiacimi kontrolami a skúškami (rozmerovými, chemickými, metrologickými či životnostnými) boli venované práce autorov<sup>3-9</sup> a technologickým aspektom výroby ložiskových krúžkov práce<sup>1,2</sup>.

Cieľom práce bolo modifikovať proces popúšťania tak, aby boli eliminované, resp. vylúčené nežiaduce deformácie materiálu a zabezpečiť sprisnenú požiadavku na ovalitu vonkajších krúžkov.

### 2. Požiadavky zákazníka

Požiadavkou zákazníka bolo vyrobiť ložisko, z materiálu 100Cr6, ktoré znesie väčšie axiálne zaťaženie bez väčšieho zábehu a so zníženou hodnotou ovality krúžkov. Porovnanie základných upravovaných parametrov medzi štandardným vyhotovením „štandard“ a žiadaným vyhotovením „špeciál“ je uvedené v Tab. I. Úlohou bolo riešiť problematiku redukcie ovality vonkajšieho krúžku ložísk 32008AX. Riešenie takejto úlohy je o to ťažšie, že sa jedná o tzv. tenkostenné ložisko (rada AX), ktoré je oveľa citlivejšie na deformácie materiálu krúžkov, ako ostatné ložiská, ktoré majú priaznivejší pomer hrúbky a šírky krúžku.

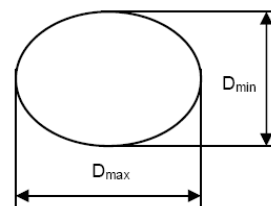
Tabuľka I

Porovnanie základných parametrov ložísk 32008AX medzi prevedením „štandard“ a „špeciál“

Diel a parameter ložiska	32008AX štandard	32008AX špeciál
<i>Vonkajší krúžok</i>		
- drsnosť obehnej dráhy [ $\mu\text{m}$ ]	0,20	0,15
- vlnitosť [ $\mu\text{m}$ ]	0,45	0,35
- ovalita [mm]	0,006	0,003
<i>Vnútorný krúžok</i>		
- hádzanie obehnej dráhy k otvoru [mm]	0,007	0,005
- hádzanie operného čela k základnému čelu [mm]	0,007	0,005
- drsnosť obehnej dráhy [ $\mu\text{m}$ ]	0,20	0,15
- drsnosť operného čela [ $\mu\text{m}$ ]	0,20	0,07
- vlnitosť [ $\mu\text{m}$ ]	0,35	0,25
- ovalita [mm]	0,006	0,003

Deformácie materiálu a ovalitu krúžkov zapríčiňuje vnútorné napätie, ktoré vzniká počas obrábania a tepelného spracovania. Pri sústružení ložiskových krúžkov je vonkajší krúžok upínaný pneumatically v troch bodoch. K deformácii dochádza vplyvom zlého upnutia, alebo vplyvom nedodržania technologických podmienok pri väčšom úbere materiálu. Pri brúsení krúžkov obdobne. K deformáciám dochádza aj pri tepelnom spracovaní, pri kalení krúžkov vplyvom nerovnomerného ohreву a ochladzovania. Zákazník pripúšťal sprisnenú ovalitu na vonkajšom krúžku po brúsení 0,003 mm oproti štandardnej predpísanej hodnote 0,006 mm, čo je sprisnenie požiadavky o 50%. Ak chceme dodržať túto finálnu ovalitu krúžkov po brúsení, požadovaná ovalita po kalení je 0,1 mm, čo je sprisnená hodnota oproti štandardu 0,2 mm. Ovalita je definovaná ako rozdiel priemerov meraných v jednej rovine kolmo na seba, obr. 1.

$$\text{Ovalita} = D_{\max} - D_{\min}$$



Obr. 1. Definícia ovality

### 3. Experimentálna časť

Na výrobu krúžkov ložiska a valivých teliesok bola použitá oceľ 100Cr6 s chemickým zložením (hodnoty v hm. %):<sup>2</sup>



C=0,9–1,1; Mn=0,3–0,5; Si=0,15–0,35; Cr=1,3–1,65; P=max 0,027; S=max 0,03; Ni=max 0,3; Cu=max 0,25; Ni+Cu=max 0,5. Požadované mechanické vlastnosti ložísk sa získavajú kalením a nízkoteplotným popustením dielov. Kalením sa dosahuje požadovaná tvrdosť, popúšťaním sa znižuje hodnota vnútorného napätia a krehkosť. Výsledné mechanické vlastnosti sú potom určené stavom mikroštruktúry, distribúciou vnútorných napätí pred kalením a parametrami procesu tepelného spracovania. Významnými parametrami procesu tepelného spracovania sú homogenita teplotného poľa v ložiskovom krúžku pri ohreve na teplotu kalenia, doba zotrvania na teplote kalenia a rýchlosť ochladzovania. Z hľadiska rýchlosti ochladzovania je vhodný ložiskový olej J4, ktorým pri teplote povrchu 550 °C dá sa dosiahnuť maximálna rýchlosť ochladzovania 65 °C s<sup>-1</sup>. Kalením a popúšťaním ložiskových krúžkov, okrem dosiahnutia požadovanej tvrdosti 60 až 63 HRC, má sa zabezpečiť rozmerová stálosť. Pre tepelné spracovanie bola použitá kaliaca linka s doplneným počítačovým ovládaním a popúšťacia pec PP017/50. Pri štandardných ložiskách sú krúžky kalené a popúšťané podľa podmienok uvedených v Tab. II (cit.<sup>2</sup>). Potom nasleduje brúsenie funkčných plôch. Pri tomto spracovaní sa dosahuje hodnota ovality krúžkov po kalení a popustení 0,2 mm.

Po kalení je požadovaná tvrdosť 63,5–65,5 HRC a po popustení 60–63 HRC. Po operácii popúšťanie kontrolujeme ovalitu a mikroštruktúru. Aby sme dosiahli požadovanú ovalitu 0,1 mm, proces tepelného spracovania Tab. II a následného brúsenia nepostačuje. Bolo potrebné vyvinúť, technologicky zvládnuť a overiť iný spôsob tepelného spracovania a následného brúsenia, ktorý by garantoval menšie vnútorné napätia, deformácie a následne hodnoty ovality. Na odstránenie vnútorných napätí sa obvykle používa popúšťanie. To už po kalení nasledovalo Tab. II, ale dosahované hodnoty ovality boli nepostačujúce. Pri popúšťaní procesom podľa Tab. II klesá tvrdosť popúšťaných súčastí, preto prípadné ďalšie popúšťanie týmto procesom nebolo možné. Na základe vyššie uvedených skutočností a skúseností bol navrhnutý postup, ktorý zabezpečil dosiahnutie nižších hodnôt ovality z 0,2 na 0,1 mm:

1. Tepelné spracovanie (kalenie, popúšťanie) podľa Tab. II
2. Predbrúsenie funkčných plôch krúžkov na hrubo
3. Popúšťanie procesom 150°C/60' Tab. III
4. Brúsenie funkčných plôch krúžkov na čisto

Pri dodatkovom popúšťaní boli zmenené dva parametre. Teplota popúšťania bola 150±5 °C a doba zotrvania na teplote bola 60±5 °C. Týmto procesom tepelného spracovania došlo k

Tabuľka II  
Technologický postup pre tepelné spracovanie

Popis úkonov	Kalenie	Popúšťanie
Názov zariadenia	Pec Ø 100	PP017 / 50
Teplota zón [°C ]	840 ± 5	170 ± 5
Teplota oleja [°C]	50 – 80	–
Spôsob uloženia	1 rad	voľne uložené
Variátor	3 – 5	–
Doba ohrevu [min ]	55 – 75	150 ± 5
Výkon [ks/h ]	1 166	1 166

Tabuľka III  
Technologický postup dodatkového popúšťania

Popis úkonu	Popúšťanie
Názov zariadenia	PP017 / 50
Teplota zón [°C ]	150 ± 5
Spôsob uloženia	voľne uložené
Doba ohrevu [min ]	60 ± 5
Výkon [ks/h ]	1 166

zniženi hodnoty vnútorných napätí v ložiskovom krúžku a bola docielená redukcia ovality o 50 %. Hodnota tvrdosti po dodatkovom popúšťaní ostala nezmenená, 60–63 HRC. Ovalita na hotovom krúžku bola meraná na prístroji Talyrond 73 (cit.<sup>2</sup>), obr. 2.



Obr. 2. Meranie ovality na meracom zariadení Talyrond 73

#### 4. Výsledok a diskusia

Pri krúžkoch kalenie a popúšťanie vplyva na ovalitu. Príčinou zmien rozmerov po tepelnom spracovaní, je nedostatočná stabilita mikroštruktúry kalených a popustených ložiskových ocelí v daných podmienkach prevádzky<sup>8</sup>. Cieľom tepelného spracovania bolo získať jemnú martenzitickú štruktúru súčiastok z ložiskových ocelí vzniká mikroštruktúra tvorená hlavne martenzitom. V martenzitickej mikroštruktúre je obvykle prítomný zvyškový austenit, ktorého objemový podiel je niekoľko percent. Úpravou rýchlosti ohrevu na teplotu kalenia, prípadne zaradením predohrevu je možné ovplyvniť hodnotu a distribúciu teplotného napätia v ohrievanom ložiskovom krúžku. Štruktúrne napätia, ktoré vzniknú pri tepelnom spracovaní kalením a popustením sú podmienené chemickou koncepciou použitej ocele a parametrami procesu tepelného spracovania. Rozmerové zmeny, ktoré nastávajú v priebehu popúšťania môžu byť dôsledkom precipitácie ε-karbidov, rozpadu zvyškového austenitu, precipitácie cementitu, zotavením dislokačnej subštruktúry a redistribúciou zvyškových napätí po mechanickom opracovaní<sup>9</sup>.

Pre zabezpečenie požiadaviek výroby špeciálnych ložísk (viď Tab. I) bolo nutné optimalizovať rozmerové parametre

Tabuľka IV  
Chemický zloženie v hm.% ložiskového materiálu 100Cr6

Skúšaný prvok	Predpísané hodnoty	Namerané hodnoty
C	0,9 – 1,1	1,02
Mn	0,3 – 0,5	0,35
Si	0,15 – 0,35	0,28
Cr	1,3 – 1,65	1,51
P	max. 0,027	0,01
S	max. 0,03	0,014
Ni	max. 0,30	0,06
Cu	max. 0,25	0,09
Ni+Cu	max. 0,5	0,15

a spôsob tepelného spracovania a následného obrábania. Úpravou režimu tepelného spracovania a brúsenia na čisto bola dosiahnutá požiadavka nižšej hodnoty ovality z 0,006 na 0,003 mm. Spolu s týmito úpravami v tepelnom spracovaní a s úpravami rozmerových parametrov bolo dosiahnuté zvýšenie úžitkovej hodnoty ložísk. Výťah protokolu o chemickom zložení – chemický rozbor použitého materiálu 100Cr6 je uvedený v Tab. IV. Materiál odpovedá predpísaným hodnotám.

Výťah protokolu z metalografického rozboru vykonaného podľa DIN 17230, DIN 50602, SEP 1520 a podnikovej normy je v Tab. V. Materiál odpovedá predpísaným hodnotám.

Po výrobe overovacej série nasledujú životnostné skúšky ložísk na skúšobnej stanici ZT1. Skúša sa naraz 20 ložísk, do piateho vypadnutého ložiska, 90 % ložísk musí vydržať 1 mil otáčok. Hodnotí sa základná dynamická únosnosť predpísaná v katalógu. Bola dosiahnutá 203 % oproti katalógu.

Tabuľka V  
Metalografický rozbor použitého ložiskového materiálu 100Cr6

Skúšaný znak	Max. predpísané hodnoty	Namerané hodnoty
Tvrdosť HRC	60 – 63	62
Vyhriatie po brúsení	žiadne	žiadne
Mikroštruktúra	3 – 6	5
Karbidická sieťka	5,3	5,2
Karbidická pruhovitost'-uzavretá	6,2	6,0
Karbidická pruhovitost'-uvoľnená	7,3	7,1
Sulfidy – SS	1,3	1,2
Oxidy – OA	3,3	3,1
Oxidy – OS	6,2	6,0
Oxidy – OG	8,3	8,1

## 5. Záver

Popísaný spôsob dosiahnutia nižších vnútorných napätí s vplyvom na nižšie deformácie a ovalitu krúžkov vyústil v dosiahnutí ovality hotových krúžkov 0,003 mm oproti štandardným požiadavkám na ovalitu 0,006 mm. Výsledok bol dosiahnutý pri vyhovujúcom hodnotení chemického, metalografického a metalografického rozboru ako aj s ďalším efektom zvýšenia životnosti ložísk. Následne bol tento postup uplatnený aj pre iné typy tzv. tenkostenných ložísk a pre iných, najmä automobilových odberateľov, ktorí požadovali prísnejšie hodnoty ovality. Vo všetkých prípadoch sa potvrdila možnosť použitia tejto technológie.

*Táto práca vznikla za podpory grantu VEGA 1/0047/10.*

## LITERATÚRA

- ZVL – ZKL Publ. č. TKS 1/96 S: Montáž, demontáž a poruchy valivých ložísk, Management Art, 56 (1996).
- ZVL AUTO spol. s r.o. Prešov: Interná dokumentácia.
- Jech J.: *Tepelné spracovanie oceli*. SNTL, Praha 1983.
- Jurko J., Panda A.: *ICACTE 2010, Chengdu*, Publisher: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 239 2010.
- Panda A., Jurko J., Gajdoš M.: *J. Machin. Machin. Mater.* 5, 383 (2009).
- Panda A., Jurko J., Gajdoš M.: *Metallurgy* 2, 50, 113 (2011).
- Panda A., Jurko J., Pandová I.: *Vývoj, výroba a overenie nových výrobkov pre automobilový priemysel*. FVT TU Košice so sídl.v Prešove, 2009.
- Vasilko K.: *Valivé ložiská*. Alfa, Bratislava 1988.
- Perez M, Sidoroff Ch., Vincent A., Esnouf C.: *Acta Mater.* 57, 3170 (2009).

**A. Panda<sup>a</sup>, J. Jurko<sup>a</sup>, M. Džupon<sup>b</sup>, I. Pandová<sup>a</sup>**  
*(<sup>a</sup> Faculty of Manufacturing Technologies, Technical University of Košice with seat in Prešov, SR, <sup>b</sup> Institute of Materials Research of the Slovak Academy of Sciences, Košice, Slovakia):* **Optimization of Heat Treatment Bearings Rings With Goal to Eliminate Deformation of Material**

Heat treatment of bearings rings brings alongs risk creation of deformation causation with inner stress. If We want to remove (eliminate) inner stress after heat treatment, after this operation follow tempering. At generality this tempering removes inner stress. Though for so-called thin-walled bearings rings line „AX“ this tempering is insufficient on remove inner stress. Paper says about it, how is possible effectively to eliminate creation stress thin-walled of outer bearings rings from material 100Cr6 with optimization heat treatment processing. Results were verification with performance experiments.

## ON THE ROLLING CONDITIONS OF 1,5 Mn-1,8 Si STEEL

MÁRIA MOLNÁROVÁ<sup>a</sup>, TIBOR KVAČKAJ<sup>b</sup>,  
FRANTIŠEK KOVÁČ<sup>a</sup>, RÓBERT KOČIŠKO<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institute of materials research, Slovak Academy of Sciences, 040 01 Košice, <sup>b</sup> Department of Metals Forming, Faculty of Metallurgy, Technical University of Košice, 042 00 Košice, Slovakia  
robert.kocisko@tuke.sk

Keywords: hot rolling, controlled cooling, mechanical properties, structure

### 1. Introduction

TRIP (transformation induced plasticity) steels were introduced by Zackay et al.<sup>1</sup> in austenitic stainless steels in 1967, describing a way how the transformation in austenitic steel supports „high-strength steels toughness improving“. In the 80's ideas have been expressed about existence of austenitic phase in low alloyed steels and possibility of improving the formability through the TRIP effect<sup>2</sup>. Low-carbon multi-phase steel sheets, which were developed for automotive applications, have attracted a growing interest in recent years due to their high strength and ductility combination<sup>3,4</sup>. Large amount of additions of costly alloying elements and the accompanying troublesome process make it difficult to employ this phenomenon in manufacturing cost-effective steel sheets for automotive use, therefore research has been focused on investigation of less expensive TRIP grades<sup>5</sup> and resulted in the development of C-Mn-Si TRIP steels<sup>6,7</sup>.

Si-Mn TRIP steels have been extensively studied in the cold-rolled and annealed state, but can also be obtained in hot-rolled steels by cooling to the bainite transformation temperature after rolling, at which the coiling of sheet is simulated<sup>8,9</sup>. This process is often referred as „austempering“, which followed an intercritical annealing of C-Mn-Si TRIP steels<sup>10</sup>. Many studies have been made on influence of chemical composition and annealing on microstructure and properties of TRIP steels, but only a few were focused on austempering influence, which was investigated and described for the first time in laboratory conditions by authors<sup>11</sup>.

This paper deals with investigation of C-Mn-Si steel mechanical properties evolution via hot rolling and controlled cooling process, including two-step deformation and annealing in intercritical region ( $\alpha+\gamma$ ) and in isothermal bainitic hold region.

### 2. Experiment

The chemical composition of the C-Mn-Si steel used for laboratory experiments is in Tab. I. The samples were reheated at austenitization temperature 1240 °C during 25 min

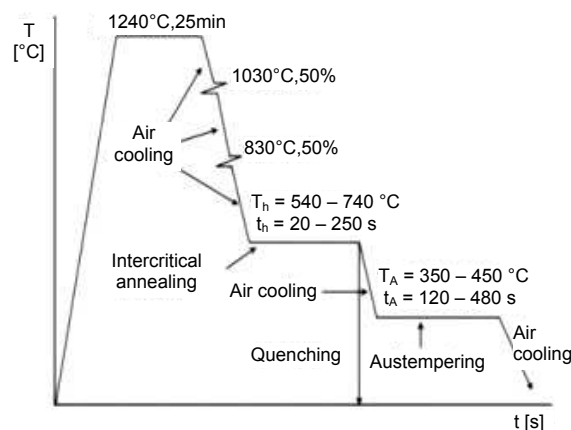


Fig. 1. Schedule of laboratory controlled rolling and cooling

and two-step plastic deformation (first in spontaneous recrystallization region, second in non-recrystallization region) followed. Experimental schedule is given in Fig. 1. Final microstructure was influenced by holding in intercritical temperature region  $T_h = 540\text{--}740$  °C and also by cooling rate<sup>12</sup>. Isothermal annealing (austempering) was also integrated to the rolling process ( $T_A = 350\text{--}450$  °C /  $t_A = 120\text{--}480$  s), as it can be seen in Fig. 1.

### 3. Results and discussion

Structure after austempering consisted of F, P and M. Regimes in temperature and time ranges  $570$  °C/80 s  $\rightarrow$  (350–450) °C/(120–480) s and  $680$  °C/80 s  $\rightarrow$  350 °C/(120–480) s expressed as inappropriate for formation of complex phase

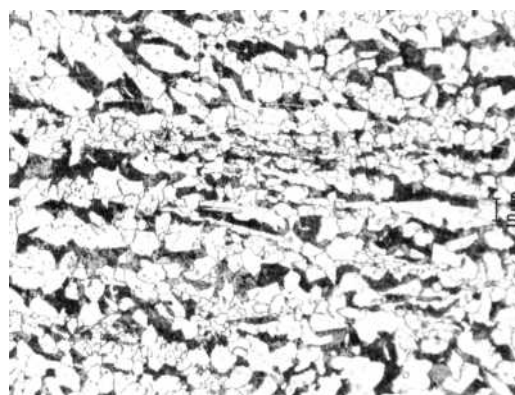


Fig. 2. Structure of sample treated after 570 °C / 80 s ; 400 °C / 120 s) (nital, 1000x)

Table I  
Chemical composition of C-Mn-Si steel [wt.%]

Steel	C	Mn	Si	P	S	Cu	Ni	Cr	Al	Nb	Sn
C-Mn-Si	0.18	1.47	1.8	0.015	0.007	0.06	0.04	0.06	0.028	0.005	0.007

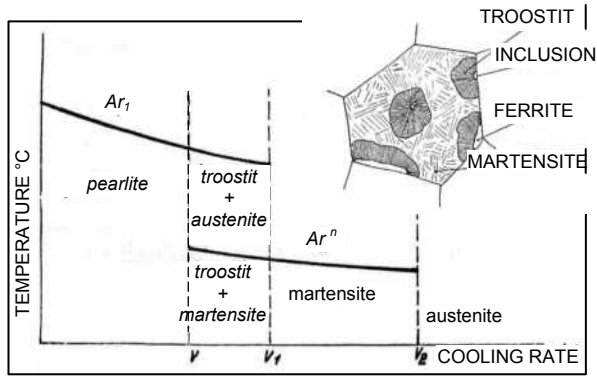


Fig. 3. Dejean diagram of austenite decomposition

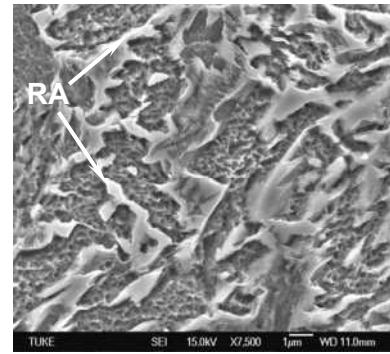


Fig. 4b. SEM, detail 7500x

structure containing retained austenite because of high value of pearlite (22–54 %) in structure, see Fig. 2. This pearlite can be characterised as „quasi troostit“ formed at specific isothermal conditions at cca 600 °C and low cooling rates. At these conditions it is not possible to determine the interlamellar distances in pearlite, Fig. 3.

After Wu et al.<sup>13</sup> rapid cooling is necessary for preventing the relaxation after deformation, so more dislocations stay retained after several step cooling at room temperature. Tsusaki and Raghavan<sup>14</sup> found that a large dislocation density hinders a growth of martensitic plates. The stability of RA against the martensitic transformation is improved by increasing dislocation density. In addition, alloying elements of Si and Mn cause the increase of RA stability. Si is a ferrite stabiliser and helps retarding the precipitation of carbides during the bainite transformation<sup>15</sup>.

When samples were treated after 680 °C/80 s → (400–450) °C/(120–480) s the structure consisted of F, M, B and

occurrence of retained austenite RA was expected in the areas of (martensite – bainite) islands inside original austenite grains bounded by ferrite, see Fig. 4a, and confirmed by SEM, Fig. 4b.

The ULSAB-AVC concepts shifted vehicle material content from a majority conventional (mild) steel to 80 % Advanced High-Strength Steels.

This data shows that since then, automakers have implemented Advanced High-Strength Steels across a broad range of vehicle segments. In automaker press releases, they’ve claimed as much as 50 percent AHSS and attributed its use to vehicle weight reduction. As you can see in Fig. 5, the study data shows the dramatic upward trend for Advanced High-Strength Steel content in vehicles and what is anticipated out to the year 2020 (ref.<sup>16</sup>).

Fig. 6 shows the dependence of yield strength and tensile strength on austempering temperature. The values of yield

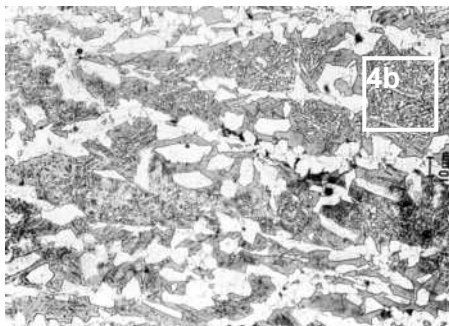


Fig. 4a. Structure of sample treated after (680 °C / 80 s ; 400 °C / 120 s) (nital, 1000x)

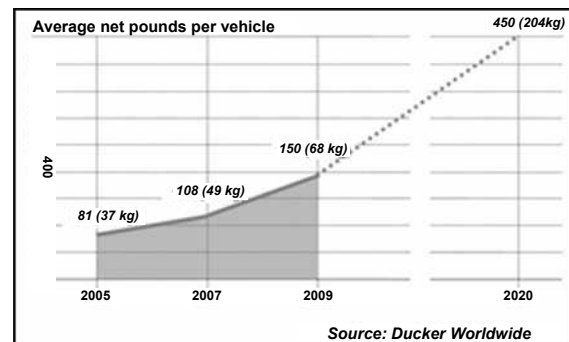
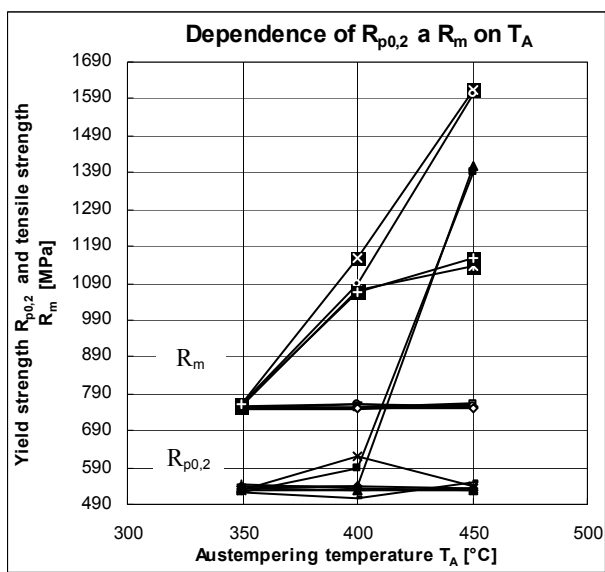


Fig. 5. A Ducker study conducted in North America reflects increase in AHSS usage<sup>16</sup>

Fig. 6. Dependence of  $R_{p0.2}$  and  $R_m$  on  $T_A$ 

strength are in the range from 505 to 1409 MPa. The values of tensile strength are in the range from 749 to 1603 MPa. These values are influenced by structure as it consisted for the lowest values of F, M, RA and P. For the highest values the structure was fully martensitic. After these regimes (350–450 °C /120–480 s) we've produced a steel grade TRIP 500/750. From graphical dependences is resulting, that regimes with  $T_A=400$ –450 °C,  $t_A=300$ –480 s produced final martensitic structures with high mechanical properties. These regimes are not applicable.

Comparable results were obtained by Li and Wu<sup>10</sup> after 4-step deformation (970 °C → 700 °C) in the austenite recrystallization region (2 passes), in the low-temperature no-recrystallization region (2 passes) and austempering at 400 °C/2–120 min. The authors determined the 400 °C/20 min as optimal for RA stability. However, for obtaining comparable results in yield and tensile strength values, Jiang et al.<sup>17</sup> determined, for enough volume fraction of RA, the optimal conditions of austempering 410–430 °C and 180–240 s.

#### 4. Conclusions

After realized experiments one can conclude that it is possible to obtain complex phase structure, consisting retained austenite, by two-step deformation and annealing in intercritical and as well as in isothermal region, without subsequent thermal treatment of steel. For fixation of retained austenite it is necessary to include austempering in temperature interval 350–450 °C into thermo-mechanical processing. Comparing conditions of hot plastic deformations with subsequent controlled cooling with classical approach, formation of retained austenite represents major problem in terms of control of structure and properties of steels with TRIP effect.

The authors are grateful to the project VEGA No. 2/0138/10 for the support of this work. This work was also carried out within the frame of the project "Research Center of the effectiveness integration of the combined renewable energy systems", ITMS 26220220064 financed through European Regional Development Fund.

#### REFERENCES

- Zackay V. F., Parker E. R., Fahr D.: *Trans. ASM* 60, 252 (1967).
- Matsumura O., Sakuma Y., Takechi H.: *Trans. ISIJ* 27 (1987).
- Wang X. D., Huang B. X., Rong Y. H., Wang L.: *Mater. Sci. Eng. A* 438, 300 (2006).
- Némethová L., Kvačkaj T., Mišičko R., Pokorný I., Kovárová I.: *Acta Metall. Slovaca* 3, 173 (2009).
- Li Z., Wu D., Hu R.: *J. Iron Steel Res. Int.* 13, 41 (2006).
- Sakuma Y., Matsumura O., Takechi H.: *Met. Trans.* 22A, 489 (1991).
- Sugimoto K. I., Misu M., Kobayashi M.: *ISIJ Int.* 33, 775 (1993).
- Hanzaki A. Z., Hodgson P. D., Yue S.: *ISIJ Int.* 35, 324 (1995).
- Pereloma E. V., Timokhina I. B., Hodgson P. D.: *Mater. Sci. Eng.* 273, 448 (1999).
- Li Z., Wu D.: *Acta Metall. Sin. (Eng. Lett.)* 20, 1-8 (2007).
- Wang L., Hsu T. Y., (Zuyao X.): *Mater. Sci. Forum* 475, (2005).
- Kvačkaj T., Molnárová M., Mišičko R., Fujda M.: *Acta Metall. Slovaca* 3, 320 (2007).
- Wu D., Li Z., Lü H.-S.: *J. Iron Steel Res. Int.* 15, 65 (2008).
- Stephane G., Philippe H., Francis D.: *Steel Res.* 73, 280 (2002).
- Timokhina I. B., Pereloma E. V.: *Mater. Sci. Technol.* 17, 135 (2001).
- <<http://www.worldautosteel.org/WhySteel/Mass-Reduction/ProgressInWeightLoss.aspx>>, „Progress in Weight Loss Steel body structures keep the slimming trend going“.
- Jiang H., Wu D., Tang D., Liu Q.: *J. University of Sci. and Technol. Beijing* 15, 574 (2008).

**M. Molnárová<sup>a</sup>, T. Kvačkaj<sup>b</sup>, F. Kováč<sup>a</sup>, R. Kočiško<sup>b</sup>**  
<sup>a</sup>Institute of materials research, Slovak Academy of Sciences, Košice, <sup>b</sup>Dpt. of Metals Forming, Faculty of Metallurgy, Technical University of Košice, Slovakia): **On The Rolling Conditions of 1,5 Mn-1,8 Si Steel**

This paper deals with investigation of C-Mn-Si steel mechanical properties evolution via hot rolling and controlled cooling process, including two-step deformation and annealing in intercritical region ( $\alpha+\gamma$ ) and isothermal bainitic hold region, without subsequent thermal treatment of steel. Low-carbon multi-phase steel sheets, which were developed for automotive applications, have attracted a growing interest in recent years due to their high strength and ductility combination.

# TRIBOLOGICKÉ VLASTNOSTI POZINKOVANÝCH PLECHOV PRE KAROSÉRIE ÁUT

EMIL EVIN<sup>a</sup>, MÁRIA KOLLÁROVÁ<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Strojnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Mäsiarska 74, 04 01 Košice, <sup>b</sup> Výskum USSE, U. S. Steel, Vstupný areál U.S.Steel, 044 54 Košice, Slovenská republika  
Emil.Evin@tuke.sk, mariakollarova@sk.uss.com

Kľúčové slová: Fe-Zn povlaky, oceľové plechy, morfológia povlakov, súčiniteľ trenia, oter

## 1. Úvod

Vzrastajúce požiadavky na protikorózne správanie výlis- kov z oceľových plechov v automobilovom priemysle podpo- rili vývoj rôznych druhov povlakovaných plechov. Medzi povlakovanými oceľovými plechmi majú vzhľadom na pomer medzi kvalitou (plnením požiadaviek zákazníkov) a cenou svoje nezastupiteľné miesto pozinkované plechy. Vývoj po- zinkovaných plechov pre automobilový priemysel má svoje špecifiká. Výlisky z pozinkovaných plechov musia spĺňať požiadavky nie len na mechanické vlastnosti, ale musia mať aj bezchybný povrch zinkového povlaku a dobrú priľnavosť k základnému materiálu. Čistý zinkový povlak nie je schopný často krát bezvýhradne zabezpečiť tieto požiadavky. Spomí- nané dôvody podnietili postupné nahrádzanie čistého zinku povlakmi Fe-Zn, získanými žiňaním pozinkovaných oceľo- vých plechov. Pozinkované plechy s Fe-Zn povlakmi vykazu- jú lepšiu zvariteľnosť, lisovateľnosť i lakovateľnosť. Ďalšou prednosťou Fe-Zn povlakov v porovnaní s čistými zinkovými povlakmi je materiálová úspora zinku a odolnosť proti oteru<sup>1,2</sup>.

## 2. Program experimentálneho výskumu

Pre experimentálny výskum boli použité extra hlboko- ťažné pozinkované plechy z IF ocele (Interstitial-free steel podľa EN 10327). Žiňaním pozinkovaných plechov z IF ocele (GA1) boli získané plechy z Fe-Zn povlakmi typu „galvanneal“ s rôznym stupňom legovania povlaku (nedolegovaný – GA1, optimálne legovaný – GA2 a prelegovaný – GA3)<sup>2</sup>. Pri žiňaní dochádza aj k zmene parametrov drsnosti Ra, Pc a v % obsahu Fe v povlaku. Zmena parametrov Ra, Pc a % obsahu Fe v povlaku môže byť príči- nou zlepšenia alebo zhoršenia lisovateľnosti Fe-Zn povlako- vaných oceľových plechov. Obsah Fe v povlaku v skúmaných materiáloch bol stanovený titračnou metódou a fázové zloženie povlakov bolo stanovené rastrovacou elektrónovou mikro- skopiou (REM) s EDX analyzátorom. Jednotlivé fázy boli identifikované na základe percentuálneho obsahu Fe a Zn, ktoré je dané stechiometrickým zložením fázy<sup>2</sup>. Chemické zloženie a niektoré vlastnosti povlakov sú uvedené

Tabuľka I  
Chemické zloženie materiálu DX 54 D+Z

Chemické zloženie [%]						
C <sub>MAX</sub>	Mn <sub>MAX</sub>	P <sub>MAX</sub>	S <sub>MAX</sub>	Al <sub>min</sub>	Ti	N <sub>MAX</sub>
0.015	0.20	0.015	0.015	0.02	0.06–0.14	0.006

Tabuľka II  
Vlastnosti povlakov použitých materiálov

Materiál	Hrúbka povlaku [μm]	Fázové zloženie povlaku		Celkový obsah Fe v povlaku [%]
		prierez	povrch	
GA 1	11.6	η, ζ, δ	η	5.5
GA 2	7.6	δ, Γ	δ	12.6
GA 3	8.0	δ, Γ	δ	14.4

v Tab. I a Tab. II. Hodnoty parametrov mikrogeometrie Ra a Pc použitých plechov boli určované na zariadení Hommel Tester 1000 v smere 90° vzhľadom k smeru valcovania Tab. III.

Tribologické charakteristiky boli zisťované trecou skúš- kou, pri ktorej je pás plechu ťahaný medzi plochými čelustá- mi. Táto skúška modeluje namáhanie kontaktných plôch prí- strihu a nástroja v oblasti pod pridržiavačom. Podmienky experimentu boli nasledovné: pridržiavacia sila  $F_N = 3.0$  kN, rýchlosť ťahania pásu plechu  $v = 10$  mm s<sup>-1</sup>, drsnosť hornej a dolnej čeluste  $Ra = 0.4$  μm. Na povrch pásu plechu a na kon- taktné plochy čelustí bola nanosená vrstva (2,5 g m<sup>-2</sup>) ma- zadla Anticorit Prelube 3802-39 S.

Súčiniteľ trenia  $f$  bol vypočítaný z Columbovho zákona tre- nia

$$f = \frac{F_f}{2 \cdot F_N} \quad (1)$$

z nameraných hodnôt ťažných  $F_f$  a pridržiavacích síl  $F_N$  (Tab. III).

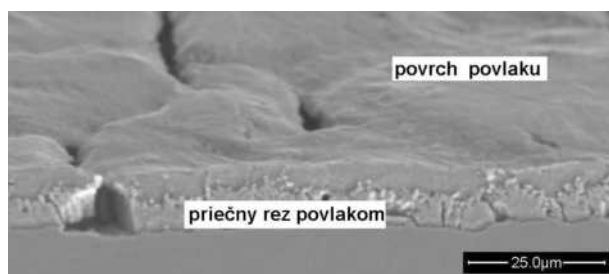
Tabuľka III  
Vypočítané hodnoty súčiniteľa trenia z nametaných ťažných a pridržiavacích síl

Materiál	Normálová sila $F_N$ a trecia sila $F_f$		Súčiniteľ trenia $f$	Parametre drsnosti	
	$F_N$	$F_f$		Ra	Pc
	[N]	[N]		[μm]	[cm <sup>-1</sup> ]
GA 1	3000	862	0.144	1.3	140
GA 2	3000	913	0.152	1.25	120
GA 3	3000	925	0.154	1.18	114

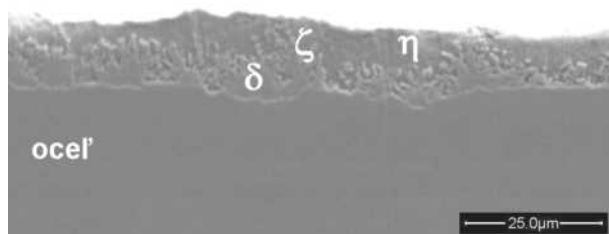
### 3. Dosiahnuté výsledky a ich diskusia

Pri žíhaní po pozinkovaní dochádza v povlaku k transformácii čistej zinkovej  $\eta$  fázy (Zn, hcp, mikrotvrdosť HV 52-72) na Fe-Zn povlak, ktorý obsahuje intermetalické fázy  $\delta$  ( $\text{FeZn}_{10}$ , hexagonálna, mikrotvrdosť cca 300 HV),  $\zeta$  ( $\text{FeZn}_{13}$ , mono-klinická, mikrotvrdosť HV 208) a  $\Gamma$  ( $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ , bcc, mikrotvrdosť HV 326). Fázy prítomné v žíhanom zinkovom povlaku majú rôzne vlastnosti, to znamená, že aj užitočné vlastnosti (korózna odolnosť, oteru vzdornosť, lisovateľnosť, zvariteľnosť, lakovateľnosť a pod.) budú závisieť od konkrétneho fázového zloženia povlaku. Pri povlakoch typu Fe-Zn sa rozlišujú tri charakteristické morfológické typy povlakov tzv. nedolegovaný s obsahom Fe menším ako 8 %, úplne legovaný s obsahom Fe od 8 do 14 % Fe a prelegovaný s obsahom Fe väčším ako 14 % (cit.<sup>2,4</sup>).

Pri žíhaní po pozinkovaní došlo k vzniku mikroštruktúry nedolegovaného povlaku (materiál GA1), ktorý okrem tenkej Fe-Zn vrstvy pozostáva z  $\eta$ ,  $\zeta$  a  $\delta$  fáz.



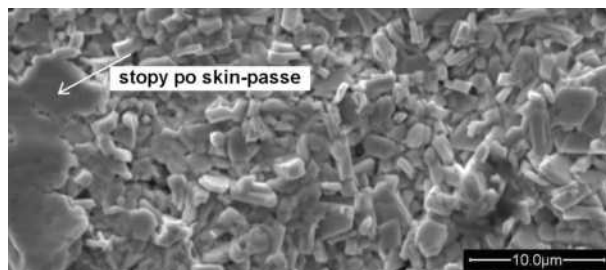
Obr. 1a. Mikroštruktúra povlaku materiálu GA1-bočný pohľad



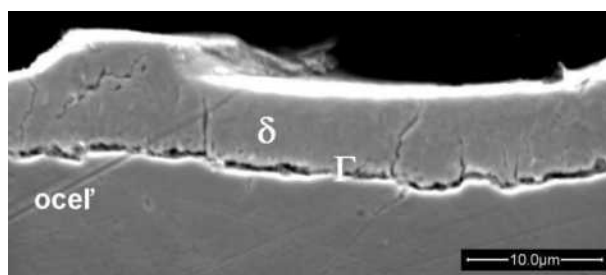
Obr. 1b. Mikroštruktúra povlaku materiálu GA1 - pričný rez

Z obr. 2a a obr. 2b je vidieť, že morfológia úplne legovaného povlaku je daná predovšetkým  $\delta$  fázou a tenkou medzifázovou vrstvou  $\Gamma$ , ktorej vrstva je tenšia ako 1  $\mu\text{m}$ . Na rozhraní základný materiál-povlak sú v oblasti  $\delta$  vrstvy prítomné jemné trhliny, ktoré vznikli v dôsledku objemových zmien v  $\delta$  fáze. Optimálne legovaný povlak sa porušuje odroľovaním v oblasti  $\delta$  fázy. To znamená, že základný materiál aj pri porušení ostáva chránený zvyškom povlaku pred koróziou.

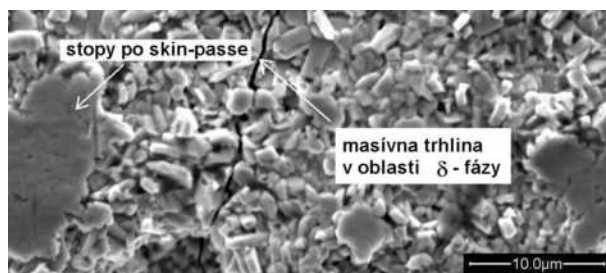
Morfológia prelegovaného povlaku materiálu GA3 je daná kompaktnou vrstvou  $\delta$  fázy a medzifázovou vrstvou  $\Gamma$ , ktorej hrúbka je väčšia ako 1.0  $\mu\text{m}$  – obr. 3b. Pre morfológiu povlakov tohto typu je charakteristická prítomnosť masívnych trhlín na rozhraní základný materiál – povlak, ktoré postupujú cez vrstvy  $\delta$  a  $\Gamma$  až k základnému materiálu – obr. 3a a obr. 3b. V tomto prípade dochádza k odlupovaniu povlaku na rozhraní základný materiál – povlak, čo môže viesť k zhoršeniu koróznej odolnosti Fe-Zn povlaku.



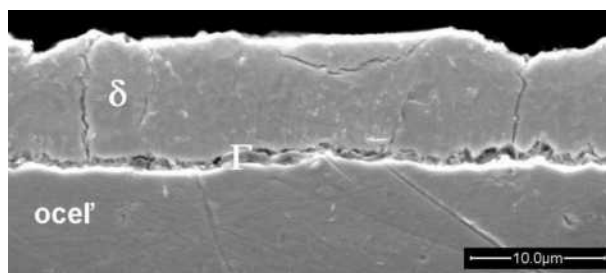
Obr. 2a. Mikroštruktúra povlaku materiálu GA2 - povrch povlaku



Obr. 2b. Mikroštruktúra povlaku materiálu GA2 - pričný rez



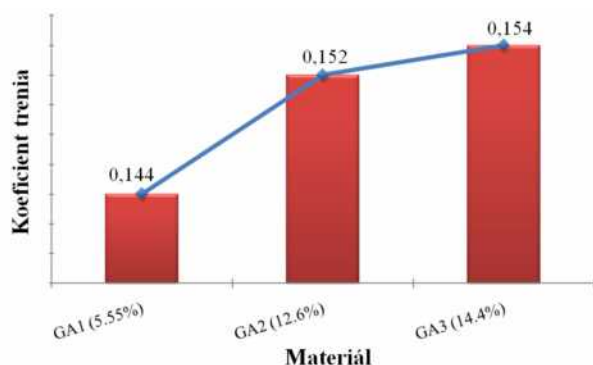
Obr. 3a. Mikroštruktúra povlaku materiálu GA3 - povrch povlaku



Obr. 3b. Mikroštruktúra povlaku materiálu GA3 - pričný rez

Vplyv morfológie povrchu Fe-Zn povlakovaných plechov bol posudzovaný na základe zmeny súčiniteľa trenia pri tlaku pridržiavača 2.5 Mpa. Tlak pridržiavača bol zvolený 2.5 MPa, preto lebo hodnoty súčiniteľa trenia kolíšu pri nízkych hodnotách tlaku pridržiavača (1 až 2 MPa)<sup>3</sup>. Z obr. 4 je možné pozorovať, že so zväčšujúcim % obsahom Fe v povlaku, hodnoty súčiniteľa trenia mierne vzrástli. Nárast súčiniteľa trenia je prejavom zvýšenej prítomnosti  $\delta$  fázy na povrchu materiálu. Skutočnosť, že existuje závislosť medzi súčiniteľom trenia a % obsahom Fe v povlaku, potvrdili aj výsledky prác<sup>4</sup>.





Obr. 5. Porovnanie súčiniteľov trenia jednotlivých materiálov

Zinkový povlak materiálu GA1 mal lepšiu mazaciu schopnosť ako povlaky materiálov GA2 a GA3, pri lisovaní dochádza častejšie k znečisťovaniu kontaktných plôch nástrojov, tiež ku vzniku sklzových čiar na jeho povrchu, čo môže viesť k poškodeniu laku karosérie automobilov. Štatistická analýza parametrov mikrogeometrie Ra a Pc potvrdila, že rozdiely parametrov mikrogeometrie povrchu Ra a Pc použitých plechov by nemali byť príčinou zhoršenia vzhľadu laku povrchových dielov karosérie a zhoršenia lisovateľnosti, pretože indexy spoľahlivosti Cpk parametrov Ra a Pc sa pohybovali od 1.4 do 3.03, t.j. boli väčšie ako 1.25.

Pri preťahovaní pásu plechu s nedolegovaným povlakom (s obsahom 5.5 % Fe – GA1) medzi čelustami testéra trenia bol so zväčšujúcou dráhou preťahovania pozorovaný väčší rozptylom trecej sily ako pri preťahovaní pásu plechu s úplne legovaným a prelegovaným povlakom. Tento fakt je spôsobený nalepovaním (otero, mikronavarním povlaku) na kontaktné plochy čelusti. Oter nebol pozorovaný pri povlakoch s 12.6 a 14.6 % obsahom Fe (materiál GA2 a GA3), ktorých povlak je tvorený d fázou s mikrotvrdosťou až 6 násobne väčšou ako je mikrotvrdosť η fázy (mikrotvrdosť η fázy t.j. čistého zinku je cca 50 HV, mikrotvrdosť δ fázy je cca 300 HV (cit.<sup>5</sup>).

### 3. Záver

V tomto príspevku sú prezentované tribologické charakteristiky pozinkovaných plechov s rôznym stupňom legovania Fe-Zn povlaku. Tribologické charakteristiky (súčiniteľov trenia, oter) skúmaných povlakovaných plechov boli zisťované na testeri s rovinnými kontaktnými plochami. Dosiahnuté výsledky poukazujú na to, že s nárastom stupňa legovania povlaku dochádza k zmene hodnôt súčiniteľov trenia. Menšie hodnoty súčiniteľov trenia  $f$  vykazovali plechy s nedolegovaným povlakom ako plechy s úplne legovaným a s prelegovaným povlakom. Zvýšenie hodnôt súčiniteľa trenia súvisí s prítomnosťou δ fázy na povrchu pozinkovaného plechu. Štatistická analýza parametrov drsnosti Ra a Pc potvrdila, že nárast hodnôt súčiniteľa trenia nesúvisí so zmenou drsnosti, ku ktorej došlo pri žihaní pozinkovaného plechu z materiálu DX 54 D+Z. Celkové hodnotenie tribologických charakteristík Fe-Zn povlakovaných plechov vyznieva v prospech pozinkovaného plechu s úplne legovaným povlakom. Zistené rozdiely súčiniteľov trenia o 0.008 resp. o 0.01

nemajú podstatnejší vplyv na tvárnosť, ale na druhej strane rozdiely v mikrotvrdosti úplne legovaného a prelegovaného povlaku sú väčšie. Odolnosť proti oteru výliskov z materiálu GA2 s úplne legovaným povlakom je výrazne lepšia ako pri výliskoch z materiálu GA1 s nedolegovaným povlakom. Dosiahnuté výsledky naznačujú, že oceľové plechy s Fe-Zn povlakmi typu „galvanneal“ predstavujú po viacerých stránkach progresívny materiál. Efektívne využitie vlastností týchto povlakov vyžaduje optimalizovať vlastnosti nie len z hľadiska lisovateľnosti, ale aj oteru, korónej odolnosti, lakovateľnosti a zvariteľnosti.

*Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA 1/0890/09.*

### LITERATÚRA

1. Hrivňák A., Evin E.: *Lisovateľnosť plechov*. Elfa, Košice 2004.
2. <http://www.nanocon.cz/data/metal2007/sbornik/Lists/Papers/117.pdf> (20.1.2011)
3. Evin E., Piňko P.: *Acta Mechanica Slovaca 4-A/2003*, 41 (2003).
4. Lindsey J. H., Paluch R. F., Nine H. D.: *Plating Surface Finishing* 76, 62 (1989).
5. Jordan C. E.: *J. Mater. Sci.* 32, 5593 (1997).

**E. Evin<sup>a</sup>, M. Kollárová<sup>b</sup>** (<sup>a</sup> *Technical University of Košice, Faculty of Mechanical Engineering Faculty, Košice*, <sup>b</sup> *U.S. Steel Košice, Slovak Republic*): **The Tribology Properties of Zinc Coated Steel Sheets for Auto Body**

Properties of Fe-Zn coatings depend mainly on their phase composition. Therefore, steel sheets with Fe-Zn coatings, so called “galvannealed” coatings with various iron content – underalloyed, optimally alloyed and slightly overalloyed Fe-Zn coatings were used to perform formability tests. Phase composition of individual coatings was determined. Relation between coating morphology and friction under forming was established. Friction characteristics of examined sheets were investigated due to tester with plane contact plates.

# DIAGNOSTIKA VLIVU TEPELNÉHO ZPRACOVÁNÍ NA STRUKTURU SEMIKRYSTALICKÉHO POLYMERU PETP POLY(ETHYLENTEREFTALATU)

**ZDEŇKA JENÍKOVÁ**

ČVUT v Praze, Karlovo nám.13, 121 35 Praha 2, Česká republika  
Zdenka.Jenikova@fs.cvut.cz

Klíčová slova: diferenciální skenovací kalorimetrie, sferolitická struktura, polarizační mikroskop, vyhřívací stolek, PETP

## 1. Úvod

Teplné zpracování má vliv na strukturu semi-krytalických polymerů<sup>1–3</sup>. Tento příspěvek se týká diagnostiky vlivu rychlosti ochlazování na charakter sferolitické struktury. Granule PETPu byly podrobeny tepelnému zpracování při zvolených režimech. Následně byla vzniklá struktura hodnocena v polarizovaném světle. Byla provedena termická analýza pro zjištění charakteristik tepelně zabarvených dějů. Po té byly procesy při změnách struktury nasimulovány na vyhřívaném stolek a zdokumentovány.

## 2. Příprava vzorků

K dispozici byly granule poly(ethyltereftalatu). Ty byly v zařízení Perkin Elmer zahřívány na teplotu 300 °C rychlostí 32 °C min<sup>-1</sup>. Při ní byly temperovány po dobu 5 min a danou rychlostí ochlazovány viz Tab. I.

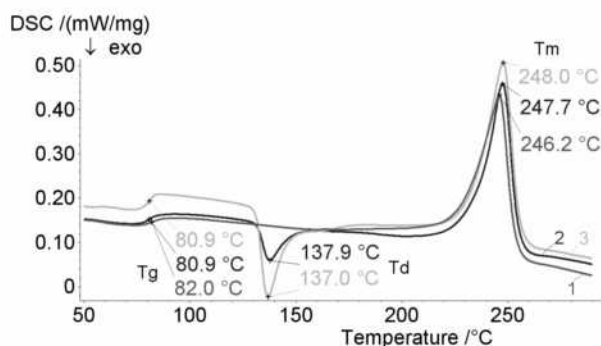
## 3. Diagnostika změn struktury

### 3.1. Diferenciální skenovací kalorimetrie

Teplně zpracované granule byly podrobeny zkoušce<sup>4</sup> na zařízení NETZSCHE STA 406 PG LUXX<sup>5</sup>. Pro diagnostiku tepelné historie vzorků byl použit pouze 1. ohřev rychlostí 10 °C min<sup>-1</sup> do teploty 290 °C. Získané křivky jsou na obr. 1 a obr. 6. Byla odečítána teplota skelného přechodu  $T_g$ , teplota dokrystalizace  $T_d$  a teplota tání  $T_m$ . Výsledky jsou v Tab. II.

Tabulka I  
Rychlosti ohřevu a ochlazování pro tepelné zpracování granulí

Označení vzorku	Rychlost ohřevu [°C min <sup>-1</sup> ]	Rychlost ochlazování [°C min <sup>-1</sup> ]
1	32	2
2	32	8
3	32	16
4	32	32



Obr. 1. DSC termogram 1. ohřevu tepelně zpracovaných granulí PETPu vzorků 1, 2, a 3

Tabulka II  
Teplotní charakteristiky vzorků

Označení vzorku	Rychlost ochlazování [°C min <sup>-1</sup> ]	$T_g$ [°C]	$T_d$ [°C]	$T_m$ [°C]
1	2	82,0	–	246,2
2	8	80,9	137,9	247,7
3	16	80,9	137,0	248,0
4	32	80,7	137,3	247,9

$T_g$  teplota skelného přechodu,  $T_d$  teplota dokrystalizace,  $T_m$  teplota tání

### 3.2. Světelná mikroskopie

Pro pozorování sferolitické struktury byl použit světelný polarizační mikroskop NIKON ECLIPSE 600 ME.

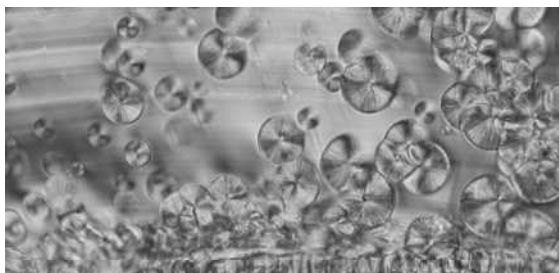
#### 3.2.1 Pozorování tenkých folií

Ze střední části granulí po tepelném zpracování byly mikrotomem odříznuty folie o tloušťce přibližně 10 μm. Sle-

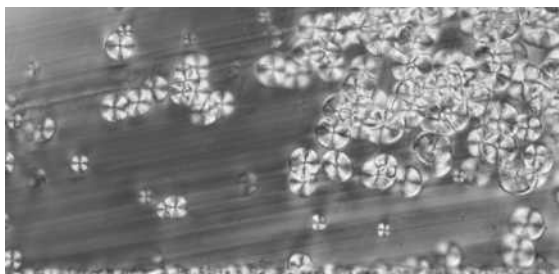


Obr. 2. Struktura vzorku 1 po tepelném zpracování. Teplota ochlazování 2 °C min<sup>-1</sup>

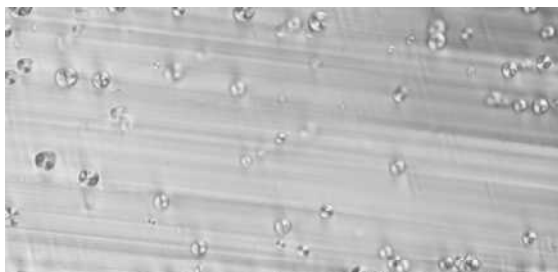
dování struktury granulí po preparaci bylo prováděno v průchozím polarizovaném světle. Výsledky pozorování jsou na obr. 2 až obr. 5.



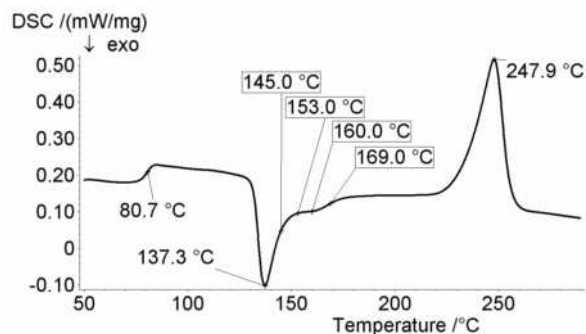
Obr. 3. Struktura vzorku 2 po tepelném zpracování. Teplota ochlazování  $8\text{ °C min}^{-1}$



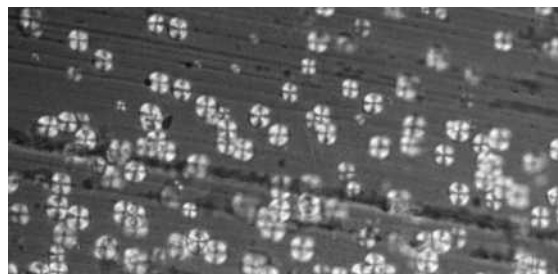
Obr. 4. Struktura vzorku 3 po tepelném zpracování. Teplota ochlazování  $16\text{ °C min}^{-1}$



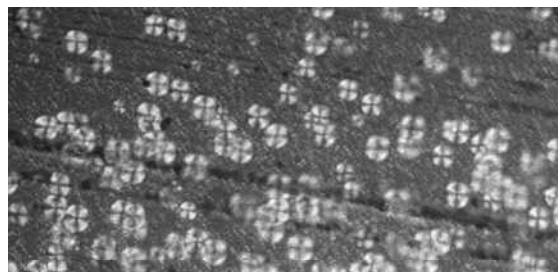
Obr. 5. Struktura vzorku 4 po tepelném zpracování. Teplota ochlazování  $32\text{ °C min}^{-1}$



Obr. 6. DSC termogram vzorku 4



Obr. 7. Struktura vzorku 4 při ohřevu rychlostí  $10\text{ °C min}^{-1}$  při teplotě  $145\text{ °C}$



Obr. 8. Struktura vzorku 4 při ohřevu rychlostí  $10\text{ °C min}^{-1}$  při teplotě  $153\text{ °C}$

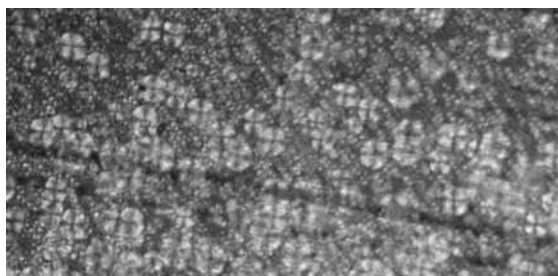
### 3.2.2. Simulace vzniku struktur ve vyhřívacím stolku

Pokud se doplní světelný mikroskop vyhřívacím stolkem, v našem případě LINKAM THMSE 600 (cit.<sup>6</sup>), lze sledovat změny struktury v závislosti na změně teploty v reálném čase.

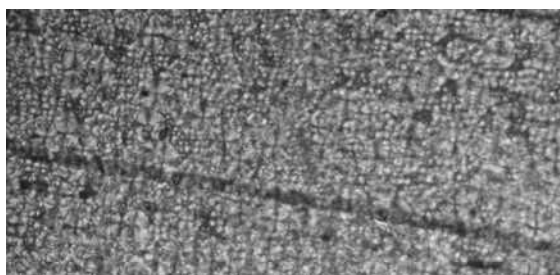
Pro ilustraci byl vybrán vzorek 4, který byl ochlazován rychlostí  $32\text{ °C min}^{-1}$  a měl ve struktuře nejmenší množství sferolitů. Tenká folie byla umístěna do komůrky vyhřívacího stolku a byla vystavena ohřevu rychlostí  $10\text{ °C min}^{-1}$ . V průběhu zahřívání vzorku byly sledovány změny ve struktuře. Na DSC termogramu obr. 6 jsou v rámečcích vybrané teploty, při kterých byly pořízeny snímky měnící se struktury obr. 7 až obr. 10.

Na obr. 7 až obr. 10 je dobře viditelná dokrystalizace vzorku při plynulém ohřevu.

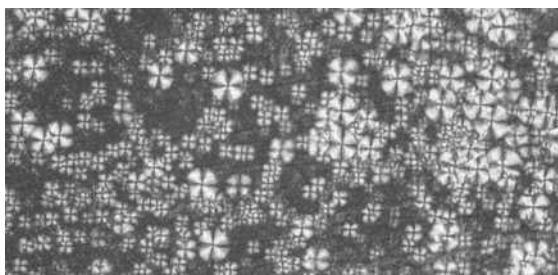
Touto metodou lze též sledovat změny struktury při libovolně naprogramovaném režimu tepelného zpracování. Příkladem je struktura po tepelném zpracování, kdy folie ze vzorku 4 byla zahřívána rychlostí  $10\text{ °C min}^{-1}$  na teplotu  $145\text{ °C}$  a pak rychlostí  $1\text{ °C min}^{-1}$  na teplotu  $165\text{ °C}$ . Po 1 min teploty byl vzorek ochlazen rychlostí  $2\text{ °C min}^{-1}$  na pokojovou teplotu.



Obr. 9. Struktura vzorku 4 při ohřevu rychlostí  $10\text{ °C min}^{-1}$  při teplotě  $160\text{ °C}$



Obr. 10. Struktura vzorku 4 při ohřevu rychlostí  $10\text{ °C min}^{-1}$  při teplotě  $169\text{ °C}$



Obr. 11. Struktura vzorku 4 po tepelném zpracování na stolku LINKAM THMSE 600

Porovnáním obr. 5, 10 a 11 je patrné, jak způsob vedení tepelného zpracování ovlivní strukturu semikrystalických polymerů.

### 3. Závěr

Bylo provedeno tepelné zpracování granulí PETPu. Byl ukázán vliv rychlosti ochlazování na strukturu. Rozdíly ve struktuře po tepelném zpracování byly hodnoceny jak pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie, kdy bylo možno z křivek odečítat rozdílné teploty dokrystalizace, tak porovnáním struktur vzorků na odebraných ultratenkých foliích. Tyto strukturální změny byly též dobře viditelné při použití vyhřívacího stolku. Byla ověřena možnost pozorování změn struktury

semikrystalických polymerů při tepelném zpracování v reálném čase. Tyto metody pomohou při odhalování příčin změn chování plastových výrobků při jejich používání či skladování.

*Tato práce vznikla v rámci výzkumného záměru MSM 6840770021-Diagnostika materiálů.*

### LITERATURA

1. Osswald T. A.: *Interional Plastics Handbook*. Hanser Publishers, Munich 2006.
2. Meisner B., Zilvar V.: *Fyzika polymerů – Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. SNTL, Praha 1987.
3. Jeníková Z.: *Acta Metall. Slovaca 1*, 1, 569 (2010).
4. ČSN EN ISO 11357-1 Diferenční snímací kalorimetrie (DSC) - Část 1: Základní principy (2010).
5. <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products/simultaneous-thermal-analysis/>, staženo 8.2.2011.
6. <http://www.linkam.co.uk/thms600-features/>, staženo 8.2.2011.

**Z. Jeníková** (*Department of Materials, Faculty of Mechanical Engineering, Engineering Czech Technical University in Prague, Prague, Czech Republic*): **Diagnostic of Influence of Thermal Treatment on Structure of Polyethylen-Terephthalate**

This paper deals with the diagnostic of the influence of thermal treatment on the structure of granulates of polyethylen-terephthalate. The differences in the structure were diagnosed both by the differential scanning calorimetry and by the polarized light microscope. The heating stage added to the microscope enables to watch changes of the structure in real time at different temperature setting. When selecting different kinds of thermal treatment, you can get the required structures of products made of plastic.

## THE DENSIFICATION PHENOMENA IN POWDER METALLURGY ALUMINIUM ALLOY Al-Zn-Mg-Cu

JANA BIDULSKÁ<sup>a</sup>, TIBOR KVAČKAJ<sup>a</sup>, RÓBERT BIDULSKÝ<sup>b</sup>, MARCO ACTIS GRANDE<sup>b</sup>, LIDIA LITYŇSKA-DOBRZYŇSKA<sup>c</sup>, JAN DUTKIEWICZ<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Department of Metals Forming, Faculty of Metallurgy, Technical University of Košice, 042 00 Košice, Slovakia,

<sup>b</sup> Politecnico di Torino, Sede di Alessandria, 15 100 Alessandria, Italy, <sup>c</sup> Institute of Metallurgy and Materials Science, Polish Academy of Sciences, 30 059 Kraków, Poland

jana.bidulska@tuke.sk

Keywords: powder metallurgy, aluminium alloy, pressing, sintering, ECAP

### 1. Introduction

Aluminium alloys show excellent properties such as high thermal and electrical conductivity, corrosive resistance, workability and especially light weight. These represent a good option for the powder metallurgy (PM) industry to produce new materials having unique capabilities, not currently available in any other powder metal parts. In order to expanding the PM market of light alloys a higher attention to mechanical properties needs to be paid.

A significant disadvantage of PM processing methods is the presence of porosity, as well as the highly inhomogenous microstructures. The pores act as crack initiators and due to their presence, distribution of stress is inhomogeneous across the cross section and leads to reduction of the effective load bearing area. Both the morphology and distribution of pores have a significant effect on the mechanical behaviour of PM materials.

Šalak<sup>1</sup> stated that interconnected and isolated porosity are typically observed in PM materials. The mechanical properties are dependent on porosity in terms of<sup>1-3</sup>: the quantity of pores (i.e., the fractional porosity), their interconnection, size, morphology, distribution, chemical composition, lubricant, die design and in terms of sintering: atmosphere, temperature and time.

Following consolidation, secondary processing is sometimes performed to remove any remaining porosity in order to further improve the mechanical properties. After consolidation and secondary operation under appropriate conditions, bulk nanostructured materials can be obtained. There are several popular approaches for consolidation: high-temperature sintering, hot isostatic pressing (HIP) at elevated temperatures or cold isostatic pressing (CIP) at ambient temperatures, in which HIP is a more effective means for generating high density bulk<sup>4</sup>. In the present time, severe plastic deformation (SPD) processes are also used<sup>5-10</sup>.

The main aim of the presented paper is to show the densification processes after different processing steps in order to

quantify the porosity phenomena in studied PM aluminium alloy.

### 2. Experimental conditions

A commercial ready-to-press aluminium based powder (ECKA Alumix 321) has been used as material to be investigated. Formulation of the tested alloy is presented in Tab. I (wt.%).

Table I  
Chemical composition of investigated material

Al	lubricant	Mg	Si	Cu	Fe
Bal.	1.50	0.95	0.49	0.21	0.07

Specimens were obtained using a 2000 kN hydraulic press, applying different pressures. Unnotched impact energy specimens 55×10×10 mm<sup>3</sup> (ISO 5754) were prepared. The green compacts were weighed with an accuracy of ±0.001 g. The dimensions were measured with a micrometer calliper (±0.01 mm). Specimens were dewaxed in a ventilated furnace (Nabertherm) at 673 K for 3600 s<sup>-1</sup>. Sintering was carried out in a vacuum furnace (TAV) at 883 K for 1800 s<sup>-1</sup>, with an applied cooling rate (post sintering) of 6 K/s.

The equal channel angular pressing (ECAP) was realized by hydraulic equipment at room temperature, which makes it possible to produce the maximum force of 1 MN. The die had a 90° angle with sharp corners and channels of diameter 10 mm in the cross section. The specimens were ECAPed for 1 pass.

### 3. Results and discussion

The densification behaviour of aluminium alloy Al-Mg-Si-Cu-Fe is described as follow during compaction; for low pressures the densification of the powder occurs by particle rearrangement (translations and rotations of particles) providing a higher packing coordination. Lower pressure creates high volume of porosity. Using low pressure may lead to edge blunting and porosity agglomeration, consequently a low green strength was found. After the finishing of particle rearrangement, the elastic and plastic deformation of particles starts through their contacts. The contact area between the particles increases and particles undergo extensive plastic deformation in investigated aluminium alloy. The deeper information about compressibility behaviour is in<sup>11</sup>.

In terms of sintering process as expected, the sintering brings to the formation of secondary porosity during transient LPS as well as the swelling presented seems to be related to the amount of liquid generated. The formation of secondary pores, according to<sup>12-14</sup> is dependent to the previous formation

of a liquid able to migrate away from the site of the prior alloying particles. The mix of primary, secondary and residual porosity reveals the mean values of pores size decreased with increasing pressing pressure, as well the coarse additive particle sizes leave large residual pores behind. Sintering under vacuum gave rise to the presence of higher pore content and excessive amounts of residual porosity at grain boundaries.

The successful densification of elemental powder mixtures by LPS is based on the formation of a combination of transient and permanent liquid phases<sup>12,14</sup>. The origin of compact swelling and the formation of secondary porosity during transient LPS are based on two main causes<sup>12,15</sup>. Firstly, the dissolution of the alloying particles in the metal matrix and secondly, the migration of a wetting liquid, formed from the alloying particles, through pore channels and/or the grain boundaries of the main component, Fig. 1. Both effects lead to the generation of secondary pores in approximately range from 22 to 30  $\mu\text{m}$  (ref.<sup>16</sup>).

Application of ECAP supported next decreasing of pore size, that most of the pores diameter values are less than 1  $\mu\text{m}$ . FEM analyses of ECAP show that the porosity is located in

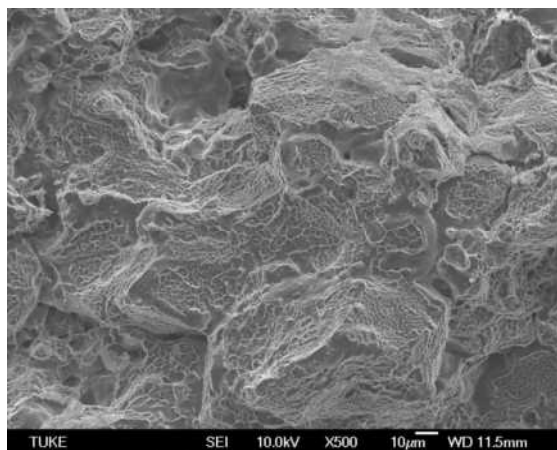


Fig. 1. The stage of densification after sintering

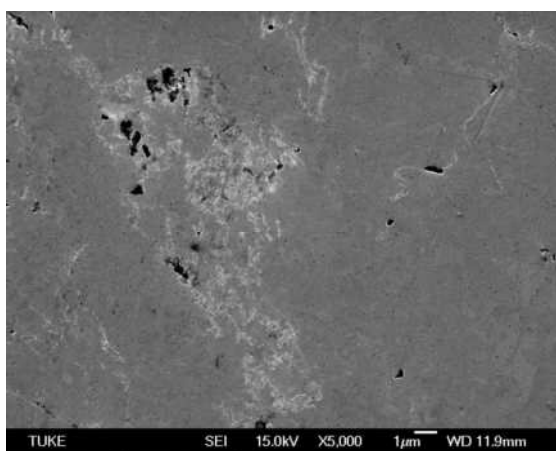


Fig. 2. The densification after ECAP (SEM)

particular in the bottom region of the workpiece close to the outer corner of the die<sup>3</sup>. The interaction of severe shear and the surface oxides, which are not disrupted during deformation nor in the processing (pressing and sintering) is therefore present in the component.

The SEM microstructure, Fig. 2 (pores in black), and the TEM microstructure of a same area are shown at higher and

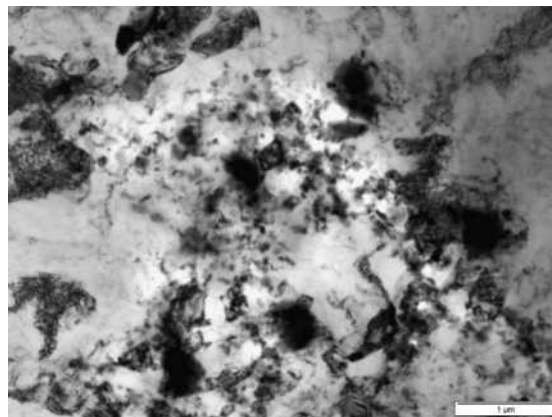


Fig. 3. The densification after ECAP (TEM)

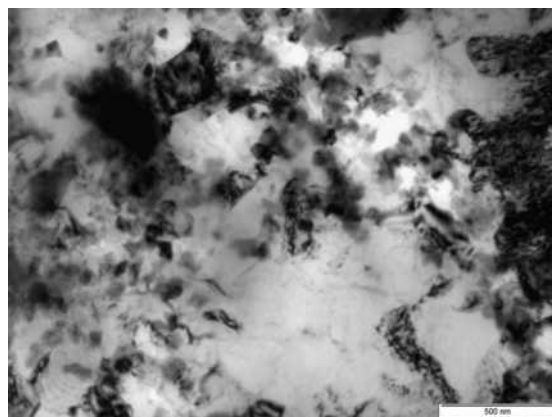


Fig. 4. The densification after ECAP in detail (TEM)

lower magnification, Fig. 3 and Fig. 4 (pores in white).

However pores can form also during sample preparation, their presence near intermetallic particles visible in grey contrast (as in Fig. 2) suggests that they exist already after sample preparation. The subgrains visible in dark contrast allow to estimate the size of subgrains below 1 micrometer. It could be expected that this large amount of nanoporosities, strongly influences pore elongation and pore profile irregularity considering that small pores evolve easily to a circular form despite of well-known ability of ECAP to alignment of particles<sup>17,18</sup>. This microstructure is typical for a highly deformed one consisting of dislocation tangles, cell walls, sub-grains and grains, as well nanopores/voids.

For the extremely large strains imposed by SPD processing, even more extensive nucleation of nanopores/voids is expected at grain boundaries or at particle-matrix interfaces<sup>19</sup>. Formation of ultrafine grains during SPD processing increases the total area of grain boundaries and, therefore, the availability of nanopores/voids nucleation sites. It means that nanopores/voids are detected not only in the PM produced materials (in PM materials residual porosity still contains, then we obtain near net form material), as confirmed by<sup>20,21</sup>. The continual grain refinement is an increase in the density of triple junctions that can act as preferred sites for nanopores nucleation.

It comes to this, that SPD has a structure characterized by some nanoporosity occurring in the areas of triple junctions. Such pores are different from those typical of PM materials (micropores), which are deriving from the compaction and/or sintering steps. In case of SPD process nanopores are formed during severe deformation.

#### 4. Conclusion

The densification behaviour of aluminium alloy is follows:

1. For low pressures compaction the powder densification occurs by particle rearrangement providing a higher packing coordination. Lower pressure creates high volume of porosity. After the finishing of particle rearrangement, the elastic and plastic deformation of particles starts through their contacts. The contact area between the particles increases and particles undergo extensive plastic deformation in studied aluminium alloy.
2. The main role in sintering process is played by the dissolution of the alloying particles in the metal matrix and therefore, the migration of a wetting liquid through pore channels and/or the grain boundaries of the main component and the formation of secondary porosity, mainly at the prior alloying particle sites.
3. The ECAP process causing stress distribution in deformed specimens, made the powder particles to squeeze together to such an extent that the initially interconnected pores transform to small isolated nanopores.

*J. Bidulská thanks the bilateral project SK-PL-0011-09. R. Bidulský thanks the Politecnico di Torino, the Regione Piemonte, and the CRT Foundation for co-funding the fellowship.*

#### REFERENCES

1. Šalák A.: *Ferrous Powder Metallurgy*. Cambridge International Science Publishing, Cambridge 1997.
2. Esper F. J., Sonsino C. M.: *Fatigue design for PM components*. EPMA, Shrewsbury 1994.
3. Bidulská J., Kočiško R., Bidulský R., Actis Grande M., Donič T., Martikán M.: *Acta Metall. Slovaca* 16, 4 (2010).
4. Han B. Q., Lavernia E. J., Mohamed F. A.: *Rev. Adv. Mater. Sci.* 9, 1 (2005).
5. Kvačkaj T., Kováčová A., Kvačkaj M., Pokorný I., Kočiško R., Donič T.: *Mater. Lett.* 64, 2344 (2010).
6. Kvačkaj M., Kvačkaj T., Kováčová A., Kočiško R., Bacsó J.: *Acta Metall. Slovaca* 16, 84 (2010).
7. Ruzs S., Tylšar S., Kedroň J., Dutkiewicz J., Donič T.: *Acta Metall. Slovaca* 16, 216 (2010).
8. Kočiško R., Kvačkaj T., Bidulská J., Molnárová M.: *Acta Metall. Slovaca* 15, 228 (2010).
9. Kočiško R., Zubko P., Ďurišin J., Molnárová M., Kováčová A., Kvačkaj M., Bacsó J.: *Chem. Listy* 104, 330 (2010).
10. Kováčová A., Kvačkaj T., Kvačkaj M., Pokorný I., Bidulská J., Tiža J., Martikán M.: *Acta Metall. Slovaca* 16, 91 (2010).
11. Bidulská J., Bidulský R., Actis Grande M.: *PM 2010: World Congress and Exhibition 4*, EPMA, Shrewsbury 2010.
12. Martín J. M., Navarcorena B., Arribas I., Gómez-Acebo T., Castro F.: *Eur. Powder Metall.* 4, 46 (2004).
13. Martín J. M., Castro F.: *Int. J. Powder Metall.* 43, 59 (2007).
14. Danninger H.: *Powder Metall.* 30, 103 (1987).
15. Schaffer G. B., Sercombe T. B., Lumley R. N.: *Mater. Chem. Phys.* 67, 85 (2001).
16. Bidulská J., Kvačkaj T., Kočiško R., Bidulský R., Actis Grande M.: *J. Electr. Eng.* 61, 308 (2010).
17. Lapovok R. Y.: *J. Mater. Sci.* 40, 341 (2005).
18. Lapovok R. Y., Tomus D., Muddle B. C.: *Mater. Sci. Eng. A* 490, 171 (2008).
19. Lapovok R. Y., Tomus D., Mang J., Estrin Y., Lowe T. C.: *Acta Mater.* 57, 2909 (2009).
20. Betekhtin V. I., Kadomtsev A. G., Sklenicka V., Saxl I.: *Phys. Solid State* 49, 1874 (2007).
21. Ribbe J., Baither D., Schmitz G., Divinski S. V.: *Phys. Rev. Lett.* 102, 165501 (2009).

**J. Bidulská<sup>a</sup>, T. Kvačkaj<sup>a</sup>, R. Bidulský<sup>b</sup>, M. Actis Grande<sup>b</sup>, L. Lityńska-Dobrzyńska<sup>c</sup>, J. Dutkiewicz<sup>c</sup>**  
<sup>a</sup> Department of Metals Forming, Faculty of Metallurgy, Technical University of Košice, Slovakia, <sup>b</sup> Politecnico di Torino, Sede di Alessandria, Italy, <sup>c</sup> Institute of Metallurgy and Materials Science, Polish Academy of Science, Poland):  
**The Densification Phenomena in Powder Metallurgy Aluminium Alloy Al-Zn-Mg-Cu**

The main aim of this paper is to show various densification stages during application of various processing conditions includes pressing, sintering and ECAP. The densification during pressing consists of particle rearrangement then after the finishing, the elastic and plastic deformation of particles starts through their contacts which increase and particles undergo extensive plastic. The main role in sintering process plays the liquid-phase sintering. The ECAP process causing stress distribution in deformed specimens, made the powder particles to squeeze together to such an extent that the initially interconnected pores transform to small isolated nanopores.



## VPLYV MIKROŠTRUKTÚRY NA LOMOVÚ HÚŽEVNATOSŤ Fe-Cr-Mo SPEKANEJ OCELE

**LUCIA ČIRIPOVÁ, EVA DUDROVÁ**

Ústav materiálového výskumu SAV, Watsonova 47, 040 01  
Košice, Slovenská republika  
lciripova@imr.saske.sk

**Kľúčové slová:** spekané ocele, mikroštruktúra, lomová húževnatosť

### 1. Úvod

Spekané súčiastky nachádzajú využitie v automobilovom, dopravnom a strojárskom priemysle, kde je dôležité ich mechanické chovanie, často za zložitých podmienok namáhania. Z hľadiska iniciácie, rastu a šírenia trhliny pri statickom aj únavovom namáhaní sú rozhodujúce procesy, ktoré sa uskutočňujú v etape subkritického rastu trhliny až do dosiahnutia kritického veľkosti trhliny. Pre určenie kritického veľkosti trhliny je potrebné poznať hodnotu vhodného lomovo-mechanického kritéria, ktoré umožní výpočty spoľahlivej aplikácie daného materiálu pre konkrétny typ súčiastky a konkrétny typ namáhania, hlavne únavového.

Lomová húževnatosť spekaných ocelí, rovnako ako v prípade kompaktných materiálov vyjadruje odolnosť proti porušovaniu. Spekaná mikroštruktúra obsahuje póry, ktoré ovplyvňujú napätovo deformačné procesy na čele šíriacej sa trhliny. Póry spôsobujú koncentráciu napätí a deformácií do mikroobjemov matrice na čele trhliny<sup>1-3</sup>. Je potrebné uviesť, že pre spekané ocele doteraz nie je dostatočne vyriešená otázka platnosti kritéria  $K_Q=K_{IC}$ , a to aj pre merania, kedy sú splnené požiadavky normy, ktoré makroskopicky potvrdzujú stav rovinnnej deformácie. V niektorých publikáciách<sup>4,5</sup> sú merané hodnoty  $K_Q$  akceptované ako platné hodnoty  $K_{IC}$ , a to aj napriek tomu, že mikroskopicky má lom tvárny charakter. Podľa iných prác je správnejšie považovať namerané hodnoty za informatívne, vyjadrené hodnotou  $K_Q$ , hlavne v prípade materiálov s vyššou pórovitosťou alebo vyššou plasticitou matrice. Pre meranie lomovej húževnatosti spekaných ocelí sa v súčasnosti používajú postupy podľa noriem platných pre kompaktné materiály, napr. STN 42 0347 (cit.<sup>6</sup>), ktorá zodpovedá ASTM E399-83.

V príspevku sú prezentované výsledky skúšok lomovej húževnatosti spekané ocele Fe-1,5 % Cr-0,2 % Mo s prídavkom grafitu 0,3–0,7 % a je analyzovaný aj vzťah lomovej húževnatosti a medze klzu.

### 2. Materiál a experimentálne podmienky

Pre prípravu skúšobných vzoriek bol použitý komerčný predlegovaný prášok Astaloy CrL nominálneho zloženia Fe-1,5 % Cr-0,2 % Mo. K prášku bol pridaný komerčný práškový grafit UF 4 v množstve 0,3; 0,5 a 0,7 % a komerčné masťovo Kenolube v množstve 0,5%. Vzorky boli podľa obsahu pridaného grafitu rozdelené do troch skupín nasledovne: skupina 3 – 0,3 % grafitu; skupina 5 – 0,3 % grafitu; skupina 7 –

0,7 % grafitu. Zmesi boli homogenizované v miešači Turbula. Z homogenizovaných zmesí boli vylišané vzorky pre určenie pevnosti v ťahu podľa normy STN 420891-2 (ref.<sup>7</sup>), a pre skúšku lomovej húževnatosti vzorky tvaru hranolov 10x20x55 mm<sup>3</sup> a 9x18x110 mm<sup>3</sup> podľa STN 42 0347 (ref.<sup>6</sup>). Hustota po lisovaní bola v rozmedzí 6,9 až 7,2 g cm<sup>-3</sup>. Vzorky boli spekané tromi spôsobmi, a to:

- spekanie A – priemyselná priebežná pásová pec CREMER, teplota spekania 1180 °C/40 minút.
- spekanie B – laboratórna rúrová pec Carbolite s keramikou trubicou, teplota spekania 1250 °C s dobou výdrže 60 min.
- spekanie C – laboratórna rúrová pec Carbolite s kovovou trubicou, teplota spekania 1180 °C/40 minút.

Pre všetky tri spekania bola použitá ochranná atmosféra 10 % H<sub>2</sub> + 90 % N<sub>2</sub>; oxidická čistota spekacej atmosféry na vstupe do pece v prípade spekania A a B zodpovedala rosnému bodu –55 °C a v prípade spekania C bol rosný bod –20 °C. Rýchlosť ohrevu a ochladzovania bola ~10 °C/min.

Skúšky lomovej húževnatosti boli robené statickým 3-bodovým ohybom. Pri splnení požiadavky  $F_C/F_Q \leq 1,1$  a pri splnení požiadavky  $B \geq 2,5 \cdot (K_Q/R_{p0,2})^2$  sa vypočítala hodnota  $K_Q$  podľa vzťahu:

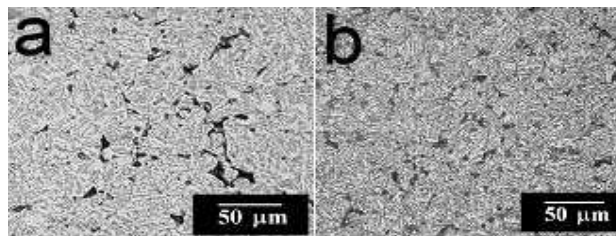
$$K_Q = \frac{F_Q \cdot L \cdot Y}{B \cdot W^{1,5}} \quad (1)$$

ktorú možno považovať za hodnotu lomovej húževnatosti  $K_{IC}$ . Pri nespĺnení uvedených požiadaviek sa vypočítala informatívna hodnota lomovej húževnatosti  $K_C$ .

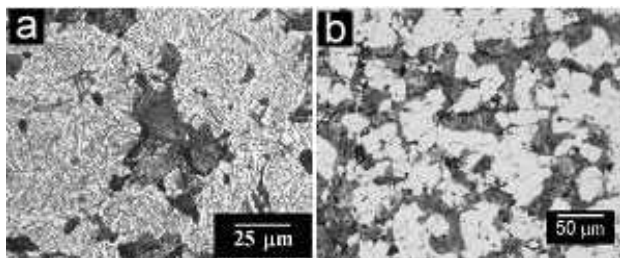
Stanovením lomovej húževnatosti z J-integrálu sa vychádza z platnosti požiadavky  $B \geq 50 \cdot J_C / (R_c + R_m)$ . Ak je táto podmienka splnená, je vypočítaná hodnota  $J_C$  lomovou húževnatosťou určenou z J-integrálu  $J_{IC}$ . Z charakteristiky  $J_{IC}$  bola potom vyjadrená lomová húževnatosť  $K_{CJ}$ .

### Výsledky skúšok

Mikroštruktúra vzoriek po spekaní A je dominantne bainitická, „jemnosť“ bainitu a podiel feritu závisí od obsahu uhlíka, obr. 1a. Mikroštruktúra po spekaní B s prídavkom uhlíka 0,3 a 0,5 % je bainiticko-feritická, obr. 1b. Mikroštruktúra Astaloy CrL s prídavkom uhlíka 0,7 % je tvorená zmesou



Obr. 1. Mikroštruktúra Astaloy CrL+0,5 grafitu: a – spekanie A, b – spekanie B



Obr. 2. a – Mikroštruktúra Astaloy CrL+0,7 grafitu, spek. B, b – mikroštruktúra Astaloy CrL+0,3 grafitu, spek. C

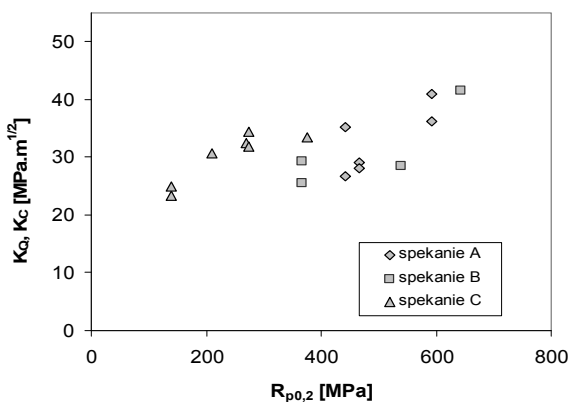
horného a dolného bainitu, vyskytujú sa aj oblasti s jemnou feriticko-karbidickou štruktúrou, obr. 2a. Mikroštruktúra po spekaní C s nízkym obsahom uhlíka bola feriticko-perlitická (obr. 2b), s najvyšším obsahom uhlíka perliticko-bainitická.

Výsledky skúšok lomovej húževnatosti boli vyhodnocované výpočtom hodnôt  $K_Q$ ,  $K_C$  podľa normy STN 42 0347 a určením lomovej húževnatosti z J-integrálu. Na obr. 3 sú znázornené stredné hodnoty  $K_Q$ ,  $K_C$  pre jednotlivé skupiny vzoriek vypočítané podľa normy STN 42 0347.

Hodnoty lomovej húževnatosti stanovené z J-integrálu sú uvedené v Tab. I, a sú v rozsahu 41 až 52 MPa m<sup>1/2</sup>.

Výpočet lomovej húževnatosti podľa Sonsina<sup>8</sup>

Väčšina autorov<sup>9,10</sup> sa zhoduje na tom, že nie je nevyhnutné rešpektovať rozmer vzoriek, pretože napätové a deformačné procesy pred čelom trhliny sa sústreďujú do



Obr. 3. Hodnoty  $K_Q$ ,  $K_C$  vypočítané podľa normy STN 42 0347

Tabuľka I

Hodnoty lomovej húževnatosti spekanej ocele Fe-Cr-Mo stanovené z J-integrálu, spekanie C

Skup.	Hust. po spek. [g cm <sup>-3</sup> ]	$R_{p0,2}$ [MPa]	$R_m$ [MPa]	$J_C$ [N.mm <sup>-1</sup> ]	$K_{IC}$ [MPa.m <sup>1/2</sup> ]
3-B	7,1	139	234	24,69	52,2
5-D	7,1	209	306	21,65	44,3
5-E	6,9	270	305	14,54	41,6
7-G	7,0	274	375	15,84	47,4
7-H	7,0	376	445	12,26	40,9

mikroobjemov časticových spojení.

Sonsino<sup>8</sup>, ktorý navrhol vzťah pre výpočet lomovej húževnatosti, uvádza podmienky platnosti vypočítaných hodnôt ako:  $F_Q/F_a > 3,5$  a podmienku  $0,4 \cdot (K_Q/R_{p0,2})^2 < (b-a_c)$ . Prvá z podmienok bola pôvodne odvodená pre vysokopevnú a húževnatú valcovanú alebo kovanú oceľ, a ako uvádza Sonsino<sup>13</sup>, táto nemusí byť splnená pre spekané ocele. Hodnoty  $K_{IC}$  vypočítané podľa Sonsina<sup>8</sup>, obr. 4, boli vypočítané podľa vzťahu:

$$K_{IC} = \frac{3 \cdot F_Q \cdot L}{2 \cdot B \cdot W^2} \cdot \sqrt{a_{eff}} \cdot f(a_{eff} / W) \quad (2)$$

Pri porovnaní s výsledkami (obr. 3), ktoré sa získali výpočtom podľa normy STN 42 0347 vidieť, že vypočítané hodnoty sú porovnateľné pre všetky tri typy spekania.

Vzťah lomovej húževnatosti a medze klzu

Na obr. 5 sú sivou farbou vynesené hodnoty z literatúry<sup>11</sup> do grafu závislosti lomovej húževnatosti od medze klzu získaného na základe asi 130 údajov lomovej húževnatosti a medze klzu pre rôzne typy spekaných ocelí s pórovitosťou 8–10 %. Diagram na obr. 5 ukazuje, že do hodnoty medze klzu 500–550 MPa a lomovej húževnatosti 30–35 MPa m<sup>1/2</sup> je závislosť  $K_Q$  resp.  $K_C$  v.s.  $R_{p0,2}$  blízka lineárnej.

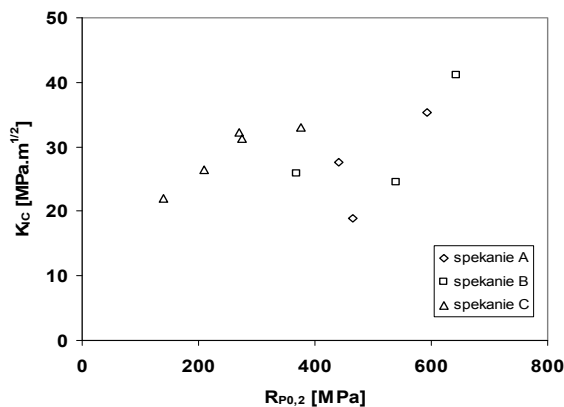
Autori<sup>11</sup> ďalej ukázali, že konštanta úmernosti pre spekané materiály s vyššou plasticitou (ferit, ferit+perlit) je vyššia ako pre materiály s vyššou pevnosťou a nižšou plasticitou (perliticko-bainitické, popustený martenzit). Pre spekané ocele s medzou klzu do ~550 MPa s homogénnou a heterogénnou štruktúrou boli vzťahy medzi lomovou húževnatosťou a medzou klzu v rozsahu:

- pre homogénnu štruktúru:  $K_{IC} = (0,049–0,06) \cdot R_{p0,2}$
- pre heterogénnu štruktúru:  $K_{IC} = (0,081–0,092) \cdot R_{p0,2}$

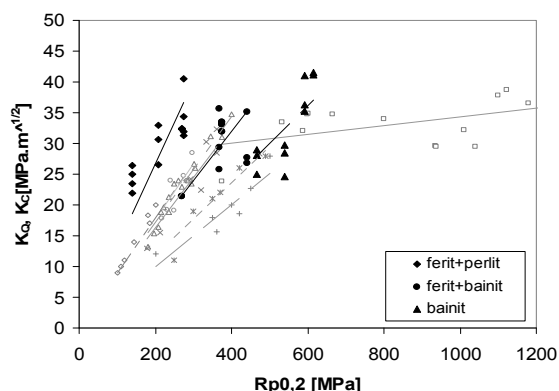
Z obr. 5 vidieť, že nami vypočítané hodnoty lomovej húževnatosti pre vzorky s rôznou mikroštruktúrou znázornené čiernou farbou, sú porovnateľné s uvedenou tendenciou.

Sumarizovaním hodnôt lomovej húževnatosti podľa typu mikroštruktúry sa ukázala zreteľná tendencia k lineárnej väzbe medzi lomovou húževnatosťou a medzou klzu:

- pre feriticko-perlitickú štruktúru:  $K_Q = 0,13 \cdot R_{p0,2}$
- pre feriticko-bainitickú štruktúru:  $K_Q = 0,08 \cdot R_{p0,2}$
- pre bainitickú štruktúru:  $K_Q = 0,06 \cdot R_{p0,2}$



Obr. 4. Vypočítané hodnoty  $K_{IC}$  podľa Sonsina<sup>8</sup>



Obr. 5. Vzťah lomovej húževnatosti a medze kľzu

Hodnoty konštant sú v dobrej zhode s hodnotami, ktoré vyplynuli z výsledkov práce<sup>11</sup>.

#### 4. Diskusia

Rozdielnosti v podmienkach spekania viedli k vytvoreniu rôznych typov mikroštruktúry spekanej ocele. Zatiaľ čo v prípade spekania A a B boli dodržané termodynamické podmienky, v prípade spekania C neboli vytvorené podmienky pre dosiahnutie optimálnej štruktúry, dôsledkom čoho bol vznik defektov typu nespojitostí. Tieto mali za následok pokles mechanických vlastností. Namerané hodnoty  $K_Q$  pre vzorky po spekaní A a B s obsahom 0,3 % grafitu sú v rozsahu 26 až 36  $\text{MPa m}^{1/2}$ , pre vzorky s obsahom 0,5 % grafitu v rozsahu 28,5 až 29  $\text{MPa m}^{1/2}$  a pre vzorky s 0,7 % grafitu 36 až 41  $\text{MPa m}^{1/2}$ . Tieto rozdiely je možné vysvetliť pevnosťou a plasticitou matrice. V prípade vzoriek s nižším obsahom uhlíka mikroštruktúra obsahuje ferit, ktorý umožňuje rozvoj plastickej deformácie pred čelom trhliny, pri najvyššom obsahu uhlíka je bainitická mikroštruktúra s nižšou zásobou plasticity. Hodnoty  $K_Q$  pre spekanie C sa mierne zvyšujú so zvyšovaním obsahu uhlíka, teda pre mikroštruktúru s vyšším podielom bainitu a vyššou medzou pevnosti a kľzu. Najnižšiu hodnotu majú vzorky s feriticko-perlitickou štruktúrou a medzou kľzu 139 MPa. Treba uviesť, že pevnostné vlastnosti vzoriek po spekaní C boli nižšie ako vzoriek po spekaní A a B, čo bolo spôsobené kontamináciou hraníc zrn oxidickou fázou.

Porovnaním rôznych typov výpočtov lomovej húževnatosti vidieť, že výpočtom lomovej húževnatosti pomocou J-integrálu dostávame vyššie hodnoty, pretože do výpočtov je zahrnutá aj plastická zložka, ktorá bola hlavne v prípade materiálov s feriticko-perlitickou štruktúrou výrazná. V prípade výpočtov podľa Sonsina<sup>8</sup> sú vypočítané hodnoty v dobrej zhode s hodnotami vypočítanými podľa normy STN 42 0347.

#### 5. Závery

Hodnoty lomovej húževnatosti vyjadrené kritériom  $K_Q$  pre vzorky po spekaní A a B s obsahom 0,3% grafitu sú v rozsahu 26 až 36  $\text{MPa.m}^{1/2}$ , pre vzorky s obsahom 0,5%

grafitu v rozsahu 28,5 až 29  $\text{MPa m}^{1/2}$  a pre vzorky s 0,7 % grafitu 36 až 41  $\text{MPa m}^{1/2}$ . Hodnoty lomovej húževnatosti vyjadrené kritériom  $K_Q$  pre vzorky po spekaní C sú v rozsahu 23 až 34  $\text{MPa m}^{1/2}$ . Najnižšiu hodnotu majú vzorky s feriticko-perlitickou štruktúrou a medzou kľzu 139 MPa. Hodnoty  $K_Q$  sa mierne zvyšujú so zvyšovaním obsahu uhlíka, teda pre mikroštruktúru s vyšším podielom bainitu a vyššou medzou pevnosti a kľzu.

Hodnoty vypočítané podľa vzťahu, ktorý doporučuje Sonsino, sú pre všetky skupiny vzoriek porovnateľné s hodnotami vypočítanými podľa normy STN 42 0347.

Sumarizovaním hodnôt lomovej húževnatosti podľa typu mikroštruktúry sa ukázala zreteľná tendencia k lineárnej väzbe medzi lomovou húževnatosťou a medzou kľzu.

*Príspevok bol spracovaný v rámci projektu VEGA 2/0103/09.*

#### LITERATÚRA

1. Moon J. R.: *PM Summer School*. EPMA, Aachen, Sep. 2005, 197 (2005).
2. Dudrová E., Bureš R., Kabátová M., Danninger H.: *EURO PM'97, Munich*, EPMA, Oct. 1997, 373, 1997.
3. Bris J., Benítez F., Mateo A., Calero J. A., Lianes L.: *EURO PM'05, PM Low Alloy Steels, Part. 4*, 363 (2005).
4. Ingelstrom N., Ustimenko N.: *Pow. Metall.* 18, 36, 303 (1975).
5. Chen Y. T., Weiss B., Stickler R.: *Adv. Powder Metall. Part. Mater.* 2, 83 (1994).
6. STN 42 0347 *Skúšanie kovov. Lomová húževnatosť kovov pri statickom zaťažení* (1990).
7. STN 42 0891-2 *Skúšanie spekaných výrobkov. Určenie pevnosti v ťahu* (1986).
8. Sonsino C. M.: *Powder Metall. Int.* 16, 34 (1984).
9. Barnby J. T., Ghosh D. C., Dinsdale K.: *Powder Metall.* 16, 55 (1973).
10. Fleck N. A., Smith R. A.: *Powder Metall.* 24, 121 (1981).
11. Dudrová E., Parilák E., Kabátová M., Danninger H.: *Int. Conf. DF PM'99, Piešťany*, 250 (1999).

**L. Čiripová, E. Dudrová** (*Institute of Materials Research, Slovak Academy of Sciences, Košice, Slovak Republic*): **Effect of Microstructure on Fracture Toughness of Fe-Cr-Mo Sintered Steel**

This contribution deals with fracture toughness of the Fe-Cr-Mo-C sintered steel. The material used in experiments was Fe-1.5Cr-0.2Mo pre-alloyed water atomized steel powder (Astaloy CrL) with addition 0.3–0.7 % of graphite. The specimens were pressed at 600 MPa, sintered at 1180 and 1250 °C for 40 and 60 minutes in  $\text{N}_2$  and 10 %  $\text{H}_2$  atmosphere. The specimens with fatigue crack were tested in three point bending test according to standard STN 42 0347. The fracture toughness values by  $K_Q$  criterion, and J-integral were calculated. Evident tendency to linear relationship between fracture toughness and yield stress in the relation on type of microstructure type was showed.

## VPLYV PODMIENOK SPEKANIA PRÁŠKOVEJ OCELE Fe-Cr-Mo-C NA REDUKČNÉ PROCESY

**MONIKA HRUBOVČÁKOVÁ, EVA DUDROVÁ**

Ústav materiálového výskumu SAV, Watsonova 47, 040 01 Košice, Slovenská republika  
mhrubovcakova@imr.saske.sk

Kľúčové slová: Fe-Cr-Mo-C prášková oceľ, spekanie, redukčné procesy, mikroštruktúra

### 1. Úvod

Vysoká cena legúr Ni, Mo a Cu, ktoré sa používajú pri výrobe vysoko pevných spekaných ocelí motivuje záujem výrobcov práškov pre využitie Cr, Mn a Si, ktoré sa používajú v tavných metalurgii ocelí. Cr a Mn majú excelentný vplyv na prekaliteľnosť ocelí, čím zabezpečia vysoko pevnú mikroštruktúru, sú cenovo výhodné a pri porovnaní s legovaním Cu sa eliminuje problém recyklovateľnosti. Nevýhoda Cr (aj Mn a Si) je ich vysoká afinita ku kyslíku. Táto skutočnosť sa musí zohľadniť pri výbere podmienok výroby. Je potrebné určiť najvhodnejšie podmienky spekania tak, aby sa plne využili všetky metalurgické výhody týchto legúr. Problém vysokej afinity Cr ku kyslíku sa prejaví už pri výrobe Cr-legovaného prášku rozprašovaním legovanej taveniny vodou. Častice prášku sú pokryté súvislou vrstvičkou oxidov Fe, hrúbky 5 až 7 nm, a disperznými časticami komplexných oxidov Cr-Mn-Si rozmeru do 200 nm<sup>1-4</sup>. Oxidické častice podobného zloženia sa nachádzajú aj v objeme častíc prášku a majú rozmer 0,5 až 1 μm (cit.<sup>5,6</sup>), pričom asi 50 % celkového obsahu kyslíka je súčasťou oxidických inklúzií v objeme častíc prášku<sup>2</sup>. Vysoký merný povrch práškového výlisku spôsobí, že pri nevhodných podmienkach spekania dôjde k oxidickému znečisteniu inter-fázových oblastí spekannej mikroštruktúry, čo spôsobí zhoršenie mechanických vlastností spekaného materiálu<sup>7</sup>. Cieľom výskumu je identifikovať parametre spekania, pri ktorých sa zabezpečia redukčné podmienky a eliminuje sa tvorba nežiadúcich oxidických fáz. Kľúčovú úlohu má oxidická čistota spekacej atmosféry, teplota spekania a prítomnosť uhlíka, ktorý je nevyhnutný pre karbotermické redukčné procesy<sup>5,6,8,9</sup>. V priemysle sa v súčasnosti používa redukčná zmesná atmosféra N<sub>2</sub>+(5–10) %H<sub>2</sub> alebo inertná N<sub>2</sub> atmosféra. Ak sa spekanie výliskov z Cr legovaného prášku uskutočňuje v inertnej atmosfére bez prídavku uhlíka, je disociácia oxidov kontrolovaná parciálnym tlakom kyslíka v atmosfére  $p(\text{O}_2)^{\text{atmosf}} < p(\text{O}_2)^{\text{oxid}}$ . Maximálny tolerovateľný parciálny tlak kyslíka v atmosfére pre rozklad oxidov Cr pri 1120 °C je 4\*10<sup>-20</sup> bar. Ak sa spekanie uskutočňuje za prítomnosti H<sub>2</sub>, ale bez uhlíka, je parciálny tlak O<sub>2</sub> úzko spojený s pomerom parciálnych tlakov  $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$ . Pri spekaní práškového systému obsahujúceho uhlík uskutočnia sa procesy karbotermickej redukcie, ktorá je kontrolovaná pomerom parciálnych tlakov  $p\text{CO}/p\text{CO}_2$ . Výlisky z práškového kovu obsahujú póry, ktoré sa počas spekania uzatvárajú a prestanú komunikovať s povrchom výlisku. To spôsobí, že chemické reakcie, ktoré sa uskutočňujú v objeme spekaného výlisku sú termodyna-

micky kontrolované zložením „mikroklím“ a sú rozdielne ako reakcie medzi povrchom výlisku a prúdiacou pecnou atmosférou. Jednou z možností poznania a kontroly procesov, ktoré sa uskutočňujú pri spekaní takých zložitých systémov je monitorovanie zloženia spekacej atmosféry (obsah H<sub>2</sub>O, CO a CO<sub>2</sub>). Meranie pomeru  $p\text{CO}/p\text{CO}_2$  a  $p\text{H}_2/p\text{H}_2\text{O}$  umožní korelovať teoreticky predikované reakcie s reakciami, ktoré sa reálne uskutočňujú v spekanom výlisku.

Príspevok sa zaoberá analýzou vplyvu teploty spekania (1120 a 1200 °C) a typu spekacej atmosféry (N<sub>2</sub> a N<sub>2</sub>+10 % H<sub>2</sub>) na redukčné procesy pri spekaní výliskov z prášku Astaloy CrM s prídavkom 0.5 % grafitu.

### 2. Experiment

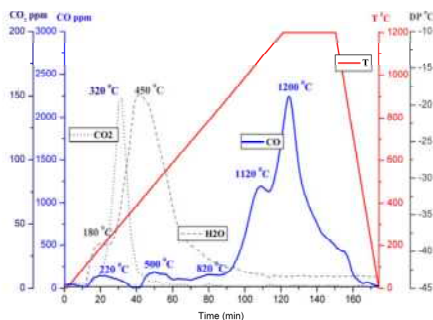
Experimentálny materiál bol komerčný vodou rozprašovaný Cr predlegovaný prášok Astaloy CrM nominálneho zloženia Fe-3%Cr-0.5%Mo s obsahom 0.197 % O<sub>2</sub> (Höganäs AB Švédsko)<sup>10</sup> s prídavkom 0.5 hm.% práškového grafitu UF4. Po homogenizovaní zmesi v miešači Turbula boli vylišané cylindrické vzorky Ø10\*12 mm<sup>3</sup> s hustotou ~ 6.9 g cm<sup>-3</sup>. Vzorky (vždy v počte 6 ks) boli uložené do kovovej krabice z nehrdzavejúcej feritickej ocele. Spekanie sa robilo v rúrovej laboratórnej peci ANETA pri teplote 1120 a 1200 °C s výdržou 30 min. Rýchlosť ohrevu bola 10 °C/min a rýchlosť ochladzovania 50 °C/min. Pre experiment sa použili dva typy spekacej atmosféry, N<sub>2</sub> a zmes N<sub>2</sub>+10%H<sub>2</sub> s prietokom 2 l/min. Pred vstupom do pece bola atmosféra čistená vymrazovaním tekutým dusíkom; rosný bod oboch atmosfér na vstupe do pece bol ~ -70 °C (Super-Dew SHAW). Počas celého cyklu spekania sa kontinuálne odoberala atmosféra priamo z krabice so vzorkami, čo umožnilo meranie obsahu CO, CO<sub>2</sub> (nedisperzný infračervený analyzátor) obsahu vodnej pary (keramický senzor Mitchell Cermet). Pomocou špeciálneho softvéru sa získal záznam zloženia spekacej atmosféry počas celého cyklu spekania. Týmto usporiadaním experimentu a za predpokladu, že atmosféra v krabici so vzorkami simuluje zloženie atmosféry „mikroklím“ v objeme spekaných vzoriek, sa získali údaje o reálnych redukčných procesoch počas celého cyklu spekania. Po spekaní bol meraný obsah kyslíka a uhlíka (LECO TC 36), mikroskopicky (Olympus GX71) bola študovaná mikroštruktúra, bola urobená mikroanalýza oxidických častíc (JEOL JSM-7000F+EDX INCA). Neštandardnou „gombičkovou“ skúškou sa merala lomová pevnosť spekaného materiálu a bola urobená fraktografická analýza lomových povrchov.

### 3. Výsledky a diskusia

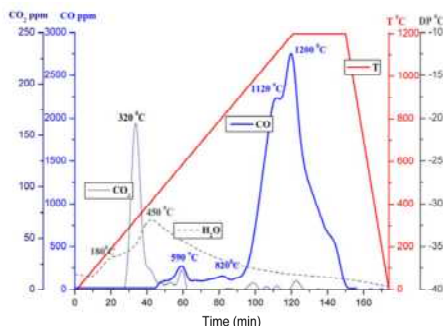
Na obr. 1 je záznam kontinuálneho monitorovania obsahu H<sub>2</sub>O, CO a CO<sub>2</sub> vo výstupnej atmosfére odoberanej priamo z krabice so vzorkami počas spekania pri teplote 1200 °C v zmesnej atmosfére N<sub>2</sub>+10 % H<sub>2</sub> a na obr. 2 počas spekania v atmosfére N<sub>2</sub>. Na profile obsahu H<sub>2</sub>O (RB) v zázname zo

spekania vzoriek v atmosfére  $N_2+10\% H_2$ , obr. 1, vidieť výrazný pík s maximom pri  $\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ , ktorý zodpovedá redukcii povrchových Fe oxidov vodíkom. Podobný, ale podstatne menej výrazný pík je pri spekaní v atmosfére  $N_2$ , obr. 2, ktorý súvisí s rozkladom chemicky viazanej vody pochádzajúcej zo skladovania prášku. Na profile  $CO_2$  pre oba typy atmosfér vidieť pík pri teplote  $\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ , ktorý zodpovedá rozkladu hydroxidických kontaminácií na povrchu častíc prášku (napr. hydrogén uhličitan) a stôp mastiva (silikónový olej) aplikovaného na steny nástroja. Pri spekaní v atmosfére obsahujúcej  $H_2$  boli pri nízkej teplote zistené malé píky na profile CO, čo tiež súvisí s rozkladom mastiva.

So vzrastajúcou teplotou redukčný potenciál vodíka klesá a nad  $750\text{ }^\circ\text{C}$  sa v dôsledku prítomnosti uhlíka začínajú uplatňovať karbotermické reakcie. Redukciu povrchových oxidov Fe uhlíkom v mieste kontaktov Fe/C možno na profile CO, obr. 1 a obr. 2, identifikovať ako píky s maximom pri teplote  $\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ . Nad teplotou  $900\text{ }^\circ\text{C}$  narastá koncentrácia CO v spekacej atmosfére a dosahuje maximum pri teplote  $1120\text{ }^\circ\text{C}$ . Tento pík je spojený s redukciiu povrchových termodynamicky stabilných oxidov chrómu a tiež oxidov železa z vnútorných pórov, ktoré komunikujú s povrchom výlisku. Pík s maximom pri teplote  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  zodpovedá redukcii oxidov v objeme práškových častíc, pre ktorú je z hľadiska reakčnej kinetiky potrebná vyššia teplota spekania. Na obr. 2 na



Obr. 1. Profily obsahu  $H_2O$ , CO a  $CO_2$  vo výstupnej atmosfére pri spekaní  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  v  $N_2+10\% H_2$

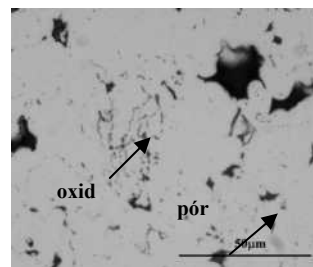


Obr. 2. Profily obsahu  $H_2O$ , CO a  $CO_2$  vo výstupnej atmosfére pri spekaní  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  v  $N_2$

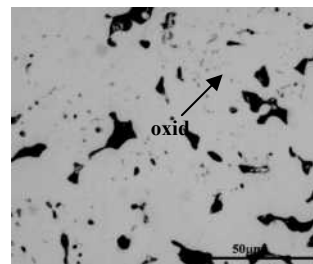
profile CO vidieť pík s maximom pri  $\sim 590\text{ }^\circ\text{C}$ , ktorý súvisí s Boudouardova reakciou.

Výsledkom popísaných procesov je zmena obsahu kyslíka a uhlíka po spekaní, Tab. I. Po spekaní pri  $1120\text{ }^\circ\text{C}$  v atmosfére obsahujúcej vodík klesol obsah kyslíka z východiskovej hodnoty  $0,197\%$  na  $0,097\%$  a pri  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  na  $0,027\%$ , čo zodpovedá úbytku o  $\sim 50$  a  $\sim 90\%$  oproti stavu pred spekaním. Vyššie úbytky kyslíka spekaním pri vyššej teplote potvrdzujú redukciiu nielen povrchových oxidov ale aj oxidov v objeme častíc. Výhoda spekania Cr legovaných ocelí pri vyššej teplote bola prezentovaná viacerými autormi<sup>5,6,11</sup>. Spekaním v  $N_2$  atmosfére pri  $1120\text{ }^\circ\text{C}$  klesol obsah kyslíka na  $0,122\%$  a pri  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  na  $0,035\%$ , čo zodpovedá jeho úbytku o  $\sim 40$  a  $\sim 80\%$ , teda menej ako pri redukcii v atmosfére obsahujúcej vodík. Dôsledkom karbotermických redukčných procesov je pokles obsahu uhlíka, a to z pôvodných  $0,5\%$  na  $0,34\%$  spekaním pri  $1120\text{ }^\circ\text{C}$  a na  $0,39\%$  pri  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  v atmosfére  $N_2+10\% H_2$  a na  $0,37$ , resp.  $0,42\%$  pri spekaní v  $N_2$  atmosfére.

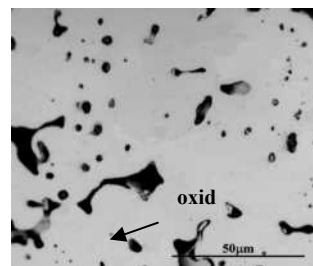
Dôsledkom redukčných procesov počas spekania je zmenšenie oxidického znečistenia materiálu, doprevádzané zmenou distribúcie, veľkosti a početnosti oxidických častíc. Obr. 3 a ukazuje východiskový stav s oxidickými časticami, ktoré sú distribuované po hraniciach zŕn ale aj objeme častíc. Spekanie pri teplote  $1120\text{ }^\circ\text{C}$  v atmosfére  $N_2$  vedie k podstatnému zmenšeniu oxidických častíc, ich zvyšky ale



a,  
Oxidické znečistenie východiskového prášku  $0,197\% O_2$



b,  
Distribúcia oxidických častíc po spekaní  $1120\text{ }^\circ\text{C}$   $N_2$   $0,122\% O_2$



c,  
Distribúcia oxidických častíc po spekaní  $1200\text{ }^\circ\text{C}$   $N_2+H_2$   $0,027\% O_2$

Obr. 3. Distribúcia oxidických častíc pred a po spekaní

Tabuľka I  
Obsah O<sub>2</sub> a C v spekaných výliskoch

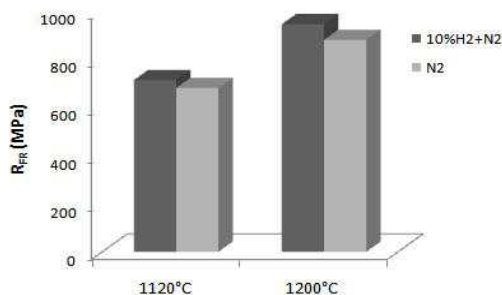
Atmosféra	Teplota spekania [°C]	O <sub>2</sub> [%]	C [%]
N <sub>2</sub> +10 % H <sub>2</sub>	1120	0,097	0,39
N <sub>2</sub> +10 % H <sub>2</sub>	1200	0,027	0,34
N <sub>2</sub>	1120	0,122	0,42
N <sub>2</sub>	1200	0,035	0,37

zostávajú v miestach pôvodných povrchov alebo ako zhluky drobných oxidov v objeme pôvodných častíc, obr. 3b. K zásadnej zmene distribúcie a počtu oxidických častíc došlo spekaním pri teplote 1200 °C, a to výraznejšie po spekaní v atmosfére N<sub>2</sub>+10 % H<sub>2</sub>, obr. 3c Vidieť iba ojedinelé oxidické častice nachádzajúce sa v objeme pôvodných častíc.

Feriticko-bainitická mikroštruktúra spekaných vzoriek zodpovedá obsahu uhlíka a rýchlosti ochladzovania. V niektorých feritických zrnách vzoriek spekaných pri 1120 °C boli identifikované zvyšky oxidov, v prípade spekania pri 1200 °C je výskyt oxidických inklúzií úplne ojedinelý.

Na obr. 4 sú hodnoty lomovej pevnosti R<sub>FR</sub> merané neštandardnou „gombičkovou“ skúškou. Materiál s najnižším oxidickým znečistením má lomovú pevnosť 945 MPa, najnižšia hodnota 680 MPa zodpovedá materiálu spekaného pri teplote 1120 °C v atmosfére N<sub>2</sub>.

Analýza lomových povrchov ukázala, že materiál sa porušoval tvárnym jamkovým mechanizmom. V niektorých jamkách sa nachádzali oxidické Cr-Mn častice ťažko redukovateľných spinelových oxidov veľkosti do ~ 0,5 μm. Ich výskyt bol zaznamenaný v prípade vzoriek spekaných pri teplote 1120 °C v atmosfére N<sub>2</sub>. Na lomovom povrchu materiálu spekanom pri 1200 °C sa takéto častice vyskytovali veľmi ojedinele.



Obr. 4. Hodnoty lomovej pevnosti R<sub>FR</sub> po spekaní

#### 4. Závery

Kontinuálne monitorovanie zloženia výstupnej atmosféry ukázalo, že so vzrastajúcou teplotou redukčný potenciál vodíka klesá a nad 750 °C sa začínajú uplatňovať karbotermic-

ké reakcie. Nad teplotou 900 °C narastá koncentrácia CO v spekacej atmosfére a dosahuje maximum pri teplote 1120 °C, čo je spojené s redukciami povrchových termodynamicky stabilných oxidov chrómu a tiež vnútorných oxidov železa. Pri teplote okolo 1200 °C je maximum redukcie stabilných oxidov v objeme práškových častíc. Obsah kyslíka a uhlíka po spekaní je v súlade s identifikovanými procesmi redukcie. Spekaním pri teplote 1200 °C došlo až k 90% zmenšeniu obsahu kyslíka a k poklesu obsahu uhlíka z 0,5 % na 0,34–0,37 % pri hodnote lomovej pevnosti až do 945 MPa.

*Príspevok bol spracovaný v rámci projektu VEGA 2/0103/09. Autori ďakujú Vedeckej grantovej agentúre MŠVV a Š SR za finančnú podporu.*

#### LITERATÚRA

- Karlsson H., Nyborg L., Berg S.: Powder Met. 48, 51 (2005).
- Chasoglou D., Hryha E., Nyborg L.: Of the World Congress PM 2010, Forencia, Italy, 3 (2010).
- Hryha E., Nyborg L.: Of the World Congress PM 2010, Forencia, Italy, 267 (2010).
- Hryha E., Gierl C Nyborg L., Danninger, H., Dudrova E.: Appl. Surf. Sci. 256, 3946 (2010).
- Ortiz P., Castro F.: Powder Metall. 47, 291 (2004).
- Ortiz P., Castro F.: Mater. Sci. Forum 426-432, 4337 (2003).
- Sigl L. S., Delabre P.: Proc. of the PM World Conference 2003, Las Vegas, MPIF, Princeton, N.Y., USA (2003).
- Castro F., Ortiz P.: Proc. of EURO PM 2003 Conference, Valencia, Spain, 1, 261 (2003).
- Mitchell S. C., Cias A.: Powder Metall. Progres 4, 3, 132 (2004).
- Höganäs: Handbook „Iron and Steels Powders for Sintered Components“, Höganäs AB, Höganäs, Sweden, (2004).
- Danninger H., Gierl C., Kremel S., Leitner G., Jaenicke-Roessler K., Yu Y.: Powder Metall. 2, 125 (2002).

#### M. Hrubovčáková, E. Dudrová (Institute of Materials Research, Košice, Slovakia): Effect of Sintering Conditions of the Fe-Cr-Mo-C Powder Steel on Reduction Processes

The contribution deals with the effect of sintering temperature (1120 and 1200 °C) and atmosphere type (N<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>+10 % H<sub>2</sub>) on oxide reduction during the sintering of the Astaloy CrM+0,5 % C. Continuous monitoring of the output atmosphere composition showed that at temperatures above 750 °C carbothermic reactions start and at temperatures above 900 °C increases the CO content with maximum at 1120 °C, which corresponds to reduction of surface Cr oxides and Fe inner oxides. At a temperature of ~1200 °C maximum reduction of stable inner oxides was identified. Sintering at 1200 °C results in reduction of O<sub>2</sub> content by 90 %; C content decreases from 0.5 % to 0.34–0.37 % which results in the values of the fracture strength of 945 MPa.

## MOŽNOSTI SKUSOVENIA PRACHOVÉHO ODPADU S VYSOKÝM OBSAHOM ŽELEZA

**ALENA PRIBULOVÁ, DANA BARICOVÁ**

*Technická univerzita Košice, Hutnícka fakulta, Katedra metalurgie železa a zlievarenstva, Park Komenského 14, 040 01 Košice, Slovenská republika  
alena.pribulova@tuke.sk*

Kľúčové slová : prach z brúsenia odliatkov, chemické zloženie, granulometria, peletizácia, briketovanie

### 1. Úvod

Výroba odliatkov patrí k tým priemyselným odvetviám, ktoré produkujú pomerne veľké množstvo odpadov. Uvádza sa, že v súčasnosti vzniká na 1 tonu dobrých odliatkov okolo 600 kg rôznych druhov odpadov. Aktuálne je vo svete väčší podiel zlievarenských odpadov (okolo 60 %) vyvázaných na skládku a menší podiel okolo 10–15 % je recyklovaných predovšetkým v stavebníctve. Ďalšie odpady predstavujúce predovšetkým použité formovacie zmesi a poškodené jadrá sa vo veľkej miere regenerujú a opätovne využívajú v zlievarňach<sup>1</sup>.

Zlievarstvo vo všeobecnosti patrí k priemyselným odvetviám, v ktorých dochádza k vysokému stupňu recyklácie kovov. Napriek tomu, že podľa niektorých prameňov sa využitie kovovej substancie pohybuje okolo 90 %, množstvo bohatých kovonosných odpadov je vyvázaných na skládky. K týmto odpadovým materiálom patria prachy z niektorých zlievarenských strojov a zariadení, ktoré končia na skládkach. Tým zároveň dochádza k zhoršeniu ekológie v mieste deponácie a k záberu poľnohospodárskej pôdy<sup>2</sup>.

Objektívne je nutné uviesť, že súčasné náklady na ukladanie odpadov sa líšia prípad od prípadu. Jedinou istotou je, že tieto náklady sa budú v nasledujúcich mesiacoch a rokoch zvyšovať, pretože sa zvyšujú poplatky za ukladanie odpadov a náklady na dopravu. Vysoké náklady na ochranu životného prostredia a veľmi vysoké dane z palív v Európe sú neustálou hrozbou konkurencie schopnosti zlievareň, preto sa očakáva, že väčšina zlievareň bude zvažovať rôzne postupy recyklácie<sup>3</sup>.

### 2. Základné rozdelenie zlievarenských prachov

Prachy vznikajúce v zlievarenstve je možné rozdeliť nasledujúcim spôsobom<sup>2</sup>: kovonosné prachy, zmesné prachy a pieskové prachy s minimálnym obsahom 70 hm.% SiO<sub>2</sub> a obsahom celkového železa nepresahujúceho 10 hm.%. Medzi najhodnotnejšie materiály patria kovonosné odprašky, ktoré pochádzajú predovšetkým z otryskávania a brúsenia odliatkov. Obsah železa v odpadových materiáloch zachytených z čistiarní a systémov na zachytávanie tuhých emisií z týchto zariadení sa pohybuje od 40 do viac ako 80 % v závislosti na type použitého zariadenia, jeho účinnosti a umiestnenia zariadenia v systéme.

### 3. Prach z brúsenia odliatkov

K odpadovým prachom s vysokým obsahom železa patrí aj prach z brúsenia odliatkov. V Tab. I je uvedené chemické zloženie prachu z brúsenia liatinových odliatkov z dvoch rôznych slovenských zlievarní. Na obr. 1 je morfológia tohto prachu.

Z chemickej analýzy je vidieť, že prach z brúsenia odliatkov obsahuje veľmi vysoký podiel kovového železa (80–90 %), obsah oxidov železa je v prípade zlievarne A minimálny (1,2 %) v druhej zlievarni bol celkový obsah oxidov vyšší (takmer 6 %).

Z granulometrickej analýzy vyplýva, že najväčší podiel prachu – 41,62 % malo veľkosť pod 0,063 mm, veľkosť zrn nad 0,18 mm malo len 4,23 % prachových zrn. Prach z brúsenia je veľmi jemnozrnný materiál s veľmi nerovnomernými tvarmi zrn, ktoré nie sú vhodné pre peletizáciu alebo briketáciu iba tlakom, ako je to možné v prípade kovových špon.

Chemické zloženie prachu, predovšetkým vysoký obsah železa, predurčujú použitie tohto prachu do vsádzky taviaceho agregátu. Najvhodnejším taviacim agregátom pre sušičkovanie zlievarenského prachu je kupľová pec<sup>4–6</sup>. Na Slovensku je len niekoľko zlievarní, ktoré vyrábajú liatinu v kupľovej peci, ale vzhľadom k tomu, že prach z brúsenia vzniká vo všetkých zlievarňach, je potrebné uvažovať s použitím tohto druhu prachu aj do vsádzky elektrickej indukčnej pece.

Medzi kupľovou pecou a elektrickou indukčnou pecou sú dva významné rozdiely<sup>3</sup>: kupľová pec pracuje s redukčnou atmosférou, zatiaľ čo elektrická indukčná pec pracuje s neutrálnou alebo čiastočne oxidačnou atmosférou z dôvodu absentovania prítomnosti koksu. Pelety alebo brikety, ktoré môžu byť použité do vsádzky pece sú menej feromagnetické, v elektrickej indukčnej peci vytvárajú menej tepla.

### 4. Skusovanie prachu z brúsenia odliatkov

Na to, aby mohol byť prach použitý do vsádzky pece bolo nutné previesť ho do kompaktného stavu, vhodného pre vsádzanie do elektrickej indukčnej pece. Z toho dôvodu bolo potrebné vyriešiť dva problémy: nájsť vhodnú metódu skusovania prachu, ktorá umožní ľahkú manipuláciu s prachom,



Obr. 1. Morfológia prachu z brúsenia liatinových odliatkov (zv. 10x)



Tabuľka I

Chemické zloženie prachu [hm.%] z brúsenia liatinových odliatkov z dvoch slovenských zlievarní

Prach	Fe	Fe <sub>kov</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Mn	P	SiC	C	S
Prach A	88,58	87,91	0,72	0,48	8,84	0,19	0,58	0,06	1,01	3,83	0,104
Prach B	81,21	76,73	3,59	2,41	6,34	–	0,29	0,03	0,28	3,07	0,121

bude lacná a s minimálnym množstvom spojiva a zároveň odskúšať použitie skusoveného prachu do vsádzky elektrickej indukčnej pece a zistiť jeho vplyv na výťažok kovu a množstvo trosky.

Prach z brúsenia odliatkov bol peletizovaný na peletizačnej mise s pridaním spojiva bentonitu a vody. Tento proces bol spojený s vývinom veľkého množstva tepla (teplo sálalo z peletizovanej vsádzky), teplota vsádzky stúpala o viac ako 50 °C. Teplo, ktoré sa uvoľnilo pri pridaní vody k prachu z brúsenia bolo spôsobené chemickou reakciou, ktorá pri tom prebehla. Zistilo sa, že pridaním vody k prachu z Tab. I došlo k zmene jeho chemického zloženia, znížil sa obsah kovového železa a zvýšil sa obsah FeO. Obr. 2 ukazuje ako vplyva obsah vody na chemické zloženie prachu. Zvyšovaním obsahu vody lineárne klesá obsah kovového železa a na druhej strane exponenciálne stúpa obsah FeO, čo bol veľmi negatívny poznatok pre proces skusovania. Viedlo to k poznatku, že je nutné minimalizovať pridávanie vody v procese skusovania, pretože zvýšený obsah FeO v prachu by spôsobil problémy pri tavení v elektrickej indukčnej peci (výrazne by sa znížil výťažok kovu a zvýšilo by sa množstvo trosky, čo je nežiaduce).

Prach nebolo možné speletizovať tak sa pristúpilo k briketovaniu. Pri briketizácii boli ako spojivo použité rôzne podiely bentonitu a vodného skla. Keďže pri použití vodného skla nedochádzalo k zvyšovaniu teploty prachu (predpokladáme, že vodné sklo brzdilo oxidáciu železa), bolo zvolené ako vhodnejšie spojivo. Na základe experimentov bolo ako najvhodnejšie množstvo vodného skla určených 6 hm.%.

Brikety zhotovené z prachu z brúsenia so 6 % vodného skla mali pevnosť v surovom stave 20,5 kPa a táto pevnosť v tlaku stúpala po 3 mesiacoch na 81,3 kPa. Kvôli minimalizácii nákladov boli brikety vytvrdzované samovoľne na vzduchu. Brikety mali jednu nevýhodu. Tým, že boli samovytr-

dzované, boli pri dostatočnej pevnosti krehké a pri páde na kovovú podložku sa rozpadávali a manipulácia s nimi bola veľmi

problematická. Jednou z možností ako dosiahnuť lepšie manipulačné vlastnosti takýchto brikiet je ich vytvrdzovanie fúkaním CO<sub>2</sub>, čo je ale pracné a nákladné.

Ďalšie experimenty boli zamerané na použitie bentonitu ako spojiva s minimálnym množstvom vody.

## 5. Závěry

Cieľom experimentov bolo nájsť najvhodnejší spôsob skusovania prachu z brúsenia odliatkov. Výsledky experimentov ukázali, že najpevnejšie a voči pádu najodolnejšie boli brikety pripravené vhodnou kombináciou hrubozrnného a jemnozrnného prachu z brúsenia s prídavkom 5% bentonitu a malým prídavkom vody.

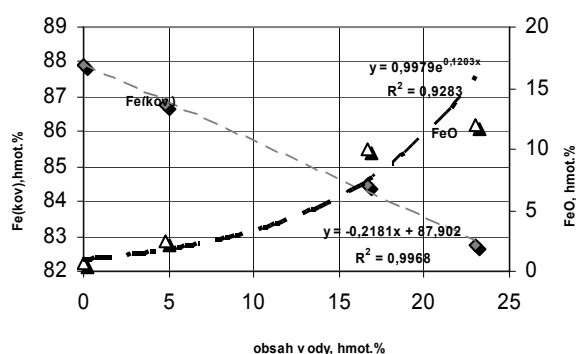
*Tato práce vznikla za podpory grantu VEGA 1/0568/10 a Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0180-07.*

## LITERATÚRA

1. Fiore S., Zanetti M. Ch.: Am. J. Env. Sci. 3, 135 (2007).
2. Melecký J., Petříková R.: Slévarenství 38, 362 (1990).
3. Sharp J. D.: Slévarenství 46, 247(1998).
4. Pribulová A., Baricová D., Gengeľ P.: 10th International Multidisciplinary Scientific GeoConference, SGEM 2010, 20. – 26. June 2010, Conference Proc. 2010.
5. Holtzer M.: Przegląd Odlewnictwa 6, 236 (2000).
6. Smykx K., Holtzer M.: Archiwum Odlewnictwa 2, 121 (2002).

**A. Pribulová, D. Baricová** (Technical university Košice, Faculty of Metallurgy, Department of Iron Metallurgy and Foundry, Košice, Slovakia): **Compacting Possibilities of Dust Waste with high Fe-Content**

Dust from castings grinding with high Fe content (87.9 %) is very valuable material that is still landfill in Slovakia. Main goal of experiments has been to find the cheapest way of dust compacting with minimum amount of binder. The dust was pelletized and briquetted and as binders bentonite, water glass and water were used. Water caused FeO rise in the dust what is not suitable for its using in EIF. Briquettes made from dust with addition of water glass got compression strength after three months on the air about 82 kPa but they had a very low drop impact resistance. Very good results were observed by using of fine grained and coarse grained dust with small addition of water and bentonite.



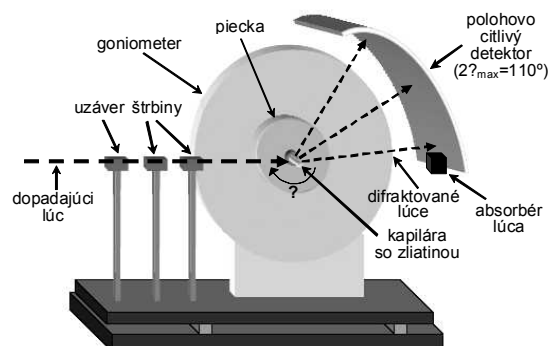
Obr. 2. Vplyv obsahu vody na obsah kovového železa a FeO v prachu z brúsenia

## VPLYV TEPLoty NA FÁZOVÉ TRANSFORMÁCIE SPÁJKOVACÍCH ZLIATIN

JURAJ ĎURIŠIN<sup>a</sup>, ALENA PIETRIKOVÁ<sup>a</sup>,  
JOZEF BEDNARČÍK<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Katedra technológií v elektronike, Fakulta elektrotechniky a informatiky, Technická univerzita v Košiciach, 042 00 Košice, Slovenská republika, <sup>b</sup> Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY), HASYLAB, Notkestrasse 85, D-22603 Hamburg, SRN [alena.pietrikova@tuke.sk](mailto:alena.pietrikova@tuke.sk)

**Kľúčové slová:** röntgenová difrakcia, bezolovnaté spájkovacie zliatiny, *in-situ* difrakčné merania, kryštalické fázy, teplota



Obr. 1. Konfigurácia difrakrometra v geometrii Debye-Scherrera

### 1. Úvod

Bezolovnaté spájky na báze SnAgCu, SnAg a SnCu (s teplotou tavenia pod 250 °C) sú najviac rozšíreným nízko-teplotným spájkovacím materiálom v oblasti elektrotechnického priemyslu. Podstatnú úlohu preto z pohľadu kvality a spoľahlivosti elektronických zariadení zohrávajú spájkované spoje. Zásadným faktorom určujúcim vlastnosti spájkovaných spojov je ich mikroštruktúra. Mikroštruktúra spájkovaných spojov je vo všeobecnosti ovplyvnená použitou spájkovacou zliatinou, procesom spájkovania, zložením spájkovaných materiálov a používaním elektronického zariadenia. Všetky štyri faktory majú významný vplyv fázovej transformácie v spájkovaných spojov následne ovplyvňujúce ich vlastnosti. Mikroštruktúra samotných bezolovnatých spájkov vo všeobecnosti pozostáva z  $\beta$ -Sn dendritických kryštálov s typickou dĺžkou  $10^1$ – $10^2$   $\mu\text{m}$ . Ďalšou podstatnou zložkou spájkov sú intermetalické zlúčeniny. Spájky založené na Sn s prímiesami ako Ag alebo Cu obsahujú dominantne intermetalické precipitáty  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  ( $\approx 1$ – $10^1$   $\mu\text{m}$ ) alebo  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ( $\approx 1$   $\mu\text{m}$ ). Rozloženie intermetalických zlúčenín v zliatine je dané pomerovým hmotnostným zložením jednotlivých prvkov v spájke<sup>1,2</sup>.

Realizované *in-situ* röntgenové difrakčné merania spájkovacích zliatin 95,5Sn3,8Ag0,7Cu, 99Sn1Cu a 96Sn4Ag (hmotnostné pomerové zloženie) znázorňujú správanie sa týchto zliatin počas nárastu teploty (30–250 °C) a počas poklesu teploty (250–30 °C), simulujúc tak proces spájkovania. Dôraz bol pri týchto meraniach kladený na posúdenie fázových premien v jednotlivých spájkovacích zliatinách najmä počas procesu tuhnutia.

### 2. Meranie

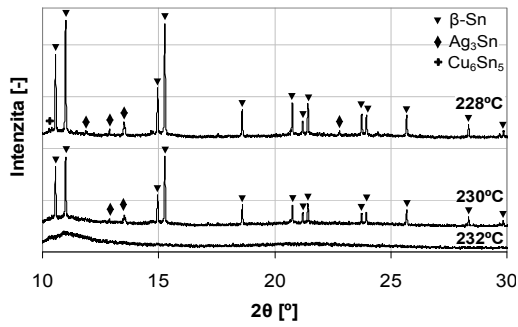
Ako zdroj röntgenového žiarenia pre difrakčné merania sa použil ohybový magnet experimentálneho stanovišťa B2 synchrotrónu DORIS III v inštitúte HASYLAB/DESY v Hamburgu (Nemecko). Experimentálne stanovište umožňuje realizovať merania v geometrii Debye-Scherrera v transmisnom režime obr. 1. Pre naše merania sa použila vlnová dĺžka žiarenia  $\lambda = 0,5384$  Å. Použitie synchrotrónneho

žiarenia má mnoho výhod v porovnaní konvenčnými laboratórnymi röntgenovými lampami, keďže poskytuje vysokoe-nergetický intenzívny tok fotónov. Z dôvodu urýchlenia meraní boli diffrakované lúče detekované polohovo citlivým detektorom OBI, pokrývajúci uhlový rozsah  $2\theta_{\text{max}} = 110^\circ$ .

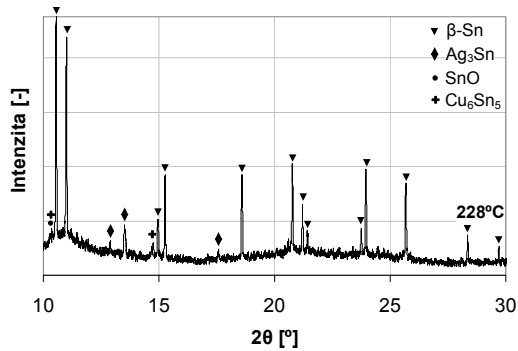
Vzorky spájkovacích zliatin vo forme prášku boli umiestnené do sklenených kapilár s vnútorným priemerom 0,28 mm. Následne boli kapiláry postupne (pre jednotlivé spájky) vložené do piecky STOE, ktorá umožňuje simuláciu procesu spájkovania (nárast, resp. pokles teploty zliatin). Teplota v blízkosti samotnej vzorky spájky v piecke bola meraná termočlánkom. Z dôvodu eliminácie vplyvu textúry a zabezpečenia korektných intenzít Braggových difrakčných vrcholov sa kapilára otáčala s frekvenciou 2 Hz ( $\omega$ ) okolo svojej horizontálnej osi, v smere kolmom ku dopadajúcejmu monochromatickému lúču s rozmermi 12 mm x 5 mm (obr. 1). Keďže intenzita dopadajúceho lúča postupne klesá v dôsledku časového poklesu pozitronového prúdu v synchrotróne, doba jednotlivých meraní (pri konštantnej teplote) bola definovaná dosiahnutím preddefinovaného počtu zaznamenaných fotónov. Meranie pri konštantnej teplote trvalo medzi 12 až 14 min. Počas nárastu (30–210 °C) a poklesu teploty (190 až 30 °C) sa aplikoval teplotný krok 10 °C, kým teplotný krok 2 °C sa aplikoval pre detailnejší záznam procesov tavenia (210–250 °C) a tuhnutia (250–190 °C).

### 3. Výsledky a diskusia

Difrakčné záznamy všetkých spájkovacích zliatin získaných pri počiatočnej teplote 30 °C poukazujú na prítomnosť ostrých a intenzívnych vrcholov  $\beta$ -Sn fázy (PDF Nr. 4-673). Taktiež sú v záznamoch jasne viditeľné jemné vrcholy  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  (PDF Nr. 44-1300) pre zliatiny 95,5Sn3,8Ag0,7Cu a 96Sn4Ag a jemné vrcholy  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  (PDF Nr. 45-1488) pre zliatiny 95,5Sn3,8Ag0,7Cu a 99Sn1Cu<sup>4</sup>. Keďže naše merania boli zamerané najmä na posúdenie fázových premien, nasledujúce difrakčné záznamy znázorňujú správanie sa analyzovaných spájkovacích zliatin len počas procesu tavenia (nárast

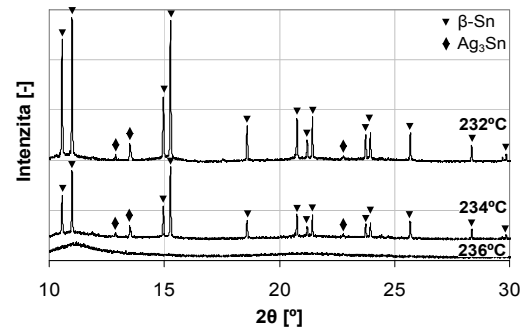


a) Nárast teploty

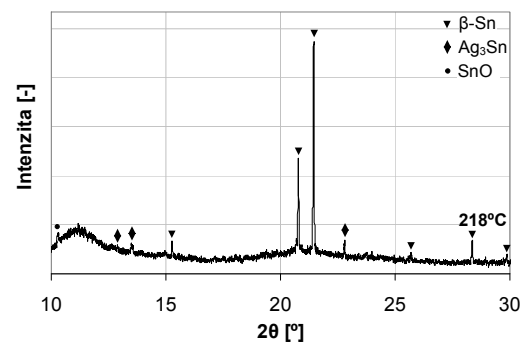


b) Pokles teploty

Obr. 2. Difrakčné záznamy spájkovacej zliatiny 95,5Sn3,8Ag0,7Cu

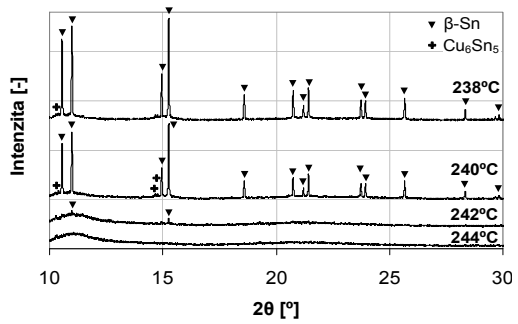


a) Nárast teploty

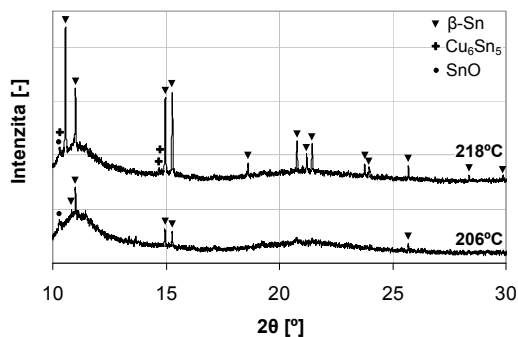


b) Pokles teploty

Obr. 4. Difrakčné záznamy spájkovacej zliatiny 96Sn4Ag



a) Nárast teploty



b) Pokles teploty

Obr. 3. Difrakčné záznamy spájkovacej zliatiny 99Sn1Cu

teploty) a tiež pri vybraných teplotách (počas poklesu teploty), pri ktorých sa formujú jednotlivé kryštalické fázy.

V dôsledku ohrevu vzoriek spájok v rozsahu 30 °C až po teploty tavenia jednotlivých zliatin nedošlo v spájkach ku vzniku nových kryštalických fáz. Po dosiahnutí teploty 228 °C (95,5Sn3,8Ag0,7Cu), resp. 238 °C (99Sn1Cu) a 232 °C (96Sn4Ag) difrakčné vrcholy patriace hlavnej fáze β-Sn rýchlo poklesli, čo je znakom dosiahnutia teploty blízkej teplote tavenia jednotlivých spájok. Po zvýšení teploty o ďalšie 2 °C bolo možné pozorovať ďalší pokles intenzity difrakčných vrcholov jednotlivých fáz spolu s výrazným relatívnym nárastom pozadia. Difrakčné záznamy získané pri teplotách 232 °C (95,5Sn3,8Ag0,7Cu), 244 °C (99Sn1Cu) a 236 °C (96Sn4Ag) nevykazujú prítomnosť Braggových vrcholov, čo je dôkazom tekutého stavu spájkovacích zliatin obr. 2a, obr. 3a, obr. 4a.

Je dôležité poznamenať, že v súlade s hodnotami publikovanými v databáze<sup>3</sup> a v binárnych diagramoch<sup>5</sup>, jednotlivé teploty liquidu sú namerané s odchýlkou +(8–12) °C. Tieto rozdiely sú pravdepodobne dôsledkom teplotného gradientu vo vnútri pecky v kombinácii so zvoleným teplotným krokom (2 °C).

Nasledujúce izotermálne žihanie zliatin pri teplote 250 °C nespôsobilo vznik nových fáz a difúzny charakter difrakčných záznamov ostal nezmenený.

V ďalšej fáze meraní sme sa sústredili na proces tuhnutia, resp. kryštalizácie spájkovacích zliatin. Difrakčné záznamy pri procese poklesu teploty vykazujú difúzny charakter špecifický pre amorfny (roztavený) materiál až po teploty

Tabuľka I

Teploty liquidu a kryštalizácie jednotlivých fáz spájkovacích zliatin

	Nárast teploty		Pokles teploty		
	liquidus	liquidus	$\beta$ -Sn	Ag <sub>3</sub> Sn	Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>
95,5Sn3,8Ag0,7Cu	232°C	228°C	228°C	228°C	228°C
99Sn1Cu	244°C	218°C	218°C	–	206°C
96Sn4Ag	236°C	218°C	218°C	218°C	–

228 °C (95,5Sn3,8Ag0,7Cu), resp. 218 °C (99Sn1Cu) a 218 °C (96Sn4Ag) – obr. 2b, obr. 3b, obr. 4b, keďže pri týchto teplotách vystupujú v záznamoch prvé Braggove vrcholy prislúchajúce  $\beta$ -Sn, resp. ostatným kryštalickým fázam. Podobné difrakčné záznamy (ak sa vezme do úvahy iba prítomnosť reflexií  $\beta$ -Sn) boli zaznamenané počas teplotného nárastu pri teplote 230 °C (95,5Sn3,8Ag0,7Cu), 240 °C (99Sn1Cu) a 234 °C (96Sn4Ag). Z týchto hodnôt je možné usúdiť, že rozdiel medzi teplotou liquidu pri procese tavenia a teplotou liquidu pri procese tuhnutia (pre jednotlivé spájkovacie zliatiny) svedčí o teplotnej hysterézii skupenských premien v spájkach<sup>6</sup>.

Nasledujúca Tab. I sumarizuje údaje získané z meraní, resp. z difrakčných záznamov: teploty liquidu (pre nárast a pokles teploty), a tiež počiatkové teploty vzniku kryštalických fáz počas procesu chladenia.

V prípade všetkých spájk sa počas poklesu teploty sformovala ako ďalšia kryštalická fáza SnO, čo je pravdepodobne výsledkom povrchovej oxidácie zliatin v dôsledku prítomnosti zvyškového kyslíka v kapilárach.

#### 4. Záver

Difrakčné merania spájkovacích zliatin použitím synchrotrónneho röntgenového žiarenia preukázali svoje opodstatnenie. Umožnili detailnú analýzu procesov tavenia a tuhnutia spájkovacích zliatin. Podstatným výsledkom získaným difrakčnými meraniami je určenie hodnôt teploty liquidu (pri náraste a poklese teploty) spájkovacích zliatin, a tiež definovanie poradia kryštalizácie kryštalických fáz v spájkovacích zliatinách, ktoré objasňuje distribúciu jednotlivých kryštalických fáz v bezolovnatých spájkach.

*Autori článku ďakujú Tonyemu Bellovi z DESY, HASY-LAB v Hamburgu, SRN za pomoc pri meraniach.*

*Tento článok bol vypracovaný s podporou projektu VEGA č. 1/0298/09, 2009-2012: Analýza a návrh komplexnej metodiky vyhodnocovania kvality spojov montážnych súčiastok a systémov založených na bezolovnatých spájkach.*

#### LITERATÚRA

1. Pietriková A., Ďurišín J.: Acta Electron. Inf. 10, 3 (2010).
2. Cook B. A., Anderson I. E., Harringa J. L., Kang S. K.: J. Electron. Mater. 32, 12 (2003).
3. Cooperation on Science and Technology – European Lead-free Soldering Network: Database for Properties of Lead-free Solder Alloys, February 2006.
4. The International Centre for Diffraction Data®: PDF-2, 1997.
5. ASM International's Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International, Materials Park.
6. Pietriková A., Bednarčík J., Ďurišín J.: J. Alloys Compd. 509, 5 (2011).
7. Králiková R., Pauliková A.: Chem. Listy 102 (S), 402 (2008).
8. Králiková R., Pauliková A.: Chem. Listy 102 (S), 399 (2008).

**J. Ďurišín<sup>a</sup>, A. Pietriková<sup>a</sup>, J. Bednarčík<sup>b</sup>** (<sup>a</sup>Katedra technológií v elektronike, Fakulta elektrotechniky a informatiky, Technická univerzita v Košiciach, Košice, Slovenská republika, <sup>b</sup>Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY), HASY-LAB, Hamburg, SRN): **Influence of Temperature on Phase Transformations of Solder Alloys**

*In-situ* X-ray diffraction experiments using synchrotron radiation were employed to analyze microstructure evolution of 95.5Sn3.8Ag0.7Cu (wt.%), 99Sn1Cu (wt.%) and 96Sn4Ag (wt.%) lead-free solder alloys during heating (30–250 °C), isothermal annealing (240 °C) and cooling (250–30 °C). The special emphasis was placed at the study of melting and solidification process, explaining formation, distribution and the order of crystallization of the crystal phases ( $\beta$ -Sn, intermetallic compounds) in the solder alloys.

## ANALÝZA PRIEBEHU DEFORMÁCIE JEDNODUCHO A DVAKRÁT REDUKOVANÝCH OBALOVÝCH PLECHOV

**EMIL SPIŠÁK, JÁN SLOTA,  
JANA MAJERNÍKOVÁ**

TU v Košiciach, Strojnícka fakulta, Letná 9, 042 00 Košice,  
Slovenska

emil.spisak@tuke.sk, jan.slota@tuke.sk,  
jana.majernikova@tuke.sk

Kľúčové slová: obalový plech, deformácia, porušenie

### 1. Úvod

Obalové plechy sa v súčasnosti vyrábajú prevažne dvoma spôsobmi valcovania. Hrúbšie obalové plechy (0,18 až 0,30 mm) sa vyrábajú prevažne jednoduchým valcovaním, po ktorom sú plechy kontinuálne, resp. poklopovo žihané. Obalové plechy menších hrúbok (0,135–0,18 mm) sú po jednoduchom valcovaní a žihaní druhý krát valcované (DR).

Väčšina súčasných obalových plechov sa ďalej spracováva ťahaním (ťahanie dvojdielných obalov, viečka, twist uzavery, a pod.). Z toho dôvodu sú na tenké obalové plechy kladené isté požiadavky na ich mechanické a plastické vlastnosti. Dodržanie mechanických vlastností, ktoré sú charakterizované najmä medzou klzu a pevnosťou v ťahu, nie je v súčasnosti problematické zo strany výrobcu dosiahnuť v požadovaných medziach. Podstatne väčší problém predstavujú plastické vlastnosti tenkých obalových plechov a spôsob ich hodnotenia. V súčasnosti sa pre hodnotenie tenkých obalových plechov (v zmysle normy) používa najmä ťahová skúška, ale na základe dodávateľsko – odberateľských vzťahov sú často používané iné skúšky a postupy skúšania (skúška odpružením, skúška kališkovacia, skúška podľa Erichsena, Bulge test, ai.). Na základe doterajších skúseností sa javí hodnotenie tenkých DR obalových plechov ťahovou skúškou ako problematické. Problémy spočívajú najmä vo veľkom rozptyle stanovovaných výsledkov ťažnosti, v porušovaní skúšaných vzoriek mimo meranú oblasť a v nerovnomernom rozložení plastickej deformácie na meranej časti skúšobnej vzorky. V príspevku sú analyzované priebehy plastickej deformácie a straty stability obalových plechov vyrobených jednoduchým valcovaním a plechy dvakrát valcované.

### 2. Vznik plastickej deformácie a jej priebeh

V procesoch tvárnenia plechov, podobne ako aj v iných procesoch tvárnenia, existujú určité hranice pokiaľ ide o hodnoty dosiahnutých pretvorení. Po počiatkovej fáze rovnomerného pretvorenia nastupuje strata stability plechu a lokalizácia deformácie vznikajúca v dôsledku plastickeho oddelenia materiálu. Spôsoby lokalizácie deformácie ako aj podmienky straty stability plechu v procesoch tvárnenia boli popísané okrem iných<sup>1,2</sup> aj Marciniakom<sup>3,4</sup>, ktorý odlišuje tri spôsoby straty stability; strata stability skúšobnej vzorky,

plechu a materiálu. Rovnako aj lokalizácia deformácie ako aj jej charakter závisia od spôsobu zaťažovania a schopnosti spevňovania materiálu. Uvedené spôsoby straty stability sú charakteristické pre jednoosové ťahové namáhanie žiháných plechov. U prevažnej väčšiny nízkouhlíkových plechov deformácia prebieha rovnomerne po celej dĺžke skúšobnej vzorky a v určitej fáze procesu začína strata stability, ktorá sa prejavuje lokálnym zúžením a stenčením vzorky (obr. 1). Uvažovaný spôsob straty stability sa začína v momente, keď je splnená závislosť:

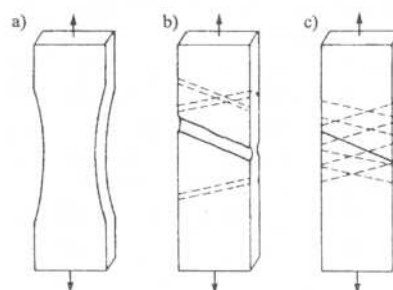
$$d\sigma_p/d\varphi = \sigma_p, \text{ vyplývajúca z } U=1 \quad (1)$$

Zmenšovanie šírky vzorky trvá do momentu, kým sa v oblasti zúženia neobjaví ďalší spôsob straty stability. Strata stability plechu, ktorá sa javí ako lokálna zmena hrúbky pozdĺž určitej línie. Tento typ lokalizácie deformácie možno pozorovať ako lokálne stenčenie viditeľné na povrchu skúšobnej vzorky (obr. 1b) so šírkou, ktorá závisí od hrúbky plechu. Podmienkou lokalizácie deformácie je pokles hodnoty sily prenášanej cez vzorku v smere kolmom vzhľadom k dĺžke vzorky. Zväčšovanie lokálneho stenčovania sa končí v momente, keď sa v nej objavia sklzové pásy (oblasť sklzu) prebiehajúce cez celú jej dĺžku. Pri strate stability materiálu sa lokalizácia deformácie vo forme pásma šmyku (obr. 1c) začína v momente, kedy napätie dosiahne maximálnu veľkosť, čo je možné vyjadriť vzťahom:

$$d\sigma_p/d\varphi = 0 \text{ alebo } U = 0 \quad (2)$$

Pokles hodnoty napätia zvyčajne nastupuje pri veľmi veľkých deformáciách, kedy spevňovanie materiálu už nezvlniká a zároveň nastupujú procesy jeho stenčovania zapríčinené rastom mikrotrhlín a ich postupným spájaním. V dôsledku toho dochádza k porušeniu materiálu.

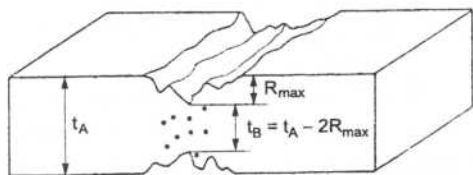
Teórie medzných deformácií oceľových plechov vypracované viacerými autormi, týkajúce sa definície straty stability pri plastickej deformácii umožňujú vyhodnotiť vplyv materiálových charakteristík a technologických podmienok na



Obr. 1. Spôsoby straty stability plochej skúšobnej vzorky: a) strata stability tvaru, b) strata stability plechu, c) strata stability

veľkosť ich pretvorenia. Všeobecne sú prijaté tri základné modely straty stability (obr. 1) medzi ktoré zaradujeme model difúzneho stenčenia (Swift), lokálneho stenčenia (Hill) a model počiatočnej nehomogenity v materiáli (Marciniak, obr. 2).

Podmienkou lokálnej nestability platnej iba medzi rovinným stavom napätosti a jednoosovým namáhaním je, že v rovine plechu existuje smer s nulovým predĺžením a deformačné spevnenie je kompenzované stenčovaním plechu. Podmienka difúznej nestability platí iba v stave dvojsovej napätosti.



Obr. 2. Model geometrickej nehomogenity materiálu

Počas dvojsového ťahu plechov nedochádza k prvému spôsobu straty stability a možnosti tvárnenia materiálu sú obmedzené až stratou stability plechu. V prípade dvojsového ťahu plechu je situácia odlišná. Ak je tvárnený napríklad guľový vrchlík, tak strata stability tvaru by mohla mať tvar lokálneho vybúlenia na povrchu. Rôzne formy straty stability nevznikajú súčasne, aj keď v reálnych materiáloch vystupuje veľa činiteľov, ktoré oneskorujú lokalizáciu deformácie. Takýmito faktormi sú napríklad zmena pomeru hlavných napätí spôsobená zmenou geometrie telesa ako aj nerovnorodosťou rýchlosti deformácie. Ďalším faktorom môže byť závislosť hodnoty napätia od rýchlosti deformácie. Keďže zvýšenie rýchlosti deformácie má za následok zvýšenie pretvárneho odporu, v oblasti lokalizácie deformácií sa súčasne so zvýšením rýchlosti deformácie zvyšuje napätie. To spôsobuje oneskorenie lokalizácie deformácií. V prípade nehomogénnych oblastí deformácií, ktoré sú napríklad v procese ohýbania, je lokalizácia deformácií v najviac pretvorenej vonkajšej vrstve oneskorovaná následkom stabilizujúceho pôsobenia menej deformovaných oblastí, ktoré ležia vo väčšej vzdialenosti od povrchu. Okrem týchto činiteľov, ktoré pôsobia stabilizujúco sú aj ďalšie, ktoré spôsobujú urýchlenie procesu lokalizácie deformácie. Patrí k nim nehomogenita materiálu, ktorá spôsobuje jeho miestne stenčenie a nárast teploty v najviac pretvorenej oblasti spôsobený teplom vytvoreným pri plastickej deformácii. Nárast teploty zapríčiňuje pokles pretvárneho odporu materiálu, čo napomáha lokalizácii deformácie.

### 3. Experimentálna časť

Pre experimenty boli použité obalové plechy akostí TH 415 CA, hrúbky 0,23 mm (ozn. A) a TS 550 BA hrúbky 0,14 mm (ozn. B). Vzorky boli skúšané jednoosou ťahovou skúškou u vzoriek odobratých v smere valcovania a v smere kolmom na smer valcovania, vyrobených jednoduchým valcovaním a druhou redukciou. Ďalšie výsledky boli získané zo skúšky dvojsojovým ťahom. Výsledky mechanických skúšok sú uvedené v tab. I.

Tabuľka I  
Mechanické hodnoty skúmaných plechov

Vzorka	Jednoosový ťah			Dvojsový ťah		
	R <sub>p0,2</sub> [MPa]	R <sub>m</sub> [MPa]	A <sub>50</sub> [%]	Re [MPa]	R <sub>m</sub> [MPa]	A <sub>B</sub> [%]
A <sub>⊥</sub>	451	441	16,1	314	512	18,0
A <sub>  </sub>	419	410	26,7			
B <sub>⊥</sub>	660	691	1,2	551	582	4,7
B <sub>  </sub>	561	576	2,1			

V rámci experimentu boli vykonané metalografické pozorovania štruktúr jednotlivých plechov. Mikroštruktúra obalového plechu TH415CA (obr. 3) vykazovala pomerne rovnomerné zrná s lokálne nedostatočne prežihnými oblasťami, typická pre kontinuálny spôsob žihania.

Mikroštruktúra dvakrát redukovaného obalového plechu TS550BA (obr. 4) vykazovala značne pretiahle zrná v smere valcovania, čo je dôsledkom druhej redukcie za studena.

Na niektorých miestach boli tiež pozorované inklúzie. Táto akosť plechu vykazovala výrazné riadkovité usporiadanie mikroštruktúry, čo malo vplyv na dosiahnuté medzné deformácie ako aj spôsob porušovania.

Skúšky jednoosovým ťahom u materiálu s druhou redukciou boli náročné na vyhodnotenie, pretože k porušovaniu vzoriek dochádzalo mnohokrát mimo meraný úsek. Na vzor-



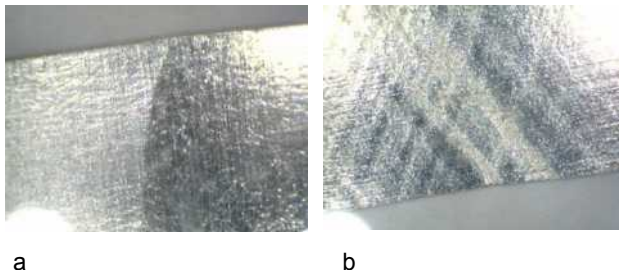
Obr. 3. Mikroštruktúra obalového plechu TH415CA



Obr. 4. Mikroštruktúra obalového plechu TS550BA

kách bolo pozorované, že k plastickej deformácii dochádza v rámci meraného úseku len na určitých miestach. Po lokalizácii deformácie dochádza k porušeniu vzorky v rôznych miestach s rôznymi tvarmi trhlin, pričom podstatná časť vzorky zostáva bez plastickej deformácie (obr. 5).

Priemerná hodnota ťažnosti plechov TS550BA bola na úrovni 1–3 %. Napriek tomu, že u plechu TH415CA bola dosiahnutá ťažnosť viac ako 20 %, aj tu sa vyskytovali na vzorke plasticky nedeformované oblasti. Výrazné rozdiely



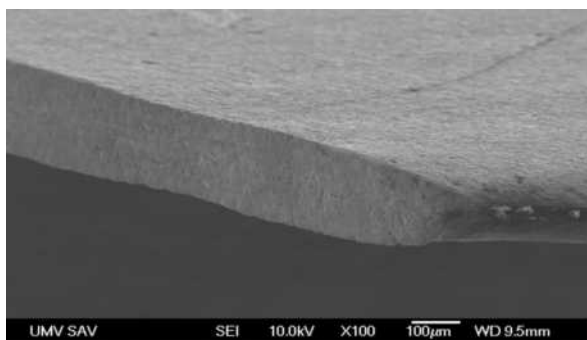
Obr. 5. Detail oblasti porušenia a) jednoducho valcovaných plechov, b) dvakrát redukovaných plechov

mechanických vlastností boli zaznamenané v smere  $0^\circ$  a  $90^\circ$ . Vo väčšine prípadov bol rozdiel ťažnosti na úrovni 100 %. Súčasťou experimentu bola aj skúška ťahania valcového výťažku (kališkovacia skúška).

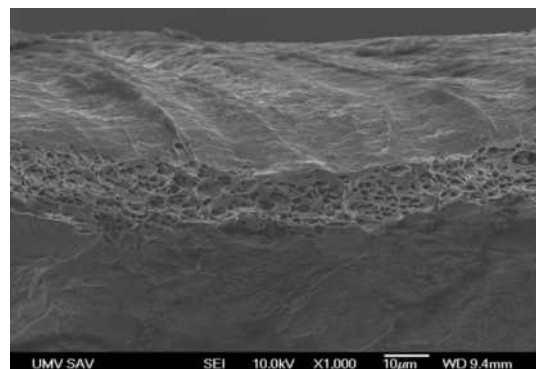
#### 4. Výsledky a diskusia

Výsledky mechanických skúšok ukázali, že jednoosová skúška obalových plechov, zvlášť dvakrát redukovaných, neposkytuje skutočný obraz o ich plastickej vlastnostiach. Tento fakt sa plne prejavil pri kališkovacej skúške, kedy z obalového plechu s ťažnosťou 1–3 % boli vytiahnuté výťažky (stupeň ťahania  $K=1,67$ ). Pri dvakrát redukovaných obalových plechoch napriek veľmi malým hodnotám ťažnosti bolo sledovaním miesta porušenia zistené, že porušenie je typické plasticke, v mieste porušenia dochádzalo k veľkému zúženiu, ktoré charakterizuje obr. 6 a obr. 7.

Lokalizácia deformácie a porušenie vzoriek pri ťahovej skúške možno vysvetliť na základe Marciniakovej teórie (obr. 2), podľa ktorej k lokalizácii deformácie dochádza v miestach s nehomogenitou materiálu. Nehomogenita môže byť reprezentovaná zmenou mikrogeometrie povrchu



Obr. 6. Detail vzorky plechu v mieste porušenia



Obr. 7. Tvárny lom vzorky po výraznej kontrakcii

a vnútornou nehomogenitou materiálu (inklúzie, mikrotrhliny vzniknuté po druhej redukcii hlavne po hraniciach zfn). Porušovanie vzoriek je pravdepodobne iniciované tým, že po vytvorení krčka na vzorke na určitom mieste takto zúžená oblasť nedokáže ďalej prenášať narastajúce napätie a k porušeniu dôjde práve v tejto oblasti bez plastickej deformácie celej meranej časti vzorky.

#### 5. Záver

V príspevku boli skúmané príčiny a rozdielnosť straty stability a porušovania tenkých obalových plechov jeden a dvakrát redukovaných pri jednoosovom a dvojosovom namáhaní. Bol analyzovaný priebeh deformácie a strata stability skúšobných vzoriek pri skúške jednoosovým ťahom.

*Táto práca vznikla za podpory projektu “Centrum výskumu riadenia technických, environmentálnych a humánných rizík pre trvalý rozvoj produkcie a výrobkov v strojárstve” (ITMS:26220120060) na základe podpory OP Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.*

#### LITERATÚRA

1. Swift H. W.: *J. Mech. Phys. Solids* 1, 1 (1952).
2. Hill R.: *J. Mech. Phys. Solids* 1, 19 (1952).
3. Marciniak Z.: *Odsztalcenia graniczne przy tloczeniu blach*. WNT, Warszawa 1971.
4. Marciniak, Z.: *Mechanics of sheet metal forming*. Plenum Press, New York 1978.

**E. Spišák, J. Slota, J. Majerníková** (*Faculty of Mechanical Engineering, Technical University of Košice, Košice, Slovak Republic*): **The Analysis of Plastic Strain of Single and Double Reduced Tinplates**

A plastic instability under plane stress included different stress-strain states is described. Two different thin steel sheets with single and double reduction under tension and biaxial tension were analysed. Plastic flow, development of fracture, crack formation and failure modes was investigated.



## RESEARCH INTO PROPERTIES OF JOINTS OF COMBINED MATERIALS MADE BY RESISTANCE SPOT WELDING

EMIL SPIŠÁK, ĽUBOŠ KAŠČÁK, JÁN VIŇÁŠ

Technical university of Košice, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Technology and Materials, Mäsiarska 74, 040 01 Košice, Slovakia  
lubos.kascak@tuke.sk

Keywords: spot welding, carrying capacity, metallography

### 1. Introduction

Car producers make an effort to achieve the lowest possible fuel consumption, high active and passive safety of passengers while decreasing the amount of emission<sup>1</sup>.

One of the possibilities of decreasing the car weight and consequently lowering the fuel consumption is using various combinations of materials, such as combination of conventional deep-drawn steel sheet and high-strength steel sheet. In the areas, where high passive safety is needed, high-strength steels such as TRIP and DP steels can be used. The usage of such steels can significantly reduce the car weight. Their strength properties allow reducing the thicknesses of particular segments of a car body<sup>2,3</sup>.

The car body consists of several parts which need to be joined together to form one unit. Due to combining various types of materials having different mechanical properties and chemical composition, it is necessary to consider various methods of welding and joining<sup>4</sup>. Specific demands on the weldability of particular types of materials must be taken into consideration to optimize welding parameters with the aim of eliminating defects in welded joints<sup>5</sup>.

Weldability issues of deep-drawn steels in car body production are generally well mastered and have been published in many contributions. Weldability of TRIP steels is commonly classified as good. However, a combination of these types of materials in resistance spot welding requires thorough optimization of the welding parameters.

### 2. Materials used for experiments

Double-sided hot-dip galvanized steel sheets TRIP 40/70+Z100MBO of 0.77 mm thickness made by Voestalpine Austria, and DX51D + Z (EN 10142/2000) of 1 mm thickness made by U.S.Steel Košice, Ltd. were used for the experiments.

Average thicknesses of zinc coatings measured by contact thickness gauge Quanix were as follows:  
TRIP 40/70+Z100MBO – 18,2 µm  
DX51D + Z (EN 10142/2000) – 16.8 µm.

The chemical composition of the observed materials and their basic mechanical properties declared by the producers are shown in Tab. I to IV.

Resistance spot welding was carried out in laboratory conditions on a pneumatic spot welding-machine BPK 20

Table I  
Chemical composition (wt.%) of TRIP 40/70+Z100MBO

C	Mn	Si	P	S	Al	Cu
0.204	1.683	0.198	0.018	0.003	1.731	0.028
Cr	Ni	Ti	V	Nb	Mo	Zr
0.055	0.018	0.009	0.004	0.004	0.008	0.007

Table II  
Mechanical properties of TRIP 40/70+Z100MBO

Rp <sub>0.2</sub> [MPa]	Rm [MPa]	A <sub>80</sub> [%]	n <sub>90</sub>
450	766	26	0.278

Table III  
Chemical composition (wt.%) of DX51D + Z (EN 10142/2000)

C	P	S	Mn	Si	Al	Ti
Max. 0.15	Max. 0.040	Max. 0.040	–	–	–	–

Table IV  
Basic mechanical properties of DX51D + Z (EN 10142/2000)

Rm [MPa]	A <sub>80</sub> min [%]
Max. 450	23

made by VTS ELEKTRO Bratislava. CuCr welding electrodes were used according to ON 42 3039.71 standard. The diameter of working area of the electrode was  $d = 5$  mm. The parameters of resistance spot welding with marked tested samples are shown in Tab. V (Fzv – pressing force, T – welding time, I – welding current). The welding parameters were determined according to the recommended welding parameters by IIW – International Institute of Welding, adapted to our welding machine and its possibilities.

Tensile test according to DIN 50 124 standard was used for evaluation of carrying capacities of welded joints, with samples of dimensions as shown in Fig. 1. The samples were prepared by cutting against the direction of rolling. The length of lapping was 32 mm. The surfaces of the samples were degreased in concentrated CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>.

The tensile test was carried out on tensile machine TIRA test 2300 with the load speed of 8 mm min<sup>-1</sup>.

Table V  
Parameters of resistance spot welding

		Sample A	Sample B	Sample C	Sample D
Fzv	[kN]	6	6	6	6
T	[per.]	12	12	12	12
I	[kA]	6	6.6	7	5.4

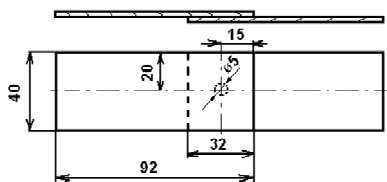


Fig. 1. Dimensions of samples for the tensile test

The quality of welded joints was evaluated by light microscopy on metallographical scratch patterns prepared according to ISO 6507-1 and ISO 6507-2 standards on Olympus TH 4-200 microscope. The samples were etched in 3 % solution of  $\text{HNO}_3$ .

### 3. Results

Measured values of carrying capacities of joints on welding current are shown in Fig. 2. Only one type of the joint occurs in all chosen parameters of welding – fusion welded joint. The values of carrying capacity of welded joints were in the range from 6166 N to 7680 N.

As the measurement results show, the highest carrying capacity was measured on samples prepared with welding parameters A – with welding current  $I=6$  kA.

The base material of DX51D + Z (EN 10142/2000) has a fine-grained ferrite-perlite structure. The microstructure of the TRIP steel base material with identified particular components is shown in Fig. 3. It is a fine-grained multi-phase structure with dominant ferrite component, bainite and retained austenite segregated on boundaries of ferrite grains.

The metallographical analysis showed the characteristic areas of weld metal, heat affected zone and base material. Fig. 4 shows the macrostructure of a spot weld of the sample welded with parameters A.

Fig. 5 shows welded joint of a sample welded with parameters D with the lowest value of welding current –  $I = 5.4$  kA. Therefore, the weld nugget is smaller in comparison with the weld nugget of sample A.

The macrostructures of a weld joint show a characteristic dendrite structure typical for resistance spot welds. The mi-

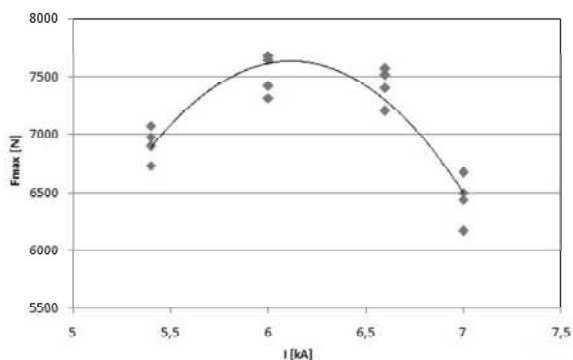
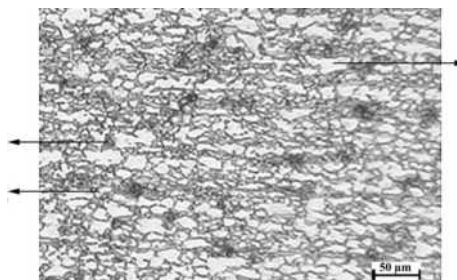
Fig. 2. Dependency of carrying capacities of spot welds  $F_{\max}$  [N] on welding current  $I$  [kA]

Fig. 3. Microstructure of the TRIP 40/70+Z100MBO



Fig. 4. Welded joint of an A sample

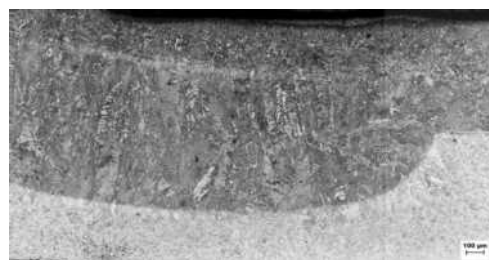


Fig. 5. Welded joint of a D sample

croscopic observation of macrostructures of the welds shows no pores and cavities occurring in the weld metal.

Fig. 6 shows microstructure of weld metal of an A sample in the middle of weld nugget. The microstructure of weld metal consists of mostly fine-grained martensite arranged in typical lamellar formations. Such lamellar formations prevent the austenite from transformation; therefore the retained austenite occurs in the microstructure. Besides martensite, also ferrite and both forms of bainite occur in the microstructure of weld metal.

The microstructure of DX51D + Z can be characterized as a fine-grained ferrite-perlite structure. Because of heating in resistance spot welding, continual growth of grains towards the weld metal can be observed. A significant growth of perlite grains occurs in the heat affected zone. On the boundary of the heat affected zone and the weld metal, there is bainite transformation of perlite grains.

In the part of the weld metal of DX51D + Z, a bainite-ferrite microstructure can be observed. There are dispersed ferrite grains on the boundaries of bainite grains. In the part of the weld joint of DX51D + Z, the structure of well visible

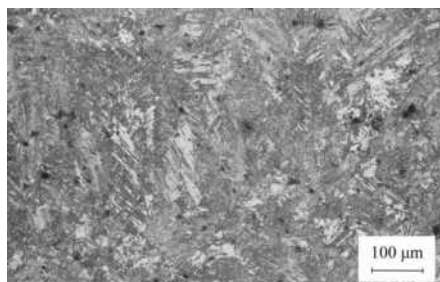


Fig. 6. Structure of weld metal in TRIP steel of an A sample

dendrites is the same as in the part of the weld nugget of TRIP steel, characteristic for solidification processes of the weld metal in resistance spot welding.

In the middle part of the weld metal, there is a narrow layer of weld metal mixing of both sheets, caused by the loading force of electrodes (Fig. 7). The core of the nugget (on the upper side of the figure) consists of martensite structure from the side of TRIP steel. Besides of martensite lamellas, ferrite grains and remains of retained austenite can be observed in the structure of TRIP steel.

On the side of deep-drawn steel, there are bainite grains with polyedric ferrite grains which were transformed into acicular ferrite.

When using welding current 7 kA, there occurs cracking in heat affected zone of TRIP steel, as shown in Fig. 8.

Current intensity had a significant influence on the height of the weld nugget. The character of cracks is intercrystalline. However, a dynamic process of welding with a hard regime was used, cracks creations occur when using welding current over 6.6 kA. Such cracks occur only in heat affected zone of TRIP steel.

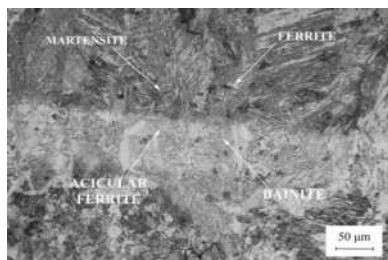


Fig. 7. Area of weld metal of both types of steel

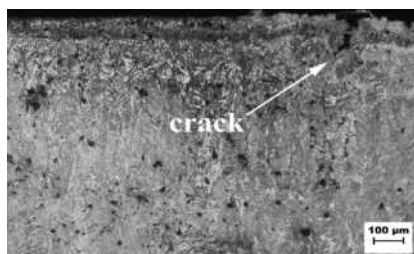


Fig. 8. Crack in the heat affected zone of TRIP steel above the weld nugget with parameters C

#### 4. Conclusions

On the basis of the conducted experiment, the following conclusions can be formed:

- Fusion weld joints occur with all chosen parameters of resistance spot welding.
- The highest tensile strength was observed in samples made with welding parameters A. The average carrying capacity of samples was 7520 N. The lowest values of carrying capacity were observed in samples made with welding parameters D, where the average value of carrying capacity decreased by 8.65 % in comparison to samples A.
- Increasing the parameters of the welding current above the value of 6.0 kA proved ineffective. In fact, the carrying capacities decreased, and we observed overheating of the weld metal and expansion of the heat affected zone.
- The metallographical analysis confirms that the chosen combination of deep-drawn sheet and high-strength sheet is suitable for resistance spot welding. The welding current has a determining influence on the weld joint. When using the welding current of 5.4 kA, weld joint was of high quality, fusible and without defects, but the weld nugget had smaller dimensions in comparison with weld nuggets made under parameters of A and B. Weld joints of high quality were made with welding currents of 6.0 kA and 6.6 kA. Welding current of 7.0 kA is not suitable for the examined thickness and sheet combination, because cracking was observed in the heat affected zone of multi-phase material of TRIP.

*The contribution is the part of project Center for research of kontrol of technical, environmental and human risks for permanent development of production and products in mechanical engineering (ITMS:26220120060).*

#### REFERENCES

1. Kaščák E., Spišák E.: *PRO-TECH-MA '07*. Progressive Technologies and Materials, Poland (2007).
2. Kaščák E., Spišák E.: *Mechanics* 73, 253 (2008).
3. Zhang H., Senkara J.: *Resistance Welding: Fundamentals and Applications*. Taylor&Francis Group, (2006).
4. Rogeona P., Carrea P., Costaa J., Sibilia G., Saindrenanb G.: *J. Mater. Proc. Technol.* 195 (2008).
5. Aslanlar S.: *Mater. Des.* 27 (2006).

**E. Spišák, E. Kaščák, J. Viňáš** (*Technical university of Košice, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Technology and Materials, Slovakia*): **Research into Properties of Joints of Combined Materials Made by Resistance Spot Welding**

The paper deals with the optimization of parameters of resistance spot welding of joints made by combination of galvanized steel sheets DX51D+Z and TRIP 40/70+Z100MBO. For evaluation of joints quality, the shear tension test according to DIN 50 124 standard was used. Some samples were prepared for metallographic analysis where the influence of the welding parameters on the structure of welded joint was observed. Influence of welding parameters on the dimensions of the weld nugget was observed too.

## EFFECT OF DIFFERENT SINTERING ADDITIVES ON THE ROOM TEMPERATURE TRIBOLOGICAL BEHAVIOUR OF Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> MICRO/NANO COMPOSITES

PETER TATARKO<sup>a</sup>, MONIKA KAŠIAROVÁ<sup>a</sup>,  
JÁN DUSZA<sup>a</sup>, PAVOL ŠAJGALÍK<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institute of Materials Research, Slovak Academy of Sciences, Watsonova 47, 040 01 Košice, <sup>b</sup> Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, Bratislava, Slovak Republic  
tatarko.peter@gmail.com

Keywords: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC, composites, rare-earth, sliding wear

### 1. Introduction

Silicon nitride (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) ceramics are gaining recognition in the market as triboelements such as ball bearings, seals, tool dies, or engine parts. Intrinsic properties like hardness, chemical inertness, low density and refractoriness are the main advantages of these kinds of materials<sup>1</sup>. Despite of the present knowledge on the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> processing routes,  $\alpha/\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phase transformation, intergranular phase composition and on the correlation between microstructural features and mechanical properties, the wear parts producers still have some restraints in their industrial scaling up<sup>1,2</sup>.

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> wear behaviour is reported to be controlled by the following mechanisms<sup>3,4</sup>: a) mechanical- or thermal-induced microcracking due to fatigue assisted stresses resulting from friction at high normal loads, b) tribochemical reaction with water vapour at low temperatures and normal loads (< 400 °C, < 10 N) and c) tribooxidation at temperatures that depend on the composition and nature of the intergranular phases.

The mechanical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based ceramics can be improved using suitable sintering additives or by the incorporation of second phase, micro- or nano- sized, into their microstructure in the form of platelets, whiskers or particles. Rare-earth (RE) oxide sintering additives are considered as ideal additives for Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> due to their high melting point and due to the fact that they control the  $\alpha \rightarrow \beta$  phase transformation rate, the grain growth anisotropy and the aspect ratio of the  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> grains<sup>5,6</sup>. Introduction of SiC nanoparticles into the silicon nitride matrix improves hardness, strength, resistance to creep, oxidation and corrosion of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics<sup>7</sup>. Regarding tribology, the addition of ceramic particles is for two main reasons: 1) to increase the fracture toughness and 2) to improve the self-lubricious properties by the selective oxidation of these compounds.

Hyuga et al.<sup>8</sup> have recently shown that the materials sintered with smaller rare-earth elements, leading to stronger grain boundary bonding strength, exhibited higher wear resistance. These results show that the wear properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics can be tailored by selecting the kinds of additives.

It is the purpose of this study to illustrate how variations in sintering additives (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) influence the tribological performance of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC micro/nano composites.

### 2. Experimental procedure

The starting mixtures of the set of five Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC micro/nano composites consisted of the following powders:  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, amorphous SiO<sub>2</sub>, carbon black and different rare-earth oxides RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (where RE = La, Nd, Y, Yb, or Lu). All compositions contained the same atomic amount of RE element. Amount of SiO<sub>2</sub> and C was calculated to achieve 5 vol.% of SiC after *in situ* carbothermal reduction process. Bulk bodies were then hot-pressed at 1750 °C with a load of 30 MPa and 0.15 MPa pressure of nitrogen during 1 hour.

X-Ray diffraction (XRD) (CuK $\alpha$  radiation, STOE powder diffraction system, Germany) was used for the characterization of the crystalline phases of the materials.

The hardness values have been measured on polished cross-sections of bars using the standard Vickers indentation method at a load of 9,8 N (LECO LM-700, USA).

Fracture toughness was measured by the Single Edge V-Notch Beam (SEVNB) method on the specimens with dimensions of 3 x 4 x 45 mm<sup>3</sup> which were notched by sliding a 3  $\mu$ m diamond paste in the root of a 600  $\mu$ m thick and 600  $\mu$ m long saw notch using a razor blade. Using this method, a notch root radius of 10  $\mu$ m or less on a 1.2 mm long notch could be achieved. The notched samples were then broken under 4-point-bending in a universal testing machine with cross-head speed of 0.5 mm min<sup>-1</sup>. The fracture toughness was then calculated using the equation given in<sup>9</sup>.

The wear behavior of the materials was studied by unlubricated ball-on-disc experiments<sup>10</sup> (DTHT 70010, Switzerland) against a polished commercial silicon nitride ball (with a diameter of 6 mm) at room temperature. The silicon nitride sintered bodies were machined into the plate specimens and the tested surface was grinded to final roughness of 3  $\mu$ m. The tests were performed in air with a relative humidity of 55  $\pm$  5 %. The applied load was 5 N, sliding distance was 500 m and the sliding speed was 0.1 m s<sup>-1</sup>. The friction coefficients were continually recorded during the tests and wear volume on each specimen was calculated from the surface profile traces (usually 4) across the wear track and perpendicular to the sliding direction using the profilometer (Mitutoyo SJ-201, USA). The wear rate (*r*) is defined as the worn volume per unit loading force, per unit sliding distance, i.e.:

$$r = \frac{V}{F \cdot L} \left[ \frac{\text{mm}^3}{\text{N} \cdot \text{m}} \right] \quad (1)$$

where *F* is loading force, [N]; *L* is total sliding distance, [m]; and *V* is worn volume, [mm<sup>3</sup>].

### 3. Results and discussions

All investigated materials exhibited a bimodal character of microstructures which consists of the elongated  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> grains embedded in the matrix of much finer Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> grains.

The materials additionally contain globular nano and submicron sized SiC particles, located intragranularly in the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> grains or intergranularly between the grains. The aspect ratio of β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> grains slightly increased with a decreasing ionic radius of rare-earth from 5.4 to 6.5 for the La- and Lu-doped composites, respectively.

The XRD results revealed β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as a major phase, RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (where RE = Y, Yb or Lu) as a secondary phase and SiC, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O as the minor phases. RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> crystalline phase was not found in the materials containing La and Nd.

Table I  
Hardness and fracture toughness of the investigated materials

Sintering additive	Radius of RE <sup>3+</sup> [Å]	Hardness [GPa]	K <sub>IC</sub> [MPa m <sup>1/2</sup> ]
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.06	16.5 ± 0.6	3.8 ± 0.1
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.98	16.9 ± 0.6	4.0 ± 0.1
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.90	17.8 ± 0.7	4.4 ± 0.2
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.87	18.9 ± 0.7	5.3 ± 0.1
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.85	18.4 ± 0.4	5.2 ± 0.1

Table I illustrates the ionic radius of used sintering additives as well as the hardness and the fracture toughness values of all the studied materials. Both the hardness and the fracture toughness slightly increased with decreasing ionic radius of RE element. The fracture toughness of silicon nitride is strongly influenced by the microstructure characteristics (such as grain diameter, aspect ratio of grains, amount of elongated grains, etc.) as well as by the chemical composition of secondary intergranular phases. The composite doped with Lu exhibited the highest aspect ratio and also the highest hardness and fracture toughness values among all materials. On the other hand, the composites with lower aspect ratio exhibited lower fracture toughness values.

Fig. 1 shows the influence of sliding radius on the friction coefficient and specific wear rate of two chosen samples (with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). No significant effect of sliding radius on these characteristics was observed, therefore radius of 3.5 mm was chosen as the only sliding radius for further experiments.

Fig. 2 shows the friction coefficient and the specific wear rate of the specimens as a function of the size of rare-earth cations for all the studied composites. The friction coefficient of materials slightly decreased with decreasing ionic radius of RE<sup>3+</sup> from the value of 0.71 to 0.64. Similarly, the specific wear rate decreased with decreasing ionic radius of

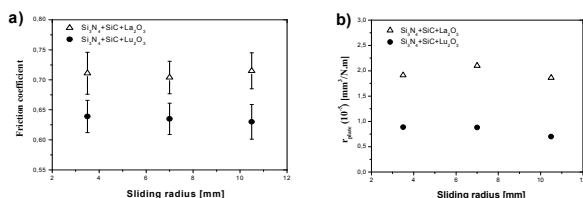


Fig. 1. Influence of sliding radius on the a) friction coefficient and b) specific wear rate of composites doped with La and Lu

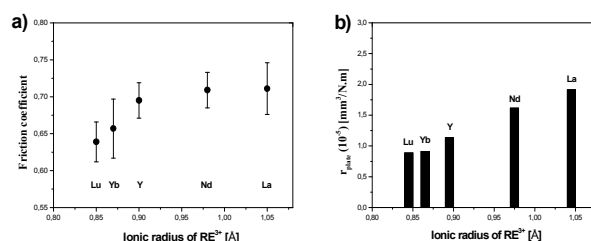


Fig. 2. Influence of different additives on the a) friction coefficient and on the b) specific wear rate of the composites

RE<sup>3+</sup> from the value of  $1.91 \times 10^{-5}$  to  $0.89 \times 10^{-5}$  [mm<sup>3</sup>/Nm] for the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC sintered with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectively.

The specific wear rate of the ball counter body showed the same trend, moreover, a significant difference between its values and the values of specific wear rate of plate samples was not observed, Fig. 3. Gomes et al.<sup>11</sup> reported that the wear rates are one order of magnitude higher for the discs, the rotating specimens, than for the pins, the stationary specimens. This effect was attributed to thermal and mechanical fatigue effects on the discs subjected to intermittent loading. These effects were not observed in the present work what is probably caused by the fact that authors used the higher sliding speeds (from 0.5 to 2 m s<sup>-1</sup>) in their work<sup>11</sup>.

Hyuga et al.<sup>8</sup> investigated the influence of rare-earth sintering additives (Lu, Yb and Y) on the wear behavior of silicon nitride monolithic ceramics and reported increasing wear rate with increasing ionic radius of RE, what is similar to this work.

Fig. 4a and Fig. 4b show the worn surfaces (examined by SEM) of the plate specimens sintered with the largest RE

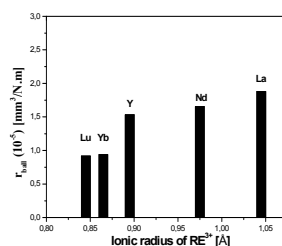


Fig. 3. Specific wear rate of the ball counter body

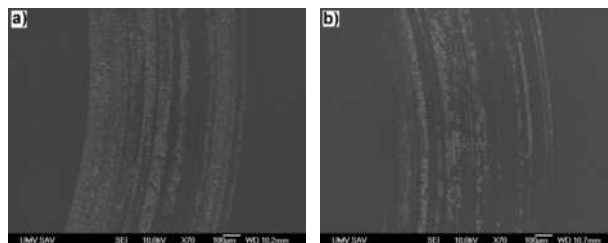


Fig. 4. Worn tracks of the composites: a) La-doped, b) Lu-doped

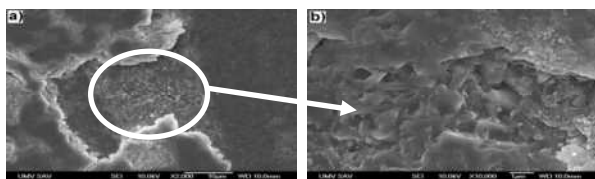


Fig. 5. Worn tracks of the composites: a) La-doped, b) Lu-doped

cation ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) and with the smallest one ( $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ), respectively. It is obvious that with increasing wear resistance the worn surface became rather smooth but adherent debris can be still observed. On the contrary, the highest amount of coherent debris was observed for the material with the highest resistance, i.e. for composite sintered with  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . The coherent debris layer, which was observed in all studied wear tracks, constitutes a tribofilm that affords some protection to the ceramic surfaces decreasing the wear coefficient of materials<sup>11</sup>. More fractured areas and a higher amount of silicon nitride debris have been observed in the wear tracks of the specimens having lower wear resistance. These fractured areas show a mixture of intergranular and transgranular failure modes in the worn surfaces.

The coherent layers formed on the wear surfaces contain large amounts of oxygen (observed by the EDX analyses), suggesting that the layers are composed mainly of the oxidation products of silicon nitride. These oxides are products formed by tribochemical reaction at the wear interface which can occur at loads less than 10 N and relatively low temperatures ( $< 400\text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>4</sup>.

The wear mechanism was the same for all the studied materials in the form of mechanical wear (micro-fracture) and tribochemical reaction. The tribochemical reaction area is characterized by a relatively smooth surface and the micro-fracture area is characterized by a rough surface and accumulated wear debris. The tribochemical reactions create a film on the tested samples and above a critical load the tribochemical film was partially removed, resulting in micro-fracture in discrete regions. These features can be clearly seen in the Fig. 5a and Fig. 5b.

Several authors<sup>5,6</sup> have recently shown that the bonding strength between grains and grain boundary phases of silicon nitrides increased with decreasing ionic radius of  $\text{RE}^{3+}$ . This results in the highest bonding strength in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  containing  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  as a sintering additive and restricts dropping of the individual silicon nitride grains during the wear experiment. It was reported<sup>12</sup> that removal of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  grains is rate controlling step in the abrasive environment. This fact together with its highest hardness and fracture toughness values are the reasons why material doped by Lu exhibited the highest wear resistance among all studied micro/nano composites.

#### 4. Conclusions

The wear resistance of studied  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -SiC micro/nano composites increased with decreasing ionic radius of rare-

earth additives. The combination of mechanical wear (micro-fracture) and tribochemical reaction was found as main wear mechanism for all the studied materials. A higher amount of coherent debris and fewer fractured areas (silicon nitride debris) were observed in the wear tracks on the specimens having higher wear resistance. Composite doped by  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  exhibited the highest hardness, fracture toughness and thus the highest wear resistance among all the studied materials.

*This work was supported by VEGA 2/0156/10, by Nanosmart Centre of Excellence of SAS and by LPP 0203-07.*

#### REFERENCES

1. Woydt M.: *Materials-based concepts for an oil-free engine*, in: *New Directions in Tribology, Mechanical Engineering Publications*, (Hutchings I. M., ed.), 459. London 1997.
2. Skopp A., Woydt M.: *Tribol. Int.* 25, 61 (1992).
3. Skopp A., Woydt M., Habig K.-H.: *Wear* 181-183, 571 (1995).
4. Dong X., Jahanmir S.: *Wear* 165, 169 (1993).
5. Becher P. F., Shibata N., Painter G. S., Averill F., van Benthem K., Lin H.-T., Waters S. B.: *J. Am. Ceram. Soc.* 93, 570 (2010).
6. Satet R. L., Hoffmann M. J.: *J. Am. Ceram. Soc.* 88, 2485 (2000).
7. Herrmann M., Schuber Ch., Rendtel A., Hübner H.: *J. Am. Ceram. Soc.* 81, 1095 (1998).
8. Hyuga H., Jones M. I., Hirao K., Yamauchi Y.: *J. Am. Ceram. Soc.* 87, 1683 (2004).
9. Kuebler J.: VAMAS-Report No. 37, EMPA, Dübendorf (1999).
10. ISO 20808, Deter. of friction and wear char. of monolithic ceramics by ball-on-disc method (2004).
11. Gomes J. R., Oliveira F. J., Silva R. F., Osendi M. I., Miranzo P.: *Wear* 239, 59 (2000).
12. Doğan C. P., Hawk J. A.: *Wear* 250, 256 (2001).

**P. Tatarko<sup>a</sup>, M. Kašiarová<sup>a</sup>, J. Dusza<sup>a</sup>, P. Šajgalík<sup>b</sup>**  
<sup>a</sup> *Institute of Materials Research, SAS, Košice*; <sup>b</sup> *Institute of Inorganic Chemistry, SAS, Bratislava, Slovakia*: **Effect of Different Sintering Additives on The Room Temperature Tribological Behaviour of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Micro/Nano Composites**

The wear resistance of hot-pressed silicon nitride/silicon carbide micro/nano composites sintered with rare-earth oxide additives ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  and  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ) has been investigated under dry sliding conditions. The friction coefficient decreased with decreasing ionic radius of rare-earth elements. Similarly, the specific wear rate significantly decreased with decreasing ionic radius of rare-earths in studied composite materials. Mechanical wear (micro-fracture) and tribochemical reaction were found as the main wear mechanisms in all investigated materials. The composites with higher hardness and fracture toughness exhibited lower both the friction coefficient and the specific wear rate.

## VPLYV TRIESKOVÉHO OBRÁBANIA A TRYSKANIA POVRCHU BALOTINOU NA ÚNAVOVÚ ODOLNOSŤ HLINÍKOVEJ ZLIATINY AW-6082-T6

FRANTIŠEK NOVÝ, OTAKAR BOKÚVKA,  
VIKTOR ŠKORÍK

Žilinská univerzita v Žiline, Strojnícka fakulta, Katedra materiálového inžinierstva, Univerzitná 1, 010 26 Žilina, Slovakia

Kľúčové slová: únavová odolnosť, trieskové obrábanie, guľôčkovanie, vnútorné napätia

### 1. Úvod

Takmer všetky súčiastky používané v automobilovom a leteckom priemysle sú vystavené účinkom dynamického zaťažovania, ktoré často spôsobuje ich zlyhanie v dôsledku únavy<sup>1</sup>. Z tohto dôvodu sa používajú rôzne tepelné, chemické, tepelno-chemické, tepelno-mechanické a mechanické postupy na zlepšenie ich únavových vlastností.

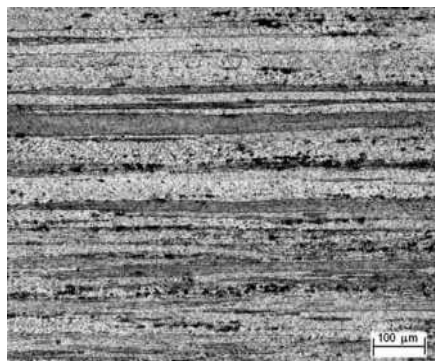
Z celého radu spôsobov úpravy a predúpravy povrchu, vstupuje do popredia tryskanie. Táto technológia patrí do skupiny mechanického opracovania povrchu základného materiálu, ktorého nástroj – tryskací prostriedok, vyvolá pri dopade v povrchových vrstvách opracovaných súčiastok plastic- kú deformáciu<sup>2,3</sup>. Správne aplikované tryskanie výrazne zvyšuje únavovú odolnosť kovových konštrukčných materiálov. Najefektívnejšie sa jeho účinky dajú využiť pri oceliach, titánových a hliníkových zliatinách<sup>4</sup>. Z pomedzi tvárnených hliníkových zliatin sú na tryskanie za účelom spevnenia povrchu a zvýšenia únavovej odolnosti vhodné len zliatiny typu 2XXX, 6XXX a 7XXX<sup>5</sup>. Zliatiny typu 6XXX patria medzi najpoužívanejšie hliníkové zliatiny. V automobilovom priemysle sú používané pre dynamicky namáhané súčiastky, a je snaha zvyšovať ich únavovú odolnosť.

Táto práca sa zaoberá experimentálnym skúmaním vplyvu trieskového obrábania (sústruženia) a tryskania povrchu balotinou na únavovú odolnosť tvárnenej hliníkovej zliatiny AW-6082-T6.

### 2. Experimenty

Experimenty boli vykonané na tvárnenej hliníkovej zliatine AW-6082-T6, vyrobenej prietlačným lisovaním v stave po umelom stárnutí na maximálnu pevnosť (stav T6). Experimentálna zliatina je komerčnej kvality a jej chemické zloženie je uvedené v tab. I. Mikroštruktúra zliatiny v stave po prietlačnom lisovaní (obr. 1) je tvorená deformovanými polyedrickými zrnami natiahnutými v smere prietlačného lisovania. V štruktúre sa nachádza veľké množstvo komplexných intermetalických fáz, ktorých identifikácia je pomerne obtiažna. V práci<sup>6</sup> boli jednotlivé intermetalické fázy identifikované pomocou EDX analýzy s následným kvantifikačným výpočtom. V tejto zliatine sú najpočetnejšie zastúpené fázy Mg<sub>2</sub>Si, Al<sub>6</sub>Mn, Al<sub>5</sub>Fe a v malej miere sa v nej vyskytuje aj fáza Al<sub>30</sub>Si<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>Mn.

Základné mechanické vlastnosti boli stanovené štandardnou ťahovou skúškou (rýchlosť deformácie  $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) v pozdĺžnom smere. Výsledky mechanických skúšok sú zhrnuté v tab. II.



Obr. 1. Mikroštruktúra hliníkovej zliatiny AW-6082-T6

Tabuľka I

Chemické zloženie hliníkovej zliatiny AW-6082-T6

Obsah prvku [hm.%]								
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
0,88	0,35	0,04	0,45	0,76	0,04	0,04	0,03	zv.

Tabuľka II

Mechanické vlastnosti hliníkovej zliatiny AW-6082-T6

Mechanické vlastnosti				
HV <sub>10/10</sub>	R <sub>e</sub> [MPa]	R <sub>m</sub> [MPa]	A <sub>5</sub> [%]	E [MPa]
116	383	407	16,9	$0,681 \cdot 10^5$

Pre kúšky na únavu boli použité skúšané tyče s geometriou a rozmermi navrhnutými podľa odporúčania<sup>7-9</sup>. Priemer mernej časti bol  $\phi = 4 \text{ mm}$ , pričom povrch prvej série tyčí bol sústružený na jemno a druhá séria tyčí mala povrch tryskaný balotinou.

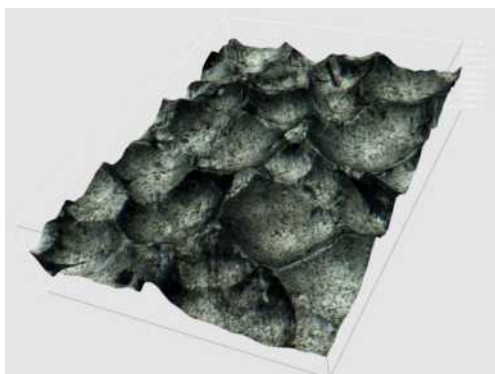
Tryskanie bolo vykonané sklenenými guľôčkami (balotinou) s priemerom 0,45 mm. Vzďialenosť medzi tryskou a povrchom vzorky bola 80 mm a uhol dopadu guľôčok bol 90°.

Topografia povrchu získaná tryskaním pri týchto podmienkach je zdokumentovaná na obr. 2.

Tryskanie malo za následok značnú deformáciu povrchu (celý povrch je pokrytý jamkami – pomerne hlboké vtlačky do povrchu skúšanej tyče), lebo každý náraz sklenenej guľôčky pôsobí ako mikroskopické kladívko, vytvára silnú plastic- kú deformáciu a zvyškové napätia v povrchovej a podpovrchovej vrstve.

Vlastnosti povrchu po tryskaní boli stanovené meraním drsnosti a meraním zvyškových napätí pomocou štandardnej röntgenovej difrakčnej metódy. Drsnosť po sústružení bola





Obr. 2. Charakter povrchového reliéfu hliníkovej zliatiny AW-6082-T6 po tryskaní balotinou

$R_a = 0,8 \mu\text{m}$  a po tryskaní  $R_a = 3,5 \mu\text{m}$ , vid'. obr. 3. Porovnanie zvyškových napätí po sústružení a po tryskaní je na obr. 4.

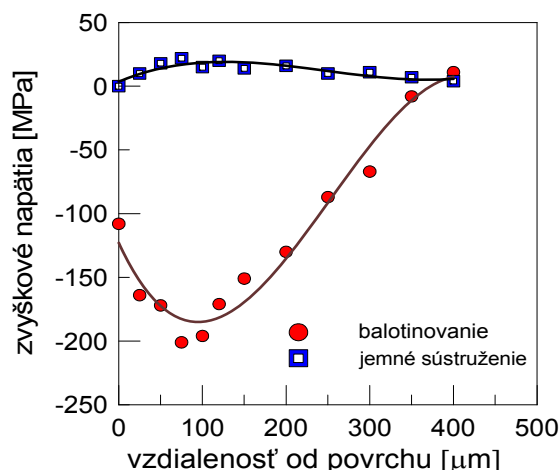
Skúšky na únavu boli robené pri vysokofrekvenčnom cyklickom zaťažovaní so súmerným zaťažovacím cyklom charakteru ťah – tlak (skúšobný stav KAUP – ŽU, frekvencia zaťažovania  $f = 20 \text{ kHz}$ , teplota  $T = 20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ , intenzívne chladenie stlačeným vzduchom, koeficient asymetrie cyklu  $R = -1$ )<sup>10</sup>. Únavová životnosť bola skúmaná v oblasti od  $10^6$  do  $2 \cdot 10^9$  cyklov.

### 3. Výsledky a diskusia

Hlavným cieľom výskumu bolo experimentálne overiť únavové vlastnosti hliníkovej zliatiny AW-6082 s jemne sústruženým povrchom a porovnať ich s únavovými vlastnosťami tejto zliatiny po tryskaní balotinou.

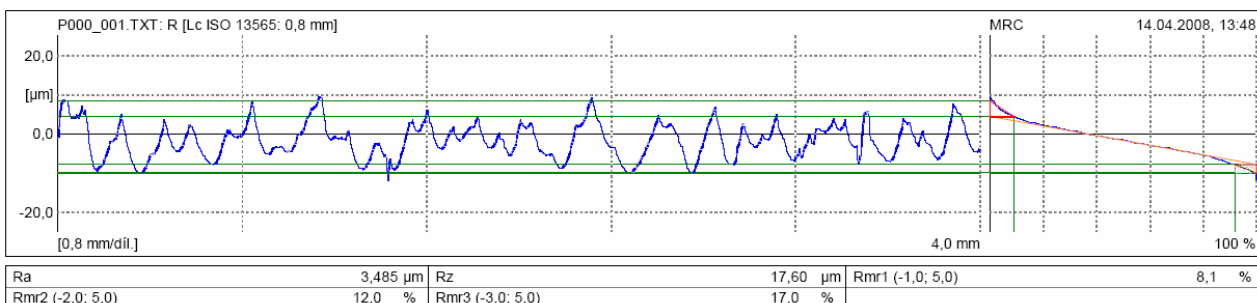
Odolnosť voči únave meraná na skúšaných tyčiach po tryskaní je vyššia ako na skúšaných tyčiach po sústružení. Pri vzťažnom počte cyklov  $10^8$  dochádza k zvýšeniu únavovej pevnosti približne o 40 MPa. Obidve krivky únavovej životnosti (obr. 5) majú plynule klesajúci charakter bez výraznej medze únavy, čo je charakteristické pre kovové materiály s kubickou plošne centrovanou mriežkou.

Povrch a lomové plochy sústružených a tryskaných skúšaných tyčí boli skúmané elektrónovou a optickou svetelnou

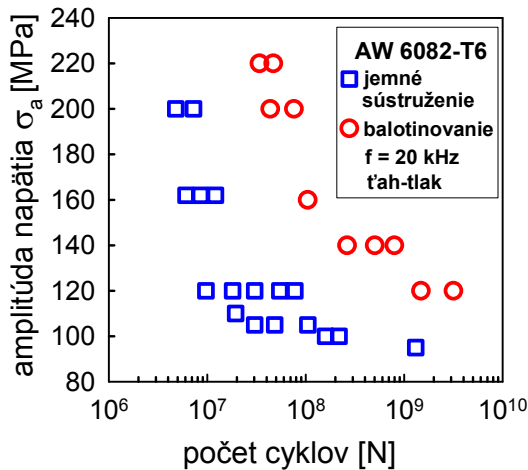


Obr. 4. Priebeh vnútorných napätí v hliníkovej zliatine AW-6082-T6 s jemne sústruženým povrchom a s povrchom tryskaným balotinou

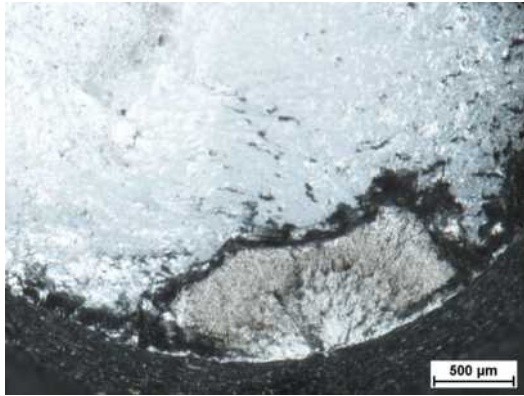
mikroskopiou, pričom bolo zistené, že dochádza len k iniciácii povrchových trhlín (obr. 6). Zmena mechanizmu iniciácie únavových trhlín pri prechode z oblasti vysokocyklovej únavy do ultravysokocyklovej únavy sa pri týchto experimentoch neprejavila. Existuje niekoľko štúdií o účinku tryskania na únavu hliníkovej zliatiny AW-6082, ktoré vykazujú podobné výsledky<sup>11–15</sup>, ale existujú taktiež niektoré štúdie, ktoré vykazujú zmenu mechanizmu povrchovej iniciácie na podpovrchovú iniciáciu únavových trhlín<sup>16</sup>. Ako je zrejme z obr. 4, tryskanie balotinou vneslo do povrchových vrstiev materiálu zvyškové napätia prevažne tlakového charakteru. Je známe, že pri nesprávne zvolených parametroch tryskania môžu v povrchových vrstvách prevládať napätia ťahového charakteru. Podobne po zvyškovom tlakovom napätí v povrchovej vrstve môže v podpovrchovej vrstve v hĺbke  $300 \div 400 \mu\text{m}$  existovať výrazná napäťová špička ťahového napätia dosahujúca hodnoty až do 200 MPa. Zmena iniciáčného mechanizmu únavových trhlín by mohla nastať jedine v prípade vzniku výrazných napäťových špičiek ťahových napätí, alebo výskytu veľkých ostrohranných inklúzií v podpovrchových vrstvách skúšaných tyčí.



Obr. 3. Profil drsnosti povrchu hliníkovej zliatiny AW-6082-T6 po tryskaní balotinou



Obr. 5. Závislosť  $\sigma_a = f(N)$ , zliatina AW-6082-T6 s jemne sústruženým povrchom a s povrchom tryskaným balotínou



Obr. 6. Povrchová iniciácia únavovej trhliny, zliatina AW-6082-T6

#### 4. Závěry

- Hliníková zliatina EN-AW-6082-T6 po tryskaní balotínou vykazovala lepšiu únavovú odolnosť v porovnaní so stavom po sústružení.
- Očakávaný pozitívny účinok vneseného tlakového napätia a deformačné spevnenie po tryskaní sa prejavili zvýšením únavovej pevnosti o 40 MPa.
- Drsnosť povrchu po tryskaní sa neprejavila negatívnym účinkom – vzniknuté mikrovruby neboli silnými iniciátormi pre únavový degraččný proces.
- Pri všetkých únavových skúškach prebiehala len povrchová iniciácia únavových trhlín. Zmena mechanizmu iniciácie únavových trhlín na podpovrchovú iniciáciu nebola pozorovaná.
- Pri voľbe spôsobu úpravy povrchu tryskaním je potrebné kvalifikovane posúdiť vlastnosti materiálu, na ktorý bude tryskanie aplikované a vhodne zvolit' parametre tryskania (druh tryskacieho prostriedku, jeho rozmery, tvar, rýchlosť dopadu, uhol dopadu, atď.), lebo výsledky

namerané pri daných podmienkach nemajú platnosť pre iné podmienky a preto ich nie je možné generalizovať.

Práca vznikla za podpory Vedeckej grantovej agentúry MŠ VVaŠ SR a SAV (grant č. 1/0262/10) a agentúry APVV (projekt SK-CZ-0091-09).

#### LITERATÚRA

1. Palček P., Chalupová M., Nicoletto G., Bokůvka O.: *Prediction of Machine Element Durability*. EDIS ŽU, Žilina, 2003.
2. Bidulský R., Actis Grande M., Kabátová M., Bidulská J.: *J. Mater. Sci. Technol.* 25, 607 (2009).
3. Brezinová J., Guzanová A.: *Scientific Bulletins of Rzeszów University of Technology: Mechanics* 73, 43 (2008).
4. Wagner L.: *Mater. Sci. Eng.* A263, 210 (1999).
5. Bidulská J., Kvačkaj T., Bidulský R., Actis Grande M.: *Kov. Mat.* 46, 339 (2008).
6. Reseteričová L., Poliak R., Palček P.: *Mater. Eng.* 15, 90 (2008).
7. Bokůvka O., Nicoletto G., Kunz L., Palček P., Chalupová M.: *Low and High-Frequency Fatigue Testing*. EDIS ŽU, Žilina 2002.
8. Puškár A.: *Vysokofrekvenčná únava materiálov*. EDIS ŽU, Žilina, 1997.
9. Salama K., Lamerand R. K.: *Ultrasonic Fatigue*. Mat. Soc. AIME., New York 1982.
10. Nový F., Bokůvka O.: *Dynamická pevnosť a únavová životnosť*. EDIS ŽU, Žilina 2010.
11. Jíša D., Liškutín P., Kruml T., Polák J.: *Int. J. Fatig.* 32, 1913 (2010).
12. Benedetti M., Bortolamedi T., Fontanari V., Frenzo F.: *Int. J. Fatig.* 26, 889 (2004).
13. Benedetti M., Fontanari V., Monelli B. D.: *Procedia Engineering* 2, 397 (2010).
14. Rodopoulos C. A., Curtis S. A., de los Rios E. R., Solis-Romero J.: *Int. J. Fatig.* 26, 849 (2004).
15. Benedetti M., Fontanari V., Scardi P., Ricardo C.L.A., Bandini M.: *Int. J. Fatig.* 31, 1225 (2009).
16. Schwerdt D., Pyttel B., Berger C.: *Int. J. Fatig* 33, 33 (2011).

**F. Nový, O. Bokůvka, V. Škorik** (*University of Žilina, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Materials Engineering, Žilina, Slovakia*): **Influence of Machining and Glass Bead Peening on Fatigue Resistance of AW-6082-T6 Aluminium Alloy**

The influence of glass bead peening on fatigue resistance of the wrought EN-AW-6082-T6 aluminium alloy was investigated in the very high cycle region. Specimens with as-machined and peened surfaces were subjected to high frequency fatigue loading. Glass bead peening process led to the formation of compressive residual stresses in the surface layer and effectively improved the fatigue resistance. The tests results showed that the fatigue strength for shot peened specimens is much higher than that for as-machined specimens in the all investigated range of cycles.

## STUDY OF DEFORMATION STATE IN TEMPER ROLLED ELECTROTECHNICAL STEELS BY EBSD METHOD

**VLADIMÍR STOYKA<sup>a</sup>, FRANTIŠEK KOVÁČ<sup>a</sup>,  
IVAN PETRYSHYNETS<sup>a</sup>, MÁRIA  
MOLNAROVÁ<sup>a</sup>, ALEXANDER GOMONNAI<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Institute of Materials Research Slovak Academy of Sciences, Watsonova 47, 040 01, Slovakia, <sup>b</sup> Institute of Electron Physics National Academy of Science of Ukraine  
vstoyka@imr.saske.sk

Key words: electrotechnical steels, temper rolling, EBSD measurements

### 1. Introduction

Electrical steels play a vital role in generation, transmission, distribution and use of electrical power. There are two principal types of electrical steel: grain oriented and non-oriented steels. The grain oriented electrotechnical steel laminations are mainly used as core material in transformers. The second type of the electrical steels is non-oriented one which used in electrical rotating equipments.

The main industrial and research activities concerning non-oriented steels are focused on achievement of increased intensity of {100} crystallographic planes parallel to the surface of the steel sheet. Steels with such texture could serve as ideal cores for the electrical rotating equipments.

There are two classes of non-oriented (NO) electrical steels: the semi-processed and the fully processed electrical steels<sup>1</sup>. The processing of fully processed NO steel comprises hot rolling, cold rolling, final annealing and coating. In the case of semi-processed material grades a temper rolling follows the annealing and a final annealing, mostly done for the stamped parts at the customer's site<sup>1</sup>. This is carried out in order to have grain growth and elimination of residual stresses<sup>1</sup>. The authors of the paper<sup>2</sup> adjusted the temper rolling process for development of particular textures {100} <0vw> in vacuum degassed NO steels to achieve possible best magnetic properties of the material. The idea here was consisted in application of deformation induced grain growth of grains with a particular orientation. The suggestion was particularly definite for vacuum degassed NO steels<sup>2</sup>. Since then this implication has become one of the major object of investigation pursued by the authors of the present paper.

Electron backscatter diffraction (EBSD), when employed as an additional characterization technique to a scanning electron microscope (SEM), enables individual grain orientations, local texture, point-to-point orientation correlations, and distributions to be determined routinely on the surfaces of bulk polycrystals on a submicron scale<sup>3</sup>.

Very important fact about the EBSD is sensitiveness of this method to the collective effects of dislocations that accumulate in the lattice during deformation. This work reviews approaches for mapping and assessing relative intensity of

plastic deformation using the EBSD method. The authors will operate with phrase of "assessing plastic deformation" throughout this work, but it is important to note that there are assessed changes in polycrystals that are the results of plastic deformation, not the "percent plasticity" itself. Further important application of the EBSD is a detection of grains orientations are most consuming the deformation energy.

### 2. Experimental part

A vacuum degassed NO electrical steel was used as experimental material. The chemical composition of the steel was as following: C – 0.0053, Mn – 0.241, Si – 0.6, P – 0.123, S – 0.0049, Cu – 0.014, Ni – 0.01, Cr – 0.031 wt.%. Strips of thickness 0.65 mm were taken after final annealing from the industrial line. The experimental materials were subjected to laboratory cold rolling process. The cold rolling intensities applied to the specimen, marked as F-01, F-02 and F-03, were 4, 6 and 8 % in thickness reduction respectively.

Crystallographic texture and plastic deformation assessment were performed by an electron back scattered diffraction (EBSD) method. The samples for the EBSD measurements were prepared by means of ion beam etching. The device used for this purpose was Precision Etching Coating System (PECS) that provides a well polished specimen surface without any excess deformation introduced during mechanical preparation. The EBSD data were collected from the longitudinal cross section plane of 1 cm long specimen. The thickness of the deformed steel sheets was 0.62, 0.61 and 0.6 mm according to applied deformation reductions. The JEOL JSM 7000F FEG scanning electron microscope was used to perform the data acquisition. The patterns of the back scattered electrons were detected by the "Nordlys-I" EBSD detector. The obtained data were processed by the CHANNEL-5, HKL software package. This software package was also used for assess and representation of plastic deformation detected in the experimental materials.

### 3. Results and discussion

In order to follow deformation spread and behavior of grains with particular orientation in temper rolled electrical steel the EBSD analyses were performed. Fig. 1 shows inverse pole figure (IPF) maps obtained from the temper rolled electrical steel. The IPF maps show crystallographic plane orientations distribution perpendicularly to the normal direction (ND) in the sample reference frame. As one can see, no significant differences, derived from the intensity of applied temper rolling, between the steels are displayed. However, the IPF maps clearly show the approximately the same distribution of main crystallographic planes ({001}, {111} and {101}) in all three specimens.

The first and most basic measurements and visualization of plastic deformation is grain boundary mapping. Grain



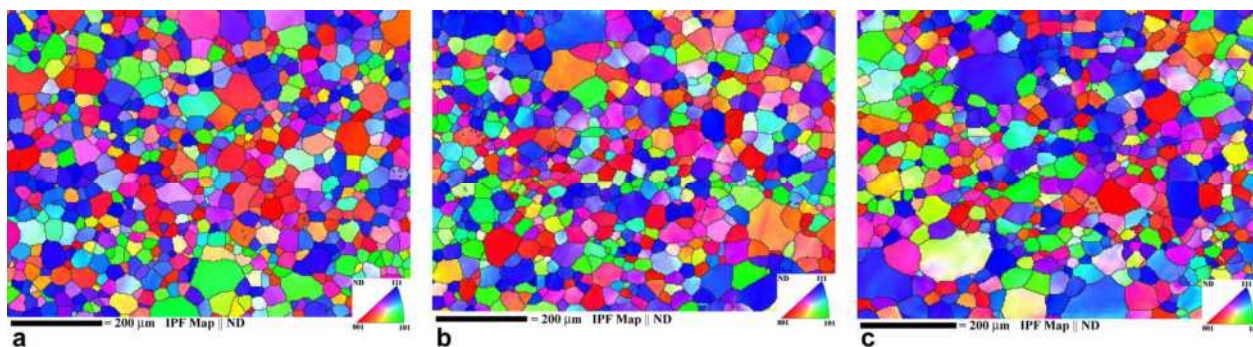


Fig. 1. Inverse pole figure (IPF) map obtained from longitudinal cross section of the a) F-01, b) F-02 and c) F-03 specimens, temper rolled at 4, 6 and 8 % in thickness reduction respectively

boundaries in EBSD are determined as locations at which the misorientation between adjacent pixels is greater than a predefined critical value. Fig. 2 represents grain boundary distribution map in the three investigated materials. The maps clearly show two principal types of grain boundaries low angle (LAGB) and high angle (HAGB). The HAGB demarcate the grains whereas the LAGB indicate the regions of accumulated plastic deformation, see Fig. 2. It is evident that the LAGB are mostly allocated at grain boundaries in F-01 material. Pronounced impact of plastic deformation is seen in F-02 and F-03 specimens. Here the deformation penetrated more inside the grains however it is hardly to estimate the real spread of the deformation.

Another misorientation approach is the local misorientation map (LMM). Here, the average misorientation between each acquired pixel and its surrounding neighbors (in case of the present work 11 neighbors) is calculated and the mean value assigns to the pixel. Such a map highlights regions of higher deformation. Misorientations over a certain value are discarded (in our case  $10^\circ$ ), so that the misorientations associated with grain boundaries are excluded. Such maps were constructed for the three investigated specimens and shown in Fig. 3. Here the regions of high deformation and its spread and intensity are clearly visible. The last can be assessed from the rainbow scale below the maps, see Fig. 3. This visualization displays a net effect of internal network of misorientation. By close inspection, one can see that the regions of high-

est local misorientation in Fig. 3 correspond somewhat to the regions of increased LAGB density as displayed in Fig. 2. However, it is hardly can be assessed the plastic deformation spread in particular grains from Fig. 2 while the LMM show clear change of local misorientation level from grain to grain. That is why on the base of these maps a data set was separated that represent crystallographic orientations possessing the highest plastic deformation level i.e. pronounced local misorientation values. Acquired data with local misorientation values larger than  $1^\circ$  were separated for F-01 specimen. The values after  $2^\circ$  were chosen for F-02 and F-03 specimens as the deformation here showed much pronounced intensity levels than in F-01 specimen, cf. Fig. 3 a, b and c. These data sets were used for calculation of orientation distribution functions (ODF). These ODF sections taken at  $\phi_2=45^\circ$  are presented in Fig. 4. The ODFs reveal grains' orientations most deformed at particular level of strain.

The Figs. 4a and 4b show the most intensively deformed grains are that with  $\{111\}\langle uv1 \rangle$  and  $\{110\}\langle 001 \rangle$  orientations. It means that at low deformation intensity, between 4–8 % of thickness reduction, these grains are deformed first. Increasing strain level leads to deformation of more grains with random orientations that can be suggested from examination of Fig. 4c. These results are in a very good agreement with the Taylor theory<sup>4</sup>, according to which the grains are deformed in dependence of them orientation in the following order  $M_{\{110\}} < M_{\{111\}} < M_{\{211\}} < M_{\{100\}}$ . Here, the  $M$  is the Taylor

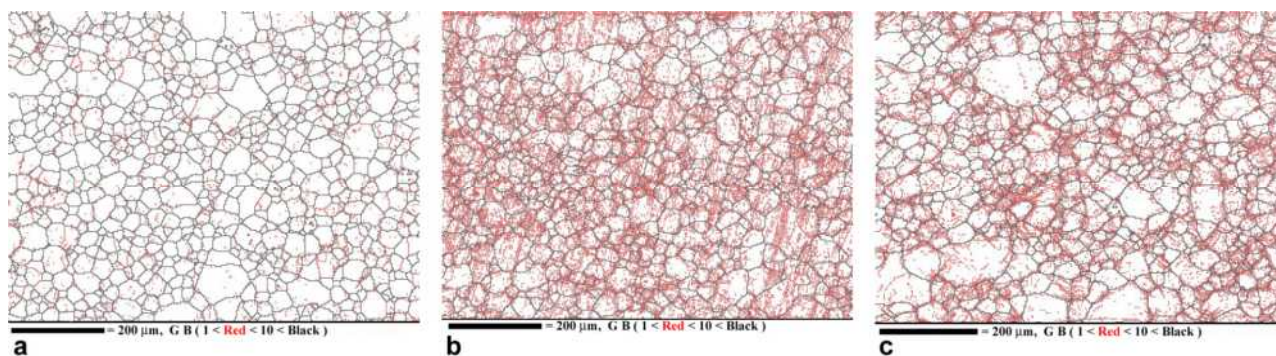


Fig. 2. Grain boundary map obtained from longitudinal cross section of the temper rolled a) FL-01, b) FL-02 and c) FL-03 samples, black lines are high angle ( $q > 10^\circ$ ) boundaries red lines are low angle ( $1^\circ < q < 10^\circ$ ) boundaries

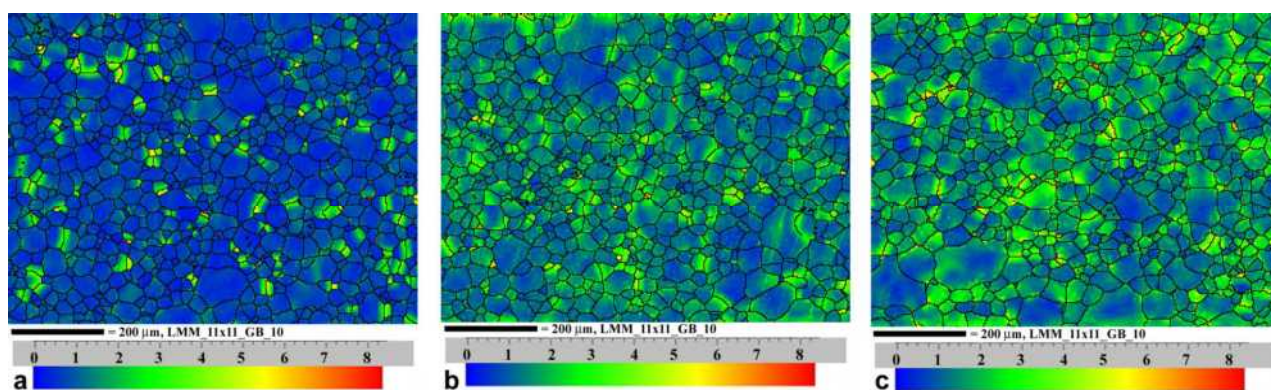


Fig. 3. Lokal misorientation map (LMM) obtained from longitudinal cross section of the temper rolled a) F-01, b) F-02 and c) F-03 samples, degree of local misorientation denoted in rainbow scale ( $0^\circ - 8^\circ$ )

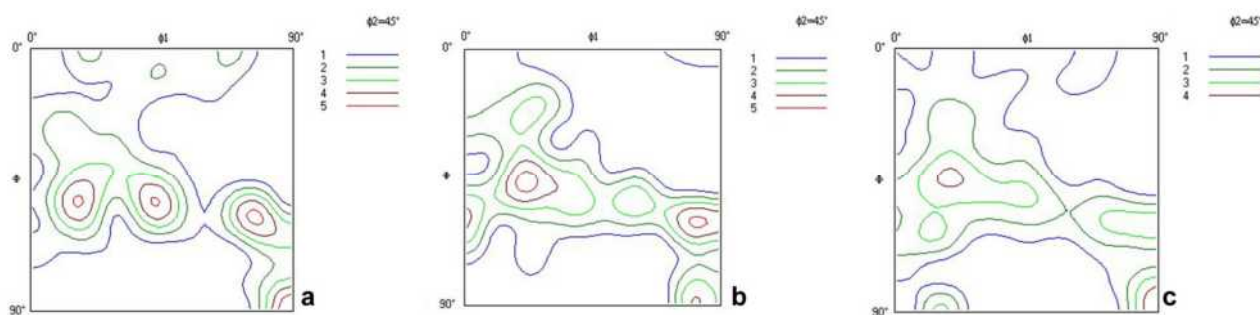


Fig. 4. ODF section at  $\phi = 45^\circ$  calculated from the data set of the most deformed regions in the temper rolled a) F-01, b) F-02 and c) F-03 samples, separated from the LMM in Fig. 3

factor determining the stress level necessary to activate a slip system in the given orientation. Hence, as one can suggest from the inspection of Fig. 4, the grains with  $\{100\}\langle 0vw \rangle$  orientation are start to deform last with the increasing of strain. These phenomena are successfully used in microstructure and texture design in vacuum degassed electrotechnical steels by the present authors<sup>5</sup>.

#### 4. Conclusions

Thus, from the present work one can draw the following conclusions:

EBSD method can be successfully applied in study of deformation behavior of the grains in polycrystals.

The achieved results are in a good agreement with the widely accepted Taylor deformation theory.

*This work was carried out within the framework of the project "New materials and technologies for energetics", ITMS 26220220061 financed through the European Regional Development Fund. The work is also partially supported by the project APPV SK-UA-0024-09.*

#### REFERENCES

1. Coombs A. J.: Phys. IV. (France) 8, 475 (1998).
2. Kovac F., Stoyka V., Petryshynets I.: JMMM 320, 627 (2008).
3. Schwartz A. J., Kumar M., Adams B. L., Field D. P.: Mater. Sci. 18, 251 (2000).
4. Humphreys F. J., Hatherly M.: *Recrystallization and related annealing phenomena*. Elsevier; Oxford 1996.
5. Kovac F., Petryshynets I., Stoyka V., Gavendova P.: Chem. Listy, this Issue, 2011.

V. Stoyka<sup>a</sup>, F. Kováč<sup>a</sup>, I. Petryshynets<sup>a</sup>, M. Molnarová<sup>a</sup>, A. Gomonnai<sup>b</sup> (<sup>a</sup> Institute of Materials Research Slovak Academy of Sciences, Košice, Slovakia, <sup>b</sup> Institute of Electron Physics National Academy of Science of Ukraine): **Study of Deformation State in Temper Rolled Electrotechnical Steels by EBSD Method**

The article deal with plastic deformation investigation in temper rolled non-oriented electrical steel by EBSD method. The study showed that grains with  $\{100\}\langle 0vw \rangle$  orientations start to deform last with the increase of deformation stress. This is in a good agreement with the Taylor theory deformation.

# VLASTNOSTI A LISOVATEĽNOSŤ KOMPOZITNÝCH POVLAKOVANÝCH Fe/SiO<sub>2</sub> PRÁŠKOV

**ANDREA MIŠKOVÁ, MARGITA KABÁTOVÁ,  
EVA DUDROVÁ**

Ústav materiálového výskumu SAV, Watsonova 47, 040 01  
Košice, Slovenská republika  
amiskova@imr.saske.sk

Kľúčové slová: kompozitné Fe/SiO<sub>2</sub> prášky, lisovateľnosť, mikroštruktúra

## 1. Úvod

Vlastnosti kompozitných materiálov sú určené vlastnosťami majoritnej a minoritnej zložky, ich objemovým podielom a spôsobom distribúcie. Táto môže mať jednorozmerný (vlákno, tyčinka), dvojrozmerný (doska, lamela), alebo trojrozmerný (priestorová sieť) charakter so stupňom continuity – od úplnej až po diskrétnu časticu. Podľa materiálu majoritnej zložky sú kompozity s keramikou, kovovou matricou a polymérovou matricou<sup>1</sup>. V posledných 15-tich rokoch sa pomerne veľká pozornosť sústredila na kompozitné povlakované prášky, hlavne na báze železa – Fe/kov, Fe/keramika, Fe/anorganika, Fe/polymér, napríklad<sup>2–4</sup>. Vhodnou kombináciou vlastností základného prášku a elektroizolačného povlaku možno pripraviť rôzne varianty takýchto materiálov, ktoré nachádzajú využitie ako magneticky mäkké materiály<sup>2,3</sup>. Ich vývoj je motivovaný snahou nahradiť konvenčné magneticky mäkké materiály (laminované plechy) lacnejším práškovým kompozitným materiálom s porovnateľnými elektromagnetickými a mechanickými vlastnosťami (straty pri premagnetizovaní, pri požadovaných hodnotách koerzívnej sily a magnetickej permeability). Predpokladom je vysoká čistota Fe prášku, vhodné tepelné spracovanie (odstránenie defektov mriežky po tvarovaní prášku), dostatočne vysoká hustota tvarovaného materiálu a dostatočne vysoký objemovo-rovnomený elektrický odpor. Kompozitné materiály s magnetickým Fe jadrom a elektroizolačnou obálkou, napr. SiO<sub>2</sub>, možno pripraviť rôznymi spôsobmi. Jednou z možností je sol-gel povlakovanie častíc Fe vrstvou SiO<sub>2</sub> (cit.<sup>5</sup>), kompaktizovanie prášku na teleso požadovaného tvaru a hustoty a následné tepelné spracovanie minimálne pri teplotách potrebných na odstránenie defektov mriežky po tvarovaní. Kritickú časť technológie prípravy P/M kompozitných materiálov predstavuje kompaktizácia povlakovaného kompozitného prášku, pričom sa má dosiahnuť čo najvyššia hustota bez poškodenia elektroizolačného povlaku. Používajú sa rôzne technológie zhutňovania, napr. aj cenovo značne náročné technológie HIP alebo MIM, ale ekonomicky najvýhodnejšie je tvarovanie povlakovaného prášku jednoduchým, prípadne opakovaným lisovaním a spekaním, čím sa dosiahne 90 až 95 % teoretická hustota kompaktizovaného materiálu<sup>9</sup>. Príspevok sa zaoberá analýzou vplyvu tvaru a veľkosti častíc práškového železa a prídavku spojív na lisovateľnosť kompozitného prášku Fe/SiO<sub>2</sub> pripraveného sol-gel metódou s hmotnostným podielom povlaku ~1,0 %.

## 2. Experiment

Povlakovaný prášok Fe/SiO<sub>2</sub> s hmotnostným podielom povlaku ~1,0 % bol pripravený sol-gel metódou podľa Yoldasa<sup>6</sup>. Sol-gel povlakované prášky boli tepelne upravené sušením pri 100 °C/3 h/vzduch (A), kalcinovaním pri 400 °C/3 h/vzduch (B) a pri 600 °C/3 h/vzduch (C). Podiel povlaku po sušení bol ~1,15 hm.%, po kalcinovaní pri 400 °C 0,97 až 0,98 hm.% a po kalcinovaní pri 600 °C ~ 2,48–2,53 hm.% (prírastok od oxidácie). Ako substrát sa použil komerčný Fe prášok ASC 100.29 (výrobca Höganäs AB<sup>7</sup>) a to v dodanom stave a po úprave mletím na guľový tvar častíc s následným vysitovaním frakcií s veľkosťou častíc 100–160 μm a 45 až 63 μm (tab. I).

Tabuľka I  
Použité varianty prášku ASC 100.29

Úprava	Veľkosť častíc, μm	Označenie
ASC 100.29 dodaný stav, nepravidelný tvar častíc	granulometria <200	NP
	100–160	N1
	45–63	N2
ASC 100.29, mletý na sférický tvar častíc žiháný 600 °C/1 h N <sub>2</sub> +10 % H <sub>2</sub>	granulometria <200	MP
	100–160	M1
	45–63	M2

Pre každý variant povlakovaných práškov bola urobená chemická analýza obsahu Si, Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup>. Na základe chemickej analýzy a hmotnostnej bilancie procesu povlakovania sa vypočítal podiel zložiek povlaku Tab. II a teoretická hustota materiálu povlakovaného prášku. Podľa príslušných SN noriem boli merané sypané vlastnosti (sypaná hustota, hustota po strasení a frikčný index) povlakovaných práškov. Lisovaním za studena jednoosovým tlakom 50 až 800 MPa sa vyrobili cylindrické vzorky Φ10 x 5 mm<sup>3</sup>. Lisovateľnosť bola hodnotená závislosťou pórovitosti P (%) na lisovacom tlaku p (MPa). Lisovacie krivky boli kvantifikované parametrami K, n lisovacej rovnice<sup>8</sup>:

$$P = P_0 \cdot \exp(-K \cdot p^n) \quad (1)$$

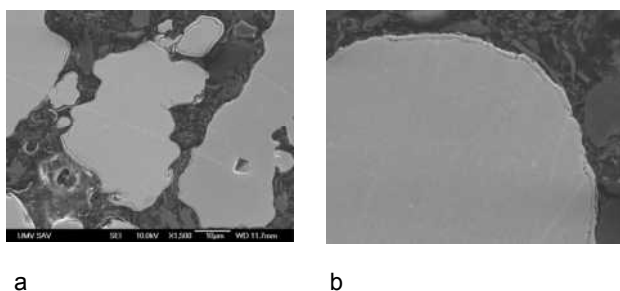
Mikroskopicky bola analyzovaná mikroštruktúra povlakovaných častíc a výliskov (Olympus GX71).

## 3. Výsledky a diskusia

Mikroštruktúra a vlastnosti práškov Fe/SiO<sub>2</sub>

Na obr. 1a je metalografický výbrus rezu častice povlakovaného a kalcinovaného (400 °C) prášku Fe/SiO<sub>2</sub> na báze ASC 100.29 s časticami v dodanom stave (NP-B) a na obr. 1b je rez časticou prášku M1-B na báze ASC 100.29 po úprave mletím a žiháním. Pri veľkom zväčšení vidieť, že povlak je





Obr. 1. Povlakované častice NP-B (a), MP-B,3000x (b)

Tabuľka II

Zloženie povlaku Fe/SiO<sub>2</sub> po sušení a kalcinovaní (podľa<sup>6</sup>)

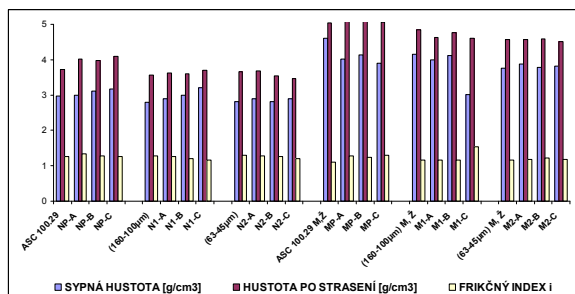
Typ prášku	Chemické zloženie
Fe/SiO <sub>2</sub> , sušený 100 °C	Si(OH) <sub>4</sub> , α-FeOOH, γ-FeOOH
Fe/SiO <sub>2</sub> , kalc. 400 °C	amorfný SiO <sub>2</sub> , α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Fe/SiO <sub>2</sub> , kalc. 600 °C	SiO <sub>2</sub> , α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

tvorený vrstvami Tab. II, ktoré boli identifikované RTG analýzou pri povlakoch väčšej hrúbky<sup>6</sup>. Hrúbka povlaku je ~ 300 nm a dobre sleduje nerovnosti povrchu častice. Defekty povlaku, ako popraskanie alebo nesúdržnosť sa vyskytli iba sporadicky, hlavne u častíc nepravidelného tvaru

Na obr. 2 sú sypné vlastnosti práškov, vidieť že, prášky na so sférickými Fe časticami majú vyššiu sypnú hustotu pri porovnaní s časticami nepravidelného tvaru. Zmenšovanie veľkosti častíc nepravidelného aj sférického tvaru vedie k zvýšeniu sypnej hustoty. Rovnakú tendenciu má aj hustota po strasení. Frikčný index práškov s časticami nepravidelného tvaru je 1,25–1,31, pre sférický tvar je 1,09–1,17.

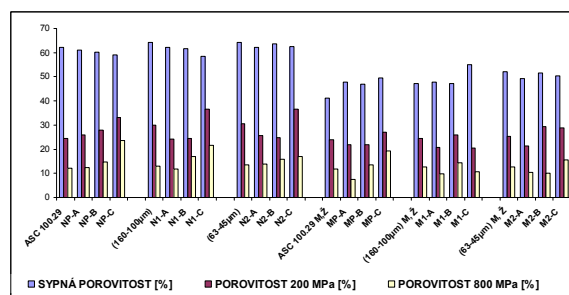
Lisovateľnosť práškov Fe/SiO<sub>2</sub>

Na obr. 3 sú hodnoty sypnej pórovitosti, pórovitosti po lisovaní tlakom 200 a 800 MPa pre všetky varianty práškov. Vidieť, že nižšia hodnota sypnej pórovitosti práškov so sférickými časticami vedie k lepšej lisovateľnosti/nížšej pórovitosti pri tlaku 200 MPa, ale aj pri tlaku 800 MPa. Pozitívny vplyv sférického tvaru častíc na lisovateľnosť sa prejavil hlavne pri práškoch po tepelnej úprave sušením.

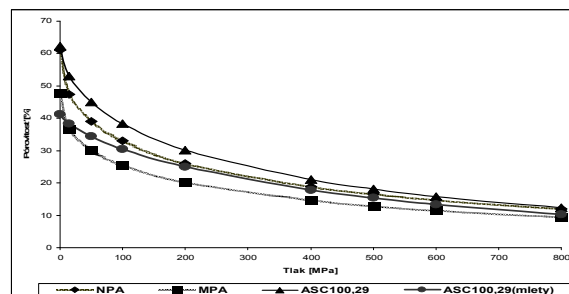
Obr. 2. Sypné vlastnosti povlakovaných práškov Fe/SiO<sub>2</sub> a prášku ASC 100.29 (všetky tvarové aj veľkostné varianty)

Na obr. 4 sú lisovacie krivky povlakovaných práškov aj nepovlakovaných práškov NP-A a ASC 100.29 s časticami nepravidelného tvaru (<200 μm) a s časticami sférického tvaru MP-A a ASC 100.29 (<160 μm) po tepelnej úprave sušením. Vidieť, že prášky s povlakovanými časticami majú nižšiu sypnú pórovitosť a lepšie sa zhutňujú, hlavne pri nižších tlakoch. Podstatou je želatinový charakter povlaku, ktorý má pozitívny vplyv na zhutňovanie premiestňovaním častíc. V oblasti tlakov nad ~ 400 MPa je lisovateľnosť kontrolovaná plastickou deformáciou Fe matrice. Podobná závislosť zhutňovania na tlaku bola identifikovaná aj v prípade práškov kalcinovaných pri 400 °C.

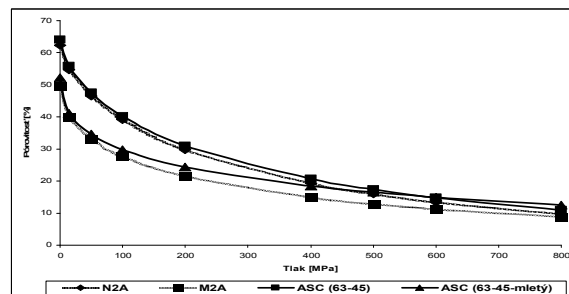
Na obr. 5 sú lisovacie krivky povlakovaných a nepovlakovaných práškov s veľkosťou častíc 45–63 μm nepravidelného aj sférického tvaru (N2-A a M2-A) po tepelnej úprave sušením. Obrázok ukazuje zreteľne vyššie zhutňo-



Obr. 3. Hodnoty pórovitosti všetkých variantov práškov po lisovaní tlakom 800 MPa



Obr. 4. Lisovacie krivky nemletých práškov NP-A a ASC (&lt; 200 μm) a mletých MP-A a ASC (&lt; 160 μm) po sušení



Obr. 5. Lisovacie krivky nemletých práškov N2-A a ASC (45–63 μm) a mletých M2-A a ASC (45–63 μm) po sušení



vane práškov so sférickými časticami, čo je dané lepším usporiadaním častíc už pri nasypaní ako aj efektívnejším zhustením premiestnením častíc. V rozsahu tlakov nad ~ 400 MPa sa zhusťovanie riadi plastickou deformáciou Fe matrice. Podobnú tendenciu ukázali aj lisovacie krivky práškov s časticami 100–160  $\mu\text{m}$  po sušení, ale aj po kalcinovaní pri 400 °C. Kalcinácia pri 600 °C výrazne zhoršuje lisovateľnosť, príčinou je vznik oxidov Fe na povrchu častíc. Bola preukázaná veľmi dobrá korelácia experimentálnych lisovacích kriviek s rovnicou (1). Koeficienty korelácie  $r$  boli v rozsahu 0,9065 až 0,9838.

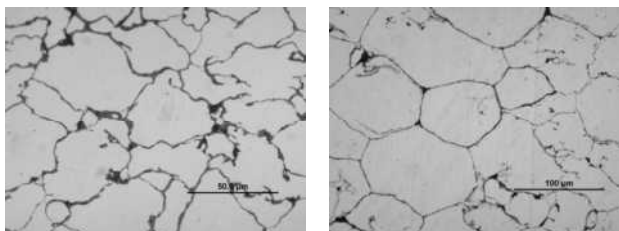
S cieľom zlepšenia lisovateľnosti a súdržnosti výliskov bol študovaný vplyv prídavku spojív k povlakovaným Fe/SiO<sub>2</sub> práškom kalcinovaných pri 400 °C. Použili sa dva typy spojív Silan a sódna-kremičité sklo, obe v množstve 1 hm.%. Po pridaní spojív boli prášky sušené pri 50 °C 30 min/vzduch. Boli merané ich sypané vlastnosti a boli urobené skúšky lisovateľnosti. Prídavok Silanu výrazne zlepšil zhusťovanie prášku už v prvých etapách lisovania a pri tlaku 800 MPa klesla pórovitosť na  $P = 6,5\text{--}3,4\%$ . Tento efekt bol najvýraznejší v prípade sférických častíc veľkosti 100–160  $\mu\text{m}$ . Pozitívny, ale menej výrazný vplyv mal prídavok sódna-kremičitého skla; pri  $p = 800$  MPa klesla pórovitosť výliskov zo sférických povlakovaných častíc na 6,4–8,0 %. Pórovitosť analogických vzoriek bez spojív bola 14,6 %. Obe spojivá majú pozitívny vplyv na súdržnosť a pevnosť výliskov a to aj pri nízkych lisovacích tlakoch.

#### Mikroštruktúra výliskov

Mikroštruktúra výliskov po lisovaní tlakom 800 MPa, obr. 6 a, b, ukazuje, že povlak tvorí súvislú sieťovinu, bez mikroskopicky zreteľných prasklín alebo inej deštrukcie aj pri použití vysokého lisovacieho tlaku. Zachovanie súvislej sieťoviny vo výlisku svedčí o dobrej súdržnosti povlaku so substrátom počas manipulácie s práškom aj počas lisovania. Morfológia sieťoviny je určená geometriou deformovaných častíc Fe prášku, čo znamená, že lisovateľnosť je kontrolovaná schopnosťou matrice plasticky sa deformovať. To potvrdili aj koeficienty korelácie experimentálnych hodnôt s rovnicou (1).

#### 4. Závery

Sol-gel povlakovaním boli pripravené povlakované prášky Fe/SiO<sub>2</sub> s hmotnostným podielom povlaku ~ 1,0 hm.%



a

b

Obr. 6.a,b Mikroštruktúra výliskov z prášku N2-B (a), z prášku M2-B (b)

a hrúbkou ~ 300 nm. Povlak bol rovnomerný bez zreteľnejších defektov typu popraskania alebo nesúdržnosti.

Povlakované prášky so sférickými časticami majú vyššiu sypanú hustotu aj hustotu po strasení. Pozitívny vplyv na obe charakteristiky má aj znižovanie veľkosti častíc a tepelná úprava sušením a kalcináciou pri 400 °C.

Prášky so sférickými časticami, hlavne po úprave sušením, majú lepšiu lisovateľnosť ako prášky s časticami nepravidelného tvaru, čo súvisí s efektívnejším zhustením premiestňovaním častíc v oblasti nižších tlakov; pri tlakoch nad 400 MPa je zhusťovanie kontrolované plastickou deformáciou Fe matrice.

Prídavok spojív, (Silan a sódna-kremičité sklo) k práškom Fe/SiO<sub>2</sub> výrazne zlepšuje zhusťovanie; prídavkom Silanu sa pri tlaku 800 MPa dosiahlo zhustenie až na 95 % teoretickej hustoty. Obe spojivá majú pozitívny vplyv na súdržnosť a pevnosť výliskov.

Z hľadiska lisovateľnosti sú najvýhodnejšie prášky Fe/SiO<sub>2</sub> so sférickými časticami veľkosti 100–160  $\mu\text{m}$  a 43–65  $\mu\text{m}$  po tepelnej úprave sušením, prípadne kalcináciou pri 400 °C s prídavkom Silanu ako spojiva.

*Príspevok bol spracovaný na základe výsledkov riešenia projektu LPP-0246-07. Autori ďakujú Agentúre APVV za poskytnutie finančných prostriedkov na jeho riešenie.*

#### LITERATÚRA

1. Rosso M.: J. Mater. Process. Technol. 175, 364 (2006).
2. Gilbert I., Bull S., Evans T., Stephenson J., Desa A.: J. Mater. Sci. 39, 457 (2004).
3. Maeda T. et al.: SEI Technical Review 60, (2005).
4. Law K., Hsu D. K. et al.: Acta Mater. 44, 2101 (1996).
5. Yoldas B. E.: J. Non-Crystalline Sol. 147&148, 614 (1992).
6. Brunckova H., Kabatova M., Dudrova E.: Surf. Interface Anal. 42, 13 (2010).
7. Höganäs A. B.: Firemný informačný materiál ASC 100. 29 (2008).
8. Parilák L., Dudrová E., Bidulský R., Kabátová M.: PM World Congress and Exhibition Euro PM 2004 Viedeň, 17-21.10.2004 (H. Danninger, R. Ratzl, ed.). EPMA, 593 (2004).

**A. Mišková, M. Kabátová, E. Dudrová** (Institute of Materials Research Slovak Academy of Sciences, Košice, Slovakia): **Properties and Compressibility of Composite Coated Fe/SiO<sub>2</sub> Powders**

Contribution deals with the effect of both size and shape of Fe particles and addition of binders as well on the compressibility of composite coated powders Fe/SiO<sub>2</sub> (~ 1 wt.% SiO<sub>2</sub>; coating thickness of ~ 300 nm) prepared by sol-gel method. The compressibility of coated powders is controlled by plastic deformation of iron matrix without substantial effect of SiO<sub>2</sub> coating. In terms of compressibility the best are the Fe/SiO<sub>2</sub> powder variants prepared on the basis of Fe powder with spherical particles of the size 100–160  $\mu\text{m}$  and/or 43–65  $\mu\text{m}$  processed by drying at 100 °C or by calcination at 400 °C with an addition of Silane as a binder.

## ŠTRUKTÚRA A ŽIARUPEVNOSŤ ROVNORODÝCH A NEROVNORODÝCH ZVAROVÝCH SPOJOV OCELE T92

LADISLAV FALAT<sup>a</sup>, JÁN KEPÍČ<sup>a</sup>, ANNA VÝROSTKOVÁ<sup>a</sup>, MILAN SVOBODA<sup>b</sup>, PETER BRZIAK<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Ústav materiálového výskumu SAV, Watsonova 47, 040 01 Košice, Slovenská republika, <sup>b</sup> Ústav fyziky materiálov AVČR, Žižkova 22, 616 62 Brno, Česká republika, <sup>c</sup> Výskumný ústav zvaračský – Priemyselny Inštitút SR, Račianska 71, 832 59 Bratislava, Slovenská republika  
lfalat@imr.saske.sk

Kľúčové slová: žiarupevná oceľ T92, zvarové spoje, štruktúra, creep

### 1. Úvod

Súčasný trend v energetike je charakterizovaný snahou o zvyšovanie tepelnej účinnosti kotlových zariadení, ktoré je možné dosiahnuť zvyšovaním teploty pary na výstupe prehrievačov<sup>1</sup>. Z hľadiska namáhania a možného porušovania sú kritickými miestami kotlových konštrukcií najmä zvarové spoje<sup>2</sup>. V častiach parných kotlov pracujúcich pri rovnakých podmienkach sa používajú rovnorodé zvarové spoje, t.j. spoje medzi materiálmi s rovnakým chemickým zložením. V primárnej časti kotlov sú na konštrukciu výparníkov používané nízkochrómové (0,5–1 % Cr) resp. strednechrómové (2,5 % Cr) feritické ocele<sup>1,3</sup>. Vo vysokoteplotnom okruhu sú masívne časti kotla konštruované z vysokochrómových (9 až 12 % Cr) feritických ocelí<sup>4</sup>. Prehrievače pary sú vyrábané z Cr-Ni austenitických ocelí<sup>5</sup>. Keďže kotlové zariadenie pozostáva z obvodov pracujúcich pri rôznych podmienkach, sú pre jeho konštrukciu nevyhnutné aj nerovnorodé zvarové spoje, t.j. spoje medzi materiálmi s rôznym chemickým zložením.

K porušovaniu zvarových spojov počas creepu môže dochádzať viacerými spôsobmi. Pomerne častým spôsobom porušovania nerovnorodých spojov býva „porušovanie typu III resp. IIIa“ v uhlíkom ochudobnenej teplom ovplyvnenej oblasti (TOO). Tvorba oduhličenej zóny je spôsobená difúziou uhlíka proti koncentračnému spádu v dôsledku gradientu chemického potenciálu<sup>6–8</sup>. Typickým spôsobom porušovania rovnorodých spojov feritických ocelí je „porušovanie typu IV“ v jemnozrnej interkritickej TOO<sup>3</sup>.

Cieľom predkladanej práce bolo štúdium rovnorodých feriticko/feritických a nerovnorodých feriticko/austenitických zvarových spojov z hľadiska ich štruktúry a creepových charakteristík. Fázové zloženie základných materiálov je známe (cit.<sup>9–14</sup>) a preto nebolo predmetom bádania v tejto práci.

### 2. Experimentálny materiál a procedúry

Rúrky základných materiálov (D = 38 mm, h = 5,6 mm) boli obvodovo zvarované metódou TIG. V prípade rovnorodých spojov T92+T92 bol použitý prídavný materiál na báze ocele

T92. V prípade nerovnorodých spojov T92+TP316H bola ako prídavný materiál použitá Ni-zliatina Nirod 600. Rovnorodé spoje boli zvarované vyšším prúdom (120–160 A) než nerovnorodé spoje (70–110 A). Po zvarení boli oba typy zvarových spojov tepelne spracované za rovnakých podmienok (760 °C/1 h/vzduch). Štruktúra zvarových spojov bola skúmaná pomocou svetelnej a elektrónovej mikroskopie. Creepové „cross-weld“ skúšky boli realizované pomocou ťahových vzoriek (L<sub>0</sub> = 40 mm, d<sub>0</sub> = 4 mm). Chemické zloženia základných a prídavných materiálov použitých pri výrobe zvarových spojov sú uvedené v tab. I.

Tabuľka I

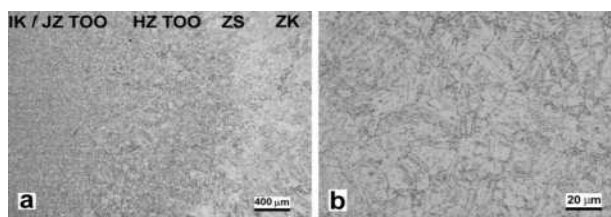
Chemické zloženie [hm. %] použitých materiálov

Materiál	C	H	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	W	Ni	Fe	Al	N	Nb	Ti
T92	0.11	0.029	0.31	0.45	0.019	0.001	9.33	0.21	1.27	0.0033	0.32	0.014	0.01	0.029	-
TP316H	0.02	-	0.01	1.77	0.031	0.001	16.76	2.15	-	-	11.12	-	-	-	-
Nirod 600	0.01	-	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	-	-	-	0.01	-	-	0.01	0.01

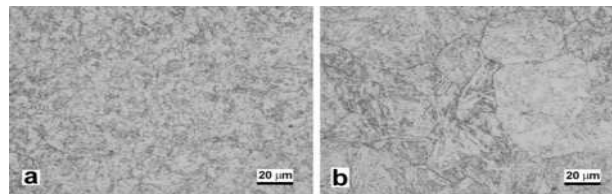
### 3. Výsledky a diskusia

#### 3.1. Štruktúra zvarového spoja T92+T92

Na obr. 1a je celkový pohľad na štruktúru zvarového spoja T92+T92 a na obr. 1b je detail popustenej martenzitickej štruktúry neovplyvnenej základného materiálu (ZM) ocele T92. Keďže štruktúra rovnorodého spoja je symetrická k stredovej osi zvaru, je postačujúce analyzovať len jednu polovicu zvaru. Jednotlivé regióny spoja sú: (IK / JZ / HZ) TOO – (interkritickej / jemnozrnná / hrubozrnná) teplom ovplyvnená oblasť, ZS – zóna stavenia, ZK – zvarový kov.



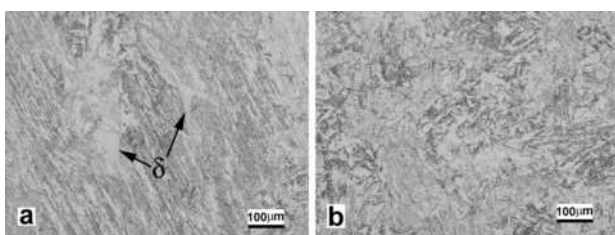
Obr. 1. a) Štruktúra zvarového spoja T92+T92; b) Štruktúra základného materiálu ocele T92



Obr. 2. a) Štruktúra interkritickej resp. jemnozrnej TOO; b) Štruktúra hrubozrnej TOO

Detailné štruktúry ďalších regiónov sú na obr. 2 a 3. Plynulý prechod medzi interkritickou a jemnozrnnou TOO je na obr. 2a. Keďže oba tieto regióny sú jemnozrnné, nie je možné ich rozlíšiť vo svetelnej mikroskopii. Na obr. 2b je štruktúra hrubozrnnnej TOO. Veľkosť primárnych austenitických zŕn v tejto oblasti je väčšia než v ZM ocele T92 (obr. 1b).

Obr. 3a dokumentuje štruktúru zvarového kovu v blízkosti zóny stavenia. V štruktúre je možné pozorovať prítomnosť  $\delta$ -feritu. Na obr. 3b je zobrazená štruktúra centrálnej časti zvaru s viditeľným striedaním oblastí „čerstvých“ zvarových húseníc (vysokokонтрастné oblasti) s oblasťami medzi-húsenicových TOO (matné oblasti).

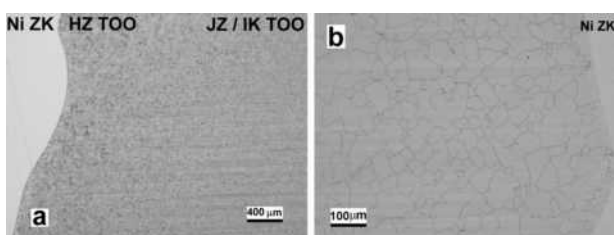


Obr. 3. a) Štruktúra zvarového kovu v blízkosti zóny stavenia; b) Štruktúra centrálnej časti zvarového kovu

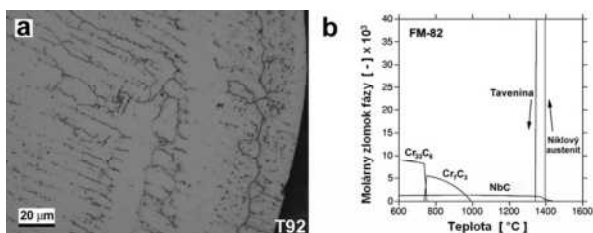
### 3.2. Štruktúra zvarového spoja T92+TP316H

Na obr. 4a je celkový pohľad na štruktúru feritickej časti zvarového spoja T92+TP316H vedľa Ni zvarového kovu (Ni ZK). Štruktúry sub-regiónov TOO sú analogické ako v prípade TOO zvarového spoja T92+T92 (obr. 2) a preto nebudú opätovne dokumentované. Štruktúra austenitickej časti spoja T92+TP316H (obr. 4b) je minimálne ovplyvnená teplotným cyklom zvarovania.

Štruktúra Ni zvarového kovu Nirod 600 v blízkosti roz-



Obr. 4. a) Štruktúra feritickej časti spoja T92+TP316H; b) Štruktúra austenitickej časti spoja T92+TP316H



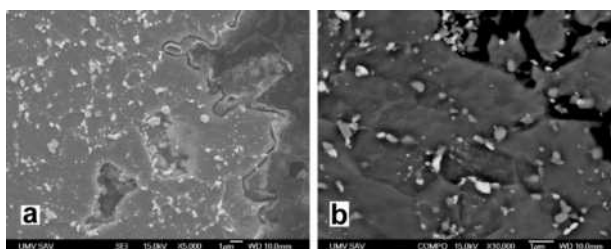
Obr. 5. a) Štruktúra zvarového kovu Nirod 600; b) Fázový diagram Ni zliatiny FM-82 (cit.<sup>15</sup>)

hrania s T92 oceľou je na obr. 5a. Fázový diagram zliatiny FM-82 veľmi podobného chemického zloženia ako Nirod 600, vypočítaný Ramirezom a Lippoldom<sup>15</sup> je znázornený na obr. 5b.

Štruktúra Ni ZK je veľmi heterogénna s ohľadom na veľkosť a morfológiu zŕn ako aj distribúciu precipitácie. V štruktúre je pozorovateľná prítomnosť tzv. hranice typu II (dlhá hranica orientovaná paralelne k hranici stavenia s oceľou T92, viď pravú časť obr. 5a). Ďalej sú v štruktúre dobre rozpoznateľné kryštalizačné hranice a subhranice (t.j. hranice dendritických buniek). Fázová analýza publikovaná v predchádzajúcej práci<sup>16</sup> potvrdila prítomnosť intragranulárnych karbidov NbC ako aj intergranulárnych karbidov  $Cr_{23}C_6$ .

### 3.3. Štruktúra zvarových spojov po creepe

Rovnorodé aj nerovnorodé zvarové spoje boli porušované v jemnozrnnnej interkritickej TOO, t.j. spôsobom „porušovania typu IV“. Na obr. 6a je vidieť lomovú čiaru a štruktúru IK TOO zobrazenú pomocou rastrovacej elektrónovej mikroskopie (REM) v režime sekundárnych elektrónov (SE). Charakter lomovej čiary indikuje interkryštalické tvárne porušenie. Z obrázka je zrejmé aj súvislosť medzi tvorbou creepových kavit a prítomnosťou zhrubnutých častíc precipitátov popr. ich zhlukov. Na obr. 6b je štruktúra IK TOO zobrazená pomocou REM v režime spätne odrazených elektrónov (BSE), umožňujúcim rozlíšenie karbidických  $Cr_{23}C_6$ , resp. karbonitridických  $(V,Nb)(C,N)$  precipitátov („sivé“ častice) od intermetalickej Lavesovej fázy  $Fe_2(W,Mo)$  („ostro-biele“ častice).

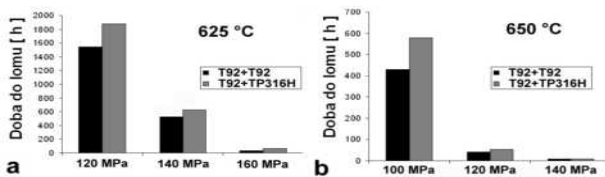


Obr. 6. a) Štruktúra IK TOO zobrazená v režime SE; b) Štruktúra IK TOO zobrazená v režime BSE

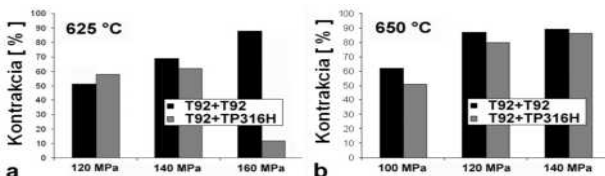
### 3.4. Creepové charakteristiky zvarových spojov

Hodnoty napäťových exponentov ( $n$ ) a creepových aktivačných energií ( $Q_c$ ) skúmaných zvarových spojov boli publikované v práci<sup>16</sup>. Hodnoty  $n$  a  $Q_c$  nerovnorodých spojov T92+TP316H boli nižšie než u rovnorodých spojov T92+T92 v dôsledku rozdielnej deformačnej schopnosti feritických a austenitických materiálov. Napr. aj Kloc a kol. (cit.<sup>17</sup>) zistili, že hodnoty  $n$  a  $Q_c$  austenitickej ocele AISI 316 sú nižšie než u feritickej ocele P91. Keďže rovnorodé aj nerovnorodé zvarové spoje boli porušované rovnakým spôsobom (obr. 6), je účelné vzájomné porovnanie creepovej životnosti (obr. 7) ako aj kontrakcie (obr. 8) u týchto spojov.

Počet experimentálnych dát v obr. 7 a 8 je obmedzený, pretože mnoho testov bolo prerušených v štádiu sekundárneho creepu. Creepová životnosť rovnorodých spojov bola nižšia než u nerovnorodých spojov (obr. 7). Navyše hodnoty kontrakcie rovnorodých spojov boli spravidla vyššie než u nerov-



Obr. 7. a) Creepová životnosť spojov po creepe pri 625 °C; b) Creepová životnosť spojov po creepe pri 650 °C



Obr. 8. a) Kontrakcia zvarových spojov po creepe pri 625 °C; b) Kontrakcia zvarových spojov po creepe pri 650 °C

norodých spojov (obr. 8). S ohľadom na vysokú štruktúrnú heterogenitu skúmaných spojov a komplexnosť ich creepového správania, nie je možné uvedené rozdiely triviálne vysvetliť. Javí sa, že rozdielne deformačné charakteristiky jednotlivých regiónov zvarových spojov majú vplyv aj na finálne lomové charakteristiky. Navyše, použitie vyššieho prúdu pri zváraní rovnorodých spojov zrejme viedlo k výraznejšej degradácii TOO, čo mohlo prispieť k zhoršeniu ich creepovej životnosti v porovnaní s nerovnorodými spojmami.

#### 4. Zhrnutie a záver

Zo štúdií zameraných na štruktúrne a creepové charakteristiky rovnorodých a nerovnorodých zvarových spojov ocele T92 vyplynuli nasledovné závery:

- Štruktúra feritickej ocele (T92) skúmaných zvarových spojov v blízkosti rozhrania so zvarovým kovom vykazuje výraznú TOO, pozostávajúcu z hrubozrnnej a jemnozrnnej časti, ako následok transformačných procesov počas teplotného cyklu zvárania.
- Tepelné ovplyvnenie austenitickej ocele (TP316H) nerovnorodých zvarových spojov je minimálne v dôsledku jej pôvodnej už plne zrekryštalizovanej hrubozrnnej austenitickej štruktúry.
- Rovnorodé spoje T92+T92 a nerovnorodé spoje T92+TP316H vykazujú kvalitatívne rovnaké creepové lomové správanie, avšak rozdielnú creepovú životnosť, čo možno zrejme pripísať ich rozdielnym deformačným charakteristikám aj podmienkam zvárania.

Práca bola realizovaná za finančnej podpory projektov APVV 99-045105 a VEGA 2/0128/10. Autori príspevku vyslovujú poďakovanie Doc. Ing. Jozefovi Pechovi, CSc. (SES, a.s. Tlmače) za experimentálne zvarové spoje a cenné konzultácie.

#### LITERATÚRA

1. Pecha J.: *Zváranie moderných žiarupevných ocelí pre energetické zariadenia*. STU, Bratislava 2007.
2. Michel J., Mihaliková M.: *Acta Metall. Slovaca* 6, 109 (2000).
3. Zifčák P., Brziak P., Balog M., Bošanský J., Srnka M.: *Acta Metall. Slovaca* 14, 196 (2008).
4. Pecha J.: *Acta Metall. Slovaca* 11, 89 (2005).
5. Sireesha M., Shankar V., Albert S.K., Sundaresan S.: *Mater. Sci. Eng. A292*, 74 (2000).
6. Dobrovský L., Řeháčková L., Dobrovská J., Stránský K., Dobrovská V.: *Acta Metall. Slovaca* 11, 259 (2005).
7. Sopoušek J., Million B.: *Kov. Materiály* 41, 118 (2003).
8. Pilous V., Stránský K.: *Structural stability of deposits and welded joints in power engineering*, Cambridge International Science Publication, 1998.
9. Sklenička V., Kuchařová K., Kudrman J., Svoboda M., Kloc L.: *Kov. Materiály* 43, 20 (2005).
10. Homolová V., Janovec J., Kroupa A.: *Mater. Sci. Eng. A335*, 290 (2002).
11. Kozuh S., Gojić M., Kosec L.: *Kov. Materiály* 47, 253 (2009).
12. Marshall P.: *Austenitic stainless steels*. Elsevier app. science publishers, London 1984.
13. Janovec J., Šuštaršič B., Medved J., Jenko M.: *Mater. Technol.* 37, 307 (2003).
14. Vach M., Kuníková T., Dománková M., Ševc P., Čaplovič L., Gogola P., Janovec J.: *Mater. Char.* 59, 1792 (2008).
15. Ramirez A. J., Lippold J. C.: *Mater. Sci. Eng. A380*, 259 (2004).
16. Falat L., Výrostková A., Pecha J., Svoboda M.: *Kotle, energetická zařízení a kogenerace – XVII. ročník odborné konference s mezinárodní účastí*, (2008).
17. Kloc L., Sklenička V., Ventruba J.: *Mater. Sci. Eng. A319-321*, 774 (2001).

L. Falat<sup>a</sup>, J. Kepič<sup>a</sup>, A. Výrostková<sup>a</sup>, M. Svoboda<sup>b</sup>, P. Brziak<sup>c</sup> (<sup>a</sup>Ústav materiálového výskumu SAV, Košice, SR, <sup>b</sup>Ústav fyziky materiálů AVČR, Brno, ČR, <sup>c</sup>Výskumný ústav zvaračský – PI SR, Bratislava, SR): **Structure and Heat Strength of Homogeneous and Heterogeneous Welded Joints of Steel T92**

In this study the microstructure and creep characteristics of similar ferritic/ferritic and dissimilar ferritic/austenitic weld joints have been investigated. In the case of similar T92+T92 weld joints the T92-based filler metal was used, whereas the dissimilar T92+TP316H weldments were prepared using the Ni-based welding consumable Nirod 600. All weldments were fractured in their ferritic part by the „type IV cracking“ failure mode. The similar welds exhibited lower creep life and higher reduction in area than the dissimilar ones. These differences may be related to the different welding conditions of the similar and dissimilar welds as well as their different creep deformation characteristics influencing the final creep fracture behaviour.

## MICROSTRUCTURES AND FRACTURE INVESTIGATIONS OF LOW ALLOYED VACUUM TREATED SINTERED STEEL

**RÓBERT BIDULSKÝ<sup>a</sup>, MARCO ACTIS GRANDE<sup>a</sup>, JANA BIDULSKÁ<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Politecnico di Torino, Sede di Alessandria, 151 00 Alessandria, Italy, <sup>b</sup> TU Kosice, Faculty of Metallurgy, Dpt. of Metals Forming, 040 11 Košice, Slovakia  
robert.bidulsky@polito.it

Keywords: vacuum heat treatment, sintered steel, microstructure, fracture

### 1. Introduction

Powder metallurgy (PM) is a well established technology for manufacturing parts to net or near net shape.

Some recent developments have been introduced with respect to improvements of the PM parts performance. In terms of chemical compositions, a new alloying systems using cheaper alloying elements as Cr and Mn<sup>1–3</sup> have been used. In terms of density improvements or porosity control, compacting techniques have been developed including various methods of severe plastic deformation<sup>4–7</sup>. The sintering process has also been modified due to the full control of sintering conditions, such as temperature profile, sintering atmosphere purity, oxygen/carbon control, dew points, cooling rates<sup>8–13</sup>.

Different heat treatment processes can also be used. The vacuum heat treatment is a very successfully tool as a secondary operation, due to the high flexibility and advantages which is needed for secondary hardening processes in the PM parts production. The final microstructural constituents mainly depend on cooling rate, and dimension of the part as well as on chemical composition. In any case, heat treatments are necessary to tune the mechanical properties to the final requirements and consequently, the effect of the heat treatments on their microstructure and mechanical properties has constituted a very dynamic research field during the last years<sup>14,15</sup>.

The main aim of the present paper was to study different vacuum heat treatment of Fe – [1.5 Cr – 0.2 Mo] – 0.6 C steel on the microstructural and fracture changes.

### 2. Material and experimental procedure

Powder mixtures were homogenised in a Turbula mixer using commercial Fe-Cr-Mo powder (namely Astaloy CrL, Höganäs AB), graphite powder and commercial AW wax powder as lubricant, then the final composition was Fe - [1.5 Cr - 0.2 Mo] - 0.6 C.

Specimens with a green density of approximately  $7.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$  were obtained using a 2000 kN hydraulic press, applying a pressure of 700 MPa. Two different specimen types were prepared: “dog-bone” tensile (ISO 2740) and unnotched impact energy  $55 \times 10 \times 10 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  (ISO 5754). Specimens were debinded before sintering in Nabetherm

type furnace.

The heat treatment conditions consist of the sintering process in vacuum furnace at 1393 K for  $1800 \text{ s}^{-1}$  with an integrated final tempering at 473 K for  $3600 \text{ s}^{-1}$ . The average cooling rates were calculated in the range of 1393 K to 673 K and were 0.1 K/s, 0.235 K/s, 3 K/s and 6 K/s, respectively.

In vacuum furnaces, the cooling rate is generally determined by the pressure of the gas ( $\text{N}_2$ ) introduced into the chamber. Different gas pressures were used 0 Pa, 50 kPa, 200 kPa and 600 kPa. The cooling rate was monitored and recorded by means of thermocouples inserted in the central axis and close to the surface of the specimen. The processes run fully automatically and the documentation of the process by curves of the programmer to give reproducible results. Therefore, the average cooling rates were calculated.

Sintered specimens were tested in static tensile tests on a ZWICK Z100 machine, and in an impact testing apparatus ZWICK RKP 450. Microstructures observations were carried out using light microscopy. The apparent hardness HV10 (measured on the tested specimen surfaces) was determined by means of Vickers hardness indenter. Densities were evaluated using the water displacement method.

### 3. Results and discussions

The microstructure behaviour of the studied materials is presented in Figs. 1–4.

At the lower cooling rates 0.1 K/s, Fig. 1, the microstructure consists of predominantly pearlite microstructure.

In the system cooled at 0.235 K/s, Fig. 2, microstructure is a mix of bainite and pearlite.

Increasing cooling rate results in an increased amount of bainite/martensite. In the system cooled at 3 K/s, Fig. 3, microstructure consists of mix of martensite and bainite with small amount of tempered martensite.

In the system cooled at 6 K/s, Fig. 4, dominant martensitic microstructure with small amount of tempered martensite was observed. A fully martensitic microstructure or predominant martensitic microstructure (for the same chemical composition with 0.4 wt.% carbon addition) can be formed at the

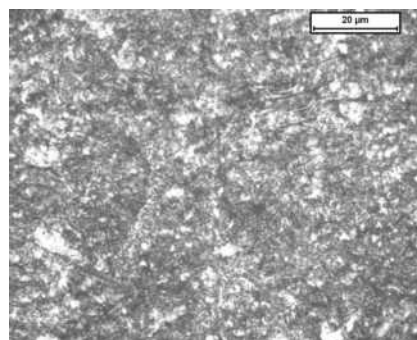


Fig.1. Microstructure of material cooled at 0.1 K/s rate

cooling rate 1 K/s, according to Engström et al.<sup>16</sup>. On the other hand, on the same chemical composition of base material with 0.5–0.55 wt.% carbon addition a microstructure consisting of upper bainite, lower bainite with some martensite cooling at 0.8 K/s was obtained by Marcu Puscas et al.<sup>17</sup>. Microstructures achieved can vary with respect to the sintering conditions includes sintering atmosphere purity and oxygen/carbon control.

The fracture surfaces of investigated materials are presented in Figs. 5–8. The surface showed a basically brittle behaviour material, but at higher magnification, different fracture micromechanisms are detected.

Fig. 5 shows a ductile fracture surface with localised plastic flow, mainly visible at higher magnification. Fig. 6 shows a ductile fracture surface.

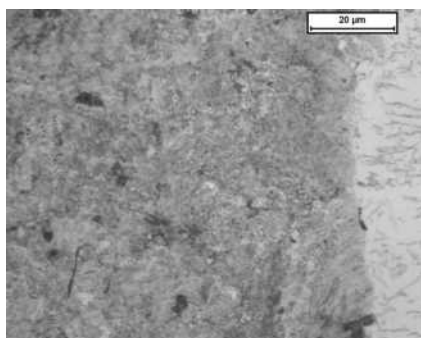


Fig. 2. Microstructure of material cooled at 0.235 K/s rate

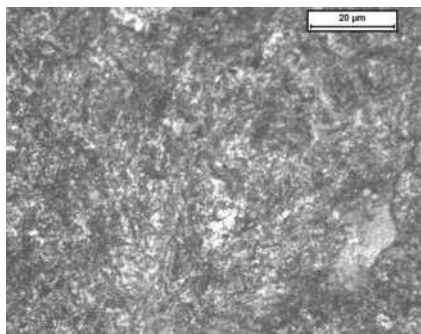


Fig. 3. Microstructure of material cooled at 3 K/s rate

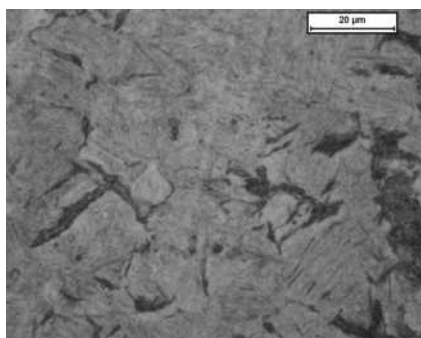


Fig. 4. Microstructure of material cooled at 6 K/s rate

The surface presented in Fig. 7 and Fig. 8 are presented transgranular cleavage fracture mode. Fig. 7 presents the transgranular cleavage fracture with river patterns features.

Fig. 8 presents also the transgranular cleavage fracture with river patterns features as well evidence of plastic deformation by slip.

According to various authors<sup>18,19</sup>, these fracture behaviour are called – quasi-cleavage, especially in the fracture of quenched and tempered steels. In any case, Krauss<sup>18</sup> underlined that the dividing line between the terms “cleavage” and “quasi-cleavage” is somewhat arbitrary.

The detailed information about microstructural constituents, prevailed fracture surface mode and mechanical properties are presented in Tab. I.

It is well-known that brittle intergranular fracture at prior

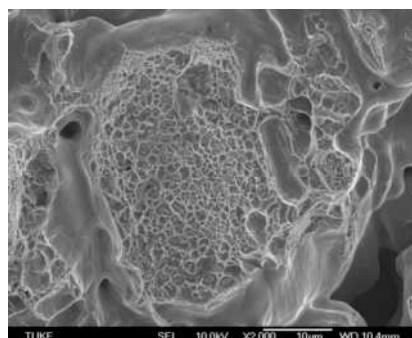


Fig. 5. Fracture surface of material cooled at 0.1 K/s rate

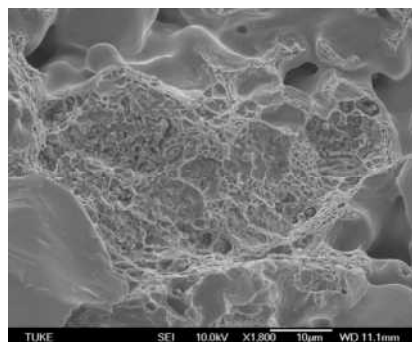


Fig. 6. Fracture surface of material cooled at 0.235 K/s rate

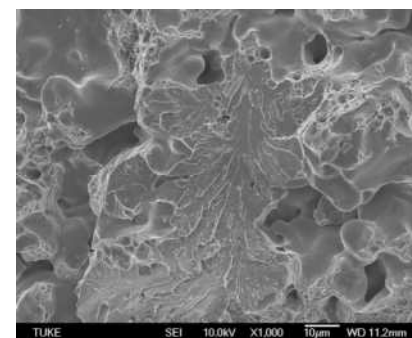


Fig. 7. Fracture surface of material cooled at 3 K/s rate

Table I  
Microstructural constituents, prevailed fracture surface mode and mechanical properties

Cooling rate [K/s]	Microstructure constituent [%]				Fracture surface	Mechanical properties		
	P	F	B	M		TRS [MPa]	IE [J]	HV10
0.1	97	3	–	–	Ductile, localised plastic flow	934	17.0	191.2
0.235	23	–	77	–	Ductile, localised plastic flow occasionally	1009	16.8	193
3	–	–	22	78	Cleavage	1114	13.9	220.4
6	–	–	8	92	Quasi-cleavage, Shallow dimple	1211	9.3	435.8

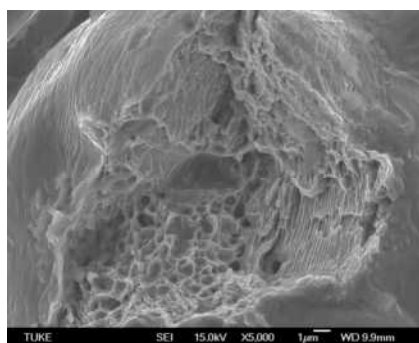


Fig. 8. Fracture surface of material cooled at 6 K/s rate

grain boundaries are detected in steels containing more than 0.5 mass% carbon with low temperature tempered martensitic microstructures (between 423 and 473 K).

The results of mechanical properties show that with increasing values of transverse rupture strength (TRS) decrease impact energy values. Various authors<sup>20–22</sup> suggest that the decrease of the impact energy after heat treatment is justified in the microstructural changes, mainly if a part of the bainite is converted to brittle martensite. The bainite microstructure produces better response to dynamic loads than martensite. This is fully confirmed by the fracture surface mode at higher magnification revealing three main micromechanisms of fracture: brittle (transgranular cleavage fracture), ductile (dimples) and quasi-cleavage (transgranular cleavage fracture and plastic deformation by slip). The brittleness is also caused by a complex effect of microstructure heterogeneity around huge contaminations (complex refractory oxides where chromium oxide is dominant), mainly in places surrounding the original powder particles. Karlsson reveals<sup>23</sup> that oxides can be formed during the atomisation of low alloyed chromium sintered steels. These oxides are much harder to be reduced in subsequent processing. Such a layer of oxides will still cover the surfaces of the annealed powders.

#### 4. Conclusion

1. Vacuum heat treatment supporting bainite-martensitic microstructure with increasing cooling rates, provide a marked increase in strength coupled to a decrease in ductility.
2. Three main micromechanisms of fracture have been

identified in the evaluated systems: brittle, ductile and quasi-cleavage.

3. The results indicate that microstructure and fracture investigations very well matched with results of strength and ductility.

*R. Bidulský thanks the Politecnico di Torino, the Regione Piemonte, and the CRT Foundation for co-funding the fellowship.*

#### REFERENCES

1. Hryha E., Čajková L., Dudrová E.: Powder Metall. Progr. 7, 181 (2007).
2. Hryha E., Dudrova E., Nyborg L.: Metall. Mater. Trans. A 41, 2880 (2010).
3. Selecká M., Šalák A.: Int. J. Powder Metall. 46, 29 (2010).
4. Bidulská J., Kvačkaj T., Bidulský R., Actis Grande M.: High Temp. Mater. Process. 27, 203 (2008).
5. Bidulská J., Kočiško R., Bidulský R., Actis Grande M., Donič T., Martikán M.: Acta Metall. Slovaca 16, 4 (2010).
6. Bidulský R., Bidulská J., Actis Grande M.: High Temp. Mater. Process. 28, 337 (2009).
7. Kvačkaj M., Kvačkaj T., Kováčová A., Kočiško R., Bacsó J.: Acta Metall. Slovaca 16, 84 (2010).
8. Mitchell S.C., Cias A.: Powder Metall. Prog. 4, 132 (2004).
9. Zendron M., Girardini L., Molinari A.: Powder Metall. 51, 237 (2008).
10. Hatami S., Malakizadi A., Nyborg L., Wallin D.: J. Mater. Process. Technol. 210, 1180 (2010).
11. Hryha E., Gierl C., Nyborg L., Danninger H., Dudrova E.: Appl. Surf. Sci. 256, 3946 (2010).
12. Hrubovcakova M., Dudrova E.: Acta Metall. Slovaca 15, 248 (2009).
13. Bidulská J., Bidulský R., Actis Grande M.: Acta Metall. Slovaca 16, 146 (2010).
14. Bidulský R., Actis Grande M.: High Temp. Mater. Process. 27, 249 (2008).
15. Bidulský R., Actis Grande M., Brytan Z., Rosso M.: Mater. Sci. Forum 672, 293 (2011).
16. Engström U., Milligan D., Klekovkin A.: Adv. Powder Metall. Particul. Mater. 7, 21 (2006).
17. Marcu Puscas T., Signorini M., Molinari A., Straffelini G.: Mater. Charact. 50, 1 (2003).
18. Krauss G.: Metall. Mater. Trans. A 32, 861 (2001).



19. Kerlins V., Phillips A.: *Fractography 12*, 12, Metals Handbook, 9th ed., ASM International 1987.
20. Candela N., Velasco F., Torralba J. M.: *Mater. Sci. Eng. A* 259, 98 (1999).
21. Campos M., Blanco L., Torralba J. M.: *Powder Metall. Progr.* 7, 12 (2007).
22. Bidulský R., Actis Grande M., Bidulská J., Kvačkaj T.: *Mater. Technol.* 27, 249 (2008).
23. Karlsson H., Nyborg L., Berg S.: *Powder Metall.* 48, 51 (2005).

**R. Bidulský<sup>a</sup>, M. Actis Grande<sup>a</sup>, J. Bidulská<sup>b</sup>**  
(<sup>a</sup> *Politecnico di Torino, Sede di Alessandria, Italy*, <sup>b</sup> *TU Kosice, Faculty of Metallurgy, Dpt. of Metals Forming, Slovakia*): **Microstructures and Fracture Investigations of Low Alloyed Vacuum Treated Sintered Steel**

The present paper deals with evaluation of different vacuum heat treatment on the microstructure developments of a low alloyed sintered Fe - [1.5 Cr - 0.2 Mo] - 0.6 C steel. The cooling rate was determined by the pressure of the gas introduced into the chamber. Different gas pressures were used 0 Pa, 50 kPa, 200 kPa and 600 kPa. The results show that increasing the nitrogen pressure resulted in an increased amount of bainite/martensite microstructure with high level of properties achieved. In terms of fracture investigation, the contents of cleavage rised with increased cooling rates and matched with impact energy data.

# FORCES PARAMETERS IN CRYO AND CLASSIC ROLLING CONDITIONS OF C-Si STEEL

**TIBOR KVAČKAJ, JÚLIUS BACSÓ, JANA BIDULSKÁ, MILOSLAV LUPTÁK, IMRICH POKORNÝ, MICHAL KVAČKAJ, MARTIN VLADO**

*Department of Metals Forming, Faculty of Metallurgy, Technical University of Košice, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice, Slovakia  
Tibor.Kvacaj@tuke.sk*

Key words: C-Si steel, cryo rolling, rolling force, normal rolling pressure

## 1. Introduction

The rolling force ( $F_R$ ) is one very important technological indicator characterizing deformation parameters of material processing as are: deformation resistance with dependence on strengthening or softening in plastic deformation conditions, friction state between material and roll, etc. Vertical component of rolling force is usually including for calculation and description can be written as follows:

$$F_R = b_{ave} \cdot \int_0^{l_d} P(x) dx \tag{1}$$

where  $F_R$ [N] – rolling force;  $b_{ave}=(b_0+b_1)/2$  [mm] – average value of width;  $P(x)$  [MPa] – normal rolling pressure in rolling gap;  $l_d$  [mm] – length of contact arc ( $l_d = \sqrt{R \cdot \Delta h}$ );  $\Delta h=h_0-h_1$  [mm] – absolute thickness reduction;  $h_0, h_1$  [mm] – input resp. output thickness of rolling material;  $b_0$  and  $b_1$  [mm] – input resp. output width of rolling material.

The classical theoretical works<sup>1-8</sup> were dealt with analysis of rolling forces and deformation zone of rolling gap. While in the hot rolling conditions is necessary consider with strengthening mechanisms accompanying with softening processes as are dynamic or postdynamic recrystallization in cold rolling processes only strengthening process is observed. For cold rolling processes the normal rolling pressure is depend only on rolled material parameter described by flow stress and also on rolls diameter, front and back tensions and friction conditions in rolling gap. Numerical and mathematical simulations were proven technique as well as physical modeling, in order to analyze the global and local deformation response of the workpiece, loading and material properties, to compare the effects of various parameters, and to search for optimum process conditions for a given material<sup>9-22</sup>. Last but not least enables to save time and cost as well as they are promising tool for identifying potential problematic points during forming processes. Therefore, let us assume simplification of

rolling gap as two dimensional objects without any axial tensions and with normal and shear stress distributions after Fig. 1. In length of contact arc ( $x \in <0; l_d>$ ) we can recognize only two slipping zones, one is backward slip zone (AB) and other is forward slip zone (BC). Vertical section where shear stresses are changes from positive (EB) to negative (BD) value is calling as neutral line (ED). Rolling force is functioning in maximal point of normal rolling pressure.

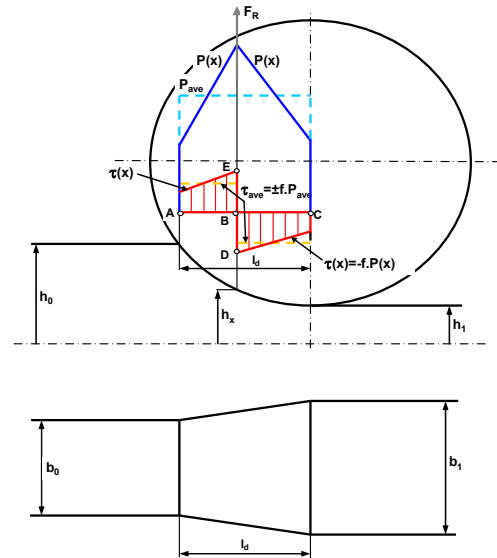


Fig. 1. Stress and geometrical conditions in rolling gap

If is considering only with backward and forward slip zones in plastic deformation zone the relationship between of shear and normal stresses can be described by next formula:

$$\tau_{ave} = f \cdot P_{ave} \tag{2}$$

$$\tau(x) = f \cdot P(x) \tag{3}$$

where  $\tau_{ave}, P_{ave}$  [MPa] – average shear resp. normal stress in plastic deformation zone;  $\tau(x), P(x)$  [MPa] – shear resp. normal stress in plastic deformation zone ( $x \in <0; l_d>$ ).

For calculation of average normal rolling pressure in rolling gap existing minimally two theoretical approaches. One is described by Korolev<sup>1</sup> and other by Celikov<sup>3</sup>. Author<sup>1</sup> described average normal rolling pressure in rolling gap by following final equation:

$$\frac{P_{ave}}{R_{e,S}} = \frac{1}{f \cdot l_d} \cdot \left[ e^{\left( \frac{f \cdot l_d}{h_{ave}} \right)} - 1 \right] \tag{4}$$

where  $P_{ave}$  [MPa] – average normal rolling pressure (normal

stress);  $R_{e,S}$  [MPa] – yield strength without of work hardening (state before rolling);  $f$  [-] – friction coefficient;  $h_{ave}$  [mm] – average thickness of rolled material:  $h_{ave} = (h_0 + h_1)/2$

The average normal rolling pressure from eq. (4) can be calculated as follow:

$$P_{ave} = \frac{R_{e,S}}{\frac{f \cdot l_d}{h_{ave}}} \cdot \left[ e^{\left( \frac{f \cdot l_d}{h_{ave}} \right)} - 1 \right] \quad (5)$$

Authors<sup>3</sup> described average normal rolling pressure in rolling gap by following equation:

$$P_{ave} = \beta \cdot R_{e,S} \cdot n_\sigma \cdot n_v \cdot n_w \quad (6)$$

where  $\beta=1-1.15$  [-] – coefficient bearing on average normal stress (for narrow strip  $\beta=1$  and for wide strip  $\beta=1.15$ );  $n_v$  [-] – coefficient including influence of rolling speed (for cold rolling  $n_v=1$ );  $n_w$  [-] – coefficient including work hardening during plastic deformation;  $n_\sigma$  [-] – coefficient of stress state.

Yield strength of rolled material including work hardening during cold plastic deformation can be described:

$$R_e = R_{e,S} \cdot n_w \quad (7)$$

The coefficient described stress state has form:

$$n_\sigma = n_{\sigma,1} \cdot n_{\sigma,2} \cdot n_{\sigma,3} \quad (8)$$

where  $n_{\sigma,1}$  [-] – coefficient including influence of external friction ( $n_{\sigma,1}=1/(2 \cdot f)$ );  $n_{\sigma,2}$  [-] – coefficient including influence of external non deformation zones (if  $l_d/h_{ave} > 1$  so  $n_{\sigma,2}=1$ ; if  $l_d/h_{ave} < 1$  so  $n_{\sigma,2}=l_d^{-0.4}/h_{ave}$ );  $n_{\sigma,3}$  [-] – coefficient including influence of tension forces in rolled material (if rolling process is without tension forces so  $n_{\sigma,3}=1$ )

The final equation of average normal rolling pressure in rolling gap after authors<sup>3</sup> has then form:

$$P_{ave} = \frac{R_e}{2 \cdot f} \quad (9)$$

Paper deals with analysis mathematical forms of rolling gap and their comparison with experimental results of C-Si electrotechnical steel processing in cryo and ambient temperatures.

## 2. Material and methodics

Chemical composition of experimental material C-Si is follow (wt.%): 0.006 C, 0.237 Mn, 1.07 Si, 0.025 Al, 0.015 N, 0.008 P, 0.006 S, 0.06 Cu, 0.003 Ti.

Diameter of ferrite grains before rolling was  $0.65 \mu\text{m}$ . Sample sizes before rolling were:  $h \times b \times l = 0.65 \times 30 \times 200$  mm. The samples were laboratory rolling in Duo 210 mill (rolls diameter  $D=210$ mm) with constant circumferential speed of rolls  $v_{roll}=0.66$  m/s at ambient and cryo temperatures. Cryo

temperature was achieved by samples under cooling in liquid nitrogen. Immediately after under cooling samples were rolled. Cold rolling thickness reductions were made in interval  $\epsilon_{cold} \in <2; 40>$  [%] as one pass deformations. The rolling forces during each pass were measured by tensometric elements with signal registration in Spider apparatus. For visualisation and statistical data processing were used software products Excel and Matlab.

## 3. Results and discussion

Dependences of measured maximal rolling forces on deformations, ratio  $l_d/h_{ave}$  and strain rate are given in Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4. From graphical dependences is resulting only small increasing of rolling forces for cryo conditions with comparison of rolling in ambient temperature. When deformation achieved level  $\epsilon_{cold} > 23$  % difference in rolling forces was minimize because of deformation warmth was increased.

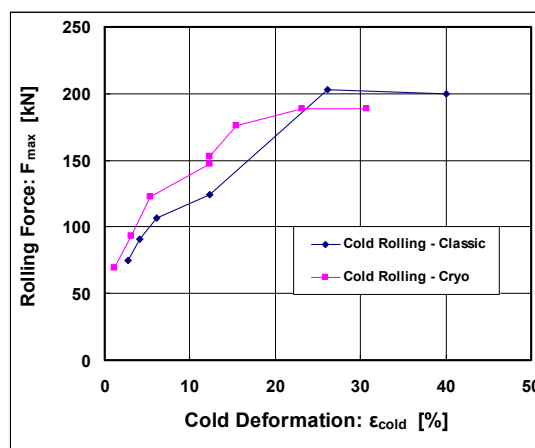


Fig. 2. Maximal rolling forces in dependence on cold thickness deformations

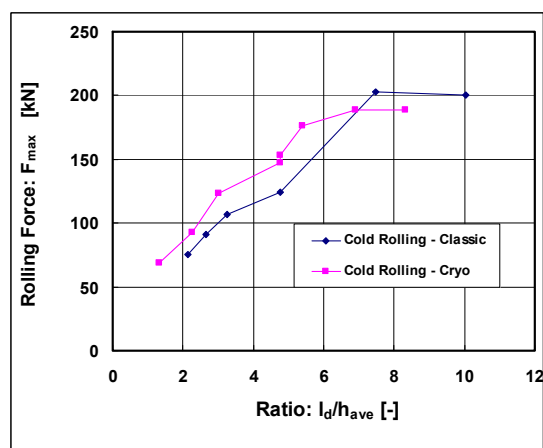


Fig. 3. Maximal rolling forces in dependence on ratio  $l_d/h_{ave}$

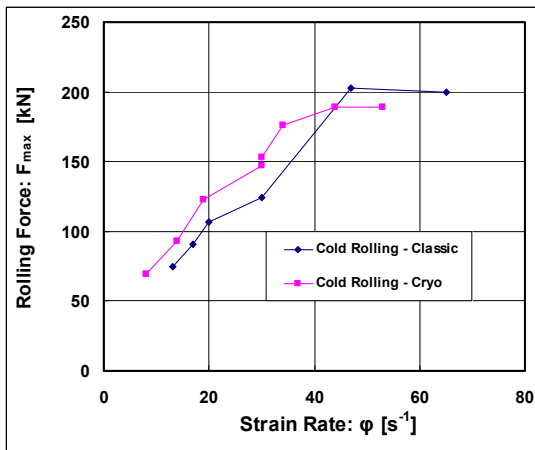


Fig. 4. Maximal rolling forces in dependence on strain rate

Approximation based on regression analysis of measurement data of rolling forces in ambient and cryo temperatures was used for derivation of following two parametric dependences:

for ambient temperature:

$$F_{max,reg} = 148 \cdot \varepsilon^{0.7} \cdot \dot{\phi}^{-0.53} \tag{10}$$

for cryo temperature:

$$F_{max,reg} = 1272 \cdot \varepsilon^{1.14} \cdot \dot{\phi}^{-1.52} \tag{11}$$

where  $\varepsilon$  [%] – relative thickness deformation;  $\dot{\phi}$  [s<sup>-1</sup>] – strain rate calculated after formula:  $\dot{\phi} = (v_{roll}/L_d) \cdot \ln(h_0/h_1)$  and for observed experimental conditions with constant  $v_{roll}=0.66$  m/s is valid  $\dot{\phi} = f(\varepsilon)$

Comparison of measurement data with calculated values from regression eqs. (10, 11) is shown in Fig. 5, which is referring on good correspondence measured and calculated values with precision  $\pm 10$  %.

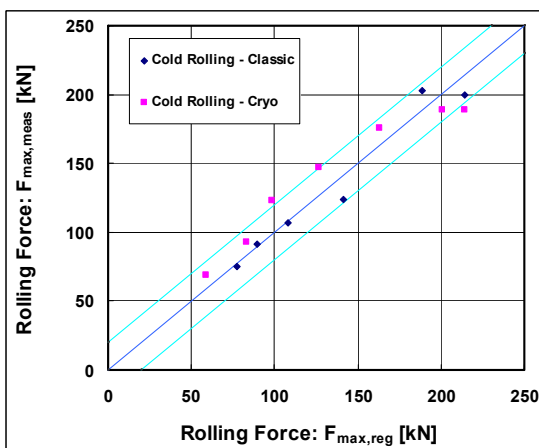


Fig. 5. Comparison of measurement values with calculated from regression eqs. (10, 11)

When measurement data were processing by linear statistical methods the following regression equations were derived:

for ambient temperature:

$$p_{max,amb} = 9016 \cdot \varepsilon^{0.314} \cdot \dot{\phi}^{-0.75} \tag{12}$$

for cryo temperature:

$$p_{max,cryo} = 51619 \cdot \varepsilon^{0.63} \cdot \dot{\phi}^{-1.46} \tag{13}$$

Graphical interpretation eqs. (12, 13) is given in Fig. 6 from which is resulting higher values of rolling pressures obtained in cryo rolling conditions toward values from classic ambient temperatures.

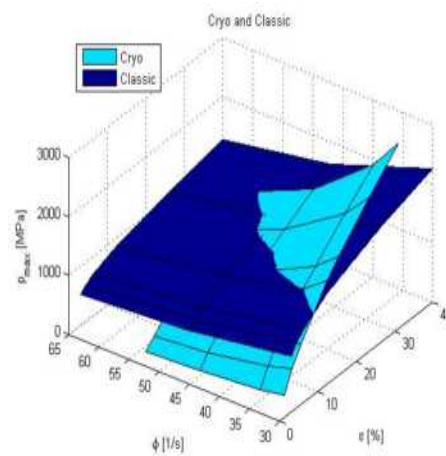


Fig. 6. Comparison of rolling pressures for ambient and cryo rolling conditions after eq. (12) and eq. (13)

### 4. Conclusions

On the basis of literature analysis and own experimental measurements it is possible to perform following conclusions:

1. for description of average value of normal rolling pressure in rolling gap exist only two relevant equations from authors Korolev and Celikov
2. for description of rolling forces in ambient and cryo temperature conditions were derivate following two parametric formula:

$$F_{max,reg} = 148 \cdot \varepsilon^{0.7} \cdot \dot{\phi}^{-0.53}$$

and

$$F_{max,reg} = 1272 \cdot \varepsilon^{1.14} \cdot \dot{\phi}^{-1.52}$$

3. from experimental data were derivate regression equations of rolling pressures in ambient and cryo temperature conditions as well:

$$p_{max,amb} = 9016 \cdot \varepsilon^{0.314} \cdot \dot{\phi}^{-0.75}$$

and

$$p_{\max, \text{cryo}} = 51619 \cdot \varepsilon^{0.63} \cdot \dot{\varphi}^{-1.46}$$

4. the higher values of rolling pressures obtained in cryo rolling conditions toward values from classic ambient temperatures.

*This work was realized within the frame of the project "Technological preparation of electrotechnical steels with high permeability for electrodrives with higher efficiency" which is supported by the Operational Program "Research and Development" ITMS 26220220037, financed through European Regional Development Fund.*

#### REFERENCES

1. Korolev A. A.: *Mechanical equipments of rolling plants in steel and nonferrous metallurgy*. Metallurgija, Moscow 1976.
2. Celikov A. I. et al: *Machines and aggregates of metallurgical plants*. Metallurgija, Moscow 1981.
3. Celikov A. I., Nikitin G. S., Rokatjan S. E.: *The theory of lengthwise rolling*. Mir, Moscow 1981.
4. Rokatjan S. E.: *Theory of rolling and quality of metal*. Metallurgija, Moscow 1981.
5. Grudev A. P.: *Theory of rolling*. Metallurgija, Moscow 1988.
6. Dobrucki W.: *The fundamentals of design and utilization of rolling mill*. Slask, 1981.
7. Hajduk M., Konvičný J.: *The force conditions of steel rolling*. STNL, Prague 1983.
8. Konovalov Ju. V., Ostapenko A. L., Ponomarev V. I.: *Calculation of flat rolled parameters*. Metallurgija, Moscow 1986.
9. Actis Grande M., Bidulsky R., Cavagnino A., Ferraris L., Ferraris P.: *IEEE-ECCE'10*, Atlanta, Georgia 2010.
10. Kvačkaj T., Mamuzic I.: *ISIJ Int.* 38, 1270 (1998).
11. Singh A. P., Sengupta D., Jha S., Yallasiri M. P., Mishra N. S.: *Mater. Sci. Technol.* 20, 1317 (2004).
12. Kvačkaj T. et al.: *Kovove Mater.* 45, 249 (2007).
13. Kvačkaj T. et al.: *High Temp. Mater. Process.* 26, 147 (2007).
14. Bidulský R., Bidulská J., Actis Grande M.: *High Temp. Mater. Process.* 28, 337 (2008).
15. Kuziak R., Molenda R., Pietrzyk M.: *Arch. Civ. Mech. Eng.* 8, 119 (2008).
16. Nekahi A., Dehghani K.: *Mater. Des.* 31, 3845 (2010).
17. Kvačkaj M., Kvačkaj T., Kováčová A., Kočiško R., Bacsó J.: *Acta Metall. Slovaca* 16, 84 (2010).
18. Fabík R., Kubina T., Aksenov S., Drozd K., Schindler I., Kliber J.: *Metallurgija* 48, 273 (2009).
19. Némethová L., Kvačkaj T., Fujda M., Mišičko R., Tiža J., Kvačkaj M.: *Acta Metall. Slovaca* 16, 102 (2010).
20. Bidulská J., Kočiško R., Bidulský R., Actis Grande M., Donič T., Martikán M.: *Acta Metall. Slovaca* 16, 4 (2010).
21. Pernis R.: *Theory and technology of rondel production*, Trenčín, 2009.
22. Gavendová P., Kováč F., Stoyka V., Petryshynets I., Kvačkaj T.: *Acta Metall. Slovaca* 16, 181 (2010).
23. Kočiško R., Bacsó J., Bidulská J., Kováčová A., Némethová L., Bella P.: *Chem. Listy*, in print.

**T. Kvačkaj, J. Bacsó, J. Bidulská, M. Lupták, I. Pokorný, M. Kvačkaj, M. Vlado** (*Department of Metals Forming, Faculty of Metallurgy, Technical University of Košice, Slovakia*): **Forces Parameters in Cryo and Classic Rolling Conditions of C-Si Steel**

Electrotechnical C-Si steel in ambient and cryo temperatures of cold rolling conditions was investigated. The plastic deformation zone of rolling process was analysis from point of view of normal rolling pressure distribution during contact arc and rolling forces. Simplification of rolling gap as two dimensional objects without any axial tensions was used. In length of contact arc were defined only two slipping zones (backward and forward slip zone). Analytic mathematical equations for calculation of average normal rolling pressure in rolling gap are discussed. Experimentally measured data of rolling forces were processed by linear regression and two approximation equations were created.

## PROPERTIES AND STRUCTURAL DEVELOPMENTS OF HIGH PURITY Al PROCESSED BY ECAP

**TIBOR KVAČKAJ<sup>a</sup>, RÓBERT KOČIŠKO<sup>a</sup>, JANA BIDULSKÁ<sup>a</sup>, RÓBERT BIDULSKÝ<sup>b</sup>, JAN DUTKIEWICZ<sup>c</sup>**

<sup>a</sup> Department of Metals Forming, Faculty of Metallurgy, Technical University of Košice, 042 00, Košice, Slovakia,

<sup>b</sup> Politecnico di Torino, Sede di Alessandria, 15 100, Alessandria, Italy, <sup>c</sup> Institute of Metallurgy and Materials Science,

<sup>c</sup> Polish Academy of Sciences, 30 059 Kraków, Poland  
tibor.kvacaj@tuke.sk

Keywords: aluminium, ECAP, TEM, strength, ductility

### 1. Introduction

The traditional process is to obtain the improvement in the mechanical properties of aluminium alloys through the precipitation of a finely dispersed second phase in the matrix. This is accomplished by a solution treatment of the material at a high temperature, followed by quenching. The second phase is then precipitated at room or elevated temperatures. For aluminium alloys this procedure is usually referred to as age hardening and it is also known as precipitation hardening. Conventional forming methods are ineffective in the achieving of favourable properties area of produced parts, adequate to structural properties; moreover through them only limited levels of structural and strength-plastic characteristics can be obtained. The solution may be non-conventional forming methods<sup>1,2</sup> as well as Severe Plastic Deformation (SPD)<sup>3–8</sup>, such as more preferable are equal channel angular pressing – ECAP and equal channel angular rolling – ECAR technologies, to obtain results structured at the nm level. A combination of high strength and ductility of ultrafine polycrystalline metals, prepared by SPD, is unique and it indeed represents interesting cases from the point of view of mechanical properties<sup>9–13</sup>. In the past decade, the research focused on to strengthen Al alloys without any ageing treatment, via SPD<sup>14</sup>.

The present paper focused on the effect of ECAP on the properties and structural developments of high purity aluminium processed by twelve ECAP passes in room temperature.

### 2. Experimental material and conditions

Experimental material high purity aluminium (99.999 % Al) was prepared by zonal refining. Structure after producing was heterogeneous with average grain size  $d_g \sim 650 \mu\text{m}$ . Mechanical properties before ECAP processing are given in Tab. I.

The ECAP process was carried out at room temperature by route C (sample rotation around axis about  $180^\circ$  after each pass) in an ECAP die with channels angle  $\Phi = 90^\circ$ . The scheme of ECAP method is shown in Fig. 1. The round-

shaped samples ( $d_0 = 10 \text{ mm}$ ,  $l_0 = 80 \text{ mm}$ ) were extruded twelve ECAP passages at rate of  $1 \text{ mm s}^{-1}$ . The static tensile test on the short specimens  $d_0 \times l_0 = 5 \times 10 \text{ mm}$  was performed. Tensile test was done after every second ECAP pass by EN 10002-1. Subsequently, characteristics of the strength (yield strength: YS; ultimate tensile strength: UTS) and elongation (EL.) were determined. The microhardness test was done on polished surface in longitudinal direction of sample after every second ECAP pass. Transmission electron microscopy (TEM) analysis with electron diffraction in longitudinal direction of sample was done on thin foils. The thin foils were prepared using a solution of 5 % HF at a temperature  $-25^\circ\text{C}$  and the time 30 s.

Table I  
Initial mechanical properties of high purity aluminium

0.2%YS [MPa]	UTS [MPa]	El. [%]	HV10[-]
36	52	27	24.2

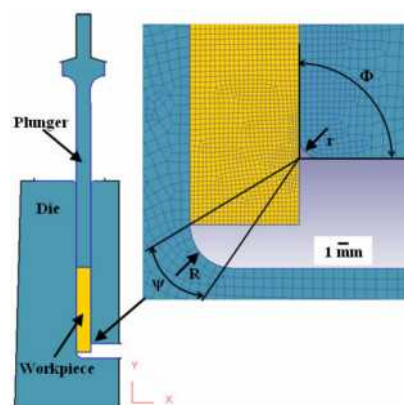


Fig. 1. ECAP equipment with detail information about angles

### 3. Results and discussion

The mechanical properties are in Fig. 2.

Ultimate tensile strength (UTS) is slightly sensitive on ECAP passes and substructure formation. Yield strength (0.2 % YS) is decreasing up to 6<sup>th</sup> pass where achieved local minimum. From 6<sup>th</sup> up to 12<sup>th</sup> pass is growing. Elongation to failure (EL.) is inversing to 0.2 % YS. Microhardness dependence is given in Fig. 3 from which resulting microhardness growth with an increase of ECAP passes.

TEM analysis was performed on samples after 8<sup>th</sup> and 12<sup>th</sup> ECAP passes and micrographs are shown in Figs. 4–6.

Initial structure is creating with large polyedric grains ( $d_g \sim 650 \mu\text{m}$ ) and low dislocation density. Dislocations generated with severe plastic deformation are arranged to dislocation walls, which later transform to subgrains with low or

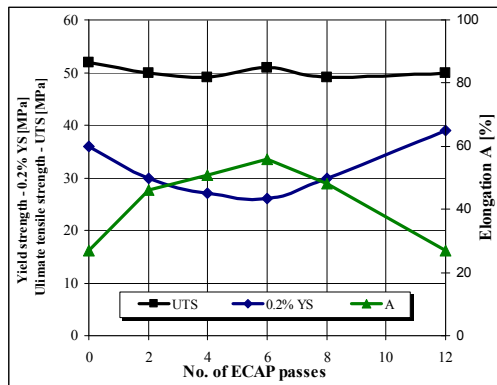


Fig. 2. Mechanical properties of investigated material

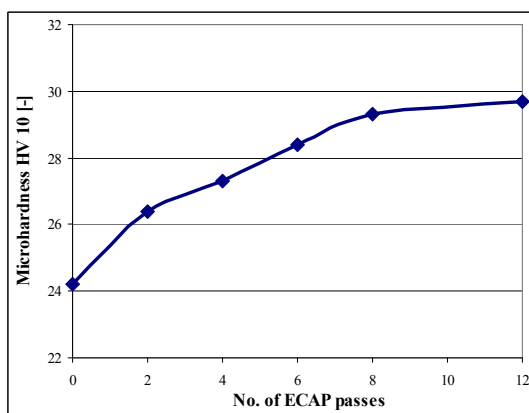
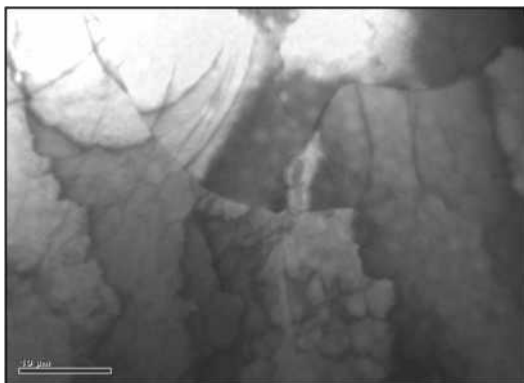
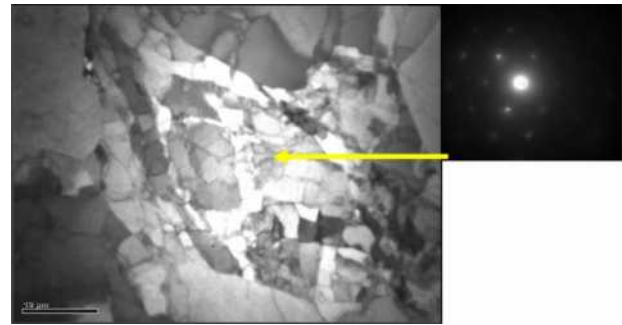


Fig. 3. Microhardness evolution during ECAP passes

Fig. 4. TEM microstructure before ECAP ( $d_g \sim 650 \mu\text{m}$ )

high angles as it is seeing in Fig. 5. Subgrains are equiaxial with average size  $d_{sg} \sim 2.2 \mu\text{m}$ .

Substructure after 12<sup>th</sup> ECAP pass is equiaxial with low misorientation and average subgrain size  $d_{sg} \sim 1 \mu\text{m}$  (Fig. 6). The significant substructure refinement was observed after 6<sup>th</sup> ECAP pass. Yield strength starts to grow also after 6<sup>th</sup>

Fig. 5. TEM microstructure after 8<sup>th</sup> ECAP pass ( $d_{sg} \sim 2.2 \mu\text{m}$ )

pass, what coincide with strengthening from grain size refinement after the Hall-Petch equation.

## 5. Conclusions

The investigation of high purity aluminium material processed by ECAP method refers on slight sensitivity ultimate tensile strength in dependence on ECAP passes. Stronger influence from ECAP passes on yield strength, elongation, microhardness and subgrain diameter was recognized.

The values were changed in following intervals:

$$\begin{aligned} \text{YS} &= 26\text{--}39 \text{ MPa,} \\ \text{UTS} &= 49\text{--}52 \text{ MPa,} \\ \text{A} &= 27\text{--}56 \%, \\ d_g &= 650\text{--}1 \mu\text{m.} \end{aligned}$$

From the literature analysis is resulting non-uniform opinion on softening mechanisms of high purity Al during or after SPD in ECAP unit. The opinions are recognizing from recovery in dynamic and static regime up to recrystallization in dynamic, metadynamic and static regime. Tensile test results show that, in the stress-strain curves, the stress increased with increasing strain conditions due to severe plastic deformation via ECAP. However, it was observed also that the ECAP exhibited decrease in ductility.

SPD via ECAP may be a very useful process on increasing mechanical properties with only partial decrease and acceptable of ductility. Strengthening of material is caused by grains refinement and strain hardening of solid solution.

*This work is supported by Slovak Agency APVV-20-027205. J. Bidulská thanks the bilateral project SK-PL-0011-09.*

## REFERENCES

1. Kvačkaj T., Sokolová L., Vlado M., Vrchovinský V., Mišičko R., Nový, Z.: High Temp. Mater. Proc. 23, 1 (2004).
2. Kvačkaj T., Sokolová L., Vlado M., Vrchovinský V.: High Temp. Mater. Proc. 24, 139 (2005).
3. Bidulská J., Kočiško R., Bidulský R., Actis Grande M., Donič T., Martikán M.: Acta Metall. Slovaca 16, 4 (2010).
4. Kvačkaj T., Kováčová A., Kvačkaj M., Pokorný I., Kočiško R., Donič T.: Mater. Lett. 64, 2344 (2010).



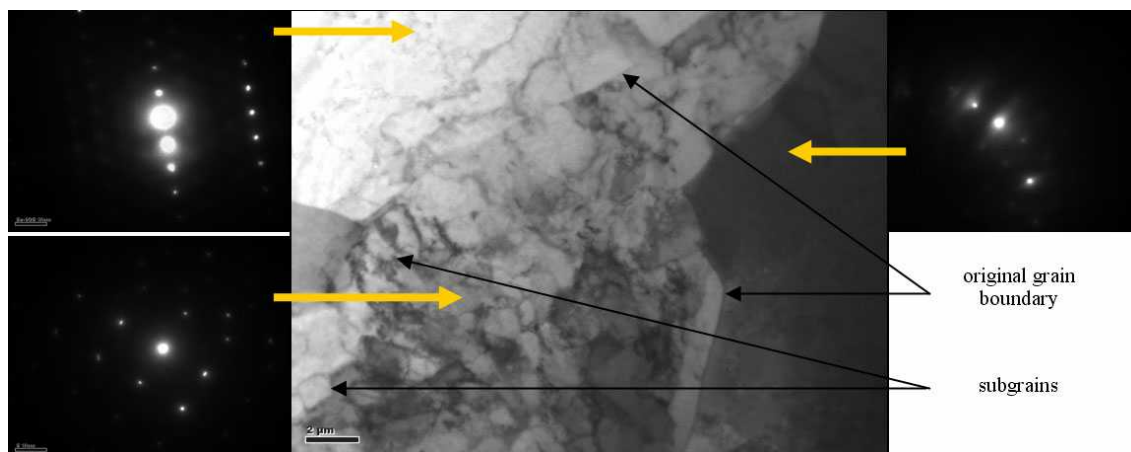


Fig. 6. TEM microstructure after 12<sup>th</sup> ECAP pass ( $d_{sg} \sim 0.98 \mu\text{m}$ )

5. Rusz S., Tylšar S., Kedroň J., Dutkiewicz J., Donič T.: *Acta Metall. Slovaca* 16, 216 (2010).
6. Kvačkaj M., Kvačkaj T., Kováčová A., Kočiško R., Bacsó J.: *Acta Metall. Slovaca* 16, 84 (2010).
7. Kováčová A., Kvačkaj T., Kvačkaj M., Pokorný I., Bidulská J., Tiža J., Martikán M.: *Acta Metall. Slovaca* 16, 91 (2010).
8. Kočiško R., Kvačkaj T., Bidulská J., Molnárová M.: *Acta Metall. Slovaca* 15, 228 (2009).
9. Valiev R. Z., Alexandrov I. V., Zhu, Y. T., Lowe T. C.: *J. Mater. Res.* 17, 5 (2002).
10. Han B. Q., Lavernia E. J., Mohamed F. A.: *Rev. Adv. Mater. Sci.* 9, 1 (2005).
11. Ovid'ko I. A.: *Rev. Adv. Mater. Sci.* 10, 89 (2005).
12. Meyers M. A., Mishra A., Benson D. J.: *Prog. Mater. Sci.* 51, 427 (2006).
13. Valiev R. Z., Langdon T. G.: *Prog. Mater. Sci.* 51, 881 (2006).
14. Kvačkaj T., Bidulská J., Fujda M., Kočiško R., Pokorný I., Milkovič O.: *Mater. Sci. Forum* 633-634, 273 (2010).

**T. Kvačkaj<sup>a</sup>, R. Kočiško<sup>a</sup>, J. Bidulská<sup>a</sup>, R. Bidulský<sup>b</sup> and J. Dutkiewicz<sup>c</sup>** (<sup>a</sup> Department of Metals Forming, Faculty of Metallurgy, Technical University of Košice, Slovakia, <sup>b</sup> Politecnico di Torino, Sede di Alessandria, Italy, <sup>c</sup> Institute of Metallurgy and Materials Science, Polish Academy of Science, Poland): **Properties and Structural Developments of High Purity Al Processed by ECAP**

The high purity aluminium (99.999 % Al) was processed by SPD in ECAP unit at ambient temperature with route C. Influence of plastic deformations defined by number of ECAP passes on microstructure and mechanical properties was observed. The diameter of grain size was reduced from initial state before ECAP  $d_g = 650 \mu\text{m}$  on value  $d_{sg} \sim 0.98 \mu\text{m}$  obtained after 12<sup>th</sup> ECAP pass. Microhardness was increased with ECAP passes. Mechanical properties were slightly sensitive, while elongation is dependent on ECAP passes.

## DIFFICULTIES WE MET WITH AT PRODUCTION OF Fe-B-V MODEL ALLOYS AND SAMPLE PREPARATION

ANNA VÝROSTKOVÁ, LUCIA ČIRIPOVÁ,  
VIERA HOMOLOVÁ

*Institute of Materials Research, Slovak Academy of Sciences,  
Watsonova 47, 040 01 Košice, Slovak Republic lciripo-  
pova@imr.saske.sk*

Keywords: chemical homogeneity, weight losses, brittleness

### 1. Introduction

Boron is the element added into complex alloys and steels. It is known to increase the hardenability and creep strength of alloys<sup>1–3</sup>. It is also of a big concern in the advanced steels for energy industry because of increasing the creep strength due to segregation at the grain boundaries (GB). Boron segregated at  $M_{23}C_6$ /GB interfaces prevents from the carbide particles growth. The precipitation of fine BN particles leading to creep strength increase has been one of the tasks solved in the frame of few EU projects. Vanadium is also a well known alloying element increasing the steel strength.

Calphad method used for phase diagrams modeling is based on the experimental verification of thermodynamic calculation of the diagrams. Concerning the Fe-B-V system there is only very little knowledge up to now. The only information found in literature is in the form of experimental results obtained by Kuzma and Starodub at 1073 K from 1973 year<sup>4</sup>.

In the system studied there were included the alloys with high content of B and V resulting in the alloys with high melting temperatures. Vanadium is known to form stable borides with melting temperatures from 2000 to more than 3000 K. The borides are brittle with high hardness, what caused some problems during sample preparation.

### 2. Material and methods used

The experimental alloys were prepared from elements of relatively high purity: Fe (99.98 %), B (99.9 %), and V (99.8 %). The alloys were produced in argon arc furnace with a water-cooled copper pan using non-consumable tungsten electrode and Zr getter. As can be seen in Fig. 1, the alloys cover roughly all possible areas of three-phase existence.

Prepared samples should have weight around 15 g, however mass loss after the production achieved values from 0 to 2 mass%, extremely 7 %. That is why verification of the alloy chemical compositions was carried out by atom absorption spectrometry method. The alloys were cut to slices by electric spark method and annealed at 1353 and 903 K after being sealed in silica glass. Phase analyses of the states after the melting and annealing have been done by EDX and X-ray diffraction methods.

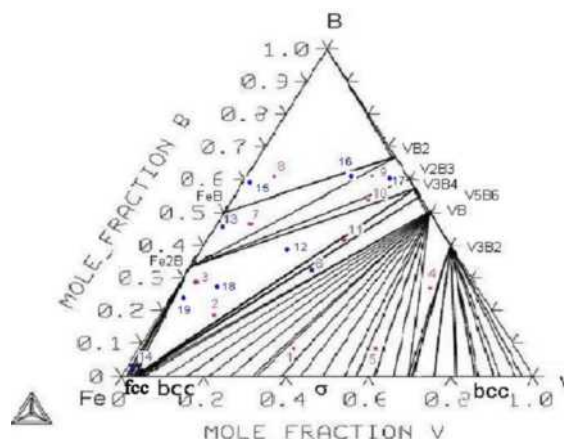


Fig. 1. Prediction of the phase diagram using binary data only with marked model alloys produced

### 3. Results and their discussion

An advantage of the model alloys production in argon arc furnace is the protective atmosphere ensuring the protection against the oxidation of the bath. However the big disadvantage is the microstructure heterogeneity resulting from the use of water cooled copper pan. The melt in contact with the plate solidifies very quickly compared to the cap part of the loaf-shaped cast. The upper part then consists of large columnar crystals and bottom part of very fine equiaxed ones often with different chemical composition, Fig. 2a, b.

Also the imperfect stirring of the alloys containing vanadium borides with high melting temperature (because of insufficient heat input) was another source of the heterogeneity. In these cases only a part of the alloy under the arc was in liquid state, the rest remained in solid state heated to under-liquid temperature. The resulting shape then was irregular instead of the loaf-shape, Fig. 2c.

To avoid this we have tried to prepare the alloys in induction furnace, however we met with problems of a suitable

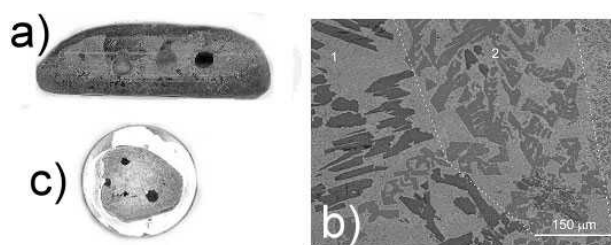


Fig. 2. Solidified shapes of alloys with different melting temperature; a – cross section of the sample with pores and different crystal size, b – different areas of microstructure in a sample; c – irregular shape of a sample after the solidification

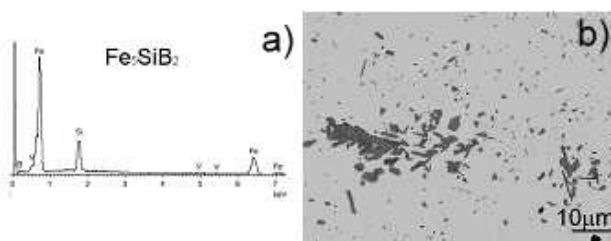


Fig. 3. Contamination of alloys with Si; a – EDX-spectrum of the strange phase with Si; b –  $\text{Fe}_5\text{SiB}_2$  phase (light background in the figure)

crucible. Silica glass reacted with our alloys and contaminated them as is shown in Fig. 3, carbon-graphite could not be used from similar reasons.

Grinding was found to be another source of Si in the alloys. In this case SiC particles were embedded in soft bcc (Fe-V) phase. In all cases the use of higher quality material and/or another way of preparation were chosen to avoid the contamination. Mostly it was the use of grinding disc with diamond particles.

Porosity of prepared melts was another phenomenon observed mainly in the alloys with higher melting temperatures, Fig. 2, when only a part of batch under the arc was in liquid state. Argon, entrapped in the alloys could not flow out and bubbles of different size were created. Fortunately this kind of porosity does not influence the alloy purity and hence the phase equilibria. It however, makes difficulties at grinding and polishing during a sample preparation. Moreover, most of prepared alloys is very brittle and porosity deteriorates this material property, as well. Therefore the handling with alloys at cutting and other processes of sample preparation and analysis had to be very careful.

Another form of free surfaces in the alloys was relatively dense net of cracks, Fig. 4. The cracks created in hard boride phases most probably already during fast cooling after the melting of alloys. Water cooling after isothermal annealing supported the tendency to cracking.

Chemical composition-microstructure homogeneity of alloys in our investigation is of crucial importance. Therefore most of melts was few times re-melted. Nunes et al.<sup>5</sup> and Lima et al.<sup>6</sup> used 3 and 5 melting steps respectively for the preparation of their V-B alloys. In our case this number was sufficient only for iron-rich alloys, e.g. 67Fe-18B-15V, 68Fe-27B-5V. For most of other alloys 11 to 14 remelts were needed as well as the reduction of the batch weight to 9–10 g. In spite of this few of the alloys still show the signs of heterogeneity, Fig. 2b.

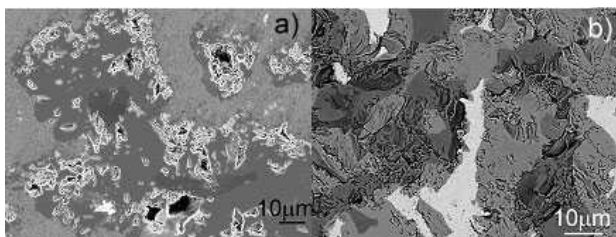


Fig. 4. Pores and cracks in brittle borides; a – 67Fe-18B-15V alloy; b – 13Fe-25B-62V alloy

Above mentioned mass losses of individual elements during melting and re-melting resulted from the elements lower latent heat of liquefaction compared to the melting temperature of the respective alloy.

According to our measurements the hardness increases in the order VB,  $\text{V}_3\text{B}_4$ - $\text{V}_2\text{B}_3$  and  $\text{VB}_2$  from 1500 do 3500 HV0.05. Values for FeB lay between 1700 and 2100, for  $\text{Fe}_2\text{B}$  they achieve values of 1600-2000 HV0.05. The ferritic matrix (Fe-V solid solution) is soft, with only 600 HV0.05 and pure Fe should have value only 140 according to Gončarov et al.<sup>7</sup>. Zhou et al.<sup>8</sup> refer the value above 1700 for  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Moreover  $\beta$ -rhombohedral boron in the alloys with amount of boron above 50 at.% is the second hardest elementary crystal after diamond.

The mentioned extremely high hardness led to the sample cracking and crumbling (see Fig. 4) during the preparation and resulting roughness of samples reduced the analyses quality. In some cases the slices broke into few pieces during cutting and grinding procedures. Thin slices had to be treated manually without using any holder and the process of grinding took quite a long time because of the alloy hardness. We have found that handling should be gentle during grinding and the grinding itself should be as short as possible to avoid mentioned cracking and crumbling. Almost no polishing was needed after the grinding with finest papers no. 2400 (Stuers). One of possible ways to get a flat sample surface could be the use of ion milling, in some cases also electrolytic polishing could be helpful.

#### 4. Concluding remarks

The goal of the work was to prepare homogeneous and clean model Fe-V-B alloys.

1. Most difficulties in achieving required homogeneity resulted from high melting temperatures and hardness of the alloys.
2. To reduce chemical heterogeneity and avoid porosity, the equipment with higher heat input than that of argon arc should be used.
3. The minimising the weight of alloys is also useful. It means to avoid any alloy re-melting.
4. Only high quality materials should be used for sample grinding and polishing to avoid its contamination and shortening the duration of the sample preparation process.

*The authors acknowledge the financial support of the project VEGA 2/0042/09 and the project MVTSAV solved in the frame of the COST Action 536.*

#### REFERENCES

1. Ohtani H., Hasebe M., Ishida K., Nishizawa T.: *Trans ISIJ* 28, 1043 (1988).
2. Abe F.: *Mater. Sci. Eng., A* 234–236, 1045 (1997).
3. Hald J.: *Int. J. Pressure Vessel Pipes* 85, 30 (2008).
4. Kuzma J. B., Starodub P. K.: *Neorganiceskije Materialy* 3, 376 (1973).
5. Nunes C. A., de Lima B. B., Coelho G. C., Rogl P., Suzuki P. A.: *J. Alloy. Compd.* 370, 164 (2004).

6. de Lima B. B., Nunes C. A., Coelho G. C., Suzuki P. A., Rogl P.: *J. Phase Equilib. Diffus.* 25, 134 (2004).
7. Gončarov A. A. et al.: *Fizika metallov i metallovedeniye*, 100, 26 (2005).
8. Zhou C. T. et al.: *Comp. Mat. Sci.* 44, 1056 (2009).

**A. Výrostková, L. Čiripová, V. Homolová** (*Institute of Materials Research SAS, Košice, SR*): **Difficulties We Met with at the Production of Fe-B-V Model Alloys and Sample Preparation**

The work describes problems to be solved during the preparation of Fe-B-V alloys and samples for phase analysis. Main request on the material used in the research focused on modeling of phase diagrams by Calphad method is its purity and homogeneity. The problems to be solved were the compaction of the powders of different mesh, high melting temperature of some alloys with high boron content and weight losses. Extremely hard and brittle alloys led to further difficulties with material cutting and sample preparation. In the paper some of the ways used to prepare the samples of required quality are mentioned.

## CONTACT STRENGTH AND CRACK FORMATION IN LAMINAR CERAMICS

**LUCIA HEGEDŮSOVÁ, LADISLAV CENIGA,  
JÁN DUSZA**

*Institute of Materials Research, Slovak Academy of Sciences,  
Watsonova 47, 040 01 Košice, Slovak Republic  
lhegedusova@imr.saske.sk*

Keywords: contact test, microstructure, cone cracks

### 1. Introduction

Conventional tests for determination of strength of ceramics describe failure behaviour related to a simple stress state which is mostly uniaxial with insignificant gradients. Considering practical applications, mechanical loading leads to an inhomogeneous multi-axial stress state which can be simulated, regarding laboratory measurements, by contact line or point loading. The contact line/point is induced by two opposite rollers and spheres. Weibull analysis<sup>1</sup> is commonly used for describing the values of the bending strength results which are characterized by the characteristic strength  $\sigma_0$  and the Weibull parameter  $m$  which is the measure of the scatter in strength values. The Fett's theory<sup>2</sup> which defines relationships between parameters of the Weibull analysis for the four-point bending test ( $\sigma_{0,bend}$ ,  $m_{bend}$ ) and single-cycle contact test using rollers ( $\sigma_{0,cont,r}$ ,  $m_{cont,r}$ ) is derived as

$$m_{bend} \approx 2m_{cont,r}, \quad \sigma_{0,bend} \approx \sigma_{0,cont,r} \quad (1)$$

The characteristic strength  $\sigma_{0,bend}$  and  $\sigma_{0,cont,r}$  results from experimental values of  $\sigma_{bend}$  and  $\sigma_{cont,r}$ , respectively, defined as<sup>2</sup>

$$\sigma_{bend} = \frac{3P(S_1 - S_2)}{2tW^2}, \quad \sigma_{cont,r} = \frac{1.96P}{tW} \quad (2)$$

$S_1$  and  $S_2$  represent outer and inner spans, respectively.  $W$  and  $t$  are dimensions of a sample along directions parallel and perpendicular to a direction of the applied force  $P$  at failure, respectively.

Finally, the stress  $\sigma_{cont,s}$  along with the Young's modulus  $E$  have the forms<sup>3</sup>

$$\sigma_{cont,s} = \frac{1 - 2\nu_m}{3\pi} \left[ \frac{6PE^2}{R^2} \right]^{1/3}, \quad \frac{1}{E} = \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} + \frac{1 - \nu_m^2}{E_m} \quad (2)$$

where  $E_s$ ,  $\nu_s$  and  $E_m$ ,  $\nu_m$  are the Young's modulus, the Poisson's ratio for the spheres and a ceramic material, respectively.

The paper deals with the determination of contact strength of laminar composite ceramics by opposite rollers and spheres. Results of the single-cycle contact tests are compared with those of the standard bending test, and an analysis concerning the Fett's theory is presented. Additionally, the contact test by the spheres is also performed in a multi-cycle mode.

### 2. Experimental material and tests

An experimental material is represented by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZTA laminar composite ceramics which is made by tape casting followed by binder burn-out and sintering, where ZTA = 60 vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 40 vol.% ZrO<sub>2</sub>. This 9-layered material of five layers of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and four layers of ZrO<sub>2</sub> was prepared at the Institute of Science and Technology for Ceramics, Faenza, Italy.

The bending test was applied at  $S_1 = 40$ ,  $S_2 = 20$  (mm). The single-contact mode by rollers of a standard hardened steel was performed in such way that the load  $P$  increased to a value of failure of specimens, where  $D = 3$  mm is a diameter of the rollers,  $L = 10$ – $15$  mm is length of specimens, and  $W = 3$  mm,  $t = 4$  mm.

The contact modes by standard hardened steel spheres with the radius  $R = 2.5$  mm were applied to specimens with the dimensions  $W = 3$  mm,  $t = 4$  mm,  $L = 25$  mm, at a loading range of 0–5 kN. Additionally, the multi-cycle contact mode was performed at the frequency  $f = 10$  Hz and the number  $n = 10^2$ ,  $10^3$ ,  $10^4$ ,  $10^5$  of cycle.

Specimens loaded without their failure were cut through a centre of a contact surface and polished due to optical and electron microscopy used for the determination of the cone crack length  $c$ , and the angle  $\alpha$  which is measured between a contact surface and the cone crack.

Each of the tests was performed at room temperature.

With regard to Eq.(2), material parameters of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZTA and standard hardened steel (SHS) of spheres are presented in Tab. I (ref.<sup>4</sup>).

### 3. Results and discussion

Microstructure of the materials was studied by scanning electron microscopy of polished and etched samples. Microstructure of the ZTA layer (see Fig. 1a) consists of relatively

Table I  
Material parameters of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZTA and standard hardened steel of spheres (SHS)<sup>4</sup>

Material	$E_m$ [GPa]	$\nu_m$	$E_s$ [GPa]	$\nu_s$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZTA	377	0.16	–	–
SHS	–	–	200	0.2

large  $\text{Al}_2\text{O}_3$  grains and small  $\text{ZrO}_2$  grains as dark and bright phases with size of 1  $\mu\text{m}$  and 0.3  $\mu\text{m}$ , respectively, where both phases exhibiting equiaxed shapes are uniformly dispersed throughout the ZTA layer with thickness of 529  $\mu\text{m}$ .

The  $\text{Al}_2\text{O}_3$  grains with size of 3  $\mu\text{m}$  (see Fig. 1b) in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer with thickness of 193  $\mu\text{m}$  exhibit well-faceted boundaries and sharp triple points. Finally, the two layers, i.e.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and ZTA, are well defined by straight interfaces with no significant residual porosity at the interfaces (see Fig. 1c). The Weibull characteristics for the investigated material are as follows:  $\sigma_{0,\text{bend}} = 650$  MPa,  $m_{\text{bend}} = 19.8$ ;  $\sigma_{0,\text{cont,r}} = 715$  MPa,  $m_{\text{cont,r}} = 7.9$ ;  $\sigma_{\text{cont,s}} = 3453.3$  MPa,  $m_{\text{cont,s}} = 21.6$ ;  $\sigma_{0,\text{cont,r}}/\sigma_{0,\text{bend}} = 1.1$ ,  $m_{\text{bend}}/m_{\text{cont,r}} = 2.5$ .

As presented in Fig. 1b, the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer exhibits grains with a diameter of 25–30  $\mu\text{m}$  which is much greater than diameters of <1  $\mu\text{m}$  and 3–5  $\mu\text{m}$  of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2$  grains of the ZTA layer (see Fig. 1a), respectively.

Fig. 2 shows a fracture surface of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ZTA loaded by rollers of the single-cycle contact test along with a large processing flaw in the ZTA layer. Such flaws along with the large

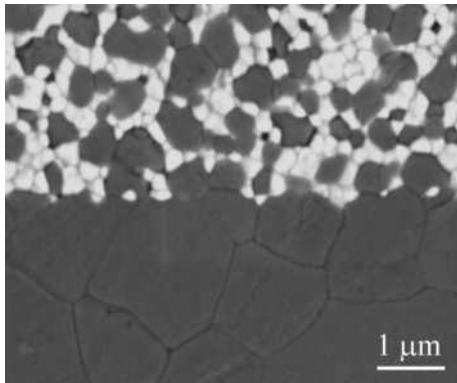


Fig. 1. SEM micrograph of microstructure of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ZTA interface

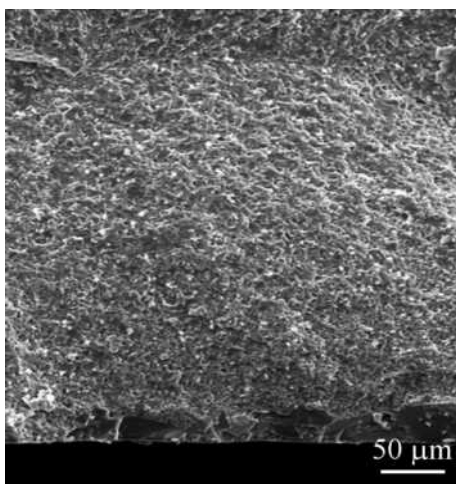


Fig. 2. SEM micrograph of a large processing flaw in the ZTA layer

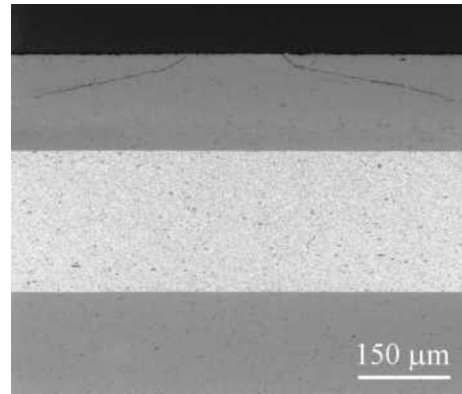


Fig. 3. SEM micrograph of a cross-section view with a cone crack induced by the single-cycle contact test using spheres

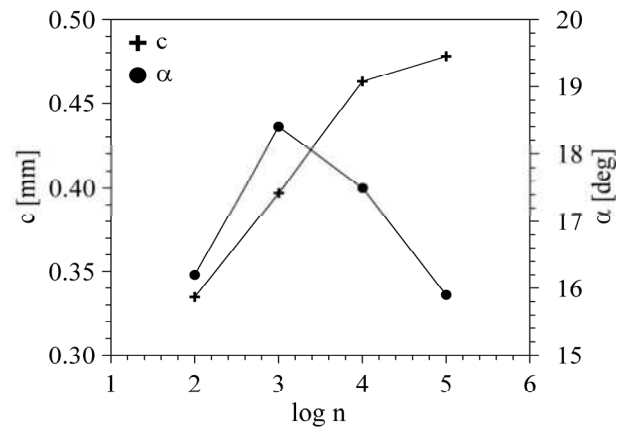


Fig. 4. The length  $c$  and angle  $\alpha$  of the cone crack as functions of the cycle number  $n$ , where the cone crack is formed during the multi-cycle contact test by the spheres

grains of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer might be assumed to be a reason of a deviation from the Fett's theory regarding the ratio  $m_{\text{bend}}/m_{\text{cont}}$  in contrast to the ratio  $\sigma_{0,\text{cont,r}}/\sigma_{0,\text{bend}}$  which corresponds to the Fett's theory. Additionally, due to the difference  $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} < \alpha_{\text{ZTA}}$  in thermal expansion coefficients, the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and ZTA layers are loaded by compressive and tensile thermal stresses acting in a plane of a layer, respectively. These stresses in each layer exhibit a significant distribution along the plane normal. This distribution might be assumed to be also a reason of the deviation from the Fett's theory.

Fig. 3 shows SEM micrographs of a cross-section view of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ZTA with a cone crack which is formed during the single-cycle contact test by spheres. The cone crack as a reason of failure and strength degradation of the material exhibits a perpendicular course below the contact surface, followed by a linear course.

Fig. 4 shows the length  $c = c(n)$  and angle  $\alpha = \alpha(n)$  of the cone crack as functions of the cycle number  $n$ , where the cone crack is formed during the multi-cycle contact test by the spheres. An increase of  $c$  is less significant at a higher value of  $n$  than at a lower value of  $n$ , i.e. the tangent  $dc/dn$  is a de-

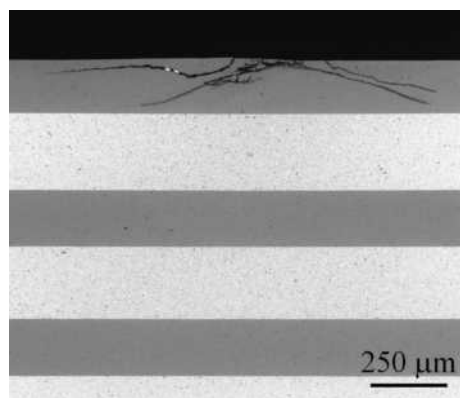


Fig. 5. SEM micrograph of a cross-section view with multiple cone cracks induced by the multi-cycle contact test using spheres

creasing function of  $n$ . This result is in an agreement with that presented in<sup>5</sup>. In contrast to  $c = c(n)$ , the function  $\alpha = \alpha(n)$  exhibits an increasing-decreasing course with a maximum for  $n \approx 10^3$ .

Fig. 5 shows SEM micrograph of a cross-section view of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ZTA with multiple cone cracks which are formed during the multi-cycle contact test by spheres. The  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer is harder than the standard hardened steel of the spheres. The higher hardness of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer is assumed to be a reason of the formation of the multiple cone cracks due to higher deformation of the spheres. The higher deformation is a reason of an increase of the contact surface.

#### 4. Conclusions

Results of this paper concerning the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ZTA laminar composite ceramics are as follows. The characteristic strength by the Weibull analysis of the bending test and contact test by rollers are in an agreement with the Fett's theory. The disagreement of the Weibull moduli of these tests with the Fett's theory is assumed to be caused by (1) the presence of large processing flaws; (2) much greater grains in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer than those in the ZTA layer; (3) a significant distribution of thermal stresses, where the distribution is related to a normal of a plane of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ZTA layers.

The contact test by spheres in a single-cycle mode induces a single cone crack in contrast to a multi-cycle mode

which induces multiple cone cracks. The multiple cone cracks are formed due to an increase of a contact surface. The contact surface increase is due to lower hardness of the standard hardened steel of the spheres than hardness of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer. A dependence of the cone crack length at the multi-cycle mode on the cycle number is in an agreement with results published in<sup>4,5</sup>. Finally, a dependence of the cone crack angle on the cycle number exhibits an increasing-decreasing course.

*This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contract No. APVV-0034-0; by VEGA 2/0088/08; and by MNT-ERANET HANCOG.*

#### REFERENCES

1. EN 843-1 Advanced Technical Ceramics: Determination of Flexure Strength, CEN, 2006.
2. Fett T., Munz D.: Eng. Fract. Mech. 69, 1353 (2002).
3. Fett T., Ernst E., Munz D.: J. Mater. Sci. Lett. 21, 1955 (2002).
4. Skočovský P., Bokúvka O., Palček P.: *Materials Science*. EDIS, Žilina 1996.
5. Fett T., Ernst E., Rizzi G., Munz D., Badenheim D., Oberacker R.: Fatig. Fract. Eng. Mater. Struct. 29, 876 (2006).
6. Zeng K., Breder K., Rowcliffe D. J.: Acta Metall. Mater. 40, 2595 (1992).
7. Zeng K., Breder K., Rowcliffe D. J.: Acta Metall. Mater. 40, 2601 (1992).

**L. Hegedusova, L. Ceniga, J. Dusza** (*Institute of Materials Research, Slovak Academy of Sciences, Watsonova 47, 040 01 Košice, Slovak Republic*): **Contact Strength and Crack Formation in Laminar Ceramics**

The paper deals with the determination of contact strength of laminar composite ceramics by opposite rollers and spheres. Results of the single-cycle contact tests are compared with those of the standard bending test. Parameters of the Weibull analysis which is considered for the determination of strength of ceramic materials are presented. The contact test by the spheres is also performed in a multi-cycle mode. The multi-cycle mode induces multiple cone cracks in contrast to the single-cycle mode which induces a single cone crack. Parameters of the multiple cone cracks are analysed.



## THE INFLUENCE OF SEVERE PLASTIC DEFORMATION ON THE FORMATION OF NANOSTRUCTURES IN OFHC COPPER

**ANDREA KOVÁČOVÁ<sup>a</sup>, TIBOR KVAČKAJ<sup>a</sup>,  
LIDIA LITYŇSKA-DOBRZYŇSKA<sup>b</sup>,  
JAN DUTKIEWICZ<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Department of Metal Forming, Faculty of Metallurgy, Technical University in Košice, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice, Slovakia, <sup>b</sup> Institute of Metallurgy and Materials Science of the Polish Academy of Sciences, ul. W. Reymonta 25, 30-059 Kraków, Poland  
andrea.kovacova@tuke.sk

Keywords: severe plastic deformation (SPD), TEM, bulk nanostructured materials, dislocation cell substructure

### 1. Introduction

The ultrafinegrained, ultrafinecrystalline (UFG, UFC) or nanostructured materials (NM) are defined in literature as materials with average grain size in nanometric scale range ( $d \sim 1000\text{--}100\text{ nm}$ ). Nanostructured materials have been investigated in scientific community all over the world in detail because of their advanced properties as high strength and suitable ductility<sup>1</sup>, improved corrosion resistance<sup>2</sup>, enhanced fatigue properties<sup>3</sup> in comparison with their coarse-grained counterparts. According to properties mentioned above, nanostructured materials have become attractive for automotive industry, medical devices and sport products, electronics.

Nowadays, several available methods have been used to produce nanostructured materials. These methods can be divided into following groups: mechanical alloying (including cryomilling) and followed compaction<sup>4,5</sup>, severe plastic deformation (SPD)<sup>6,7</sup>, gas-phase condensation of particles and consolidation<sup>8</sup>, electrodeposition<sup>9</sup>. The SPD processing is distinguished from conventional metal-working procedures in such a way that reduction in overall parameters of sample should not be reduced. The ECAP, ECAP-BP, HPT<sup>10–13</sup> have been well known SPD methods nowadays and successfully used to structure formation with grain size  $\sim 70\text{--}500\text{ nm}$ .

As material properties depend upon their internal structure, which can be modified during plastic deformation process, intensive research focused on explanation of nanostructure formation in pure metals and alloys has taken place at the present time. For that purpose, electron microscopy methods<sup>14,15</sup> (TEM, SEM) have been utilized. The main considered feature is that when a grain size is being reduced, the fraction of atoms within and near the grain boundary would be increased exponentially. Consequently, plastic deformation processes which are managed by grain boundary, such as grain boundary diffusion, or grain boundary sliding have been considered<sup>16</sup>.

### 2. Experimental Procedure

The OFHC (oxygen free high conductivity) copper supplied in a cold-drawn state was used as experimental material in this study. The sample in a cylindrical cross section (diameter 10 mm, length 100 mm) was subjected to 1, 5 passes of ECAP and rotated according to route C. The ECAP process was conducted at room temperature using a die having  $\Phi = 90^\circ$ ,  $\psi = 0^\circ$ . Microstructures were observed by transmission electron microscopy (TEM) with selected area diffraction patterns (SADP), using samples prepared by jet electropolishing at subzero temperatures, cut from longitudinal direction. The TEM was performed using FEI TECNAI G2 F20 S-TWIN.

### 3. Results and discussion

The Fig. 1 shows TEM microstructure of copper in the initial state before ECAP processing. According to Fig. 1, dislocation density can be estimated as intermediate and not a large fraction of subgrain in the structure was found. Moreover, the structure included large grains with different sizes and shapes distributed in non-homogeneous way.

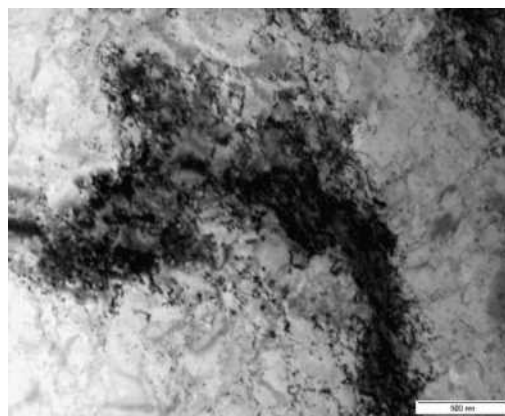


Fig. 1. TEM image of the initial copper sample (without ECAP processing)

According to authors<sup>17</sup>, main grain refinement was achieved after the 1st ECAP pass. Therefore, TEM microstructure of copper after the 1st ECAP pass was performed and is given in Fig. 2. It can be seen that initial grains include a high density of lattice dislocations, some of them are arranged within grains and divided them to smaller fragments (see arrows in Fig. 2). The arrangement of lattice dislocations inside original grains leads to formation of the dislocation cell substructure and consequently leads to an increase of homogeneous subgrain structure.

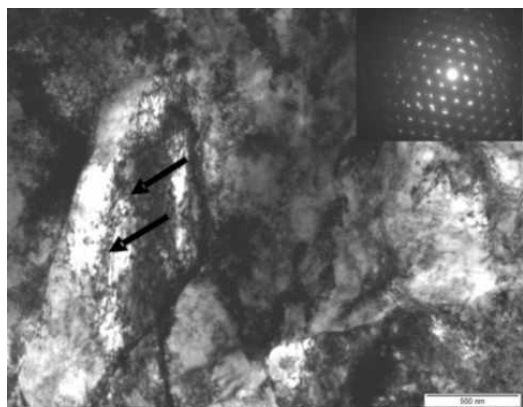


Fig. 2. TEM image of copper after the 1st ECAP pass

The SADP showed higher degree of structure misorientation in comparison to initial state (where diffused reflections along Debye-Sherrer rings can be seen).

Following TEM microstructure of copper after the 1st ECAP pass were focused on study of the dislocations cell substructure. It was found that during the 1st ECAP pass a high density of dislocations was being introduced to the material. These dislocations arrange to subgrains (shown by arrows in Fig. 2) which consequently transform into ultrafine grains in the following ECAP passes. The subgrain from which later probably the ultrafine grain will be formed is il-

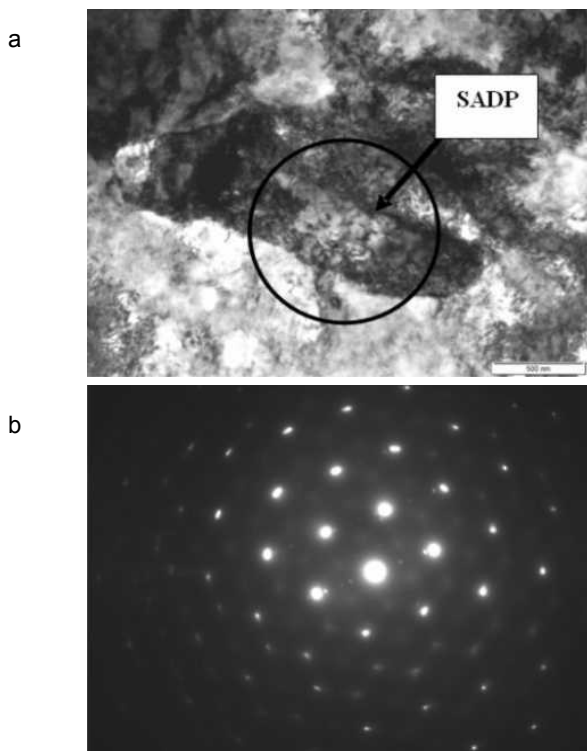


Fig. 3. TEM image of copper after the 1st ECAP pass focused on study of dislocations cell substructure

lustrated in the Fig. 3a (by an arrow). The SADP taken from area in the circle (where dislocation subgrain is emerged) revealed relatively low structure misorientation (Fig. 3b).

The investigation of material microstructure after the 5th ECAP pass was performed because reports from literature<sup>18</sup> revealed stabilization in the mechanical properties. The Fig. 4 shows that structure after the 5th ECAP pass already includes well-defined equiaxed ultrafine grains with grain size diameter approximately 500 nm (however, structure was still non-homogeneous and included great grains). Moreover, high degree of grain refinement as well as high structure misorientation was also confirmed by the SADP, where diffused reflections along Debye-Sherrer rings can be seen at much larger angles than in Fig. 2.

Following investigations revealed that the formation of dislocation cell substructure is not a finished process, but still continues during the 5th ECAP pass (shown by arrows in the Fig. 5) and structure can be further refined, leading to finer grain formation.

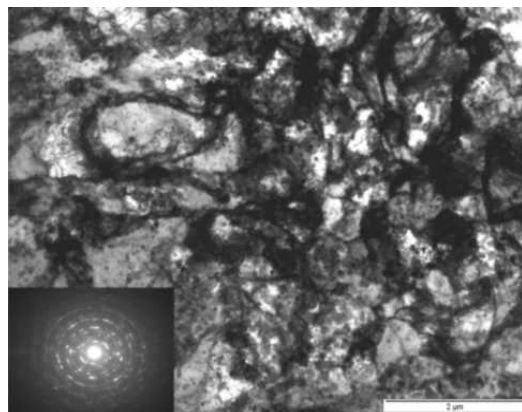


Fig. 4. TEM image of copper after the 5th ECAP pass

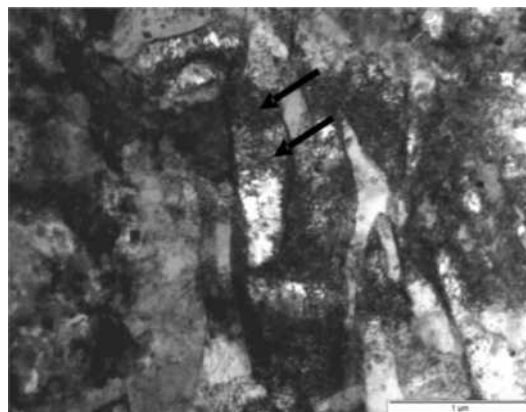


Fig. 5. TEM image of copper after the 5th ECAP pass showing dislocation arrangement into a cell substructure

#### 4. Conclusions

The formation of dislocations cell substructure in OFHC copper within the 1st ECAP pass was found. However, dislocations cell substructure is further developed during the next ECAP passes and transform to well-defined equiaxed ultrafine grains with grain size diameter approximately 500 nm (up to the 5th ECAP pass). The study of structure misorientation revealed the changes in misorientation in dependence on number of ECAP passes introducing. According to data achieved from SADP, the 5th ECAP pass causes higher degree of grain refinement as well as higher structure misorientation in comparison with the 1st ECAP pass.

*This work was supported by the Slovak agency APVV-20-027205 and the Bilateral Project SK-PL-0011-09.*

#### REFERENCES

1. Valiev R. Z.: *Int. J. Mater. Res.* 100, 757 (2009).
2. Ben Hamu G., Eliezer D., Wagner L.: *J. Alloy. Compd.* 468, 222 (2009).
3. Semenova I. P., Valiev R., Yakushina E. B., Salimgareeva G. H., Lowe T. C.: *J. Mater. Sci.* 43, 7354 (2008).
4. Dutkiewicz J., Maziarz W., Jaworska L.: *Rev. Adv. Mater. Sci.* 18, 264 (2008).
5. Zhang X., Wang H., Scattergood R. O., Narayan J., Koch C. C.: *Mater. Sci. Eng., A* 344, 175 (2003).
6. Bidulský R., Bidulská J., Actis Grande M.: *High Temp. Mater. Proc.* 28, 337 (2009).
7. Kvačkaj T., Kováčová A., Bidulská J., Bidulský R., Kočíško R., Kvačkaj M.: *Mater. Sci. Forum*, in print, (Conference Proceedings Citation Index, SCOPUS)
8. Sanders P. G., Fougere G. E., Thompson L. J., Eastman J. A., Weertman J. R.: *Nanostruct. Mater.* 8, 243 (1997).
9. Erb U.: *Nanostruct. Mater.* 6, 533 (1995).
10. Kvačkaj T., Kováčová A., Kvačkaj M., Pokorný I., Kočíško R., Donič T.: *Mater. Lett.* 64, 2344 (2010).
11. Kováčová A., Kvačkaj T., Kvačkaj M., Pokorný I., Bidulská J., Tiža J., Martikán M.: *Acta Metall. Slovaca* 16, 91 (2010).
12. Bidulská J., Kočíško R., Bidulský R., Actis Grande M., Donič T., Martikán M.: *Acta Metall. Slovaca* 16, 4 (2010).
13. Islamgaliev R. K., Kazyhanov V. U., Shestakova L. O., Sharafutdinov A. V., Valiev R. Z.: *Mater. Sci. Eng., A* 493, 190 (2008).
14. Kusnierz J., Mathon M. H., Dutkiewicz J., Baudin T., Jasienski Z., Penelle R.: *Arch. Metall. Mater.* 50, 367 (2005).
15. Dutkiewicz J., Kusnierz J., Maziarz W., Lejkowska M., Garbacz H., Lewandowska M., Dobromyslav A. V., Kurzydowski K. J.: *Phys. Status. Solidi. A* 202, 2309 (2005).
16. Zhu Y. T., Langdon G. T.: *Mater. Sci. Eng., A* 409, 234 (2005).
17. Valiev R. Z., Langdo T. G.: *Prog. Mater. Sci.* 51, 881 (2006).
18. Wei W., Chen G., Wang J., Chen G.: *Rare. Metals* 25, 697 (2006).

**A. Kováčová<sup>a</sup>, T. Kvačkaj<sup>a</sup>, L. Lityńska-Dobrzyńska<sup>b</sup>, J. Dutkiewicz<sup>b</sup>** (<sup>a</sup> Department of Metal Forming, Faculty of Metallurgy, Technical University in Košice, Slovakia, <sup>b</sup> Institute of Metallurgy and Materials Science of the Polish Academy of Sciences, Kraków, Poland): **The Influence of Severe Plastic Deformation on The Formation of Nanostructures in OFHC Copper**

The paper presents electron microscopic study of copper structure formed during equal-channel angular pressing (ECAP). It was found that a high density of dislocations was introduced to the material during the 1st ECAP pass. Consequently, they started to form dislocation cell substructure. The 5th ECAP pass is sufficient to introduce an ultrafine-grained structure in the OFHC copper. However, the structure is still not enough homogeneous. The studies of structure misorientation implies that ECAP method leads to the refinement of microstructure by transformation of dislocation cell subgrains well-defined ultrafine grains probably by mechanisms as subgrains rotation or grain boundary sliding.

## HETEROGENITY PLASTICKEJ DEFORMÁCIE PRI VALCOVANÍ NEORIENTOVANÝCH ELEKTROTECHNICKÝCH OCELÍ

**RÓBERT KOČIŠKO<sup>a</sup>, PETRA GAVENDOVÁ<sup>b</sup>,  
JANA BIDULSKÁ<sup>a</sup>, MARTIN VLADO<sup>a</sup>, JÚLIUS  
BACSÓ<sup>a</sup>, ANDREA KOVÁČOVÁ<sup>a</sup>, LENKA  
NÉMETHOVÁ<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Katedra tvárnenia kovov, Hutnícka fakulta, Technická Univerzita v Košiciach, 042 00 Košice, Slovensko, <sup>b</sup> Ústav materiálového výskumu, Slovenská akadémia vied, 040 01 Košice, Slovensko  
jana.bidulska@tuke.sk

Kľúčové slová: metóda konečných prvkov, valcovanie za studena, heterogenita plastickej deformácie, mikrotvrdosť

### 1. Úvod

Elektrotechnické ocele hrajú dôležitú úlohu v oblasti výroby, prenosu, distribúcie a používania elektrickej energie. Tieto ocele patria do skupiny magneticky mäkkých materiálov a sú známe pre ich dobré magnetické vlastnosti, ako sú vysoký elektrický odpor a nízke magnetické straty, ktoré sa dosahujú vysokým obsahom kremíka<sup>1,2</sup>.

Neorientované elektrotechnické ocele sa vyznačujú približne rovnakými magnetickými vlastnosťami vo všetkých smeroch roviny plechu. Z tohto dôvodu je optimálne ak smerová izotropia magnetických vlastností v neorientovaných elektrooceliach je zabezpečená kubickou textúrou {100} <0vw> (cit.<sup>3,4</sup>).

Zlepšenie magnetických vlastností často spôsobuje zhoršenie mechanických vlastností. Zlepšenie magnetických vlastností v elektrooceliach zahŕňa optimalizáciu viacerých dôležitých fyzikálno-metalurgických charakteristík ako sú veľkosť zrna, kryštalografická textúra, stavba hraníc zŕn a sekundárne inklúzie. Pohyb hraníc zŕn v interakcii s precipitáciou predstavujú základné fyzikálne deje pri evolúcii mikroštruktúry a textúry v priebehu termo-mechanických procesov výroby elektrotechnických ocelí<sup>5,6</sup>.

Finalizácia výroby elektrotechnických ocelí pozostáva z valcovania za studena s následným tepelným spracovaním. Pásmo deformácie procesov valcovania sa vyznačuje náchylnosťou na tvorbu heterogénnej plastickej deformácie v objeme materiálu, ktorá závisí od vonkajších a vnútorných pomerov valcov a defomovaného materiálu<sup>7,8</sup>. Na heterogenitu deformácie vplyva hlavne: trenie medzi vzorkom a valcami, geometrický pomer  $l_d/h_s$  ( $l_d$  – dĺžka záberového oblúka,  $h_s$  – stredná hrúbka rozvalku), nerovnomerné vlastnosti tvárneného materiálu (chemická a štruktúrna heterogenita, anizotropia mechanických vlastností, rozdielne teploty, a pod.) a iné.

Heterogenitu plastickej deformácie pri valcovaní plochých vývalkov je možné sledovať a analyzovať aj pomocou numerických simulácií založených na metóde konečných prvkov (MKP). Aj keď základné vzťahy medzi geometrickým pomerom a prienikom plastickej deformácie sú známe, je málo prác ktoré ich overili prípadne rozšírili poznatky o vplyve trenia na rozvoj deformačnej heterogenity. MKP boli vyu-

žité pre štúdium: distribúcie valcovacieho tlaku pozdĺž šírky pásu<sup>9</sup>, elastických vlastností valcov na vstupnej a výstupnej strane valcovacej medzeri<sup>10</sup>, termo-mechanickej analýzy pri valcovaní za tepla<sup>11</sup>, dostupných modeloch popisujúcich kontaktné trenie pri valcovaní za studena<sup>12</sup>.

Predmetom príspevku bolo preskúmať podmienky plastickej deformácie pri valcovaní tenkých plechov z neorientovanej elektrotechnickej ocele pomocou MKP s následnou laboratórnou verifikáciou.

### 2. Experimentálny materiál a metódy

Ako experimentálny materiál bola použitá vzorka zo zrnovo neorientovanej elektrooceli po studenom valcovaní so 74 % deformáciou. Vzorka bola následne žihaná v laboratórnych podmienkach pri teplote 800 °C po dobu 10 min vo vodíkovej atmosfére. Chemické zloženie tejto ocele je uvedené v Tab. I.

Predmetom experimentu bolo zistiť prienik malých plastickej deformácií pri valcovaní tenkých plechov. Heterogenita plastickej deformácie po hrúbke vzorky bola sledovaná pomocou matematického a fyzikálneho modelovania plastickej deformácií.

Tabuľka I

Chemické zloženie elektrotechnickej ocele (wt.%)

Materiál	C [%]	Mn [%]	Si [%]	P [%]	S [%]	Al [%]	N [%]
FC <sub>1,2,3</sub>	0,006	0,24	1	0,07	0,009	0,013	0,011

V softvérovom programe Deform 2D boli realizované matematické simulácie valcovania s 2, 4, 6, 8 a 10% deformáciou. Proces bol definovaný ako rovinné symetrický model, ktorý pozostával z dvoch pracovných valcov a vzorky. Simulácie boli robené na troch priemeroch pracovných valcov  $D = 86, 210$  a  $310$  mm, ktoré boli definované ako dokonale tuhé telesá. Pre všetky tri priemery valcov bola použitá rýchlosť valcovania  $v = 0,8$  m s<sup>-1</sup>. Vzorka s hrúbkou  $b = 1,5$  mm a dĺžkou  $l = 150$  mm bola definovaná ako plastický objekt, ktorý bol opísaný konečno-prvkovou sieťou s 10 000 elementami. Počet elementov po hrúbke vzorky je 25. Plastickej vlastnosti materiálu po rekryštalizačnom žíhaní boli definované napäťovo-deformačnou krivkou. Elastické vlastnosti vzorky sú definované Poissonovým číslom 0,33 a Youngovým modulom pružnosti  $2,1 \times 10^5$  MPa. Pre všetky vstupné deformácie boli použité tri hodnoty koeficientu kontaktného trenia  $f = 0,1; 0,6$  a  $0,9$  [–]. Proces valcovania bol simulovaný pri teplote  $T = 20$  °C.

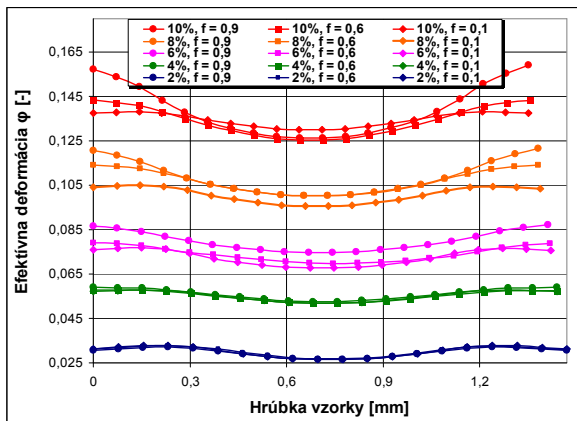
Pre laboratórne valcovanie bola použitá valcovacia stolička DUO 210. Po rekryštalizačnom žíhaní, boli vzorky valcované so 6 % deformáciou, pri kontaktnom trení  $f = 0,1$ . Vstupný rozmer valcovanej vzorky bol  $l = 150$  mm,  $b = 30$  mm a  $h = 0,65$  mm. Valcovanie bolo realizované pri teplote okolia. Spevnenie po plastickej deformácie bolo stanovené pomocou testu mikrotvrdoosti. Mikrotvrdosť bola meraná na zariadení

„CSM Instruments (MHT) Micro-Hardness Tester“ pomocou štandardnej metódy merania, s použitím hrotu Berkovich. Meranie mikrotvrdosti bolo realizované po hrúbke vzorky v matici 10 x 10 indentácii (v osi x – 20 μm a v osi y – 60 μm) pri maximálnom zaťažení 10g a čase 10s. Výsledky merania boli hodnotené Vickersovou tvrdosťou HV, ktorá bola z indentačnej tvrdosti „ $H_{IT}$ “ (Berkovich) prepočítaná pomocou vzťahu (1):

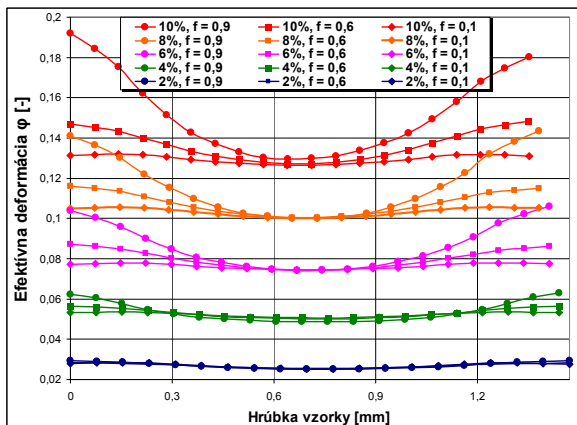
$$HV = 0,0945 \cdot H_{IT} \quad (1)$$

### 3. Výsledky merania a diskusia

Heterogenita efektívnej plastickej deformácie ( $\Delta\phi_{ef}$ ) je pri valcovaní najviac ovplyvnená geometrickým pomerom  $l_d/h_s$  a koeficientom kontaktného trenia. Prienik plastickej deformácie po valcovaní bol meraný po hrúbke vzorky. Matematickými simuláciami bola hodnotená  $\Delta\phi_{ef}$  na troch priemeroch pracovných valcov  $D = 86, 210$  a  $310$  mm, pri jednotlivých stupňoch pomernej deformácie  $\varepsilon = 2, 4, 6, 8$  a  $10\%$  a koeficiente kontaktného trenia  $f = 0,1; 0,6$  a  $0,9$ . Geometrický po-

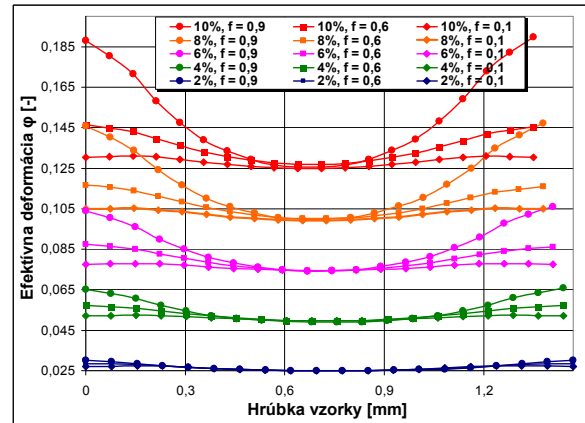


Obr. 1. Prienik efektívnej plastickej deformácie po hrúbke vzorky pri valcovaní na pracovných valcoch s  $D = 86$  mm

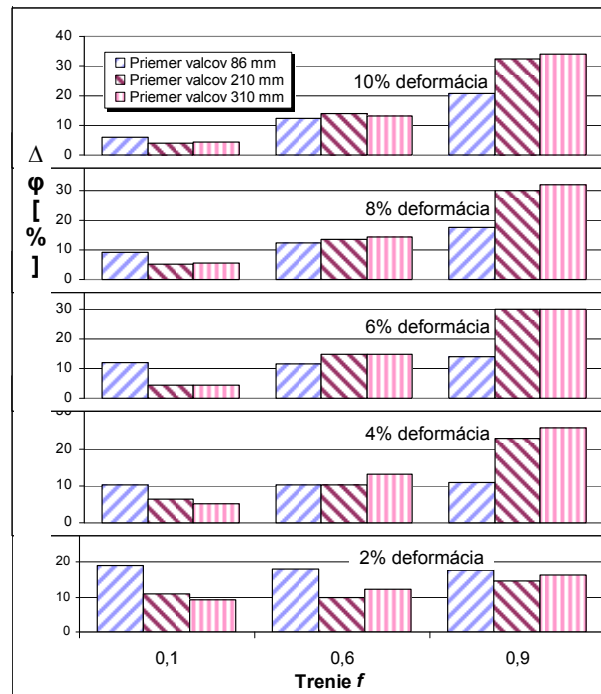


Obr. 2. Prienik efektívnej plastickej deformácie po hrúbke vzorky pri valcovaní na pracovných valcoch s  $D = 210$  mm

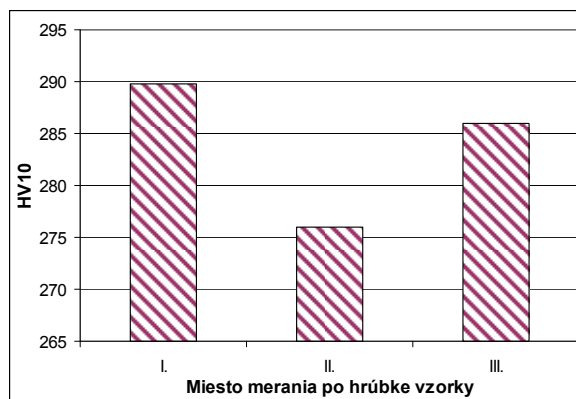
mer  $l_d/h_s$  pre uvedené podmienky deformácie sa pohyboval v intervale od 0,6 do 3,4. Heterogenita plastickej deformácie vyjadrená prienikom efektívnej plastickej deformácie po hrúbke vzorky je zobrazená na obr. 1 pre priemer valcov  $D = 86$  mm, na obr. 2 pre priemer valcov  $D = 210$  mm a na obr. 3 pre priemer valcov  $D = 310$  mm. Vo všetkých grafických závislostiach je zahrnutý vplyv stupňa deformácie a kontaktné trenie. Zo závislostí je možné sledovať, že vyššia plastická deformácia je pod povrchom vzorky, ktorá postupne klesá k jej stredu. Takýto priebeh rozloženia deformácie naznačuje,



Obr. 3. Prienik efektívnej plastickej deformácie po hrúbke vzorky pri valcovaní na pracovných valcoch s  $D = 310$  mm



Obr. 4. Percentuálny rozdiel efektívnej deformácie medzi okrajom a stredom vzorky



Obr. 5. Rozdiel mikrotrvdosti HV10 po hrúbke valcovanej vzorky po 6% deformácii

že pod povrchom dochádza k vyššiemu spevneniu. Heterogenita plastickej deformácie po priereze vzorky bola hodnotená percentuálnym rozdielom  $\varphi_{ef}$  medzi povrchom a stredom podľa vzorca  $\Delta\varphi_{ef} = (\varphi_{ef,max} - \varphi_{ef,min} / \varphi_{ef,max}) \cdot 100 \%$ . Obr. 4 zobrazuje percentuálny rozdiel  $\Delta\varphi_{ef}$  medzi okrajom a stredom vzorky. Pri 2% deformácii je najvyšší rozdiel  $\Delta\varphi_{ef}$  pozorovaný pri valcovaní na valcoch s  $D = 86$  mm, kde  $\Delta\varphi_{ef} \approx 18 \%$ . Pri valcovaní na valcoch s  $D = 86$  mm kontaktné trenie neovplyvňuje na zmenu  $\Delta\varphi_{ef}$ , pre deformácie  $\varepsilon = 2, 4$  a  $6 \%$ . So zväčšovaním  $\varepsilon$ , je pri kontaktnom trení  $f = 0,1$  pozorovaný pokles  $\Delta\varphi_{ef} [\%]$  pre všetky sledované priemery valcov. V celom sledovanom rozsahu  $l_d/h_s$ , je pri kontaktnom trení  $f = 0,6$  pozorovaná heterogenita plastickej deformácie na úrovni  $\Delta\varphi_{ef} \approx 12\%$ . Najvyšší vplyv kontaktného trenia na  $\Delta\varphi_{ef}$  je pozorovaný pri  $f = 0,9$ , ktorý so zvyšujúcou sa deformáciou  $\varepsilon$  dosahuje rozdiel medzi okrajom a stredom vzorky  $\Delta\varphi_{ef} = 30-34 \%$ .

Výsledky získané z merania mikrotrvdosti HV10 na vzorke po valcovaní pri izbovej teplote s 6% deformáciou sú graficky zobrazené na obr. 5. Ako vidieť, najvyššie spevnenie je pozorované pod povrchom vzorky v mieste merania I. a III. V stredovej oblasti (II.) bola nameraná mikrotrvdosť o 4,5 % nižšia ako na jej okrajoch. Tento rozdiel je v súlade s výsledkami získanými z numerických simulácií, kde nerovnomernosť plastickej deformácie pri kontaktnom trení  $f = 0,1$  bola  $\Delta\varphi_{ef} = 4,5 \%$ .

#### 4. Záver

Z vykonaných matematických simulácií valcovania tenkých plechov za studena s materiálovou charakteristikou neorientovanej elektrotechnickej ocele je možné konštatovať, že:

- najvyššia intenzita efektívnej deformácie bola pozorovaná pod povrchom vzorky, ktorá postupne klesá k jej stredu
- pri 2% deformácii bola najvyššia heterogenita  $\Delta\varphi$  dosiahnútá použitím pracovných valcov  $D = 86$  mm ( $\Delta\varphi \approx 18 \%$ ), ktorá nie je ovplyvnená kontaktným trením
- pri kontaktnom trení  $f = 0,6$  je  $\Delta\varphi$  pozorovaná na úrovni 12 %, v celom sledovanom rozsahu  $l_d/h_s = 0,6-3,4$

- najvyššia heterogenita  $\Delta\varphi$  bola sledovaná pri kontaktnom trení  $f = 0,9$  ktorá pri primere valcov  $D = 210$  a  $310$  mm a deformácii  $\varepsilon = 6, 8$  a  $10 \%$  bola  $\Delta\varphi \approx 33 \%$ , takéto vysoké kontaktné trenie môže ovplyvniť povrchovú kvalitu valcovaného materiálu.

Z fyzikálnych simulácií valcovania, kde  $\Delta\varepsilon = 6 \%$  a  $f = 0,1$  bolo pomocou mikrotrvdosti potvrdené vyššie spevnenie v podpovrchovej časti vzorky ako v jej strede. Rozdiel mikrotrvdosti medzi povrchom a stredom bol 4,5 %, tento rozdiel korešponduje s výsledkami numerických simulácií.

*Táto práca bola vykonaná v rámci projektu "Technológia prípravy elektrotechnických ocelí s vysokou permeabilitou určených pre elektromotory s vyššou účinnosťou", ITMS 26220220037, projekt je spolufinancovaný zo zdrojov EÚ.*

#### LITERATÚRA

1. Shimanaka H., Ito Y., Matsumura K., Fukuda B.: J. Magn. Magn. Mater. 26, 87 (1982).
2. McCurrie R. A.: *Ferromagnetic Materials - Structure and Properties*, Academic Press, London 1994.
3. Haratani T., Hutchinson W. B., Dillamore I. L., Bate P.: Met. Sci. 18, 57 (1984).
4. Cardoso R., Brandao L., Cunha M.: J. Mater. Res 11, 51 (2008).
5. Sebastiano C., Paolinelli M., Da Cunha A.: J. Magn. Magn. Mater. 304, 596 (2006).
6. Kovac F., Wang J., Stoyka V.: Acta Metall. Slovaca 13, 176 (2007).
7. Kvačkaj T.: Neue Hütte 6/7-92, 225 (1992).
8. Kvačkaj T., Bacsó J., Bidulská J., Lupták M., Pokorný I., Kvačkaj M., Vlado M.: Acta Metall. Slovaca 16, 268 (2010).
9. Liu X., Shi X., Li S., Xu J., Wang G.: J. Iron. Steel Res. Int. 14, 22 (2007).
10. Jiang Z. Y., Tieu A. K., Lu C.
11. : J. Mater. Process. Technol. 146, 167 (2004).
12. Galantuccia L. M., Tricarico L.: J. Mater. Process. Technol. 92-93, 494 (1999).
13. Jiang Z. Y., Tieu A. K.: Tribol. Int. 37, 185 (2004).

**R. Kočíško<sup>a</sup>, P. Gavendová<sup>b</sup>, J. Bidulská<sup>a</sup>, M. Vlado<sup>a</sup>, J. Bacsó<sup>a</sup>, A. Kováčová<sup>a</sup>, L. Némethová<sup>a</sup>** (<sup>a</sup> Department of Metals Forming, Faculty of Metallurgy, Technical University of Košice, <sup>b</sup> Institute of materials research, Slovak Academy of Sciences, Slovakia): **Plastic Deformation Heterogeneity in Rolling of Non-oriented Electrotechnical Steel**

The paper deals with mathematical and physical simulation of non-oriented electrotechnical steel sheet cold rolling. Penetration of plastic deformation, at different geometrical ratio  $l_d/h_s$  from 0.6 to 3.4 and contact friction coefficient 0.1, 0.6 and 0.9, was analysed by means of numerical simulation based on the finite element method. The highest value of effective strain intensity was observed in the sample subsurface and gradually decreases towards to the center. Effective strain intensity difference between the surface and the center of the sample ranged from 5 to 30 %. Physical simulations confirmed higher reinforcement below the surface of the sample using microhardness tests.

## INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON WEAR RESISTANCE OF SiC BASED CERAMICS

**ALEXANDRA KOVALČÍKOVÁ<sup>a</sup>, JÁN DUSZA<sup>a</sup>,  
PAVOL ŠAJGALÍK<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Institute of materials research Slovak Academy of Sciences, Watsonova 47, 040 01 Košice, <sup>b</sup> Institute of Inorganic Chemistry Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, Bratislava, Slovakia  
akovalcikova@imr.saske.sk

Keywords: Silicon carbide, Microstructure, Pin-on-disc, Tribology

### 1. Introduction

Ceramics are hard and stiff, which makes them very attractive materials for use in contact-mechanical and tribological applications<sup>1</sup>. The high hardness and relatively good toughness give an excellent abrasion resistance, adding further to the good tribological properties of silicon carbide (SiC)<sup>2</sup>. SiC is an important engineering structural material and is widely used in applications like bearings, valves and seals. Therefore, friction and wear properties of SiC are investigated to a greater depth. Tribological performance of the sliding pairs depends on environmental conditions, interfacial media, sliding velocity, load, initial surface quality, microstructure of the mated materials and other factors. Tribological behavior of SiC is determined by oxidation reactions in the presence of oxygen and/or humidity in the surrounding atmosphere<sup>3</sup>. Tribochemical reactions often take place during sliding leading to the formation of a protective layer. Absorption of water on sliding surfaces may increase friction and wear or decrease them depending on the nature of ceramics, applied load and sliding speed<sup>4</sup>. Cho<sup>5</sup> investigated liquid-phase-sintered (LPS) SiC and mentioned that an abrupt transition in the wear mechanism from an initial grooving process to a grain pullout process occurred during the test. Takadoum<sup>4</sup> carried out sliding test in humid air and reported the formation of hydrated silicon oxide on the worn surface of SiC. When the silica debris was removed and the test was continued, coefficient of friction (COF) increased. Murthy<sup>6</sup> studied the effects of relative humidity and doping elements on the COF and wear of SiC in unlubricated condition. At higher humidity, the COF are low and are independent of doping elements. The effect of microstructure on the sliding wear studied Borrero-López<sup>7</sup>. It has been shown that coarser ceramics have poorer sliding-wear properties, where the wear-mechanism transition occurs sooner during sliding wear. An introduction of elongated grains in ceramics instead of equiaxed-grain coarsening is a more effective way of improving their damage tolerance and long-crack toughness.

The aim of the present contribution is to study the effect of heat treatment and 10 wt.% silicon nitride addition on tribological properties of LPS SiC+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites.

### 2. Experimental procedure

β-SiC powder (HSC-059, Superior Graphite) was mixed with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A 16 SG, Alcoa), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (grade C, H.C. Starck) and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (AIY-3/54, Grade C, Plasma & Ceramic Technologies Ltd.). The final chemical compositions of the investigated materials are listed in Tab. I. The powder mixtures were ball milled in isopropanol with SiC balls for 24 hours. The suspension was dried and subsequently sieved through 25 μm sieve screen in order to avoid hard agglomerates. The samples were sintered by hot pressing at 1850 °C/1 h under mechanical pressure of 30 MPa in N<sub>2</sub> atmosphere. The hot pressed samples were subsequently annealed under various temperature conditions given in Tab. I. After sintering and annealing the specimens were cut, polished to a 1 μm finish and plasma etched. The microstructures were then studied using an SEM (JEOL JSM-7000F).

Hardness was determined by Vickers indentation (hardness testers LECO 700AT) under a load of 49.05 N with a dwell time of 10 s. Fracture toughness was measured by the Single Edge V-Notch Beam method on the specimen with dimension 3 mm x 4 mm x 45 mm. The toughness was calculated using equation listed in ref<sup>8</sup>.

Wear testing was carried out at room temperature on a High Temperature Tribometer (CSM) using the pin-on-disc method. Alumina balls 6 mm in diameter were used as friction parts. Normal load of 5 N and sliding speed of 0.1 m s<sup>-1</sup> were applied. Testing was done in dry conditions in air with a relative humidity of 45–50 %. Total sliding distance was 500 m. The friction coefficients were continually recorded and wear volume on each specimen was calculated from the surface profile traces across the wear track and perpendicular to the sliding direction using the profilometer (Mitutoyo SJ-201, USA). The wear surfaces were studied using SEM to identify the wear mechanisms.

### 3. Results and discussion

Typical microstructures of a polished and plasma etched surface of the monolithic SiC and SiC+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites are shown in Fig.1. The microstructures of hot pressed SC-N0-HP (Fig. 1a) and SC-N0-1650 material annealed at 1650 °C consist of fine submicron-sized equiaxed SiC grains with a low aspect ratio (approximately 1). No visible effect of the heat treatment at 1650 °C was found on the microstructure of the material. In the case of SiC+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite the addition of silicon nitride resulted in a finer microstructure of the composites. The microstructures of the SiC material and SiC+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites significantly changed after their post-sintering high temperature treatment at 1850 °C, Fig. 1b. They have a bimodal distribution and consist of elongated SiC grains with higher aspect ratio (4.4) and of equiaxed SiC grains.

In our case no significant change in the values of hardness due to the heat treatment and silicon nitride addition has



Table I  
Chemical composition and mechanical properties of monolithic SiC materials and SiC+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites

Material	Chemical composition [wt.%]				Annealing	Density [g cm <sup>-3</sup> ]	Average grain size [μm]	Hardness [GPa]	Fracture toughness [MPa m <sup>1/2</sup> ]
	SiC	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
SC-N0-HP	91	0	6	3	HP(1850°C/1h)	3.220	0.39	20.4 ± 0.9	3.19±0.2
SC-N10-HP	81.9	10	5.4	2.7	HP(1850°C/1h)	3.249	0.37	20.6 ± 0.7	3.55±0.1
SC-N0-1650	91	0	6	3	HP(1850° C/1h) +A(1650°C/5h)	3.220	0.45	19.4 ± 1.3	3.62±0.5
SC-N10-1650	81.9	10	5.4	2.7	HP(1850° C/1h) +A(1650°C/5h)	3.241	0.41	20.8 ± 1.1	3.82±0.3
SC-N0-1850	91	0	6	3	HP(1850° C/1h) +A(1850°C/5h)	3.189	2.25	20.6 ± 0.3	4.68±0.3
SC-N10-1850	81.9	10	5.4	2.7	HP(1850° C/1h) +A(1850°C/5h)	3.204	2.04	20.7 ± 1.1	4.86±0.3

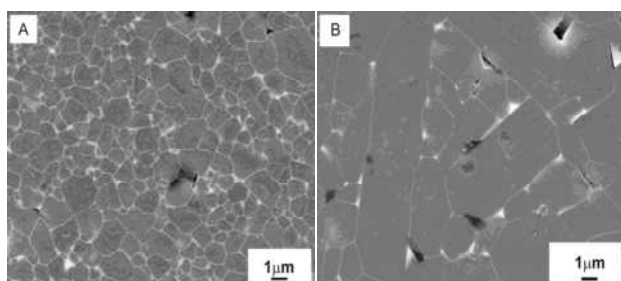


Fig. 1. SEM micrographs of b) SC-N0-HP; d) SC-N0-1850

been observed. According to the results, the fracture toughness is increased with annealing temperature. For fine-grained globular microstructure of hot pressed SiC and SiC+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites the fracture toughness had a value of  $K_{IC}$  in interval from  $3.19 \pm 0.2$  to  $3.55 \pm 0.1$  MPa m<sup>1/2</sup>. After heat treatment at 1650 °C the toughness slightly increased and its values changed from  $3.62 \pm 0.5$  to  $3.82 \pm 0.3$  MPa m<sup>1/2</sup>. For annealed materials at 1850 °C/5 h with platelet microstructure the highest toughness was obtained (from  $4.68 \pm 0.3$  to  $4.86 \pm 0.3$  MPa m<sup>1/2</sup>). This relatively significant improvement of  $K_{IC}$  upon annealing at 1850 °C/5 h can be directly correlated with the larger grain size and higher aspect ratio despite some indication of transcrystalline fracture behavior.

Table II  
Tribological properties of experimental materials

Material	Coefficient of friction $\mu$	Specific wear rate [x 10 <sup>-6</sup> mm <sup>3</sup> /Nm]
SC-N0-HP	0.42	2.16
SC-N10-HP	0.43	3.20
SC-N0-1650	0.42	2.86
SC-N10-1650	0.47	3.80
SC-N0-1850	0.59	4.24
SC-N10-1850	0.57	4.51

In Tab. II, the results of the wear test of the experimental materials are illustrated. The specific wear rate is given by

$$W_s = \frac{V}{F_N \cdot L} \quad (1)$$

where  $W_s$  is the specific wear rate (mm<sup>3</sup> N<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup>),  $V$  the volume of removed material (mm<sup>3</sup>),  $F_N$  the normal load (N) and  $L$  is the total sliding distance (m). From the results is evident, that the friction curve had the same character for all tests. The COF started at relatively high level around 0.7–0.8 and then decreased to a constant level for the rest of the test (Fig. 2). According to the results COF of materials with fine globular microstructure were always lower than samples with coarser plate-like microstructure. The samples with smaller grain size show COF around 0.4. The COF increased to 0.6 with aspect ratio of SiC grains. The high starting value of COF is attributed to the generation and interposition of wear debris. The latter are compacted during sliding and form a protective layer (hydrated silicium oxide). The wear is enhanced when the wear debris are removed during sliding<sup>4</sup>. The same trend with specific wear rate was observed. The wear rate increased from  $2.16 \times 10^{-6}$  to  $4.51 \times 10^{-6}$  mm<sup>3</sup> N<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup> with increased aspect ratio of SiC grains.

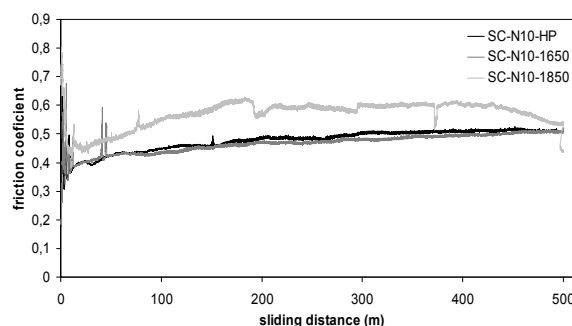


Fig. 2. Friction coefficients of SiC+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites

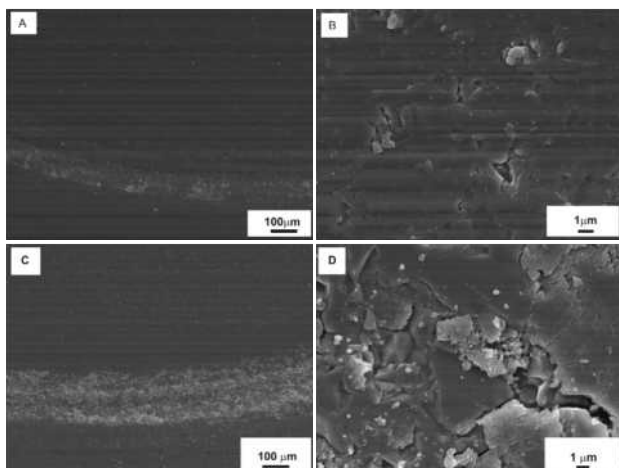


Fig. 3. Worn tracks and worn surfaces of a-b) SC-N0-1650, c-d) SC-N10-1850

From the Tab. II is also visible, that specific wear rate of SiC+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite was always higher compared to the wear rate of monolithic SiC samples. In the present tests the wear rates were in the range  $10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$  and the COF were about 0.4–0.6. Similar levels have been reported from other pin-on-disc investigations at low and intermediate velocity<sup>9</sup>. The results presented here demonstrate that worse frictional properties of tested materials can be achieved by incorporating of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> into microstructure of SiC and by post-sintering high temperature treatment.

Examples of worn surfaces are listed in Fig. 3. The worn surfaces of hot pressed and annealed samples at 1650 °C/5 h (Figs. 3a-b) were smooth showing some micro scratches. They are covered by a smaller quantity of wear debris. More fractured areas and higher amount of SiC debris have been observed in the wear tracks of the specimens having lower wear resistance (samples annealed at 1850 °C/5 h, Figs. 3c-d). The micro-fracture area is characterized by a rough surface and accumulated wear debris. The main wear mechanism in this work is similar for all studied materials in the form of mechanical wear (micro-fracture) and tribochemical reaction. These reactions create a film (coherent layers) on the tested samples and above the critical load the tribochemical film was partially removed<sup>10</sup>. EDS analysis indicated that the coherent layers mainly consisted of silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>), suggesting that the layers are composed mainly of the oxidation products of silicon carbide.

The wear rate of tested samples increased with the increasing of fracture toughness (materials with grain elongation). This observation is in contrary to the results reported by Borrero-López<sup>1</sup>, who observed that wear resistance is dramatically improved with anisotropic grain coarsening of LPS SiC ceramics. Our explanation is that more fractured areas and grain pullout process after annealing at 1850 °C/5 h occurred during the sliding test.

#### 4. Conclusion

Heat treatment at temperature 1850 °C and time 5 hours results in the β-α SiC crystalline phase transformation, which is accompanied by grains growth and change of the grain shape from substantially globular to elongated. The fracture toughness was increased by changing of the SiC grains size and aspect ratio after the heat treatment at 1850 °C/5 h. The friction coefficient and specific wear rate slightly increased with increasing of fracture toughness of monolithic SiC material and SiC+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites as well. The main wear mechanism is similar for all studied materials in the form of mechanical wear (micro-fracture) and tribochemical reaction.

*This work was financed by the Slovak Government through project LPP 0203-07 and by MNT-ERA.NET HAN-COC.*

#### REFERENCES

- Borrero-López O., Ortiz A. L., Guiberteau F., Pature N. P.: *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, 3351 (2007).
- Anderson P., Blomberg A.: *Wear* 174, 1 (1994).
- Zum Gahr K.-H., Blattner R., Hwang D.-H., Pöhlmann K.: *Wear* 250, 299 (2001).
- Takadoun J., Zsiga Z., Foques-Carmes C.: *Wear* 174, 239 (1994).
- Cho S.-J., Um Ch.D., Kim S.-S.: *J. Am. Ceram. Soc.* 79, 1247 (1996).
- Murthy V. S. R., Kobayashi H., Tsurekawa S., Tamari N., Watanabe T., Kato K.: *Tribol. Int.* 37, 353 (2004).
- Borrero-López O., Ortiz A. L., Guiberteau F., Pature N. P.: *J. Am. Ceram. Soc.* 88, 2159 (2005).
- Kuebler J.: *Round Robin on Fracture toughness of ceramics using the SEVNB method*, VAMAS-Report No. 37. EMPA, Dübendorf 1999.
- Denape J., Lamon J.: *J. Mater. Sci.* 25, 3592 (1990).
- Tatarko P., Kašiarová M., Dusza J., Morgiel J., Šajgalík P., Hvizdoš P.: *Wear* 269, 867 (2010).

**A. Kovalčíková<sup>a</sup>, J. Dusza<sup>a</sup>, P. Šajgalík<sup>b</sup>** (<sup>a</sup> *Institute of Materials Research Slovak Academy of Sciences, Košice, Slovak Republic*, <sup>b</sup> *Institute of Inorganic Chemistry Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovakia*): **Influence of Heat Treatment on Wear Resistance of SiC Based Ceramics**

The friction and wear properties of the silicon carbide – silicon nitride composites prepared by liquid-phase-sintering were investigated. The results were compared to those obtained for a reference silicon carbide material, prepared by the same fabrication route. Dry pin-on-disc tests were conducted in air at room temperature under load of 5 N. Mechanical wear (micro-fracture) and tribochemical reactions were found as the main wear mechanisms in all investigated materials. The heat treatment at 1850 °C/5 h and addition of 10 wt.% silicon nitride into microstructure of silicon carbide had a negative effect on wear resistance of silicon carbide ceramics.

## HARDNESS AND FRACTURE TOUGHNESS OF CEMENTED CARBIDES

**ANNAMÁRIA DUSZOVÁ, PETER HORŇÁK,  
PAVOL HVIZDOŠ, FRANTIŠEK LOFAJ,  
JÁN DUSZA**

*Institute of Materials Research, Slovak Academy of Sciences,  
Watsonova 47, 043 53 Košice, Slovak Republic*

Keywords: WC-Co, microstructure, indentation hardness

### Introduction

Cemented carbides are widely used as cutting, forming and machining tools in different areas of industry because of their high hardness and strength, good fracture toughness and excellent wear resistance. Their mechanical properties are determined by their microstructure parameters but are also dependent on the testing methods<sup>1,2</sup>.

During the last decade, the instrumental indentation at very low loads (nanoindentation) has shown an important development to measure the mechanical properties of thin films and multiphase materials as cemented carbides by precise control and measuring of very small displacements and loads applied by the indenter. The main mechanical characteristics that can be obtained from a nanoindentation technique are hardness, Young's modulus, adhesion, friction coefficient and crack growth<sup>3</sup>.

The aim of the present contribution is to study the influence of the applied load, testing method and microstructure parameters on the hardness and fracture toughness of WC-Co cemented carbides.

### Experimental procedure

The experimental materials, supplied by Pramet Sumperk, have been prepared using standard processing routes. The microstructure parameters were obtained using point counting on a planar test section (volume fraction of Co –  $f_{Co}$ ) and boundary intercepts method and test lines on planar sections, measuring the average number of intercepts per unit length of test line with traces of the carbide/cobalt interface,  $(N_L)_{WC/Co}$ , and of carbide/carbide grain boundaries,  $(N_L)_{WC/WC}$ . From these quantities the average carbide grain size<sup>4</sup>:

$$D_{WC} = 2f_{WC} / (2(N_L)_{WC/WC} + (N_L)_{WC/Co}), \quad (1)$$

the contiguity of the WC phase:

$$C_{WC} = 2(N_L)_{WC/WC} / (2(N_L)_{WC/WC} + (N_L)_{WC/Co}), \quad (2)$$

and the mean free path in the binder (cobalt) phase

$$L_{Co} = 2f_{Co} / (N_L)_{WC/Co} \quad (3)$$

have been calculated.

The CMC<sup>TM</sup> (Continuous Multi Cycle) method was applied using instrumental Nano Hardness Tester (CSM-

Instruments SA) with Berkovich diamond indenter. In each test run, the indenter was driven into the specimen surface under a load gradually increased from 5 mN to 450 mN with 10 stops at predefined loads. At each stops the indent was unloaded to 10 % of the load after being held at that load for 10 s, and then driven again into the specimen surface to a higher value. At least 15 test runs were recorded on each sample. Single cycle tests were also carried out for comparison. The instrumented indentation hardness has been calculated as

$$H = P_{max} / A_c = P_{max} / 24.5h_c^2 \quad (4)$$

where  $h_c$ , the contact depth was determined using the Oliver & Pharr analyses<sup>5</sup>.

Traditional Vickers hardness measurement was performed with the loads from 0.981 N to 298 N and calculated using parameters and formula defined in Fig. 1.

The fracture toughness was measured by indentation method. The polished surfaces were indented by Vickers indenter at loads from 298 to 1177 N and the size of indents/cracks was measured by optical microscopy, (see Fig. 1). The Palmqvist toughness was calculated as<sup>6</sup>

$$W_k = P/T \quad (5)$$

where  $P$  is the load in N and  $T$  is the total crack length in mm and the fracture toughness as

$$W_G = 0.0028 (HV)^{0.5} (W_k)^{0.5} \quad (6)$$

where HV is the hardness in  $N\ mm^{-2}$  and  $W_k$  in  $N\ mm^{-1}$ .

### Results and discussion

Characteristic microstructures of the studied WC-Co systems are illustrated in Fig. 2, together with the microstruc-

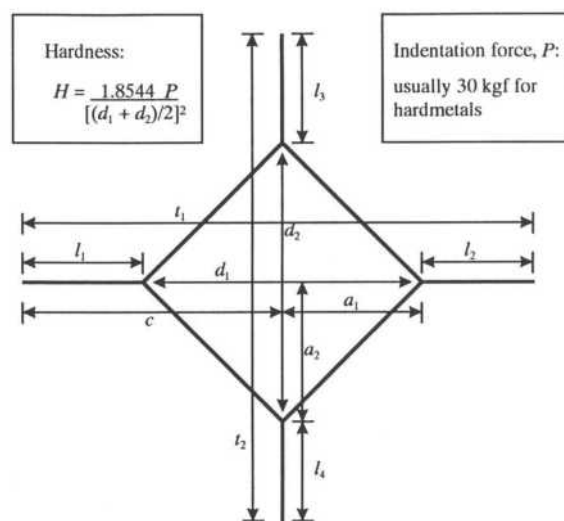


Fig. 1. Schematic illustration of the indent/cracks system<sup>6</sup>

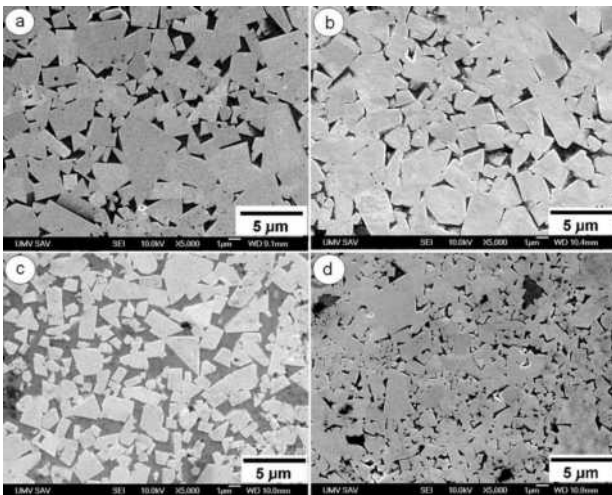


Fig. 2. Characteristic microstructure of the studied WC-Co cemented carbides. (a) system 20 –  $f_{Co} = 11.5\%$ ,  $D_{WC} = 1.51\ \mu m$ ,  $L_{Co} = 0.34\ \mu m$  and  $C_{WC} = 0.39$ , (b) system 35 –  $f_{Co} = 10.7\%$ ,  $D_{WC} = 1.69\ \mu m$ ,  $L_{Co} = 0.29\ \mu m$  and  $C_{WC} = 0.37$ , (c) system 60 –  $f_{Co} = 35.3\%$ ,  $D_{WC} = 1.07\ \mu m$ ,  $L_{Co} = 0.76\ \mu m$  and  $C_{WC} = 0.23$ , (d) system 110 –  $f_{Co} = 10.8\%$ ,  $D_{WC} = 0.81\ \mu m$ ,  $L_{Co} = 0.20\ \mu m$  and  $C_{WC} = 0.52$

ture parameters. According to the microstructure parameters the systems 20 and 35 are similar, the system 110 exhibits the lowest WC grain size and the system 60 has the highest volume fraction of Co binder.

In Fig. 3, the results of the CMC and single cycle methods are compared for the systems 35 and 60. It is evident that the CMC method results in the same hardness values as the single cycle indentation.

The influence of the load on indentation hardness for all systems is similar as it is illustrated for systems 35 and 60 in Fig. 3; hardness increases when the load decreases below 50 mN. However the indentation size effect (ISE) is not so remarkable for the studied materials. The scatter in hardness increased significantly with decreasing load in all systems, especially at loads below 100 mN. At loads below 10 mN the hardness values for the system 60 with the highest value of  $L_{Co}$  trends to split into two distributions, corresponding to WC and Co binder, respectively, Fig. 4.

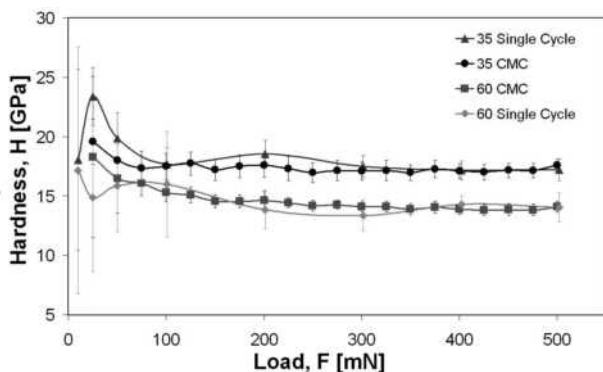


Fig. 3. Comparison of hardness dependencies on applied load determined using CMC and single cycle indentation

The influence of the applied load on traditional Vickers hardness is similar to the behaviour of instrumented indentation hardness. Similar indentation size effect was found, the hardness increases from 1570 to 1700  $kg\ mm^{-2}$  with decreasing load from 9.81 N to 0.981 N in systems 110, Fig. 5. Other systems exhibit analogous behavior, Fig. 6.

It seems that the scatter in traditional Vickers macro and micro hardness, as well as in instrumental indentation hardness at the loads  $> 100\ mN$  is caused mainly by the scat-

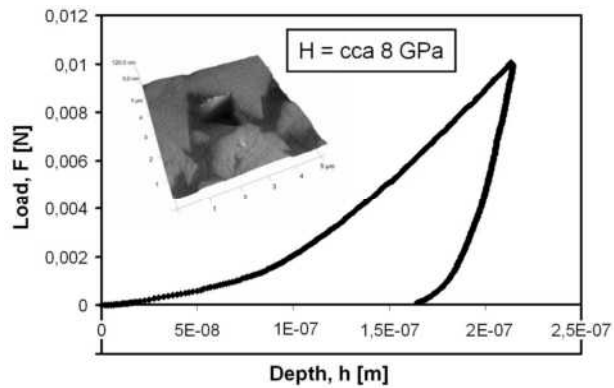
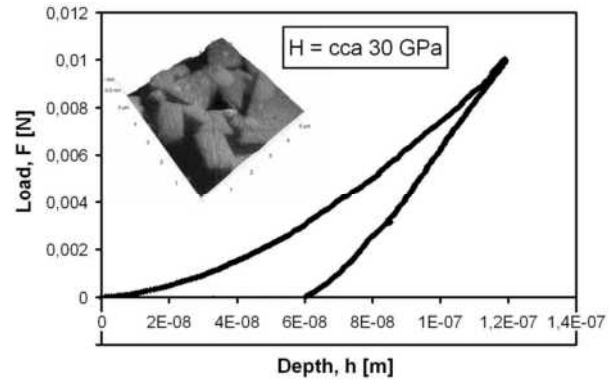


Fig. 4. Characteristic load vs. depth curves during indentation of WC grain (a) and binder (b) with characteristic values of hardness

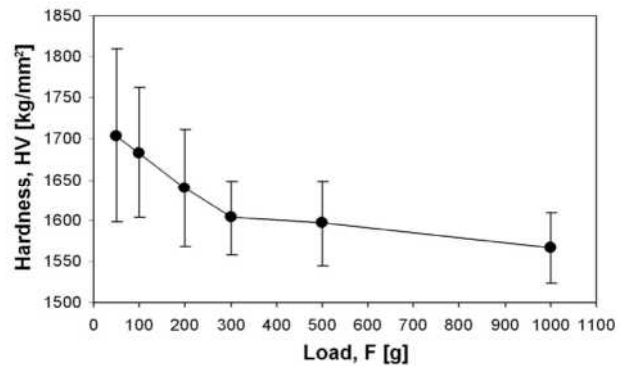


Fig. 5. Influence of the applied load on traditional Vickers hardness and its scatter in the system 110

ter in measurement of indent size. At loads below 100 mN, the indent size became smaller. The volume of the deformed area below the indent contains therefore lower number of WC grains and of Co areas. The influence of the property of individual phase is increasing and the scatter is also increased. At very low loads, below 10 mN, the indent size is comparable or smaller than the characteristic microstructure parameters of the system and the scatter is significant, caused by the very different hardness of the individual phases.

The fracture toughness measurement using Palmqvist indentation technique has some problems in the case of the investigated WC-Co systems. The indentation cracks originated at the corner of the indents during the indentation were long enough and similar in size only for the system with the highest hardness, i.e. for the system 110, (Fig. 7). The measured fracture toughness for this system is  $9.8 \text{ MPa m}^{0.5}$ . In systems 20 and 35, the cracks are short and not uniform even in the case of highest indentation load. The estimated fracture toughness for these systems is approximately  $15 \text{ MPa m}^{0.5}$ . For the system 60 with the highest volume fraction of Co phase, no crack initiation has been found, and the Palmqvist technique is not applicable.

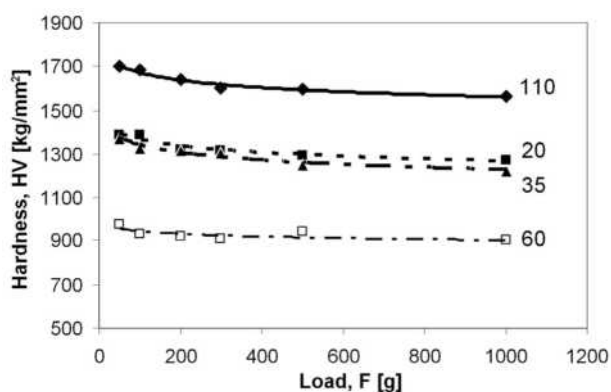


Fig. 6. Influence of the applied load on Vickers hardness of the investigated systems

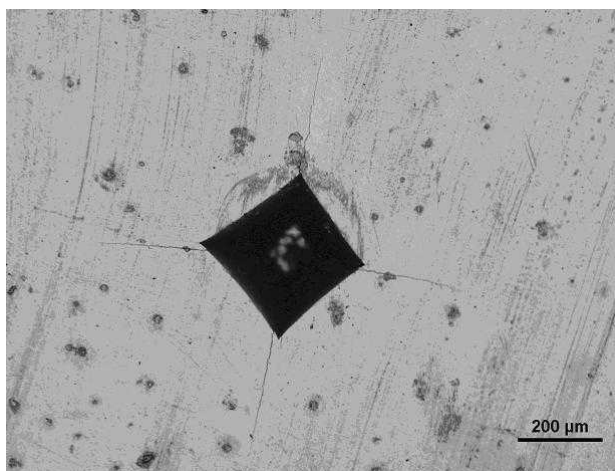


Fig. 7. Indent and crack system in the WC-Co 110

## Conclusions

The differences in microstructure parameters of studied WC-Co systems result in significant differences in traditional Vickers hardness but in smaller differences in their instrumented indentation hardness. It seems that the volume fraction of Co,  $f_{\text{Co}}$ , determines the macro/micro hardness (both indentation and traditional) at loads above 100 mN. The nano-hardness (indentation hardness at loads less as 50 mN) is strongly influenced by the location of the indentation and determined by the properties of Co phase and WC grains. These results in the increase of the scatter of the indentation hardness with decreasing load. Small ISE was found in all investigated materials. The fracture toughness with Palmqvist indentation method was possible to measure in reliable way only in the system with highest hardness, with a value of  $9.8 \text{ MPa m}^{0.5}$ .

*This work was partly supported by APVV LPP 0174-07, APVV-0034-07, VEGA 2/0088/08 and MNT-ERA.NET HAN-COC.*

## REFERENCES

1. Exner H. E.: *Inst. Met. Rev.* 4, 149 (1979).
2. Roebuck B.: *Int. J. Refractory Metals Hard Mater.* 13, 265 (1995).
3. Hancock P., Vales da Silva M. F., Nicholls J. R.: *Mater. Sci. Eng. A* 18, 827 (2002).
4. Gurland J: *Practical Applications of Quantitative, Metallography* 839, ASTM STP, 1984.
5. Oliver W. C., Pharr G. M.: *J. Mater. Res.* 7, 1564 (1992).
6. Roebuck B., Bennett E., Lay L. and Morrell R.: *Measurement Good Practice Guide 9, Palmqvist Toughness for Hard and Brittle Materials* National Physical Laboratory, 1998 (revised 2008).

**A. Duszová, P. Horňák, P. Hvizdoš, F. Lofaj, J. Dusza**  
(*Institute of Materials Research, Slovak Academy of Sciences, Košice, Slovak Republic*): **Hardness and Fracture Toughness of Cemented Carbides**

The influence of the applied load and microstructure parameters on the traditional Vickers and instrumented indentation hardness and fracture toughness of four WC-Co systems have been investigated. The traditional hardness at higher applied loads is determined mainly by the volume fraction of Co binder. At low loads, the indentation hardness is location sensitive, and it is determined by the size and properties of the WC and binder phase. The scatter in the measured hardness increases with decreasing loads in both methods. In the case of traditional hardness the scatter is controlled by the errors in indent size measurement while the heterogeneity of the microstructure is the cause in indentation nano-hardness. The fracture toughness of the system with the highest hardness measured by indentation methods is  $9.8 \text{ MPa m}^{0.5}$ .

# RESONANT FREQUENCIES AND MODE SHAPES OF RECTANGULAR SANDWICH PLATE

**EVA KORMANÍKOVÁ, KAMILA KOTRASOVÁ**

Technical University of Košice, Civil Engineering Faculty,  
Vysokoškolská 4, 042 00 Košice, Slovak Republic  
eva.kormanikova@tuke.sk, kamila.kotrasova@tuke.sk

Keywords: composite material, sandwich plate, resonant frequency, mode shape

## 1. Introduction

Seldom in real life is a structure subjected only to static loads. More often products and structures are subjected to vehicular, impact, crash, earthquake, handling, or fabricating dynamic loads. In the linear-elastic range, dynamic effects can be divided into two categories: free vibrations and forced vibrations, and the latter can be further subdivided into one-time events or receiving loads. Mathematically, natural vibration problems are called eigenvalue problems. They are represented by homogeneous equations, for which nontrivial solutions only occur at certain characteristic values of a parameter, from which the natural frequencies are determined. In a natural vibration the displacement field comprises a normal mode<sup>1-3</sup>.

## 2. Shear Deformation Theory of Sandwich Plates

The constitutive equations can be written in the condensed hypermatrix form<sup>4,5</sup>:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{N} \\ \mathbf{M} \\ \mathbf{V} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} & \mathbf{0} \\ \mathbf{C} & \mathbf{D} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \bar{\mathbf{A}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{\boldsymbol{\varepsilon}} \\ \boldsymbol{\kappa} \\ \boldsymbol{\gamma} \end{pmatrix} \quad (1)$$

with the stiffness coefficients<sup>3</sup>:

$$A_{ij} = A_{ij}^{(1)} + A_{ij}^{(3)} \quad B_{ij} = \frac{1}{2} h_2 (A_{ij}^{(3)} - A_{ij}^{(1)}) \quad (2)$$

$$C_{ij} = C_{ij}^{(1)} + C_{ij}^{(3)} \quad D_{ij} = \frac{1}{2} h_2 (C_{ij}^{(3)} - C_{ij}^{(1)})$$

$$\bar{A}_{ij} = E_{ij} h_2$$

where  $A_{ij}$  are coefficients of in-plane stiffness,  $B_{ij}$  and  $C_{ij}$  are coefficients of coupling stiffness,  $D_{ij}$  are coefficients of bending stiffness,  $\bar{A}_{ij}$  are coefficients of shear stiffness,  $E_{ij}$  are the transverse shear moduli of the core.

The equilibrium equations are formulated for a plate element  $dx dy$  (Fig. 1) and yield three force equations:

$$\frac{\partial N_{xi}}{\partial x} + \frac{\partial N_{yxi}}{\partial y} + \frac{\partial V_{zxi}^j}{\partial z} = 0 \quad i=1,3 \quad (3)$$

$$\frac{\partial N_{xyi}}{\partial x} + \frac{\partial N_{yiy}}{\partial y} + \frac{\partial V_{zyi}^j}{\partial z} = 0$$

$$\frac{\partial V_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial V_{yz}}{\partial y} + p = 0$$

where:

$$\frac{\partial V_{zx1}}{\partial z} = -\tau_{zx} \quad \frac{\partial V_{zx3}}{\partial z} = \tau_{zx} \quad (4)$$

$$V_{xz} = \frac{\partial M_x}{\partial x} + \frac{\partial M_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial V_{xz}}{\partial z} \quad V_{yz} = \frac{\partial M_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial M_y}{\partial y} + \frac{\partial V_{yz}}{\partial z}$$

$$\frac{\partial V_{xz}}{\partial z} = \tau_{xz} h_2 \quad \frac{\partial V_{yz}}{\partial z} = \tau_{yz} h_2$$

We can choose from typical boundary conditions for rectangular plate:

$$u_i = 0 \quad v_i = 0 \quad w = 0 \quad \frac{\partial w}{\partial n} = 0 \quad M_n = 0 \quad V_n = 0 \quad (5)$$

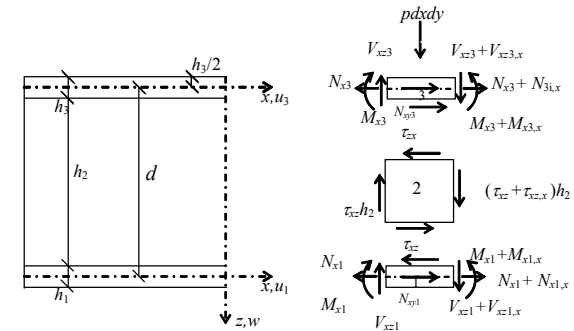


Fig. 1. Stress resultants applied to a sandwich plate element (the plane  $x, z$ )

## 3. Natural Vibrations of Sandwich Plates Including Transverse Shear Deformation Effects

The governing partial differential equations for a sandwich plate or panel that is specially orthotropic and midplane symmetric are given<sup>1</sup>:

$$D_{11} \frac{\partial^2 \bar{\alpha}}{\partial x^2} + D_{66} \frac{\partial^2 \bar{\alpha}}{\partial y^2} + (D_{12} + D_{66}) \frac{\partial^2 \bar{\beta}}{\partial x \partial y} - k^s A_{55} \left( \bar{\alpha} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) - I \frac{\partial^2 \bar{\alpha}}{\partial t^2} = 0 \quad (6)$$

$$(D_{12} + D_{66}) \frac{\partial^2 \bar{\alpha}}{\partial x \partial y} + D_{66} \frac{\partial^2 \bar{\beta}}{\partial x^2} + D_{22} \frac{\partial^2 \bar{\beta}}{\partial y^2} - k^s A_{44} \left( \bar{\beta} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) - I \frac{\partial^2 \bar{\beta}}{\partial t^2} = 0 \quad (7)$$

$$k^s A_{55} \left( \frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial x} + \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \right) + k^s A_{44} \left( \frac{\partial \bar{\beta}}{\partial y} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \right) - \rho_w h \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = 0 \quad (8)$$

where  $\rho_m$  is given by:

$$\rho_m = \frac{1}{h} \sum_{k=1}^N \rho_k (h_k - h_{k-1}) \quad (9)$$

$\rho_k$  is the mass density of the  $k$ th layer, and  $I$  is given by:

$$I = \frac{1}{3} \sum_{k=1}^N \rho_m (z_k^3 - z_{k-1}^3) \quad (10)$$

for the usual foam, solid or honeycomb core sandwich panel. In Equations (6–8) the  $k^s$  are transverse shear deformation parameters.

For the simply supported plate we get:

$$w(x, y, t) = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} C'_{mn} \sin\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n\pi y}{b}\right) e^{i\omega t} \quad (11)$$

$$\bar{\alpha}(x, y, t) = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} A'_{mn} \cos\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n\pi y}{b}\right) e^{i\omega t} \quad (12)$$

$$\bar{\beta}(x, y, t) = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} B'_{mn} \sin\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{n\pi y}{b}\right) e^{i\omega t} \quad (13)$$

Substituting these into the dynamic governing equations above results in a set of homogeneous equations that can be solved for the natural frequencies of vibration<sup>1,9</sup>:

$$\begin{bmatrix} L'_{11} & L_{12} & L_{13} \\ L_{12} & L_{23} & L_{21} \\ L_{13} & L_{23} & L_{33} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} A'_{mn} \\ B'_{mn} \\ C'_{mn} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{Bmatrix} \quad (14)$$

where the quantities  $L_{ij}$  are defined in the following form:

$$\begin{aligned} L'_{11} &= L_{11} - \frac{\rho_m h^3}{12} \omega_{mn}^2 \\ L'_{22} &= L_{22} - \frac{\rho_m h^3}{12 \omega_{mn}^2} \\ L'_{33} &= L_{33} - \rho_m h \omega_{mn}^2 \end{aligned} \quad (15)$$

where:

$$L_{11} = D_{11} \lambda_m^2 + D_{66} \lambda_n^2 + k^s A_{55} \quad (16)$$

$$L_{12} = (D_{11} + D_{66}) \lambda_m \lambda_n$$

$$L_{13} = k^s A_{55} \lambda_m \quad L_{22} = D_{66} \lambda_m^2 + D_{22} \lambda_n^2 + k^s A_{44}$$

$$L_{23} = k^s A_{44} \lambda_n \quad L_{33} = k^s A_{55} \lambda_m^2 + \lambda_n^2$$

and

$$\lambda_m = \frac{m\pi}{a} \quad \lambda_n = \frac{n\pi}{b} \quad (17)$$

Three eigenvalues (natural frequencies) result from solving (14) for each value of  $m$  and  $n$ . However, two of the frequencies are significantly higher than the other because they are associated with the rotatory inertia terms, which are the last terms on the left-hand sides of Equations (6) and (8) and are very seldom important in structural responses. If they are neglected then  $L'_{11} = L_{11}$  and  $L'_{22} = L_{22}$  above, and the square of the remaining natural frequency can be easily found to be:

$$\omega_{mn}^2 = [QL_{33} + 2L_{12}L_{23}L_{13} - L_{22}L_{13}^2 - L_{11}L_{23}^2] / \rho_w h Q \quad (18)$$

where:

$$Q = L_{11}L_{22} - L_{12}^2 \quad (19)$$

$$A'_{mn} = \frac{L_{12}L_{23} - L_{22}L_{13}}{Q} C'_{mn}$$

$$B'_{mn} = \frac{L_{12}L_{13} - L_{11}L_{23}}{Q} C'_{mn}$$

#### 4. Numerical Example

We consider a rectangular sandwich plate  $a = 2.75$  m,  $b = 1$  m, simply supported in two opposite sides (Fig. 2)<sup>6</sup>. The face sheets (i.e., layers 1 and 3) are assumed to be orthotropic with the following material properties<sup>7,8</sup>:  $E_1 = 21 \cdot 10^{10}$  Pa,  $E_2 = 19 \cdot 10^9$  Pa,  $\nu = 0.21$ ,  $G_{12} = 4.8 \cdot 10^9$  Pa,  $\rho = 2100$  kg m<sup>-3</sup> and the core material is isotropic and is characterized by the following material properties:  $E = 16 \cdot 10^6$ ,  $\nu = 0.3$ ,  $\rho = 150$  kg m<sup>-3</sup>,  $h_2$  is 100 mm / 150 mm / 200 mm.

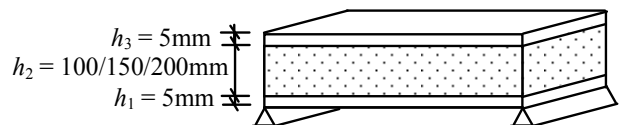


Fig. 2. Sandwich plate panel with thickness characteristics



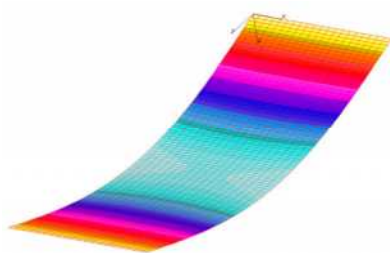


Fig. 3. Natural mode 1

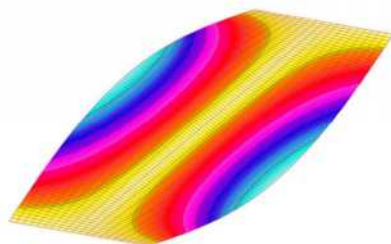


Fig. 4. Natural mode 2

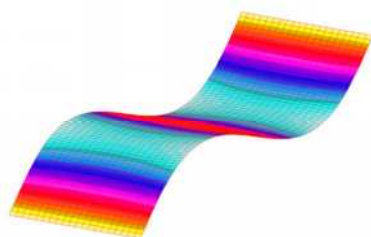


Fig. 5. Natural mode 4

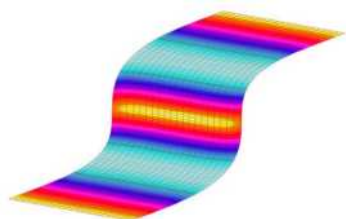


Fig. 6. Natural mode 6

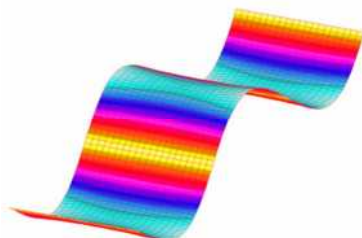


Fig. 7. Natural mode 8

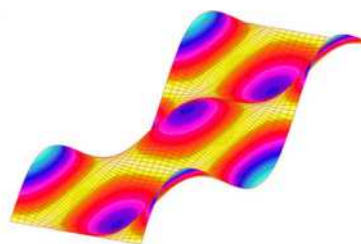


Fig. 8. Natural mode 12

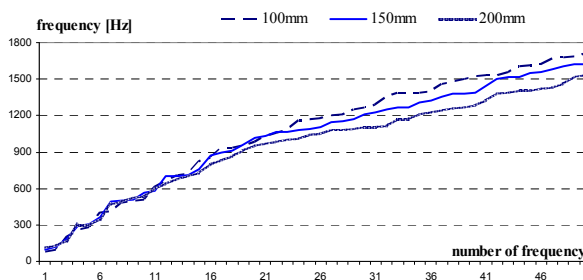


Fig. 9. Calculated natural frequency comparison

### 5. Conclusion

In the frame of static and natural vibration analysis there is included transverse shear deformation effects. If we wish to find the natural frequencies of sandwich composite plate, that has midsurface symmetry ( $B_{ij} = 0$ ), but transverse shear deformation  $\varepsilon_{xz} \neq 0$ ,  $\varepsilon_{yz} \neq 0$ , then we put  $p(x, y) = 0$  and add  $-\rho h(\partial^2 w / \partial t^2)$  to the righthand side of the Eqs. (6) and (7). In addition, because  $\bar{\alpha}$  and  $\bar{\beta}$  are both dependent variables of  $w$ , there will be an oscillatory motion of the linear element across the plate thickness about the midsurface of the plate. This results in the last term on the left-hand side of Eqs.

(6) and (7) becoming  $I \frac{\partial^2 \bar{\alpha}}{\partial t^2}$  and  $I \frac{\partial^2 \bar{\beta}}{\partial t^2}$  respectively.

We can see the selected natural modes of the simply supported rectangular sandwich plate with the core thickness 100 mm in the Figs. 3–8. Comparison of calculated natural frequencies is shown in the Fig. 9. We can see that when the plate is thicker we become lower frequency and when the plate is longer in the stiffer direction, the natural frequencies are significantly higher. It is obvious by the higher number of frequencies.

*The scientific research and the paper presented as its result were supported by the Projects “Center of Excellence for integrated research of progressive building constructions, materials and technologies” and VEGA 1/0201/11.*

## REFERENCES

1. Vinson Jack R.: *The Behavior of Sandwich Structures of Isotropic and Composite Materials*. Taylor & Francis Routledge 1999.
2. Kuchárová D., Lajčáková G.: *Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Conference on Dynamics of Civil Engineering and Transport Structures and Wind Engineering*. Papradno 2008.
3. Sedláková A.: *Zeszyty naukowe Politechniki Rzeszowskiej*. Rzeszów, Z. (2000).
4. Altenbach H., Altenbach J., Kissing W.: *Structural Analysis of Laminate and Sandwich Beams and Plates*. Lublin, 2001.
5. Barbero Ever J.: *Finite element analysis of composite materials*. CRC Press, Taylor&Francis Group, 2008.
6. Tvrďá K.: *Mechanical Structures and Foundation Engineering 2010, International Scientific Conference*, Ostrava, 2010.
7. Buršák M., Mamuzič I., Miháliková M.: *Metalurgija* 43, 3 214 (2004).
8. Miháliková M., Gazdag Š.: *Metalurgija* 47, 135 (2008).
9. Králik J.: *ESREL 2009, Reliability, Risk and Safety, Theory and Applications*. Taylor&Francis Group, Prague, 2, 1369 (2009).

**E. Kormaníková, K. Kotrasová** (*Technical University of Košice, Civil Engineering Faculty, SR*): **Resonant Frequencies and Mode Shapes of Rectangular Sandwich Plate**

The paper describes static analysis and natural vibration analysis of sandwich plates. In the frame of both analyses there is included transverse shear deformation effects. At the end of the paper there is the example of calculation of the resonant frequencies (Fig. 9) and the selected mode shapes (Figs. 3–8) of the simply supported rectangular sandwich plate with core thickness variations.

## ZMENA ÚNAVOVÝCH CHARAKTERISTÍK HLBOKOŤAŽNÝCH PLECHOV NITROOXIDÁCIOU

**PETER PALČEK<sup>a</sup>, RASTISLAV MINTÁCH<sup>a</sup>,  
FRANTIŠEK NOVÝ<sup>a</sup>, MÁRIACHALUPOVÁ<sup>a</sup>,  
MILÁN MARÔNEK<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>Žilinská univerzita v Žiline, Strojnícka fakulta, Katedra materiálového inžinierstva, Univerzitná 1, 01026 Žilina, <sup>b</sup>Slovenská technická univerzita v Trnave, Materiálovotechnologická fakulta, Katedra tvárnenia, Paulínska 16, 033 551 Trnava, Slovenská republika

Kľúčové slová: nitrooxidická vrstva, nízkouhlíková hlbokoťažná oceľ DC 01, únavová odolnosť

### 1. Úvod

Degradačné procesy spôsobené únavou sú sledované už viac ako 150 rokov. Napriek tejto skutočnosti viac ako deväťdesiat percent všetkých prevádzkových lomov sú lomy zapríčinené únavou. Únavové lomy sú pozorované v oblasti nízkocyklovej, vysokocyklovej aj ultravysokocyklovej. Najmä oblasť ultravysokocyklovej únavy ( $10^7 < N < 10^{10}$  cyklov) je v posledných desiatich rokoch stredobodom záujmu experimentálnych pracovníkov s cieľnou orientáciou vedúcou k zvyšovaniu životnosti, bezpečnosti a spoľahlivosti súčiastok a konštrukcií. Problémom je však časová náročnosť a preto originálne zariadenia pracujúce s frekvenciami okolo 20 kHz majú súčasne aj budúce opodstatnenie<sup>1</sup>.

Iniciácia únavových trhlin v degradačnom únavovom procese je viazaná na povrchové aj podpovrchové vlastnosti materiálov; diskutuje sa prioritá povrchovej, resp. podpovrchovej iniciácie s ohľadom k počtu cyklov<sup>2</sup>. Na tieto skutočnosti potom nadväzujú otázky, napr. mikročistoty, heterogenity materiálov, veľkosti a tvaru štruktúrnych fáz atď., ale tiež otázky technologických úprav povrchov, teda skutočnosti umožňujúce zvyšovanie únavovej rezistencie a predlžovanie únavovej životnosti<sup>3,4</sup>.

Nitrooxidácia je difúzna chemicko-teplná metóda spracovania povrchov konštrukčných materiálov používaná s cieľom zlepšiť mechanické vlastnosti materiálov pri zachovaní ich tvárniacich vlastností, zvyšuje tribologické a korózne vlastnosti, a to aj pri zvýšených teplotách<sup>5</sup>. Pozostáva z procesu nitridácie, pri ktorom sa nasycuje povrch súčiastok dusíkom za vzniku tvrdej nitridovanej vrstvy. Po procese nitridácie nasleduje oxidácia povrchu v atmosfére vodnej pary. Dosahuje sa tak väčšia odolnosť proti korózii ako pri klasickom nitridovaní<sup>6</sup>. Proces nitridácie a následnej oxidácie konštrukčných materiálov je pomerne známy. Nemecká firma Degussa vypracovala tento postup ako proces TENIFER QPQ s aplikáciou v dusičnanových soliach. Aplikácia takéhoto procesu s využitím fluidnej techniky je u nás menej známa, ekologicky menej náročná a cenovo dostupnejšia, ako spojenie dusičnanových solí s kyanidmi<sup>7,8</sup>.

Cieľom tejto práce je odhaliť vplyv nitrooxidácie na únavové správanie nízkouhlíkovej hlbokoťažnej ocele DC 01 EN 10130-91. Pozornosť je venovaná štruktúrnej analýze oceľo-

vých plechov po nitrooxidácii, určení a porovnaní únavovej životnosti pred a po nitrooxidácii s ohľadom na spôsob porušovania.

### 2. Experimenty

Ako experimentálny materiál bola použitá nízkouhlíková hlbokoťažná oceľ DC 01 EN 10130 - 91 (Cr 01 ISO 17/12N49-69, 11 321.21), dodaná vo forme plechu s hrúbkou 1 mm. Jej chemické zloženie je uvedené v tab. I.

Tabuľka I  
Chemické zloženie ocele DC 01

Obsah prvku [hm.%]					
C	Mn	P	S	Si	Fe
0,12	0,60	0,045	0,045	0,1	zv.

Pre únavové skúšky boli použité dve sady skúšaných telies, a to 8 kusov zo základného materiálu bez chemicko-teplného spracovania a 12 kusov z materiálu po nitrooxidácii. Proces nitrooxidácie bol aplikovaný vo fluidnom pecnom zariadení v podniku Kaliareň, s.r.o., Považská Bystrica. Ako fluidné prostredie bol použitý piesok  $Al_2O_3$  so zrnitosťou 120  $\mu m$ . Nitridácia bola vykonaná pri teplote 580 °C s trvaním 45 min, pričom vnos fluidného prostredia zabezpečoval  $NH_3$ . Proces oxidácie sa uskutočnil pri teplote 350 °C, trval 5 min, pričom fluidné prostredie sa dostávalo do vnosu pomocou pary destilovanej vody a nasledovalo ochladenie na vzduchu.

Mechanické vlastnosti základného materiálu a materiálu po nitrooxidácii sú uvedené v tab. II. Z tab. II je zrejme, že proces nitrooxidácie vedie k nárastu medze klzu  $R_e$  a medze pevnosti  $R_m$ , pri súčasnom miernom poklese ťažnosti  $A$  v porovnaní so základným materiálom.

Štruktúra materiálu bola dokumentovaná na vyleštenom a naleptanom povrchu ocele riadkovacím elektrónovým mikroskopom. Ako leptadlo bol použitý 3 % Nital. Na obr. 1 je štruktúra ocele DC 01 po nitrooxidácii. Na povrchu skúmaného materiálu sa nachádzala tenká súvislá vrstva oxidov, typu  $Fe_2O_3$  a  $Fe_3O_4$  s hrúbkou približne 3  $\mu m$ . Pod touto vrstvou bola identifikovaná vrstva  $\epsilon$  fázy ( $Fe_3N$ ), ktorej hrúbka bola cca 10  $\mu m$ . Na  $\epsilon$  fázu nadväzovala feritická matrica s vylúčenými masívnymi nitridmi  $Fe_4N - \gamma'$  ihlicového tvaru (obr. 2). Hrúbka tejto vrstvy bola okolo 50  $\mu m$ . Za touto vrstvou nasledovala difúzna zóna s hrúbkou okolo 150  $\mu m$ , vid'. obr. 3. Táto zóna

Tabuľka II  
Mechanické vlastnosti hlbokoťažného plechu z ocele DC 01

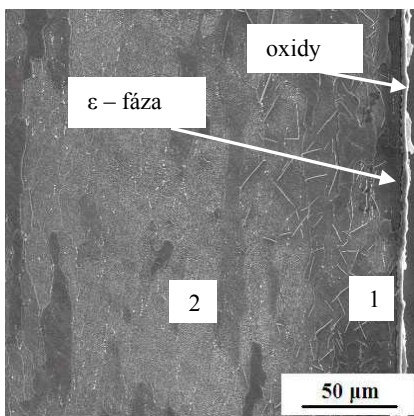
DC 01	Mechanické vlastnosti		
	$R_e$ [MPa]	$R_m$ [MPa]	A [%]
základný materiál	200	280	31
po nitrooxidácii	310	380	23

bola tvorená jemnými nitridmi  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2 - \alpha''$  s nepravidelným geometrickým tvarom, rovnomerne vylúčenými vo feritickej matici. Pod touto vrstvou tvorila štruktúru pôvodná feritická matrica s jemnými karbidmi, pričom feritické zrná boli natiahnuté v smere valcovania.

Únavové skúšky boli uskutočnené na ultrazvukovom únavovom zariadení KAUP – ŽU v podmienkach ohybového zaťaženia s frekvenciou kmitov  $f \approx 20$  kHz. Zaťažovací cyklus bol sínusový s asymetriou cyklu  $R = -1$  (symetrický cyklus). Tvar a rozmery skúšaných telies sú navrhnuté tak, aby spĺňali rezonančné podmienky vysokofrekvenčného zaťažovania<sup>9</sup>. Únavové skúšky boli vykonané pri teplote  $T = 20 \pm 3$  °C, pričom bolo použité chladenie destilovanou vodou, ktorá obsahovala antikorozyzný inhibítor<sup>10</sup>.

### 3. Výsledky a diskusia

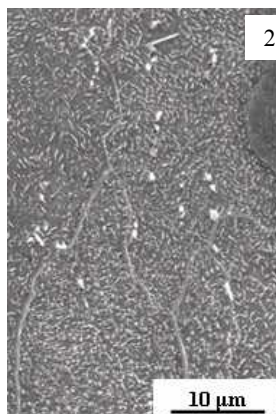
Výsledky vysokofrekvenčných únavových skúšok získaných na plechoch z ocele DC 01 v podmienkach symetrického ohybového zaťaženia sú prezentované na obr. 4, vo forme S-N kriviek (závislosť amplitúdy napätia  $\sigma_a$  vs. počet cyklov do lomu  $N_f$ ). Merania boli uskutočnené v intervale amplitúdy



Obr. 1. Štruktúra DC 01 ocele po procese nitrooxidácie



Obr. 2. Hrubé ihlice  $\text{Fe}_4\text{N}$  nitridov



Obr. 3. Jemné nitridy  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  rovnomerne rozložené v matici

napätia  $\sigma_a = (260 \div 80)$  MPa, ktorému odpovedal počet cyklov do lomu od  $N_f \approx 8.10^5$  cyklov do  $N \approx 2.10^8$  cyklov. V danom grafe sú vzájomne porovnané výsledky únavových skúšok plechov pred nitrooxidáciou (prázne body) a po nitrooxidácii (plné body), pričom všetky skúšané telesá boli cyklované až do porušenia. Oblasť časovanej medze únavy možno v oboch prípadoch charakterizovať krivkou, ktorá bola preložená experimentálnymi bodmi pomocou metódy najmenších štvorcov a jej rovnica je pre oceľ pred nitrooxidáciou vyjadrená v tvare:

$$\sigma_a = 522N_f^{-0,102} \quad (1)$$

Koeficient determinácie  $R^2$  charakterizujúci preloženie je 0,85. Preloženie experimentálnymi bodmi je pomerne tesné.

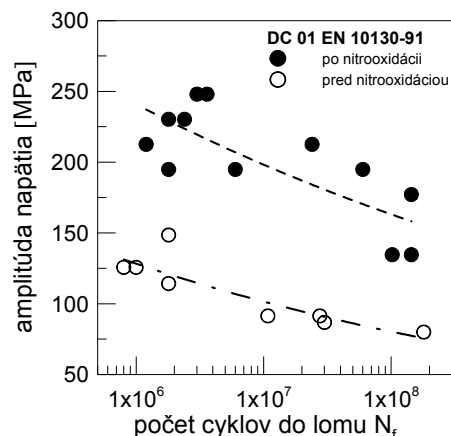
Rovnica S-N krivky pre oceľ po nitrooxidácii má tvar:

$$\sigma_a = 775N_f^{-0,0845} \quad (2)$$

s koeficientom determinácie  $R^2 = 0,69$ .

Z obr. 4 je zrejmé, že v prípade oboch sérii skúšaných telies experimentálne zistená únavová životnosť kontinuálne klesá v celom skúšanom intervale. Počet cyklov do lomu vykazuje značný rozptyl, a to najmä v prípade nitrooxidovaných telies (koeficient  $R^2$  v prípade nitrooxidovaných telies je podstatne nižší ako v prípade telies bez nitrooxidácie). Napríklad na hladine amplitúdy napätia 210 MPa sa jedno nitrooxidované teleso porušilo po  $1,2.10^6$  cykloch zatiaľ čo iné malo na tej istej hladine napätia únavovú životnosť  $2,4.10^7$  cyklov. Aj napriek týmto skutočnostiam je z obr. 4 jasné, že únavová životnosť plechov bez nitrooxidácie je v celom intervale cyklického namáhania podstatne nižšia ako únavová životnosť plechov s nitrooxidickou vrstvou (t.j. čiarkovaná S-N krivka leží nad bodko-čiarkovanou). Zmluvná medza únavy  $\sigma_{cN}$  bola stanovená pri vzťažnom počte cyklov do lomu  $10^7$  cyklov a jej hodnota bola približne 100 MPa pre oceľ pred nitrooxidáciou a okolo 200 MPa pre oceľ po nitrooxidácii.

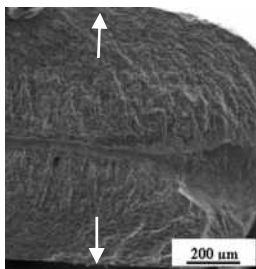
Fraktografickou analýzou únavových lomových plôch bolo preukázané, že únavové trhliny sa v prípade plechov bez nitrooxidovanej vrstvy iniciovali väčšinou súčasne z oboch



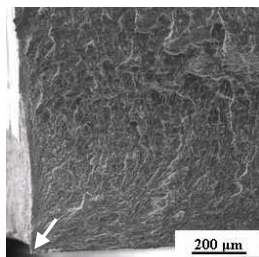
Obr. 4. Výsledky únavových skúšok vo forme S-N kriviek pre oceľové plechy DC 01

strán povrchu plechu – vid' šípky. Takto iniciované trhliny sa ďalej šírili únavovým mechanizmom smerom do stredu plechu, kde došlo k porušeniu zostatkovej časti nosného prierezu tvárnym lomom (obr. 5) s charakteristickou jamkovou morfológiou.

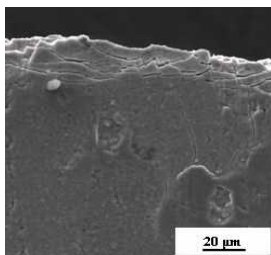
V prípade plechov s nitrooxidovanou vrstvou bola charakteristická viacpočetná iniciácia únavových trhlín. Únavové trhliny sa väčšinou iniciovali z rohových hrán plechov (obr. 6), súčasne sa však iniciovali aj z povrchu plechu rovnako ako v prípade plechov bez vrstvy. Vzniknuté únavové trhliny sa následne šírili charakteristickým transkryštalickým únavovým mechanizmom, ktorý sa na lomových plochách prejavil vznikom typických striačných polí. Únavové šírenie trhliny bolo ukončené dolomením, ktoré bolo v jednotlivých prípadoch situované buď v strede plechu, alebo na jeho hornom, prípadne dolnom okraji, v závislosti od miesta majoritnej iniciácie a šírenia magistralnej únavovej trhliny. Dolomenie malo transkryštalický tvárny charakter s jamkovou morfológiou. Ako pri iniciácii únavových trhlín, tak aj pri dolomení dochádzalo na plechoch s nitrooxidovanou vrstvou k popraskaniu tenkej a krehkej oxidickej vrstvy na ich povrchu (obr. 7). Nitridická vrstva sa porušovala výlučne transkryštalickým tvárnym únavovým mechanizmom (obr. 8). Po naleptaní lomových plôch je možné na lomovom profile jednoznačne identifikovať aj jednotlivé nitridické častice.



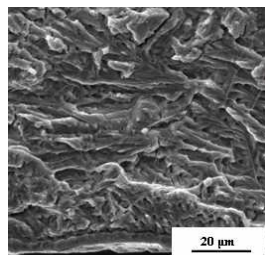
Obr. 5. Únavový lom plechu bez nitrooxidovanej vrstvy



Obr. 6. Iniciácia únavovej trhliny na rohovej hrane plechu s nitrooxidovanou vrstvou



Obr. 7. Popraskaná nitrooxidáčna vrstva na povrchu plechu v mieste iniciácie únavovej trhliny



Obr. 8. Výskyt hrubých nitridických ihlic tesne pod povrchom nitrooxidovaného plechu

#### 4. Závery

- Experimentálne bol zistený vplyv nitrooxidácie na únavovú životnosť nízkouhlíkovej hlbokotlačnej ocele DC 01 EN 10130 – 91, dodanej vo forme plechov. Proces nitrooxidácie má pozitívny účinok na únavovú životnosť skúmanej ocele. Medza únavy ocele po nitrooxidácii bola

2krát vyššia ako medza únavy základného materiálu, bez chemicko-tepelného spracovania.

- Nitrooxidáčna vrstva na povrchu plechov výrazne predĺžila štádium iniciácie únavových trhlín a tým predĺžila ich celkovú únavovú životnosť. Táto vrstva však vôbec nevlývala na zmenu mechanizmu iniciácie a šírenia únavových trhlín.
- Štruktúra oceľových plechov po nitrooxidácii pozostávala z oxidickej vrstvy  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , vrstvy  $\epsilon$  – fázy ( $\text{Fe}_3\text{N}$ ) a vo feritickej matici boli vylúčené nitridy  $\text{Fe}_4\text{N}$  a  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ . Základný materiál bol tvorený feriticou maticou a karbidmi.

*Práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou Ministerstva školstva SR, SAV a Agentúrou pre vedu a výskum grantmi VEGA č. 1/0249/09 a APVV SK-PL-0049-09.*

#### LITERATÚRA

1. Bathias C., Paris P. C.: *Gigacycle Fatigue in Mechanical Practice*. M. Dekker, New York 2005.
2. Lukáš P., Kunz L., Svoboda M., Bokůvka O.: *Proceedings of 4<sup>th</sup> Int. Conf. on Very High Cycle Fatigue* (Allison, J. E., Jones, J. W., Larsen, J. M., Ritchie, R. O., eds.), TMS, Michigan 2007.
3. Palček P., Chalupová M.: *Predikcia životnosti strojových zariadení*. EDIS ŽU Žilina, 2000.
4. Murakami Y.: *Metal Fatigue: Effects of Small Defects and Nonmetallic Inclusions*. Elsevier Science, Tokyo 2002.
5. Lazar R.: *Diplomová práca*. Slovenská technická univerzita, Trnava 2001.
6. Tohrú A. et al.: *ASM Handbook - Heat Treating*, 4, Materials Information Company, USA 1991.
7. Marônek M., Lazar R., Dománková M., Kotras P.: *Zvärač 2*, 23 (2005).
8. Lazar R., Marônek M., Dománková M.: *Povrchové úpravy 4*, 87 (2007).
9. Puškár A.: *Vysokofrekvenčná únavová materiálov*. EDIS ŽU, Žilina 1997.
10. Hadzima B., Suchý P.: *Mater. Eng.* 14, 31 (2007).

**P. Palček<sup>a</sup>, R. Mintách<sup>a</sup>, F. Nový<sup>a</sup>, M. Chalupová<sup>a</sup>, M. Marônek<sup>b</sup>** (<sup>a</sup>University of Žilina, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Materials Engineering, Žilina, <sup>b</sup>University of Trnava, Faculty of Materials and Technologies, Department of Welding): **Change of Fatigue Characteristics of Deep-Drawing Sheets by Nitrooxidation**

The paper deals with the influence of nitrooxidation on fatigue lifetime of low carbon deep drawing steel DC 01 EN 10130 – 91 delivered in the form of sheets. Fatigue results were determined at high – frequency fatigue machine ( $f \approx 20$  kHz), at  $T = 20 \pm 3$  °C using bending loading with stress ratio  $R = -1$ . It was found that the nitrooxidation process has positive effect on the fatigue lifetime compared with base material. The structure analyze of steel sheets after nitrooxidation process revealed the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  as well as the layer of  $\epsilon$  – phase ( $\text{Fe}_3\text{N}$ ) in surface and subsurface layers and nitrides  $\text{Fe}_4\text{N}$  and  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  that were segregated in ferritic matrix.



## ANALÝZA ŠTRUKTÚREJ STAVBY A ADHÉZNYCH VLASTNOSTÍ KERAMICKÝCH A KOMPOZITNÝCH POVLAKOV

**DANIEL JANKURA, DAGMAR DRAGANOVSKÁ, JANETTE BREZINOVÁ**

*Katedra technológií a materiálov, Strojnícka fakulta TU v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice, Slovensko  
Daniel.Jankura@tuke.sk, Dagmar.Draganovská@tuke.sk,  
janette.brezinova@tuke.sk*

**Kľúčové slova:** plazma, keramika, kompozitné povlaky, štruktúra, adhézia

### 1. Úvod

Ochranné povlaky a spôsoby ich vytvárania sú predmetom mnohých výskumov a patentov. Funkčné a ochranné povlaky sa široko uplatňujú v priemysle a ich aplikácie prinášajú významný ekonomický efekt.

Žiarové striekanie predstavuje perspektívnu technológiu poskytujúcu funkčne a ochranné povlaky. Tieto flexibilné, vysoko kvalitné a ekonomicky výhodné technológie umožňujú optimálne prispôsobiť povrchové vlastnosti súčiastok prevádzkovým podmienkam. To vedie k predĺženiu životnosti, zvýšeniu spoľahlivosti a ekonomickej efektívnosti súčasti.

Z rôznych spôsobov nanášania žiarovo striekaných povlakov sa do popredia dostáva technológia žiarového striekania plazmou. Tá umožňuje nanášať prakticky všetky technicky využiteľné materiály s vhodnými vlastnosťami na kovové aj nekovové substráty. Aplikujú sa kovové, keramické i kovo-keramické povlaky. Väčšinu nanášaných povlakov tvoria povlaky na báze keramiky, a to najmä oxidy ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MoO}_2$ ), menej už karbidy, boridy, alebo silikáty. Keramické povlaky poskytujú výhody ako sú vysoká tvrdosť, odolnosť proti opotrebeniu, tepelná a elektro-izolačné vlastnosti, žiaruvzdornosť, stabilitu a v neposlednom rade aj výhodná cena<sup>1-3</sup>.

### 2. Popis experimentálnych metód

Keramický povlak sa nanášal na čelnú plochu vzoriek  $\Phi = 20$  mm vyrobených z ocele 11 373 (ISO 630 - 80). Pre tvorbu povlakov bol použitý keramický prášok  $\text{Al}_2\text{O}_3$  so zrnitosťou 40–90  $\mu\text{m}$  a pripravený kompozitný prášok na báze  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s prísadou 5,12 a 20 % K30. Kovový Ni prášok K30 mal zloženie: C – max 0,1 %, Si – max 3,5 %, B – max 2,5 %, Cr – max 2,5 %, Fe – max 0,5 %, Ni – zvyšok. Zrnitosť uvedená výrobcom je 45–90  $\mu\text{m}$ .

Povrch základného substrátu bol pred samotným nástrekom predupravený tryskaním. Na základe pôvodných poznatkov bol zvolený ostrohranný tryskací prostriedok – korundová drvína o rozmere zrna  $d_z = 1-1,2$  mm (cit.<sup>4</sup>). Tryskanie bolo realizované na laboratórnom mechanickom tryskacom zariadení Di – 2.

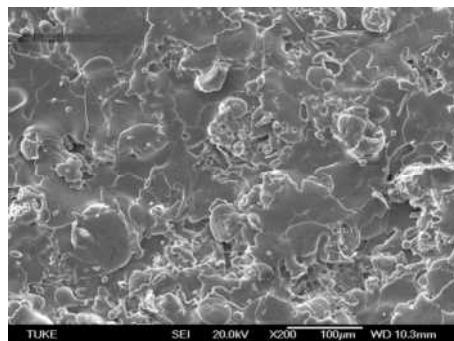
Keramické a kompozitné povlaky boli vytvorené žiarovým striekaním, pomocou plazmového horáka typu WSP PAL – 160 s vodnou stabilizáciou plazmového oblúka. Povlaky  $\text{Al}_2\text{O}_3$  boli aplikované bez (A0) a s medzivrstvou CrNi (AM), kompozitné A5K, A12K a A20K bez použitia medzivrstvy.

Skúšky priľnavosti boli realizované na trhacom stroji ZD 10, v zmysle STN EN 582. Vzorka s povlakom sa zlepí s protikusom a pomocou upínacieho prípravku upne do čelustí skúšobného stroja a zaťažuje sa statický ťahom až do porušenia spoja. Zisťuje sa odtrhové napätie.

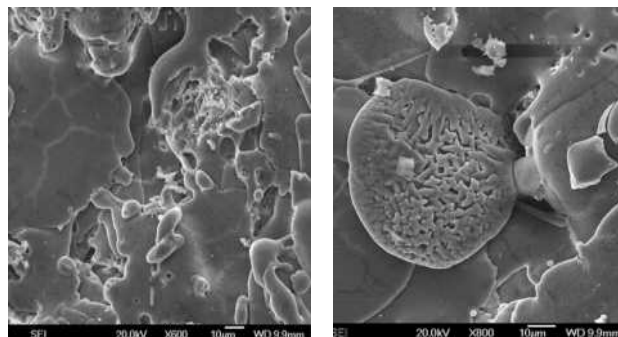
Štúdium stavby štruktúry a chemického zloženia skúmaných povlakov, bola realizované pomocou elektrónového rastrovacieho mikroskopu JEOL JSM – 7000 F s mikroanalyzátorom INCA.

### 3. Experimentálne výsledky a diskusia

Obr. 1 a detailne obr. 2 a 3 dokumentujú stavbu povrchu keramického povlaku tvoreného oxidom hlinitým. Povrch povlaku je výrazne heterogénny, tvorený jednotlivými splotmi v tvare diskov rôznej veľkosti a tvaru. Prehriate častice vytvá-

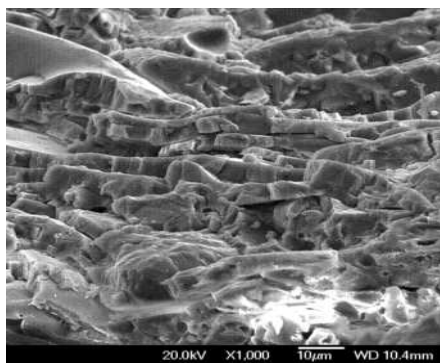


Obr. 1. Povrch keramického povlaku  $\text{Al}_2\text{O}_3$



Obr. 2. Stavba povrchu povlaku  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Obr. 3. Čiastočne natavené častice povlaku  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Obr. 4. Sendvičová stavba keramického povlaku  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 

rajú výstreky z ktorých sa oddeľujú častice globulárneho tvaru. Tie môžu spôsobovať zaprašenie povrchu<sup>5</sup>. Dutiny vznikajú nedostatočnou deformovateľnosťou novej vrstvy. Póry vyskytujúce sa v povlaku sú rozmerovo malé, ale početné. Plošne rozsiahle častice sú v dôsledku dilatačných pnutí pri tuhnutí popraskané. Miestne sa vyskytujú čiastočne natavené častice.

Detail lamelárneho usporiadania častíc na lomovej ploche keramického povlaku je na obr. 4. Vnútorňa stavba povlaku je tvorená vrstvením častíc na seba. Jedná sa o charakteristickú stavbu sendvičového typu, s pomerne malým množstvom chýb. Väzba medzi jednotlivými vrstvami (splatmi

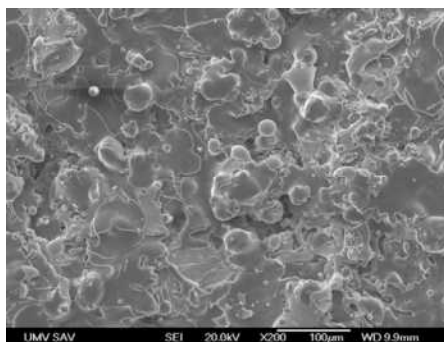
v tvare diskov) bude tým lepšia, čím menej bude obsahovať chýb ako sú póry, dutiny, studené spoje a čím viac bude vo vrstve preložiek, zaklinení<sup>6</sup>.

Obr. 5 a 6 dokumentujú povrch kompozitného povlaku. Snímky sú vytvorené metódou SEI (Secondary Electron Image). V porovnaní s keramickým povlakom ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), môžeme konštatovať, že obsahuje menej defektov z hľadiska výskytu pórov a dutín, ale predovšetkým prasklín, spôsobených dilatačnými pnutiami pri tuhnutí. Splaty dobre kopírujú povrch predchádzajúcich častíc.

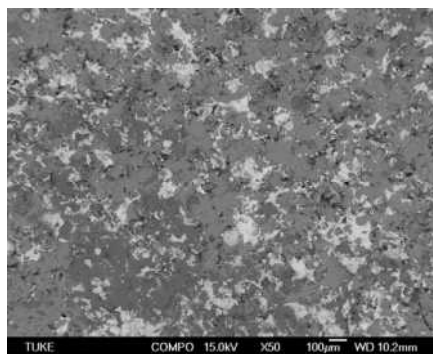
Dilatačné pnutia v povlakoch sú spôsobené rozdielnym koeficientom tepelnej rozťažnosti ocele ( $11,1\text{--}11,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $7\text{--}8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )<sup>7</sup>, ako aj nízkou deformačnou schopnosťou keramiky. Koeficient tepelnej rozťažnosti Ni je  $12\text{--}13,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Táto hodnota a plastické vlastnosti niklu môžu v kompozitných povlakoch eliminovať dilatačné pnutia.

Obr. 7 a 8 dokumentujú stavbu povrchu kompozitného povlaku  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 12\% \text{ K30}$ . Snímky boli vyhotovené v režime COMPO (signál spätne odrazených elektrónov, ktorý závisí na atómovom čísle prvku Z). Biele oblasti na povlaku sú tvorené kovovou zložkou na báze niklu. Častice niklu vytvárajú nepravidelné útvary s množstvom odstrekov. Túto skutočnosť pravdepodobne spôsobuje vyššie pretavenie jednotlivých častíc niklu v procese letu, ako aj získanie väčšej kinetickej energie z dôvodu väčšej hmotnosti častíc oproti časticiam  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

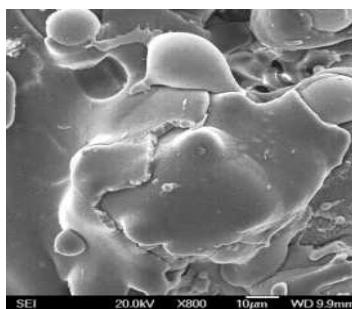
Na obr. 9 a 10 môžeme pozorovať typickú lamelárnu štruktúru kompozitného povlaku v režime COMPO. Splaty  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dosahujú hrúbku 5–10  $\mu\text{m}$ . Niklové (biele oblasti) sú



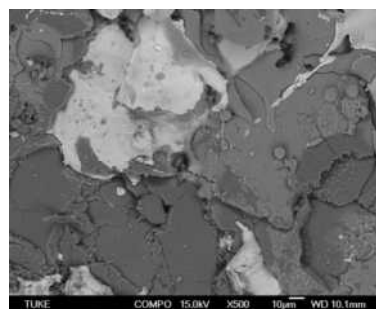
Obr. 5. Povrch kompozitného povlaku –metóda SEI



Obr. 7. Povrch kompozitného povlaku – režim COMPO

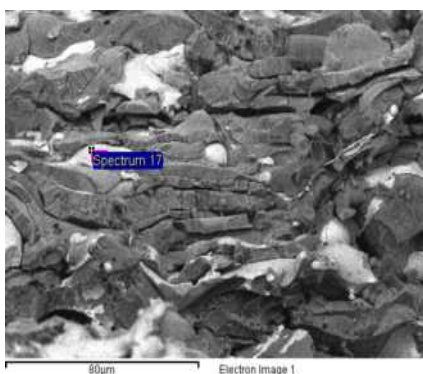


Obr. 6. Detail povrchu kompozitného povlaku

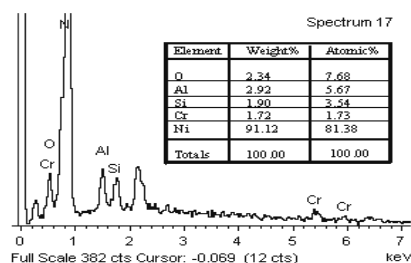


Obr. 8. Detail povrchu kompozitného povlaku – režim COMPO



Obr. 9. Lamelárna štruktúra povlaku  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 12\% \text{K30}$ 

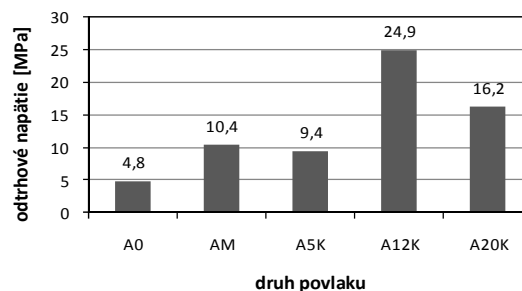
Obr. 10. Analyzovaná častica na lomovej ploche



Obr.11. Spektrálna analýza častice - Spectrum 17

oveľa tenšie, ich hrúbka dosahuje 1–3  $\mu\text{m}$ , dokonale kopírujú keramické častice a porušujú sa plasticky. Niklové splaty takto vytvárajú medzivrstvu medzi časticami  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a tým zväčšujú kohéznú pevnosť kompozitného povlaku ako aj adhéziu k ocelovému substrátu.

Chemická analýza povrchu kompozitného povlaku vykonaná pomocou mikroanalýzátora INCA potvrdila prítomnosť kovovej zložky K30 na báze niklu v povlakoch. Obr. 10 a obr. 11, zobrazuje chemickú spektrálnu analýzu svetlej častice na lomovej ploche kompozitného povlaku, ktorá potvrdzuje predpoklad, že biele oblasti sú na báze kovovej zložky K30 resp. niklu (spectrum 17).



Obr. 12. Priemerné hodnoty príľnavosti skúmaných povlakov

V príspevku bol ďalej hodnotený vplyv prídavku Ni (K 30) na príľnavosť kompozitných povlakov. Výsledky sú graficky spracované na obr. 12. Prídavok Ni do základného  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prášku výrazne zvyšuje adhéziu povlakov. Hoci tieto povlaky (A5K, A12K, A20K) boli vytvorené bez medzivrstvy, už 5 % prídavok K 30 vykazuje hodnotu príľnavosti na úrovni povlaku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s medzivrstvou (AM). Najvyššia adhézia bola u kompozitného povlaku s 12 % K30, kde nameraná priemerná hodnota dosiahla takmer 25 MPa t.j. 5násobné oproti  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bez medzivrstvy (povlak A0).

#### 4. Záver

Štúdium stavby a štruktúry plazmovo striekaných povlakov preukázalo, že keramický dostatočne prehriaty prídavný materiál vytvára vcelku homogénnu a pomerne málo defektnú vrstvu. Necelistvosti v stavbe vrstvy môžeme rozdeliť na dutiny, póry, mapovité praskliny a nedostatočne natavené častice. Kompozitné povlaky s prídavkom kovovej zložky (Ni) vykazovali celkovo kompaktnější charakter stavby, s menším výskytom trhlín a prasklín. Prídavok Ni do keramickej matrice zlepšuje stavbu povlakov z hľadiska defektnosti, podstatne zvyšuje ich príľnavosť a umožňuje ich striekanie bez medzivrstvy, čím podstatne zlepšuje ekónomiu ich tvorby.

*Táto práca vznikla za podpory grantu MŠ SR KEGA č. 307-058TUKE-4/2010, VEGA č. 1/0510/10.*

#### LITERATÚRA

- Suryanarayanan R.: *Plasma Spraying Theory and Applications*. CNRS, London 1993.
- Houdková Š., Zahálka F., Bláhová O.: Chem. Listy 104, 318 (2010).
- Jakubéczyová D., Hagarová M., Vojtko M.: Acta Metall. Slovaca 15, 15 (2009).
- Jankura D., Bačová V.: Acta Mech. Slovaca 9, 193 (2005).
- Pálka, V. a kol.: Zváranie 40, 78 (1991).
- Jankura D., Bačová V.: Kov. Materiály 47, 359 (2009).
- <http://www.matnet.sav.sk/index.php?ID=315>, stiahnute 26.01.2010.

**D. Jankura, D. Draganovská, J. Brezinová**  
*(Department of Technologies and Materials, Faculty of Mechanical Engineering, Technical University, Košice, Slovak Republic):* **The Analysis on the Structure and Adhesive Properties of Ceramics and Composite Coatings**

Paper deals with studies of structure and adhesive properties of ceramics and composite coatings on ceramics ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) – metal (Ni) base. The coatings are prepared by plasma heat spraying with a water stabilized arc. Composite coatings achieved better properties in term of the structure but primarily in their adhesion.

## VPLYV RÝCHLOSTI DEFORMÁCIE NA ZMENU MECHANICKÝCH VLASTNOSTI MIKROLEGOVANÝCH OCEĹÍ

**ELENA ČIŽMÁROVÁ<sup>a</sup>, MÁRIA MIHALIKOVÁ<sup>b</sup>, MIROSLAV NĚMET<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, Žitná 1905/4, 166 36 Praha 6, Česká republika, <sup>b</sup> Katedra nauky o materiáloch, Hutnícka fakulta, Technická Univerzita Košice, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika  
elena.cizmarova@fs.cvut.cz, maria.mihalikova@tuke.sk  
miroslav.nemet@tuke.sk

Kľúčové slová : rýchlosť deformácie, mikrolegovaná oceľ

### 1. Úvod

Predložený príspevok analyzuje vplyv rýchlosti deformácie na vlastnosti mikrolegovaných oceľí akosti S MC vhodných pre tvárnenie za studena. Analyticky popisuje vplyv rýchlosti deformácie v rozsahu  $10^{-4}$  až  $2,3 \text{ s}^{-1}$  na základné mechanické vlastnosti ( $R_e$ ,  $R_m$ ,  $A_5$ ,  $Z$ ) mikrolegovaných oceľí S315 MC a S460 MC. Rozoberá vplyv príspevkov spevnenia na výsledné mechanické vlastnosti.

### 2. Materiál a metodika experimentov

Experimenty boli realizované na pásoch mikrolegovaných oceľí S315 MC a S460 MC valcovaných za tepla hrúbky 8 mm, ktorých základné mechanické vlastnosti a chemické zloženie uvádzame v tab. I a tab. II.

Skúšané ocele majú znížený obsah C, P, S a Si, čo je predpokladom dobrej tvárnosti za studena. Vyznačujú sa vysokou odolnosťou proti krehkému a únavovému porušeniu, kvalitným povrchom a výbornou zvariteľnosťou<sup>1</sup>. Vysoká

Tabuľka I

Základné mechanické vlastnosti skúšaných oceľí

Materiál	$R_e$	$R_m$	$A_5$	$Z$	KCV
	[MPa]	[MPa]	[%]	[%]	[J cm <sup>-2</sup> ]
S315 MC	390	477	38	80	360
S460 MC	537	625	30	76	207

Tabuľka II

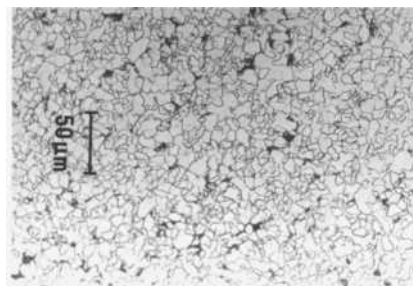
Chemické zloženie skúšaných oceľí

Oceľ	C	Mn	Si	P	S	Al	Ti	V	Nb
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
S 315 MC	0,05	0,87	0,02	0,011	0,007	0,042	0,011	–	0,042
S 460 MC	0,07	1,53	0,02	0,011	0,004	0,05	0,015	0,082	0,051

medza sklzu, ako aj ťažnosť a kontrakcia týchto oceľí sú výslednicou ich štruktúry<sup>2,3</sup>.

Zo strednej časti šírky skúšaných oceľových pásov boli odobrané vzorky a vyrobené skúšobné tyče pre skúšky v ťahu. Vzorky boli zaťažované na trhacom stroji INSTRON 1185 pri rýchlosti deformácie  $3,32 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  až  $1 \text{ s}^{-1}$  a na kyvadlovom kladive PSW 1000 pri rýchlosti deformácie  $2,3 \text{ s}^{-1}$ .

Štruktúrny rozbor skúšaných oceľí S315 MC a S460 MC bol robený na metalografických výbrusoch pomocou svetelnej mikroskopie mikroskopom OLYMPUS AH – 2 a metódou tenkých fólií a extrakčných uhlíkových repík na transmisnom elektrónovom mikroskope JEM 2000 FX. Mikroštruktúru skúšaných oceľí dokumentujú obr. 1 a 2. Štruktúra oboch oceľí je jemnozrná feriticko-perlitická so zníženým obsahom perlitu. Obsah perlitu (P), ako aj veľkosť zrna (d) a vzdialenosť medzi precipitátmi ( $\lambda$ ) sú uvedené v tab. III.



Obr. 1. Mikroštruktúra ocele S315 MC



Obr. 2. Mikroštruktúra ocele S460 MC

Tabuľka III  
Štruktúrne parametre skúšaných ocelí

Oceľ	d [mm]	$\lambda$ [mm]	P [%]
S 315 MC	0,009	$1,68 \cdot 10^{-4}$	3
S 460 MC	0,006	$0,81 \cdot 10^{-4}$	1

Rozdiel medzi skúšanými ocelami je najmä vo veľkosti zrna, obsahu perlitu, ale aj vo veľkosti, druhu a množstve precipitátov nachádzajúcich sa v matici<sup>4-7</sup>. Vo feritickej matici sa nachádzajú precipitáty karbidov (NbC, resp. VC) a nitridov AlN.

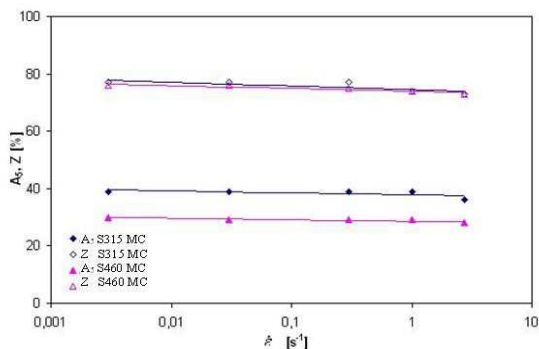
V tab. I sú prezentované základné mechanické vlastnosti skúšaných ocelí. Bola urobená analýza súvislosti medzi medzou klzu  $R_e$  a štruktúrou. Pre túto analýzu bol použitý vzťah (1) medzi  $R_e$  a štruktúrou podľa<sup>2</sup>:

$$R_e = 40 + R_Z + R_{Mn} + R_{Si} + R_{PR} + R_P \quad (1)$$

kde:  $R_Z$  je zrnové spevnenie ( $R_Z = 20 \cdot d^{-1/2}$ ),  $R_{Mn}$ ,  $R_{Si}$  sú substitučné spevnenia ( $R_{Mn} = 50 \cdot Mn\%$ ,  $R_{Si} = 83 \cdot Si\%$ ),  $R_{PR}$  je precipitačné spevnenie ( $R_{PR} = 78,9 \cdot 10^{-8} \lambda^{-2}$ ) a  $R_P$  je spevnenie od obsahu perlitu ( $R_P = 3 \cdot \text{perlitu}\%$ ). Jednotlivé vypočítané príspevky spevnenia sú uvedené v tab. IV.

Experimentálne výsledky vplyvu rýchlosti deformácie  $\dot{\epsilon}$  na pevnostné a deformačné vlastnosti skúšaných ocelí sú graficky znázornené na obr. 3 a obr. 4.

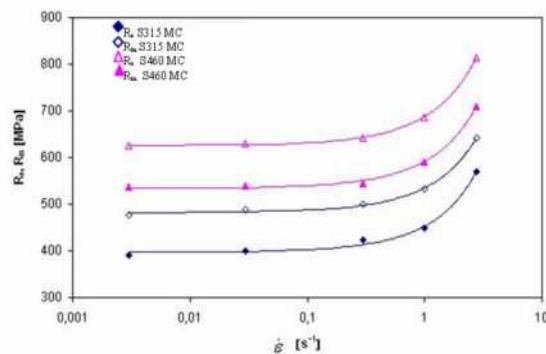
Z obr. 3 vyplýva, že rýchlosť deformácie v intervale  $10^{-3}$  až  $2,3 \text{ s}^{-1}$  výraznejšie neovplyvňuje plasticnosť skúšaných ocelí. Pevnostné vlastnosti  $R_e$ ,  $R_m$  so zvyšovaním rýchlosti deformácie do  $2,3 \text{ s}^{-1}$  rastú a pre skúšané oceľové plechy je ich možné analyticky popísať vzťahmi (2, 3):



Obr. 3. Vplyv rýchlosti deformácie  $\dot{\epsilon}$  na deformačné vlastnosti skúšaných ocelí

Tabuľka IV  
Príspevky spevnenia medze klzu  $R_e$  skúšaných ocelí

Oceľ	$R_e$	$R_Z$	$R_{Mn}$	$R_{Si}$	$R_{PR}$	$R_P$	$R_Z/R_e$	$R_{PR}/R_e$
	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[%]	[%]
S 315 MC	390	211	44	2	78	9	60	8
S 460 MC	537	258	77	2	150	3	52	24



Obr. 4. Vplyv rýchlosti deformácie  $\dot{\epsilon}$  na medzu sklzu  $R_e$  a medzu pevnosti  $R_m$

$$R_e \dot{\epsilon} = R_e \dot{\epsilon}_0 + A \cdot \log(\dot{\epsilon} / \dot{\epsilon}_0) \quad (2)$$

$$R_m \dot{\epsilon} = R_m \dot{\epsilon}_0 + B \cdot \log(\dot{\epsilon} / \dot{\epsilon}_0) \quad (3)$$

Kde:  $R_e \dot{\epsilon}$  ( $R_m \dot{\epsilon}$ ) je medza sklzu resp. pevnosť v ťahu pri danej rýchlosti deformácie  $\dot{\epsilon}$ ,  $R_e \dot{\epsilon}_0$ , resp.  $R_m \dot{\epsilon}_0$  je medza klzu resp. pevnosť v ťahu pri statickej rýchlosti deformácie ( $\dot{\epsilon}_0 = 3,32 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), A a B sú materiálové konštanty vyjadrujúce citlivosť materiálu na rýchlosť deformácie.

Zvýšenie pevnostných vlastností skúšaných ocelí pri rýchlosti deformácie  $2,3 \text{ s}^{-1}$  oproti statickému zaťaženiu (cca  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) je výraznejšie u ocele S315 MC ( $R_e$  o 30 %). U ocele S460 MC je zvýšenie  $R_e$  len o 17 %. V štruktúre ocelí S460 MC je väčšie množstvo prekážok voči pohybu dislokácií (jemnejšie zrna, väčší počet precipitátov a im zodpovedajúce príspevky spevnenia tab. IV), ako u ocelí S315 MC a tým je ovplyvnená aj citlivosť ocele na rýchlosť deformácie. Výsledky potvrdzujú poznatky<sup>8-10</sup>, že čím má oceľ väčšie množstvo prekážok voči pohybu dislokácií, tým je menej citlivá na rýchlosť deformácie.

### 3. Závery

Z experimentov a ich rozboru vyplýva, že rozhodujúcou zložkou hodnoty  $R_e$  skúšaných ocelí je zrnové spevnenie (60 resp. 52 %). Podiel precipitačného spevnenia na hodnote  $R_e$  pre oceľ S 315 MC je len 8 %, ale pre oceľ S 460 MC až 24 %.

So zvyšovaním rýchlosti deformácie v rozsahu  $\dot{\epsilon} = 10^{-3}$  až  $2,3 \text{ s}^{-1}$  pri jednoosom ťahu dochádza k zvyšovaniu medze klzu a pevnosti v ťahu a toto zvýšenie bolo popísané parametrickými rovnicami (2, 3).

Rýchlosť deformácie v uvedenom rozsahu prakticky neovplyvňuje charakteristiky plastičnosti ( $A_5$ ,  $Z$ ) skúšaných ocelí.

Poznanie vzťahov vplyvu rýchlosti deformácie na vlastnosti skúšaných ocelí možno v praxi využiť pre výpočet pretvárných odporov pri tvárnení za studena.

*Tento príspevok bol napísaný s podporou Grantovej agentúry APVV pri riešení projektov 0326-07 a SK-PL 0019-09 a VEGA 1/0780/11.*

## LITERATÚRA

1. Michel J., Buršák M., Mihaliková M.: Acta Metall. Slovaca 11, 134 (2005).
2. Lowe K.: Mater. World 2, 557 (1994).
3. Čižmárová E., Michel J.: Acta Metall. Slovaca 9, 90 (2003).
4. Yoshikawa N., Fuji D., Sugimoto K.: Adv. Mater. Res. 146-147, 437 (2011).
5. Buršák M., Michel J.: Communications 12, 45 (2010).
6. Kormanikova E., Mamuzič I.: Metalurgija 47, 129 (2008).
7. Herditzky A., Kicková M., Olexová M.: Transfer inovácii 12, 106 (2008).
8. Michel J., Buršák M.: Communications 12, 27 (2010).
9. Kotrasová K.: Media. Magaz. 11, 53 (2009).
10. Bidulská J., Kočiško R., Bidulský R., Actis Grande M., Donič T., Martikán M.: Acta Metall. Slovaca 16, 4 (2010).

**E. Čižmárová<sup>a</sup>, M. Mihaliková<sup>b</sup>, M. Németh<sup>b</sup>** (<sup>a</sup> *České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, Praha, Czech Republic* <sup>b</sup> *Department of Materials Science, Faculty of Metallurgy, Technical University of Košice, Slovakia*): **Effect of Changes Deformation Rate on Mechanical Properties Microalloyed Steels**

The present contribution deals with the influence of strain rate on properties of micro-alloyed steel grade S MC suitable for cold forming. Analytically describes the effect of strain rate ranging from  $10^4$  to  $10^1$  on the basic mechanical properties ( $R_e$ ,  $R_m$ ,  $A_5$ ,  $Z$ ) microalloyed steels S315 MC and S460 MC, the effect of static and dynamic loading. Results confirm that the steel which has more obstacles to dislocation motion, it is less sensitive to strain rate.

## POROVNANIE PEVNOSTNÝCH A DEFORMAČNÝCH CHARAKTERISTÝK PLECHOV POUŽÍVANÝCH V AUTOMOBILOVOM PRIEMYSLE

MIROSLAV NĚMET<sup>a</sup>, MÁRIA MIHALIKOVÁ<sup>a</sup>,  
ILIJA MAMUZIČ<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Katedra náuky o materiáloch, Hutnícka fakulta, Technická Univerzita Košice, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika, <sup>b</sup> Chorvatska hutnícka spoločnosť, Zagreb, Chorvatsko  
miroslav.nemet@tuke.sk, maria.mihalikova@tuke.sk

Kľúčové slová: automobilové plechy, deformačné mapy vi-  
deoextenzometria

### 1. Úvod

V súčasnej dobe môžeme na výrobu automobilovej karosérie použiť viac druhov ocelí. Použitie jednotlivých ocelí v automobiloch je závislé od ich pevnostných a mechanických vlastností<sup>1</sup>. V našich experimentoch sme použili dva druhy ocelí IF oceľ a DP oceľ. Štruktúru IF ocele (interstitial free steel) tvorí ferit s veľmi nízkym obsahom uhlíka a je určená pre extrémne hlboké ťahanie<sup>2,3</sup>. DP ocele (dual phase steel) majú feriticko-martenzitickú mikroštruktúru. Charakteristickým rysom dvojfázových ocelí je štruktúra, ktorá pozostáva z 70 až 90 % feritu a 10 až 30 % martenzitu<sup>4,5</sup>. Pôsobením vonkajších síl sa materiál deformuje pružne alebo plasticky<sup>6</sup>. Príspevok sa venuje snímaniu a meraniu plastických deformácií.

Prítomnosť rôznych druhov vrubov vyvoláva veľmi zložité rozdelenie napätí v porovnaní so súčiastkami jednoduchých tvarov. Koncentrácia napätia má nepriaznivý vplyv na dynamickú únosnosť<sup>7,8</sup>. Pri realizácii experimentov sa venovala pozornosť vplyvu vrubov U a V na rozloženie deformácií automobilových plechov.

Na snímanie deformácií bola použitá videoextenzometrická metóda. Videoextenzometria je bezkontaktná metóda, ktorá využíva na snímanie deformácií CCD kameru a vyhodnocovanie počítačom<sup>9</sup>. Tento systém bol vyvinutý za účelom snímání deformácií na plochej vzorke pri statickej skúške jednoosovým ťahom. Túto metodiku sme využili na sledovanie rozloženia a prírastkov plastických deformácií.

Ocele pre automobilový priemysel sú povrchovo upravené žiarovým pozinkovaním, preto ako najvhodnejšia metóda na meranie tvrdosti bola použitá HV 10 (cit.<sup>10–12</sup>).

### 2. Experimentálna časť

Pre statickú skúšku ťahom, videoextenzometrické merania a meranie tvrdosti HV 10 boli použité IF oceľ hrúbky 1,6 mm a DP oceľ hrúbky 1,5 mm, ktorých chemické zloženie udáva tab. I a ich mechanické vlastnosti tab. II. Skúšobný materiál bol odobraný v smere valcovania. Rozmery krátkych skúšobných tyčí boli vyrobené podľa normy STN EN ISO 6892. Tvary a veľkosti vrubov sú v tab. III.

Tabuľka I  
Chemické zloženie materiálov

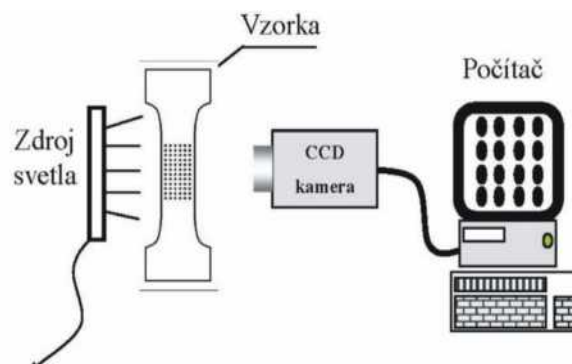
Materiál	C	S	N	Ti	V
IF	0,0013	0,010	0,0017	0,04	0,002
DP	0,072	0,006	0,005	0,001	0,003

Tabuľka II  
Mechanické vlastnosti ocelí

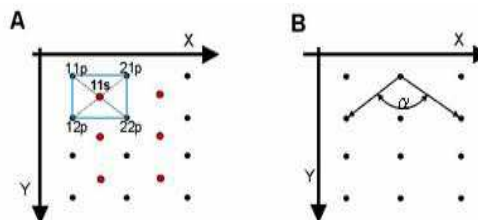
Materiál	R <sub>p0,2</sub> [MPa]	R <sub>m</sub> [MPa]	A <sub>5</sub> [%]
IF	185	300	45
DP	415	631	24

Tabuľka III  
Rozmery vrubov

Tvar vrubu	R [mm]	h [mm]
V	0,3	3
U	3	3



Obr. 1. Schéma videoextenzometrie<sup>10</sup>



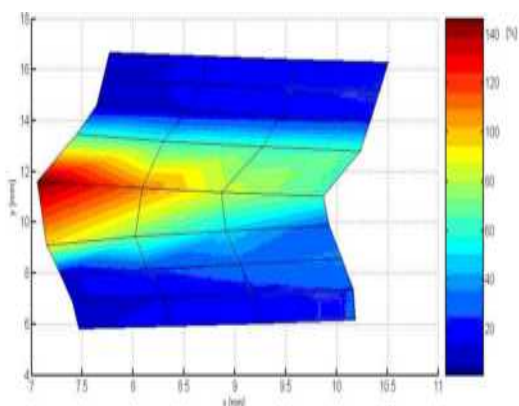
Obr. 2. Grafické vykreslenie výpočtu deformácií<sup>9</sup>

Statická skúška ťahom bola realizovaná na univerzálnom trhačom stroji FP 100. Vzorky s rastrom 1x1 mm sa upevnili do trhačieho stroja a pomocou kamery sa nasnímal celý priebeh skúšky ťahom obr. 1.

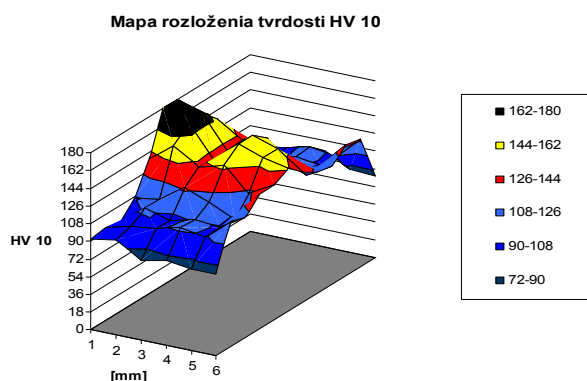
Celý proces snímání ťahania vzorky sa dá rozložiť na jednotlivé sekvencie. Obrázky sú ukladané pomocou programu Dot-Measuring. Posunutia ťažísk jednotlivých bodov sa vyhodnocujú pomocou programu Image-Pro. Na výpočet ťažísk boli použité princípy numerickej matematiky, kde pre jednotlivé deformácie platí obr. 2. Posunutia ťažísk sa vypočítajú podľa vzťahu<sup>10</sup>:

$$\varepsilon_{B(Y,11,t)} = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{Y_{(21,t)} - Y_{(11,t)}}{Y_{(21,0)} - Y_{(11,0)}} - 1 \right) + \left( \frac{Y_{(22,t)} - Y_{(12,t)}}{Y_{(22,0)} - Y_{(12,0)}} - 1 \right) \right] \cdot 100\%$$

Ďalšie spracovanie údajov sa vykonáva pomocou programu VDTK, ktorý je nadstavbou programu MATLAB<sup>11</sup>. Výsledkom tohto programu je deformačná mapa programu Matlab obr. 3. Deformácia, je rozlíšená farebnou škálou. Program matlab stanovuje pre jednotlivé deformácie celú farebnú škálu priradenú pre jednotlivé maximálne deformácie. Pri vzájom-



Obr. 3. Deformačná mapa IF ocele s V vrubom



Obr. 4. Mapa tvrdosti IF ocele s V vrubom

Tabuľka IV  
Maximálne hodnoty prírastkov deformácií a tvrdosti HV 10 IF ocele

Vrub	max. tvrdosť HV 10	max. prírastky deformácií $\varepsilon_y$ [%]
Bez vrubu	164	120
V vrub	144	100
U vrub	180	140

Tabuľka V  
Maximálne hodnoty prírastkov deformácií a tvrdosti HV 10 DP ocele

Vrub	max. tvrdosť HV 10	max. prírastky deformácií $\varepsilon_y$ [%]
Bez vrubu	230	60
V vrub	216	35
U vrub	199	40

nom porovnávaní tá istá farba ( max. deformácia – červená farba) môže reprezentovať pre jeden stav napr. 20 % a pre iný napr. 120 %. Najväčšiu deformáciu reprezentuje červená farba a najmenšiu odtiene modrej farby.

Na roztrhnutých vzorkách sa merala tvrdosť HV 10 vo vyznačených bodoch pre snímání deformácií. Namerané hodnoty tvrdosti HV 10 sa vyhodnotili pomocou programu Microsoft Excel. Výsledkom sú 3D grafy tvrdosti obr. 4. Jednotlivé hladiny farieb reprezentujú hodnoty tvrdosti HV 10, čiernou farbou sú znázornené najvyššie hodnoty tvrdosti a modrou najnižšie hodnoty tvrdosti HV 10.

V tab. IVa V sú maximálne hodnoty nameraných tvrdostí HV 10 pre obe ocele a maximálne hodnoty prírastkov deformácií  $\varepsilon_y$ .

### 3. Výsledky a diskusia

Pre IF – oceľ a DP – oceľ boli zostrojené deformačné mapy prírastkov pozdĺžnych deformácií  $\varepsilon_y$  pre vzorky bez vrubu a pre vzorky s U a V vrubmi. Oceľ DP bez vrubov mala maximálnu hodnotu HV 10/230 a maximálny prírastok deformácie  $\varepsilon_y$  60 % IF ocele vzrástol prírastok deformácie dvojnásobne pričom jej maximálna hodnota HV 10 bola iba HV 10/164. Maximálnu hodnotu HV 10/216 sme namerali u DP ocele s V vrubom. Z deformačných máp vyplýva, že najväčšie hodnoty deformácií sa nachádzajú v tesnej blízkosti koreňov vrubov pre všetky použité materiály.

Môžeme konštatovať, že so stúpajúcimi hodnotami prírastkov deformácií  $\varepsilon_y$  dochádza u oboch oceľí k výraznému deformačnému spevneniu ktoré sa odrazilo na meraní HV 10 pričom táto skutočnosť je najvýraznejšia u materiálu IF – oceľ. Namerané hodnoty korešpondujú s prevnostnými vlastnosťami skúmaných oceľí.



*Tento príspevok bol napísaný s podporou Grantovej agentúry APVV pri riešení projektov 0326-07 a SK –PL 0019-09 a VEGA 1/0780/11.*

## LITERATÚRA

1. Lowe K.: Mater. World 2, 557 (1994).
2. Spišák E., Greškovič F., Šlota J.: *Špeciálne technológie v automobilovej výrobe*, kap. 1, TUKE, SjF., EQUAL, Košice 2006.
3. Lang Č., Jilek L.: Acta Metall. Slovaca 1, 54 (2002).
4. Mihaliková M., Gazdag Š.: Metalurgija 47, 135 (2008).
5. Herditzky A., Kicková M., Olexová M.: Transfer inovácii 12, 106 (2008).
6. Kormanikova E., Mamuzič I.: Metalurgija 47, 129 (2008).
7. Yoshikawa N., Fuji D., Sugimoto K.: Adv. Mater. Res. 146-147, 437 (2011).
8. Bidulsky R., Rodziňak D., Guzova A., Brezinova J.: Acta Metall. Slovaca 12, 54 (2006).
9. Ohlsson C.: International Workshop on Video – Controlled Materials Testing and In – situ Micro structural Characterization, Nancy France, 89 (1999).
10. Kandra T.: Acta Metall. Slovaca 14, 118 (2008).
11. Kotrasová K., Kormaniková E.: World J. Eng. 5, 445 (2008).
12. Bidulská J., Kočiško R., Bidulský R., Actis Grande M., Donič T., Martikán M.: Acta Metall. Slovaca 16, 4 (2010).

**M. Németh<sup>a</sup>, M. Mihaliková<sup>a</sup>, I. Mamuzič<sup>b</sup>**  
 (<sup>a</sup> Department of Materials Science, Faculty of Metallurgy, Technical University of Košice, Slovakia, <sup>b</sup> Chorvatska hutnička spoločnosť, Zagreb, Chorvátsko): **Comparison of Stress and Deformation Characteristics of the Automotive Steels Sheets.**

This contribution compares the strength and deformation characteristics of steel used in automobile bodywork. The object of our investigation, the automotive IF steel sheets and the DP steel notched U and V. Dependence between the increment of deformation and hardness HV 10 has been found. The experiment was carried out by tensile tests. Increments deformations were detected videoextensometric scanning techniques using CCD cameras. The result is deformation maps Matlab. Hardness HV 10 was measured at the places determining the deformation increments. We have obtained 3D maps by the measured hardness values. We found that with increasing values of deformation increments  $e_y$  occurs in both steels a significant strain hardening.

## KRITÉRIUM LISOVATEĽNOSTI ALFA-MOSADZE ZA TEPLA

IVAN PERNIS<sup>a</sup>, JOZEF KASALA<sup>a</sup>, RUDOLF PERNIS<sup>a</sup>, IZABELA BERNÁTHOVÁ<sup>b</sup>

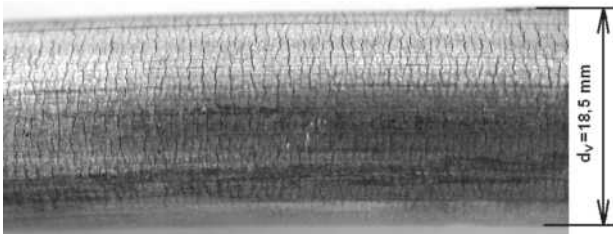
<sup>a</sup> Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta špeciálnej techniky, Študentská 2, 911 01 Trenčín.

<sup>b</sup> Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Park Komenského 11, 042 00 Košice, Slovenská republika  
pernis@seznam.cz

Kľúčové slová: mosadz, prietlačné lisovanie, rýchlosť deformácie, priečne trhliny

### 1. Úvod

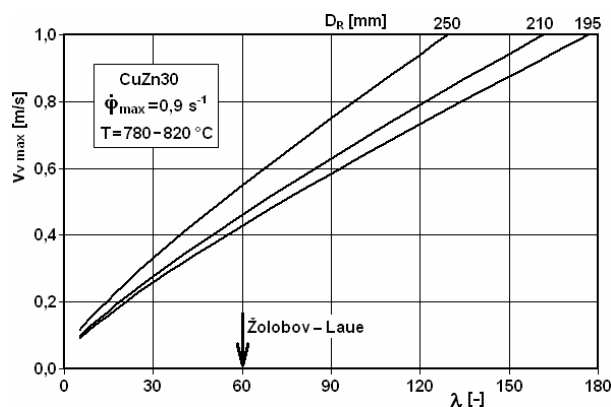
V sortimente mosadzí významnú skupinu tvoria alfa mosadze, ktoré sú využívané pre hlboké ťahanie za studena<sup>1</sup>. Z pohľadu chemického zloženia sa jedná o mosadze typu Ms70 (CuZn30) a Ms72 (CuZn28). Po geometrickej stránke sú z týchto mosadzí vyrábané plechy a tyče. Využitie týchto mosadzí je v muničnom priemysle na výrobu nábojníc. Materiálové náklady nútia výrobcov nábojníc presúvať výrobu z plechov na výrobu z tyčí. Tyče sú vyrábané technológiou prietlačného lisovania za tepla. Kvalita povrchu mosadzných lisovaných tyčí závisí od vhodne nastavených technologických parametrov. Medzi rozhodujúce parametre je možné zahrnúť: lisovací pomer, rýchlosť lisovania (rýchlosť razníka), teplota lisovaného čapu, geometrický tvar lisovacieho náradia, kvalita povrchu náradia a vhodne predohriate lisovacie náradie. Pre prvé prietlačné lisovanie mosadze Ms70 boli použité parametre lisovania, ktoré vyhovujú automatovej mosadze Ms58Pb<sup>2</sup>. Za týchto podmienok výlisky lisované za tepla z mosadze Ms70 vykazovali na povrchu priečne trhliny, vid' obr. 1. Rozdielne výsledky lisovania mosadze za tepla sú v dôsledku štruktúry mosadze Ms70  $\alpha$ -mosadz a Ms58Pb  $\alpha+\beta$  mosadz. Pri ťahaní za studena takýchto výliskov s povrchovými trhlínami sa tieto priečne trhliny ešte viac otvárali do šírky a aj do hĺbky. Vzhľadom na túto skutočnosť bolo potrebné zahájiť štúdium lisovateľnosti  $\alpha$ -mosadze Ms70.



Obr. 1. Priečne trhliny na povrchu mosadzného Ms70 výlisku vylišaného rýchlosťou deformácie vyššou ako  $1,3 \text{ s}^{-1}$

### 2. Poznatzky z literatúry

V literatúre je lisovateľnosť mosadze Ms70 obmedzená lisovacím pomerom. Z pohľadu tvorby povrchových trhlín je prípustná maximálna hodnota lisovacieho pomeru  $\lambda_{\max}=60$  (cit.<sup>3</sup>). Praktické skúsenosti potvrdzujú, že s rastom lisovacieho pomeru vniká možnosť priečných trhlín a prudko narastá lisovacia sila, čo často spôsobuje prekročenie menovitej sily lisu a predčasné ukončenie lisovania<sup>4</sup>. V ďalších literárnych zdrojoch je táto hodnota lisovacieho pomeru pre Ms72 ešte obmedzená maximálnou rýchlosťou lisovania (výstupná rýchlosť výlisku z matrice) na  $v_{v,\max}=100 \text{ m min}^{-1}$  (cit.<sup>5</sup>), čo odpovedá  $v_{v,\max}=1,7 \text{ m s}^{-1}$ . Z tohto poznatku teda vyplýva, že ohraničenie lisovateľnosti mosadze Ms70, len lisovacím pomerom nie je dostačujúce, ale je k tomu potrebné ešte priradiť rýchlosť výlisku. To znamená, že pri hodnotení lisovateľnosti mosadze Ms70 za tepla, je potrebné brať do úvahy okrem lisovacieho pomeru, taktiež rýchlosť lisovania. Tieto dva faktory v rozhodujúcej miere ovplyvňujú tvorbu priečných trhlín na výlisku. Výrobný závod mal k použitiu recipient s najmenším priemerom  $D_R=210 \text{ mm}$ . Pre požadovaný priemer výlisku  $d_v=18,5 \text{ mm}$  pri dodržaní maximálneho lisovacieho pomeru 60 by musel byť vylišaný až priemer výlisku  $d_v=27 \text{ mm}$ . Tento priemer pre ďalšie spracovanie bol prakticky neupotrebitelný. Pretože nebolo možné znížiť lisovací pomer, bolo potrebné uvažovať o zmene rýchlosti lisovania a jej možných dôsledkov. Skutočne sa ukázalo, že zníženie rýchlosti lisovania mosadze Ms70 za tepla znižuje pravdepodobnosť vzniku priečných povrchových trhlín<sup>6</sup>. Ako sa ukázalo je potrebné zaviesť tretí obmedzujúci parameter prietlačného lisovania mosadze Ms70 za tepla, ktorým je stredná rýchlosť deformácie<sup>1,7</sup>. Pre dobrú lisovateľnosť  $\alpha$ -mosadzí Ms70 a Ms72 bola stanovená maximálna stredná rýchlosť deformácie  $\dot{\phi}_{st,\max}=0,9 \text{ s}^{-1}$ . V literatúre<sup>1</sup> je uvedený graf, ktorý dokumentuje (vid' obr. 2), že hodnota maximálneho lisovacieho pomeru  $\lambda_{\max}=60$  môže byť za určitých podmienok vyššia. Graf zároveň ukazuje na vplyv priemeru recipientu na maxi-



Obr. 2. Maximálna rýchlosť prietlačného lisovania mosadze Ms70 za tepla bez vzniku povrchových priečných trhlín<sup>1</sup>

málnu rýchlosť lisovania. Postupne bolo zdokumentované, že na lisovateľnosť za tepla majú vplyv tri parametre: lisovací pomer, rýchlosť lisovania a stredná rýchlosť deformácie. Pri tejto úvahe je teplota lisovania mosadze považovaná za nemennú v intervale 780–820 °C, teda za konštantnú vzhľadom na menovitú silu lisu. Problematika vzniku trhlín pri tvárnení za tepla bola študovaná tiež prostredníctvom numerických simulácií<sup>8,9</sup>. Takéto simulácie však nedávali dostatočnú odpoveď na študovaný problém. Preto bolo potrebné pristúpiť k fyzickej simulácii. Materiálové skúšky nepreukázali vznik trhlín vplyvom vnútornej štruktúry<sup>10,11</sup>. Je nutné určiť kritérium lisovateľnosti  $\alpha$ -mosadzí za tepla a vzťahy medzi jednotlivými parametrami prietlačného lisovania.

### 3. Použité matematické vzťahy

Pre stanovenie kritéria lisovateľnosti  $\alpha$ -mosadze je potrebné zadefinovať matematické vzťahy. Základný parameter prietlačného lisovania je lisovací pomer  $\lambda$

$$\lambda = \frac{D_R^2}{d_v^2} \quad (1)$$

kde  $D_R$  je priemer recipientu a  $d_v$  je priemer výliску. Vzhľadom k nerovnomernému tečeniu materiálu cez maticu pri prietlačnom lisovaní, bolo pristúpené k hodnoteniu rýchlosti deformácie prostredníctvom strednej hodnoty<sup>6</sup>. Stredná rýchlosť deformácie  $\dot{\phi}_{st}$  pri prietlačnom lisovaní je definovaná nasledovnou rovnicou

$$\dot{\phi}_{st} = 6\varphi \frac{v_r}{D_R} \quad (2)$$

kde  $v_r$  je rýchlosť razníka a  $\varphi$  predstavuje hodnotu logaritmickej deformácie

$$\varphi = \ln \lambda \quad (3)$$

Rýchlosť výliску  $v_v$  je úmerná rýchlosti razníka, pričom konštantou úmernosti je lisovací pomer

$$v_v = \lambda \cdot v_r \quad (4)$$

Strednú rýchlosť deformácie vyjadrenú prostredníctvom lisovacieho pomeru a rýchlosti razníka popisuje vzťah

$$\dot{\phi}_{st} = 6 \cdot \ln \lambda \frac{v_r}{D_R} \quad (5)$$

Na základe tohto matematického aparátu je možné uskutočniť analýzu vplyvov jednotlivých parametrov lisovania na podmienky vzniku priečných povrchových trhlín. Zároveň tieto vzťahy dovoľujú uskutočniť ich vizualizáciu a ľahšie pochopiť a stanoviť podmienky lisovania kvalitných mosadzných Ms70 tyčí bez povrchových trhlín.

### 4. Analýza parametrov prietlačného lisovania

Skúšobný plán experimentálneho lisovania mosadzných Ms70 tyčí za tepla, ktorý bol autormi vykonaný potvrdil, že rozhodujúcim parametrom je stredná rýchlosť deformácie a jej maximálna hodnota  $\dot{\phi}_{st,max} = 0,9 \text{ s}^{-1}$ . Experimentálne lisovanie muselo dať odpoveď na prvú otázku, aký je najmenší priemer výliску tyče bez vzniku povrchových trhlín. Pri hľadaní odpovede bolo východisko zistenie maximálnej strednej rýchlosti deformácie. Bol stanovený nasledovný vzorec pre určenie minimálne vylisovaného priemeru  $d_{v,min}$

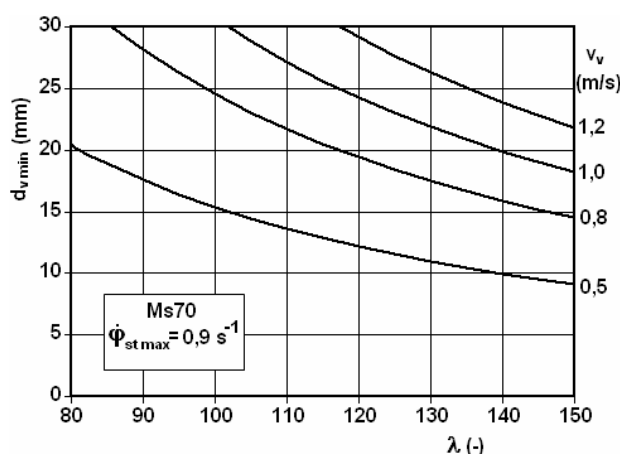
$$d_{v,min} = \frac{6}{\dot{\phi}_{st,max}} \cdot \frac{\ln \lambda}{\lambda^{1,5}} \cdot v_v \quad (6)$$

Vizualizácia tejto rovnice je uvedená na obr. 3. Základným predpokladom pre zostrojenie uvedeného grafu je predpoklad maximálnej hodnoty strednej rýchlosti deformácie  $\dot{\phi}_{st,max} = 0,9 \text{ s}^{-1}$ . Graf je zostrojený pre minimálny priemer výliску ako funkcia lisovacieho pomeru, pričom rýchlosť výliску je parametrom. Predpokladajme, že potrebujeme vylisovať priemer výliску  $d_v=20 \text{ mm}$ . Z grafu na obr. 3 určíme parametre lisovania. Tieto parametre sú nasledovné: maximálna rýchlosť výliску  $0,8 \text{ m s}^{-1}$  a lisovací pomer nesmie presiahnuť hodnotu 116.

Ako je uvedené v literatúre<sup>6</sup> existuje ešte jedna hranica rýchlosti deformácie, ktorá vyjadruje zaručenú tvorbu priečných trhlín na povrchu výliску. Táto hranica má hodnotu strednej rýchlosti deformácie  $\dot{\phi}_{st} \geq 1,5 \text{ s}^{-1}$ . Preto pri lisovaní  $\alpha$ -mosadze z pohľadu lisovateľnosti sú rozoznávané 3 oblasti. Pre určenie rozhraní oblastí je určený nasledovný vzorec

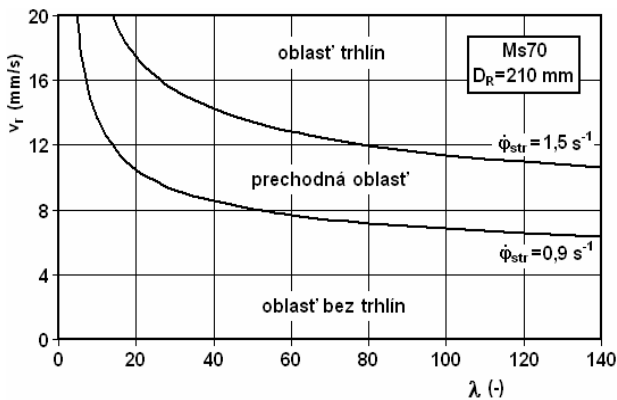
$$v_r = \frac{1}{6} \dot{\phi}_{st} \cdot D_R \cdot \ln \lambda \quad (7)$$

Pre zostrojenie grafu sú nakreslené dve krivky, kde rýchlosť razníka je funkciou lisovacieho pomeru, pričom parametrom je stredná rýchlosť deformácie. Použité sú dve stredné rýchlo-



Obr. 3. Závislosť minimálne lisovateľného priemeru výliску (bez vzniku priečných trhlín) na lisovacom pomere, pričom parametrom je rýchlosť lisovania

sti deformácie 0,9 a 1,5 s<sup>-1</sup>. Do rovnice (7) priemer recipientu  $D_R$  je dosadzovaný v mm a rýchlosť razníka  $v_r$  je vypočítaná v mm s<sup>-1</sup>. Vizualizácia rovnice (7) pre priemer recipientu 210 mm je uvedená na obr. 4. Na obrázku vidieť 3 oblasti. Prvá spodná oblasť vyjadruje parametre v ktorej nevznikajú priechne povrchové trhliny. Pre túto oblasť platí  $\dot{\varphi}_{str} \leq 0,9$ . Prostredná oblasť je pomenovaná ako prechodná oblasť, ktorá je charakterizovaná intervalom deformačnej rýchlosti  $0,9 < \dot{\varphi}_{str} < 1,5$ . V tejto oblasti sa vyskytujú výlisky bez trhlín ale tiež so zvyšovaním deformačnej rýchlosti rastie výskyt trhlín. Horná oblasť je charakterizovaná trvalou tvorbou povrchových trhlín, pre ktorú platí  $\dot{\varphi}_{str} \geq 1,5$  s<sup>-1</sup>.



Obr. 4. Oblasť vzniku priečných trhlín v závislosti na rýchlosti razníka a lisovacieho pomeru

V oblasti trhlín už môžu vzniknúť hĺbkové trhliny, ktoré dokumentuje obr. 5. Pozorovaná hĺbková trhlina na obrázku je vyznačená v krúžku. Na základe pozorovaní a analýzy získaných experimentálnych údajov z prietlačného lisovania mosadze Ms70, bola jednoznačne potvrdená stredná rýchlosť deformácie, ako kritérium lisovateľnosti  $\alpha$ -mosadze.



Obr. 5. Hĺbková povrchová trhlina vzniknutá pri prietlačnom lisovaní mosadze Ms70 s rýchlosťou deformácie vyššou ako 1,5 s<sup>-1</sup>

## 5. Záver

Po analýze získaných výsledkov je možné konštatovať, že existujú podmienky pri ktorých je možné vyrobiť kvalitný výlisok. Úspešné lisovanie  $\alpha$ -mosadze Ms70 je možné aj pri

vyššom lisovacom pomere ako je 60. Je však potrebné dodržať určité obmedzenia v rýchlosti lisovania. Parametre prietlačného lisovania mosadze Ms70 za tepla nie je možné ľubovoľne meniť, ale sú naviazané na rýchlosť deformácie. Publikované hodnotenie podmienok vzniku povrchových trhlín prostredníctvom lisovacieho pomeru a rýchlosti lisovania (výstupná rýchlosť výlisku z matrice) sa ukázalo ako nedostačujúce, čo potvrdili prevádzkové skúšky prietlačného lisovania mosadze Ms70. Vhodným kritériom pre posudzovanie vzniku povrchových trhlín pri prietlačnom lisovaní mosadze Ms70 za tepla je stredná rýchlosť deformácie, ktorá by nemala presiahnuť hodnotu 0,9 s<sup>-1</sup>. Rýchlosť deformácie je komplexným kritériom, ktorá zohľadňuje lisovací pomer, rýchlosť lisovania a ich vzájomný vzťah. Zvýšenie lisovacieho pomeru musí byť kompenzované znížením lisovacej rýchlosti. Vzťah vzájomnej kompenzácie lisovacieho pomeru a rýchlosti razníka je riadený rovnicou (2).

## LITERATÚRA

1. Pernis R.: *Teória a technológia výroby kališkov*. TnUAD v Trenčíne, Trenčín 2009.
2. Kapustová M., Lubinová M.: *Academic J. Manufacturing Eng.* 5, 2 (2007).
3. Žolobov V. V., Zverev G. I., v knihe: *Pressovanie metallov*. Metallurgija, Moskva 1971.
4. Pernis R., Bidulská J.: *Výrobné Inžinierstvo* 7, 4 (2008).
5. Laue K., Stenger H.: *STRANGPRESSEN Verfahren – Maschinen - Werkzeuge*. Aluminium-Verlag, Düsseldorf 1976.
6. Pernis R., Híreš O., Jurenová J.: *Metal 2007. Hradec nad Moravicí, 22.-24 mája 2007*, Tanger, Ostrava 2007.
7. Pernis I., Kasala J., Híreš D.: *Hutnické Listy* 63, 4 (2010).
8. Zemko M., Nový Z., Kvačkaj T.: *Acta Metall. Slovaca* 10, 2 (2004).
9. Bílik J., Kapustová M.: *Wiadomości Hutnicze* 75, 462 (2008).
10. Mäsiar H., Híreš O.: *Acta Metall. Slovaca* 5, 396 (1999).
11. Buršák, M., Bacsó, J.: *Skúšanie, kontrola a hodnotenie kvality materiálov*. Emilena, Košice 2008.

I. Pernis<sup>a</sup>, J. Kasala<sup>a</sup>, R. Pernis<sup>a</sup>, I. Bernáthová<sup>b</sup>  
<sup>a</sup> Faculty of Special Technology, Alexander Dubcek University of Trencin, Trencin, <sup>b</sup> Department of Materials Science, Faculty of Metallurgy, TU of Košice, Slovakia, Košice): **Hot Extrudability Criterion of Alfa-Brass**

The paper describes the analysis of strain rate in the process of extrusion. Due to the fact that the strain rate depends on the point location in the cross section of the extruded part, the strain rate was established as an average value. The maximum value of strain rate 0.9 s<sup>-1</sup> was obtained for the brass Ms70. Exceeding of this maximum value of strain rate creates a presumption of surface cracks initiation. This paper showed that Ms70 brass can be extruded also at an extrusion ratio higher than 60. The necessary condition for higher extrusion ratio than 60 is that the strain rate can not exceed the ultimate strain rate.

## VPLYV RÝCHLOSTI DEFORMÁCIE NA PORUŠOVANIE OCELE H 340LAD

**MÁRIA MIHALIKOVÁ, MIROSLAV NĚMET  
MAREK VOJTKO, PAVOL ZUBKO**

*Katedra náuky o materiáloch, Hutnícka fakulta, Technická  
Univerzita Košice, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika  
maria.mihalikova@tuke.sk, miroslav.nemet@tuke.sk  
marek.vojtko@tuke.sk, pavol.zubko@tuke.sk*

**Kľúčové slová :** rýchlosť deformácie, mikrolegovaná oceľ,  
lomová plocha

### 1. Úvod

Rýchlosť deformácie je výrazným vonkajším faktorom a intenzita jeho vplyvu na chovanie sa materiálu v procese tvárnenia je funkciou vnútornej stavby<sup>1,2</sup>. So zvyšovaním rýchlosti deformácie stúpa odpor materiálu proti deformácii, ale zvyšuje sa aj náchylnosť ku krehkému porušeniu. V dôsledku zvyšovania rýchlosti deformácie mení sa aj mikroštruktúra a subštruktúra deformovaného materiálu<sup>3</sup>.

Z praktického hľadiska to znamená, že je potrebné poznať vplyv rýchlosti deformácie na mechanické vlastnosti konkrétneho materiálu, ktoré sú podkladom pre výpočet pretvárneho odporu, ale aj procesov prebiehajúcich pri tvárnení.

Predikcia vplyvu rýchlosti deformácie na vlastnosti materiálu je pomerne zložitá. Súvisí to jednak tým, že intenzita vplyvu rýchlosti deformácie je funkciou vnútornej stavby materiálu, ale aj interpretácia výsledkov skúšok pri vysokých rýchlostiach, je veľmi náročná. So zvýšením rýchlosti deformácie sa zvyšuje kritické sklzové napätie, intenzívne rastie medza klzu, zvyšuje sa pevnosť v ťahu a dochádza k zmene deformačných charakteristík materiálu<sup>3,4</sup>. Súčasne sa menia aj hodnoty kritérií tváriteľnosti odvodených z týchto charakteristík. Je dôležité poznať správanie sa materiálu v procese tvárnenia pri zvýšených rýchlostiach ako aj jeho materiálové charakteristiky<sup>5</sup>.

### 2. Materiál a metodika experimentu

Experimenty boli realizované na vzorkách odobraných z pásov vyrobených tvárnením za studena a následne žiarovo pozinkovaných akostí H 340LAD určených pre výrobu výlisikov v automobilovom priemysle. Chemické zloženie skúšaných ocelí je uvedené v tab. I

Tabuľka I  
Chemické zloženie skúšaných ocelí v %

Akosť ocele	C	S	Mn	P	S	Al
H 340LAD	0,08	0,04	1,0	0,025	0,010	0,015

Mikroštruktúra skúšaného materiálu je polyedrická, feritická s malým množstvom jemných perlitických zŕn vylúčených po hraniciach feritických zŕn obr. 1.



Obr. 1. Mikroštruktúra ocele H 340LAD

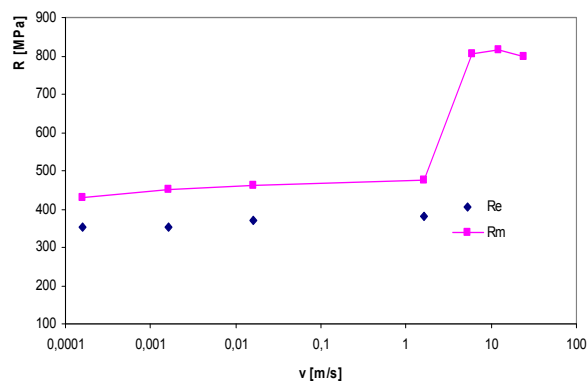
Skúšaný materiál mal hrúbku 1.0 mm. Z materiálu boli vo smere valcovania odobraté vzorky a vyrobené ploché skúšobné tyče pre skúšku ťahom. Skúška ťahom bola realizovaná na ťahacom stroji INSTRON 1185 s rýchlosťou zaťažovania 1 až 1000 mm min<sup>-1</sup>. Dynamické skúšky boli realizované na PSW kladive pri max. rýchlosti 24 m s<sup>-1</sup>.

### 3. Experimentálne výsledky a ich rozbor

V súlade s literárnymi poznatkami<sup>3,4</sup> so zvyšovaním rýchlosti deformácie sa zvyšuje odpor skúšanej ocele voči plastickej deformácii obr. 2. Závislosť napätia R – rýchlosť deformácie  $\dot{\epsilon}$  môžeme opísať rovnicami (1,2)<sup>4</sup>:

$$R_{ce} = R_{ce0} + A \cdot \log \dot{\epsilon} / \dot{\epsilon}_0 \quad (1)$$

$$R_{me} = R_{me0} + B \cdot \log \dot{\epsilon} / \dot{\epsilon}_0 \quad (2)$$



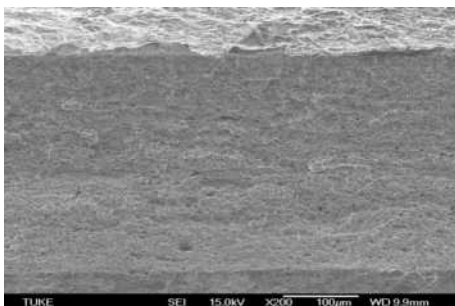
Obr. 2. Vplyv rýchlosti zaťažovania v na medzu klzu  $R_e$  a pevnosť v ťahu  $R_m$  ocele H340LAD

kde A a B sú materiálové konštanty vyjadrujúce citlivosť materiálu na rýchlosť deformácie,  $R_{ee}$ ,  $R_{me}$  – hodnoty medze klzu respektíve pevnosti v ťahu pri rýchlosti deformácie  $\dot{\epsilon}$  a  $R_{ee0}$ ,  $R_{me0}$  hodnoty medze klzu respektíve pevnosti v ťahu pri najnižšej rýchlosti deformácie.

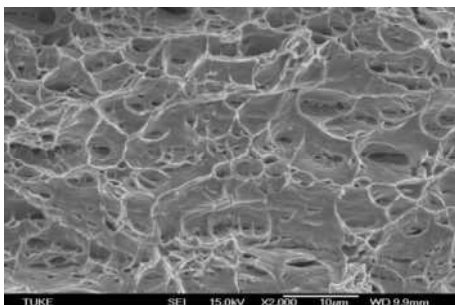
### 3.1. Charakter lomovej plochy

Pri statickej rýchlosti zaťažovania  $0,03 \text{ m s}^{-1}$  môžeme na lomovej ploche pozorovať transkryštalické tvárne porušenie s jamkovou morfológiou, pričom tvar a symetria jamiek súvisí s napätosťou v mieste porušenia. Veľkosť a rozloženie jamiek závisí od veľkosti zrna. Pri malých rýchlostiach obr. 3, 4 ide o tvárne porušenie rovnoosou jamkovou morfológiou, kde jamky sú hlboké. Pri malých zväčšeniach je viditeľná koalescencia dutín.

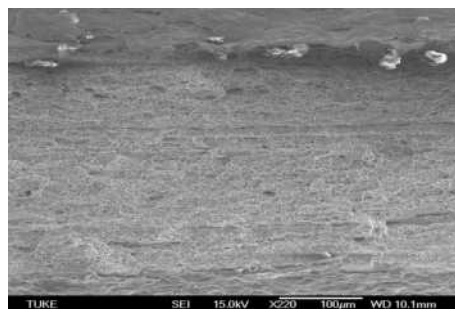
Vznik lomovej plochy sprevádza výraznejšia plastická deformácia súvisiacia so zväčšením počtu aktívnych sklzových systémov pri vyššej rýchlosti deformácie. Lomová plocha získaná pri rýchlosti zaťažovania  $24 \text{ m s}^{-1}$  má podobné charakteristiky. Na lomovej ploche sa zvýšil počet sekundárnych trhlín a dutín, ktoré vznikajú v smere riadkov. Z tvaru jamiek je zreteľné zväčšenie plastickej deformácie. Jamky sú pretiahnuté s výrazným výskytom zvrásnenia na stenách. Výraznejšie je vidieť koalescenciu dutín v smere kolmom na smer ťahového napätia. Pri zvýšení rýchlosti zaťažovania sa uhol roztrhnutia zväčšuje obr. 5 a obr. 6, vzniká nerovnomerný povrch, jamky sú plytšie.



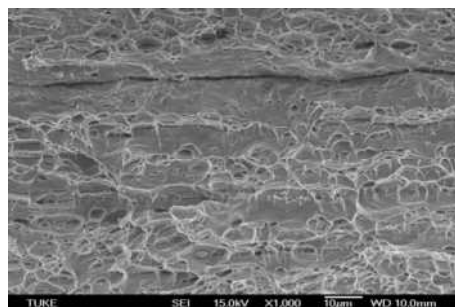
Obr. 3. Lomová plocha ocele H 340LAD pri rýchlosti zaťažovania  $0,03 \text{ m s}^{-1}$ , zv. 200x



Obr. 4. Lomová plocha ocele H 340LAD pri rýchlosti zaťažovania  $0,03 \text{ m s}^{-1}$ , zv. 2000x



Obr. 5. Lomová plocha ocele H 340LAD pri rýchlosti zaťažovania  $24 \text{ m s}^{-1}$ , zv. 220x



Obr. 6. Lomová plocha ocele H 340LAD pri rýchlosti zaťažovania  $24 \text{ m s}^{-1}$ , zv. 1000x

Pri zaťažovaní materiálu sa plastická deformácia šíri určitou rýchlosťou od miesta vzniku. Ak rýchle zaťažíme materiál primeranou silou, môže dôjsť k porušeniu materiálu skôr, než dôjde k plastickej deformácii, pretože nebolo dost času k tomu, aby sa plastická deformácia mohla rozvinúť<sup>6</sup>.

Pri raste dutín v procese tvárneho porušenia sa spojovacie mostíky zužujú. Mostíky sa porušujú postupným vyťahovaním. Formovanie tvárneho lomu sa uskutočňuje etapou nukleácie mikroporúch, rastom dutín a kontrakciou mostíkov medzi dutinami. Nukleácia mikroporúch pri tvárnom porušení vznikala dekohéziou vtrúsenín a iných častíc od matrice<sup>7</sup>.

Mikroskopické pozorovanie štruktúry deformačne spevnených ocelí nám potvrdilo, že so zvyšovaním rýchlosti deformácie sa zvyšuje nehomogenita plasticity deformácie v objeme deformovanej ocele. Z uvedeného vyplýva, že aj výsledné vlastnosti deformačne spevneného materiálu sú ovplyvnené rýchlosťou deformácie.

## 4. Závery

Príspevok analyzuje vplyv rýchlosti deformácie oceľových plechov vyrobených z mikrolegovaných ocelí na porušovanie. Na základe analýzy výsledkov skúšky ťahom v rozmedzí rýchlosti zaťažovania  $0,03$  až  $24 \text{ m s}^{-1}$  pre skúšaciu oceľ H 340LAD konštatujeme:

So zvyšovaním rýchlosti deformácie do cca  $3 \text{ s}^{-1}$  nedochádza ku zhoršeniu materiálových charakteristík hĺbkotŕžnosti, ale zvyšuje sa pretvárný odpor.

Pri pozorovaní lomovej plochy skúšanej mikrolegovanej ocele H 340LAD ide o tvárne porušenie, ktoré vzniká dutinovým mechanizmom. Výsledkom tvárneho porušenia je jamková morfológia lomového povrchu.

Pri všetkých rýchlostiach zaťažovania sa materiál porušoval transkrystalickým tvárnym lomom s jamkovou morfológiou. So zvyšujúcou sa rýchlosťou deformácie dochádzalo k výraznejšej plastickej deformácii a je väčší počet dutín ktoré sú orientované v smere riadkov.

*Tento príspevok bol napísaný s podporou Grantovej agentúry APVV pri riešení projektov 0326-07 a SK –PL 0019 -09 a VEGA 1/0780/11.*

#### LITERATÚRA

1. Michel J., Buršák M., Mihaliková M.: Acta Metall. Slovaca 11, 134 (2005).
2. Čižmárová E., Michel J.: Acta Metall. Slovaca 9, 90 (2003).
3. Buršák M., Michel J.: Communications 12, 45 (2010).
4. Kormanikova E., Mamuzič I: Metalurgija 47, 129 (2008).
5. Yoshikawa N., Fuji D., Sugimoto K.: Adv. Mater. Res. 146-147, 437 (2011).
6. Dlouhy I., Strnadel B.: Ing. Fracture Mechan. 75, 726 (2008).
7. Zou J., Jing H., Xu L.: Mater. Sci. Eng. A 454, 467 (2007).
8. Kormaníková E., Kotrasová K.: J. Int. Sci. Publ. Mater., Methods & Technologies 3, 117 (2009).
9. Bidulská J., Kočiško R., Bidulský R., Actis Grande M., Donič T., Martikán M.: Acta Metall. Slovaca 16, 4 (2010).

**M. Mihaliková, M. Német, M. Vojtko, P. Zubko**  
(Department of Materials Science, Faculty of Metallurgy, TU of Košice, Slovakia): **Effect of Strain Rate on Fracture Steel H 340LAD**

The contribution is analysis of the impact of loading rate from  $0.03 \text{ m s}^{-1}$  to  $24 \text{ m s}^{-1}$  to changes in the fracture of steel sheet used for bodywork components in cars. Experiments were carried out on samples taken from the bands produced through cold and then hot dip galvanized steel grades H 340LAD. The measured values were compared to the strength properties of the material and observed changes in the character of fracture surfaces.



## KORÓZNE VLASTNOSTI BIOMATERIÁLOV nTi, cpTi a Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V V PODMIENKACH SIMULOVANEJ TELESNEJ TEKUTINY

IZABELA BERNÁTHOVÁ<sup>a</sup>, MAROŠ HALAMA<sup>a</sup>,  
MARTIN FUJDA<sup>a</sup>, IVAN STAŠKO<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Katedra náuky o materiáloch, Hutnícka fakulta, Technická Univerzita Košice, Letná 9, 042 00 Košice, <sup>b</sup> Nemocnica Košice-Šaca a.s., Ortopéda, Lúčna 57, 040 15 Košice-Šaca, Slovenská republika

izabela.bernathova@tuke.sk, maros.halama@tuke.sk  
istasko@nemocnicasaca.sk

Kľúčové slová: ECAP, biomateriály, SBF

### 1. Úvod

Kovové materiály používané v moderných biomedicínskych aplikáciách tvoria základ hlavne vo výrobe protetických a dentálnych pomôcok. Protetické pomôcky sú umelé náhrady, ktoré sa používajú v biologických systémoch ako napr. v ľudskom tele v snahe poskytnúť funkciu originálnej časti. Tieto náhrady sú vo všeobecnosti kompozitnými materiálmi pozostávajúcimi z polymérov, kovov a keramiky.

Kovové zliatiny sa väčšinou používajú ako chirurgické implantáty primárne pre ortopedické účely<sup>1</sup>. Prvou požiadavkou pre takýto druh materiálu aplikovaného do ľudského tela je jeho biokompatibilita a to, aby nereagoval nepriaznivo v tele. Vlastnosti ako excelentná korózná odolnosť, oseointegračné vlastnosti by mali byť samozrejmosťou. Materiál by mal odolať expozičným podmienkam v tele a nemal by degradovať v takom rozsahu, aby bola ohrozená jeho funkcia. Biokompatibilita a korózná odolnosť titánu je výsledkom tvorby povrchových pasívnych TiO<sub>2</sub> filmov o hrúbke 2–6 nm (cit.<sup>2-4</sup>). Korózia kovových implantátov môže ovplyvniť jeho biokompatibilitu a mechanickú integritu. V procese korózie sa môžu vytvorené povrchové oxidické filmy rozpúšťať, a tým sa dostávajú do organizmu telu neprirodzené ióny. Intenzívne uvoľňovanie týchto iónov z protézy môže viesť k biologickej reakcii a nakoniec k jej mechanickému porušeniu.

U často používanej vysoko pevnnej biomedicínskej zliatiny Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V v štúdiách<sup>5,6</sup> bol pozorovaný toxický vplyv vylúčených hliníkových a vanádových iónov do telesnej tekutiny. Napriek tomu, že titánové oxidické filmy vykazujú výbornú koróznú odolnosť, tribologické a abrazívne vlastnosti má dosť nízke<sup>3</sup>. Výsledkom korózných zmien je, že fragmenty môžu byť uvoľnené do organizmu vyvolávajúce toxické účinky<sup>3</sup>. Prostredie v tele je veľmi dobre pufrované, takže pH sa udržuje okolo 7,4 a všetky degradačné procesy prebiehajú pri teplote 37 °C. Prítomnosť solí v tele tvorí dobre vodivý elektrolyt a podporuje elektrochemický mechanizmus korózie a hydrolyzy.

Ďalšie molekulové a bunkové súčasti v tkanivách majú schopnosť katalyzovať isté chemické reakcie alebo deštruujujú súčasti, ktoré sú v tele neprirodzené<sup>1,10</sup>. Hankov roztok je príkladom umelého roztoku, ktorý sa štandardne používa na korózne testovanie v laboratórnych podmienkach, vid'. tab. II.

### 2. Experimentálny materiál

Ako experimentálny materiál bol použitý komerčne čistý titán cpTi, ktorý bol dodaný v tyčiach o priemere 9,96 mm ťahaných za studena; titán s nanoštruktúrou nTi o priemere 7,56 mm pripravený uhlovým pretláčaním (ECAP – počtom prechodov 8× pri 460 °C) a zliatina Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V získaná z femorálneho implantátu (ISO 5832/III) vyoperovaného z pacienta. Mechanické vlastnosti cpTi, nTi a Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V sú uvedené v tab. I.

Tabuľka I

Mechanické vlastnosti cpTi, nTi a Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V ELI

Materiál	Rp <sub>0,2</sub> [MPa]	R <sub>m</sub> [MPa]	A <sub>5</sub> [%]	Z [%]	HV
cpTi	645	665	17	66,5	203-214
nTi	1290	1310	10	51	321-333
Ti <sub>6</sub> Al <sub>4</sub> V	840	940	16	45	270-280

Vzorky boli pred samotným meraním prebrúsené, na brúsnom papieri o zrnitosti 1200, prepláchnuté v destilovanej vode odmastené v metanole po dobu 20 min v ultrazvukovom kúpeli. Korózná odolnosť bola hodnotená elektrochemickými technikami v konvenčnom 3-elektrodovom zapojení s pracovnou elektródou (vzorka Ti), nasýtenou kalomelovou elektródou (SCE) a platinovou elektródou ako pomocnou elektródou spojených s potenciostatom VOLTALAB 21 riadeným PC. Ako softvér pre hodnotenie elektrochemických charakteristik bol použitý VOLTAMASTER 4.0. Pracovné elektródy o ploche 0,7 cm<sup>2</sup> boli exponované v Hankovom roztoku (SBF) s chemickým zložením vid'. tab. II, pri laboratórnej teplote (21 °C) a teplote ľudského tela (37 °C).

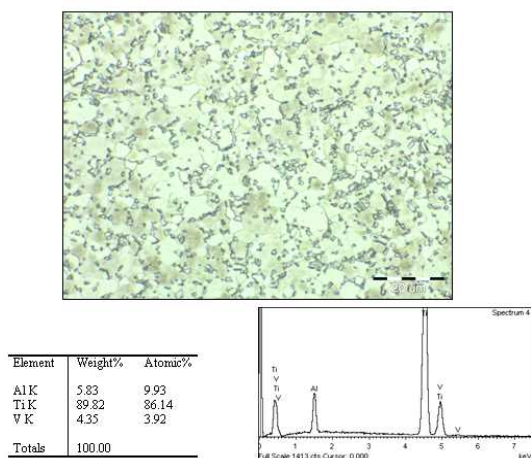
Potenciodynamické krivky boli vykonané pri rýchlosti scanu 1 mV.s<sup>-1</sup> v rozsahu potenciálov od -700 mV do 1000 mV v.s. SCE. Na mikroštruktúru a chemickú analýzu sa použil optický mikroskop a rastrovací elektrónový mikroskop (SEM), doplnený o EDX analýzu. Na obr. 1, 2, 3 je dokumentovaná štruktúra a chemická analýza skúšaných materiálov.

Tabuľka II

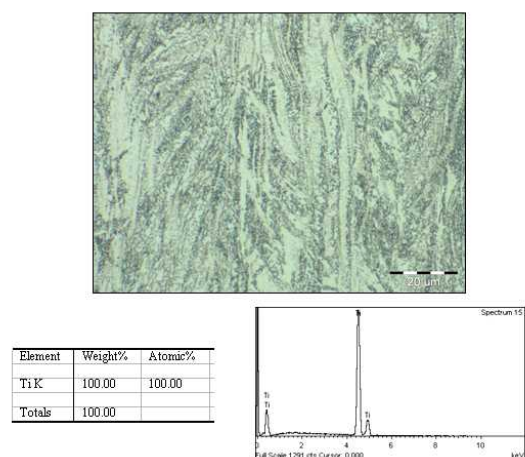
Hankov roztok (SBF)

[g l <sup>-1</sup> ]	
8NaCl	0.35NaHCO <sub>3</sub>
0.4KCl	1.00 glucose
0.14CaCl <sub>2</sub>	0.60KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
0.06MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0.10MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O
0.06NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	

### 3. Získané výsledky a ich diskusia



Obr. 1. Mikroštruktúra  $Ti_6Al_4V$  lepaná v 20% HF, 80%  $H_2O$  10 s a EDX analýza

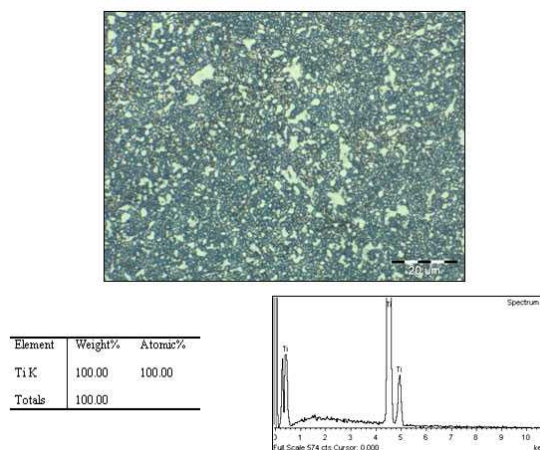


Obr. 2. Mikroštruktúra cpTi lepaná v 10% HF, 10%  $HNO_3$ , 80%  $H_2O$  od 5–15 s a EDX analýza

Z vyhodnotenia elektrochemických charakteristík je zrejme, že korózna rýchlosť pre zliatinu  $Ti_6Al_4V$  je 2× vyššia ako pre komerčne čistý cpTi, tab. III, pri teplote 21 °C. Rozdiel je aj v správaní sa oxidov na ich povrchoch, pričom ochranný charakter filmu vytvoreného na nTi je až 5× účinnejší (5× väčší odpor voči prechodu korózného prúdu). Z toho vyplýva, že korózne správanie titánu môže byť do veľkej miery ovplyvnené výrazným znížením rozmeru zrna.

Podobné štúdie existujú na Cu materiáloch, kde redukciami priemeru zrna dochádza k významnému zvýšeniu aktivity elektrónov na hraniciach zŕn<sup>7</sup>. Takto zvýšená elektrónová aktivita vedie k elektrochemicky urýchlenej reakcii na povrchu, čo dovoľuje rastu silného a stabilného pasívneho filmu. Výsledkom ECAPu je vysoká hustota hraníc zŕn v nTi, čo

zvyšuje adhéziu pasívneho filmu cestou penetrácie oxidických výstupkov do hraníc zŕn<sup>8,9</sup>. Korózne potenciály pre rôzne titánové materiály, resp. štruktúry v SBF roztoku pri dvoch teplotách, znázorňuje obr. 4. Pri teplote ľudského tela sa mení korózne správanie titánových materiálov tak, že postupnosť v ušľachtilosti sa síce nemení, ale potenciál u nTi je zápornejší ako pri teplote 21 °C. Aj ochranný účinok pasívnych filmov na cpTi a nTi je pri teplote ľudského tela niekoľko násobne nižší.

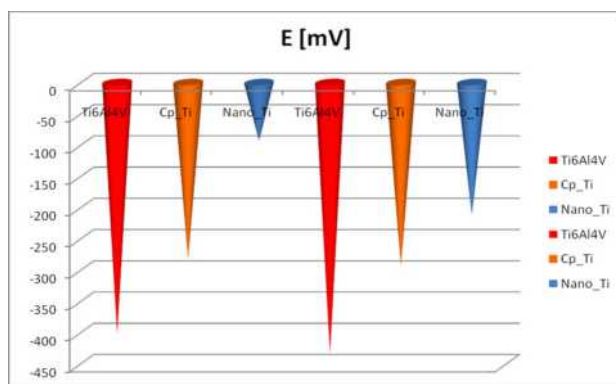


Obr. 3. Mikroštruktúra nTi lepaná v 10% HF, 10%  $HNO_3$ , 80%  $H_2O$  od 5–15 s a EDX analýza

Tabuľka III

Korózne charakteristiky určené Tafelovým hodnotením z meraní polarizačných kriviek v roztoku simulovanej telesnej tekutiny (SBF)

Ti materiál	E [mV]		$J_K$ [ $nA\ cm^{-2}$ ]		$R_p$ [ $M\Omega\ cm^2$ ]	
	21 °C	37°C	21°C	37°C	21°C	37°C
$Ti_6Al_4V$	-403	-434	41,40	64,29	1,97	1,18
cpTi	-283	-294	19,81	49,50	1,36	0,79
nTi	-94	-213	16,36	87,35	6,67	0,50



Obr. 4. Korózne potenciály pre rôzne titánové materiály, resp. štruktúry v SBF roztoku

#### 4. Záver

Na základe nameraných výsledkov možno konštatovať, že nanotitán nTi pripravený technológiou uhlového pretlačania vykazuje odlišné elektrochemické charakteristiky pri urýchlených korózných testoch v prostredí simulovanej telesnej tekutiny (Hankov roztok).

1. Potenciodynamické krivky pri 21 °C poukazujú na ušľachtilejší charakter nTi, o 189 mV vs. SCE voči cpTi, a až o 309 mV vs. SCE voči zliatine Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V.
2. Postupnosť ušľachtilosti sa voči jednotlivými Ti materiálmi nemení ani pri teplote ľudského tela, ale kvantitatívne sa potenciál nTi posúva o 81 mV vs. SCE voči cpTi a o 221 mV vs. SCE voči zliatine Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V.
3. Z vyhodnotenia polarizačných odporov Sternovou metódou je zrejmé, že korózna rýchlosť, t.j. degradácia zliatiny Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V v simulovanej telesnej tekutine je 2× vyššia ako u komerčne čistého cpTi.
4. Ochranný charakter filmu vytvoreného na nTi je až 5× účinnejší ako u zliatiny Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V pri laboratórnej teplote.
5. Pri teplote ľudského tela sa však momentálne rýchlosti korózie u týchto materiálov výrazne menia a to tak, že postupnosť v ušľachtilosti sa nemení, ale potenciál u nTi je zápornejší ako pri teplote 21 °C.

Získané výsledky budú predmetom detailnejšej a rozsiahlejšej štúdie, uvažujúc s použitím vzoriek z reálnych implantátov po istom čase plnenia funkcie v tele.

#### LITERATÚRA

1. Gurappa I.: *Mater. Characterisation* 49, 7 (2002).
2. Balakrishnan A., Lee B. C., Kim T. N., Panigrahi B. B.: *Trends Biomater. Artif. Organs* 22, 58 (2008).
3. Arenas M.A., Tate T.J., Conde A., Damborenea J.: *Br. Corros. J.* 35, 3 (2000).
4. Marc Long H. J., Rack.: *Biomaterials* 1621 (1998).
5. Cavaliere P.: *Int. J. Fatigue* 31 1476 (2009).
6. Thair L., Mudali, U. K.: *Corros. Sci.* 45, 1951 (2003).
7. Morant C., Lopez M. F., Gutierrez A.: *Appl. Surf. Sci.* 46, 51 (2004).
8. Li D. I.: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 887, 227 (2006).
9. Esposito M., Lausmaa J., Hirsch J. M.: *J. Biomed. Mater. Res.* 48, 559 (1999).
10. Rondelli G., Vicentini B.: *Biomaterials* 20, 785 (1999).

**I. Bernáthová<sup>a</sup>, M. Halama<sup>a</sup>, M. Fujda<sup>a</sup>, I. Staško<sup>b</sup>**  
<sup>a</sup> Department of Materials Science, Faculty of Metallurgy, TU of Košice, <sup>b</sup> Hospital a.s., Orthopedics, Košice-Šaca, Slovakia): **Corrosion Properties of nTi, cpTi and Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V in Simulated Body Fluid**

The main aim of this contribution is determination of corrosion behaviour of titanium alloys, mainly ultra-fine grained titanium UFG (nTi) under simulated body fluid conditions at two different temperatures. Extrapolation by Tafel method pointed out on the fact, that corrosion resistance of nTi is better than of commercially pure (cpTi) at laboratory temperature. Actual rates of corrosion of titanium alloys markedly changes reaching human body temperatures.

## VYUŽITIE MODERNÝCH METÓD NA STANOVENIE VLASTNOSTÍ TENKÝCH VRSTIEV

**MÁRIA HAGAROVÁ<sup>a</sup>, DAGMAR JAKUBĚCZYOVÁ<sup>b</sup>, MILAN VNOUČEK<sup>c</sup>**

<sup>a</sup> Katedra náuky o materiáloch, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Park Komenského 11, 042 00 Košice,

<sup>b</sup> Ústav materiálového výskumu, Slovenská akadémia vied, Košice, Watsonova 47, 042 00 Košice, Slovensko, <sup>c</sup> Katedra materiálu a strojírenské metalurgie, ZČU v Plzni, Univerzitní 22, 306 14 Plzeň, Česká republika  
maria.hagarova@tuke.sk

Kľúčové slová: vrstva, Kalotest, GDOES, scratch test

### 1. Úvod

Úžitkové vlastnosti materiálu sú určované stavom a kvalitou jeho povrchu. Počas aplikácie nástrojov a strojných súčastí v prevádzke dochádza k zmene vlastností povrchu, čo môže viesť k poklesu jeho tvrdosti, odolnosti voči opotrebeniu, rozmerovej stálosti a celkove aj k poklesu spoľahlivosti a životnosti. V súčasnosti existuje množstvo technológií úprav povrchu za účelom zvýšenia jeho kvality. Patria sem postupy tepelného spracovania, chemicko-tepelného spracovania, povrchového legovania, tiež mechanickej úpravy povrchu<sup>1,2</sup>. Medzi modernejšie metódy povrchovej úpravy patria technológie fyzikálnej a chemickej depozície tenkých vrstiev. Podstatou fyzikálnych postupov tvorby vrstiev, nazývaných PVD (Physical Vapour Deposition) procesy, je kondenzácia odparovaného materiálu povlaku na povrch povlakovaného materiálu (podkladu)<sup>3</sup>. Vzniknutá vrstva sa vyznačuje vysokou tvrdosťou, oteruvzornosťou, chemickou a tepelnou stálosťou. Stúpajúca náročnosť požiadaviek praxe podmieňuje vývoj nových typov PVD vrstiev, resp. možnosť ich kombinácie a usporiadania. Jedná sa o monovrstvy, multivrstvy, gradientové, či ináč štrukturované vrstvy. Na posúdenie vhodnosti tenkých tvrdých vrstiev pre konkrétne aplikácie je potrebné popísať a definovať ich vlastnosti. Hrúbka PVD vrstiev sa pohybuje najčastejšie rádovo v mikrometroch. Dôležitou charakteristikou ovplyvňujúcou vlastnosti povlakovaného systému je koncentračný priebeh jednotlivých prvkov v závislosti na hĺbke od povrchu. Výsledkom je koncentračný priebeh prvku v závislosti na hĺbke odprašovania, ktorý okrem chemického zloženia vrstvy, dáva údaje o prítomnosti medzivrstvy, tiež o striedaní jednotlivých vrstiev vo viacvrstvovom povlaku.

### 2. Materiál a metodika experimentov

Tenké vrstvy CrN, TiAlN-CrN boli na povrch ocele (oceľ S 600) deponované metódou reaktívneho katódového naparovania v zariadení ARC PL 1000 so štyrmi katódami<sup>4</sup>. Povlakovaný systém bol hodnotený metódami,

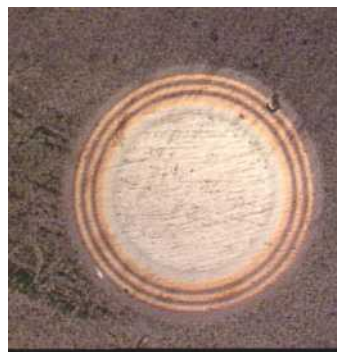
ktoré popisujú predovšetkým vhodnosť povlakovaného systému z pohľadu adhézne – kohéznych vlastností. Na stanovenie hrúbky aplikovaných vrstiev bol použitý Kalotest. Presnosť stanovenia hrúbky jednoduchých alebo viacvrstvových, tiež gradientových vrstiev pri tejto metóde závisí od nastavenia komponentov a parametrov pri meraní: správne uloženie guľôčky s brusivom, nastavenie sklonu stolíka, použitie brúsiacej emulzie (v tomto prípade diamantovej pasty)<sup>5</sup>. Z obrazovej analýzy povrchu vzoriek po Kaloteste je možné, okrem hrúbky jednotlivých vrstiev, vidieť aj usporiadanie týchto vrstiev v rámci viacvrstvového povlakovaného systému. Na hodnotenie chemického zloženia tenkých vrstiev bola použitá analýza na spektrometri s tlejivým výbojom GDS-750 s kvalitatívnym a kvantitatívnym stanovením prvkov v povlakovaných systémoch. Analýzou GDOES boli získané grafické záznamy hĺbkového koncentračného profilu aplikovaných vrstiev. Scratch testom a jeho metalografickou dokumentáciou bola hodnotená sila potrebná na odtrhnutie tenkej vrstvy od povrchu oceľového materiálu.

### 3. Výsledky experimentov a diskusia

Na obr. 1 a 2 sú dokumentované stopy po skúške Kalotest na povrchu s tenkou PVD vrstvou. Na obr. 2 je možné vidieť viacvrstvové usporiadanie, kedy na povrch ocele bola



Obr. 1. Povlak CrN s hrúbkou 1,7  $\mu\text{m}$

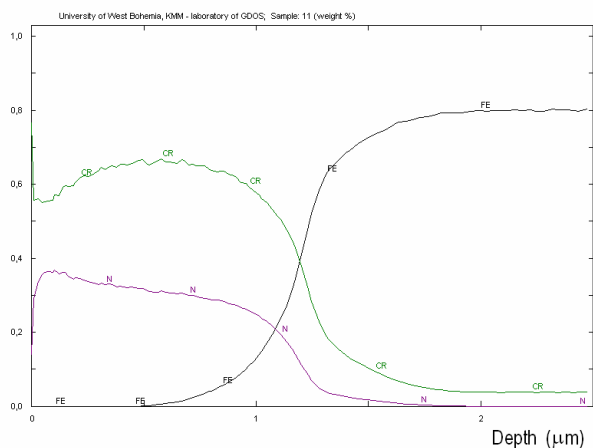


Obr. 2. Povlak TiAlN-CrN s hrúbkou 2,6  $\mu\text{m}$ , z toho hrúbka CrN predstavuje 0,5  $\mu\text{m}$

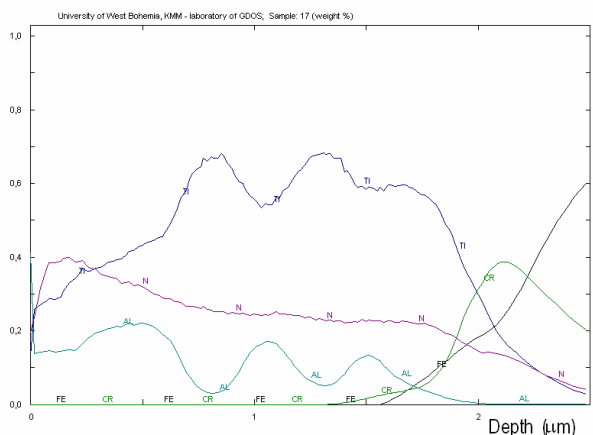
v prvej časti povlakovacieho procesu deponovaná CrN vrstva a za tým TiAlN vrstva.

Hrúbka dokumentovaných vrstiev bola odčítaná známym postupom pod mikroskopom<sup>6</sup>.

Koncentračný priebeh jednotlivých prvkov v závislosti na hĺbke od povrchu bol stanovený GDOES analýzou. Na obr. 3 je hĺbkový koncentračný profil tenkej vrstvy CrN. Profily tenkých vrstiev sú v tejto miere poznamenané kráterovým javom, ktorý znemožňuje presnejšie rozlíšenie jednotlivých vrstiev v hĺbkovom profile. Zmeny chemického zloženia vrstvy CrN sú dané mechanizmom tvorby vrstvy v procese PVD<sup>7</sup>. Na obr. 3 a 4 je tento mechanizmus charakteristický hlavne pre dusík, ktorý je svojím profilom „nezávislý“ na type deponovanej vrstvy. Hĺbka vrstiev stanovená z priebehu kriviek nesúhlasí presne s hĺbkou vrstiev získaných metódou Kalotest. Táto nepresnosť je daná prepočtovým modelom, ktorý túto hĺbku získava z teoretickej odprašovacej rýchlosti a doby odprašovania jednotlivých prvkov PVD vrstvy.



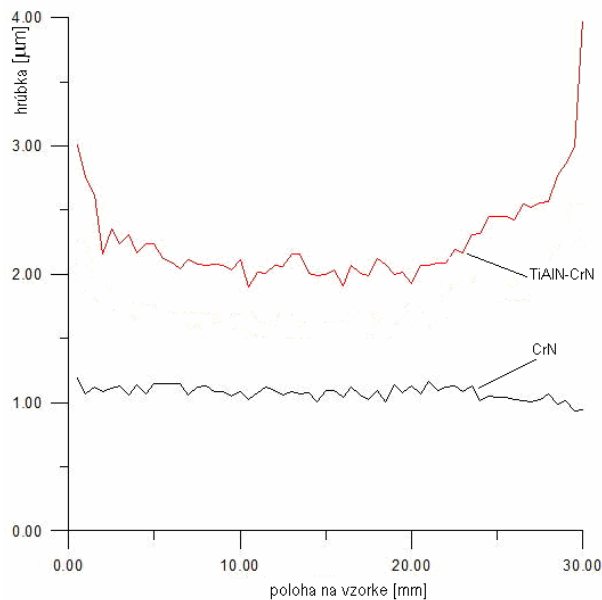
Obr. 3. GDOES analýza CrN vrstvy



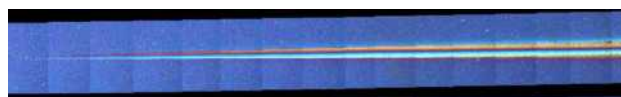
Obr. 4. GDOES analýza TiAlN-CrN vrstvy

Na obr. 4 je hĺbkový koncentračný profil pre povlak TiAlN – CrN. Okrem umiestnenia jednotlivých vrstiev v rámci TiAlN je viditeľný aj priebeh Cr, ktorý je súčasťou CrN vrstvy. Na charaktere koncentračného profilu Ti a N sa mohlo prejaviť mierne nerovnomerné odprašovanie materiálu počas analýzy<sup>7</sup>. Pozvoľný pokles prvkov vrstvy je v tomto prípade daný existenciou medzivrstvy.

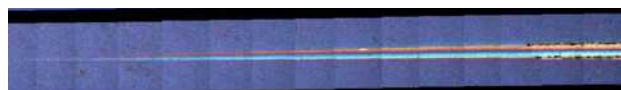
Profilové meranie hrúbky študovaných tenkých vrstiev bolo realizované ako doplnujúce hodnotenie pomocou špeciálnej rtg fluorescenčnej analýzy. Presnosť absolútnej hodnoty hrúbky vrstvy je silne ovplyvnená kalibráciou prístroja pri meraní. Súhrn profilov hrúbky tenkých PVD vrstiev po priereze vzoriek je dokumentovaný na obr. 5. Po priereze vzorky s CrN je hrúbka vrstvy homogénna. Výraznejší rozdiel v hrúbke jednotlivých vrstiev je viditeľný po priereze vzorky s TiAlN-CrN. Rozdiely po okrajoch vzorky boli pravdepodobne dané geometriou pri depozícii a okrajovými efektami rozloženia elektrického poľa.



Obr. 5. Profily hrúbky tenkých vrstiev



Obr. 6. Povrch CrN po scratch teste



Obr. 7. Povrch TiAlN-CrN po scratch teste

Morfológia vrypu pre uvedené typy vrstiev je zobrazená na obr. 6 a 7. Pri celkovom rozsahu pôsobiacej normálovej zaťažujúcej sily 100 N (zodpovedá celej šírke obrázku), bolo možné určiť miesto porušenia pre CrN pri  $F_n \sim 80$  N a pre TiAlN-CrN pri  $F_n \sim 78$  N. Tieto hodnoty predstavujú mieru adhézie pre sledované typy vrstiev.

#### 4. Záver

Moderné metódy hodnotenia vlastností tenkých tvrdých PVD vrstiev prispievajú k posúdeniu ich vhodnosti pre určený spôsob namáhania. Stanovenie hrúbky vrstiev a ich usporiadanie vo viacvrstvovom povlaku pomocou Kalotestu dokumentovalo charakter a kvalitu povlakovacieho procesu. GDOES analýza umožnila vytvoriť koncentračný profil prvkov po priereze povlakovaného systému a zadefinovať prítomnosť rozhrania, ktoré značnou mierou prispieva k dobrej adhézii tenkej vrstvy k oceľovému základu. Rovnomernosť hrúbky aplikovaných vrstiev od povrchu smerom do podkladového oceľového materiálu má význam z pohľadu životnosti vrstvy. Z metalografického hodnotenia, po vrypovej skúške scratch testom, bolo viditeľné, že vyššiu odolnosť voči adhéznemu porušeniu mal systém CrN/ocelový podklad, s kritickou silou porušenia  $F_c \sim 80$  N v porovnaní s TiAlN-CrN/ocelový podklad s mierou adhézie  $F_c \sim 76$  N. V tomto prípade sa čiastočne potvrdili dobré adhézne vlastnosti CrN, ktorý tvoril vnútornú vrstvu pri viacvrstvovom usporiadaní TiAlN-CrN.

*Táto práca je riešená za podpory grantu VEGA 2/0060/11.*

#### LITERATÚRA

1. Kniewald D., Guzanová A., Brezinová J.: *Adhesion Sci. Technol.* 1, 1 (2008).
2. Kniewald D., Brezinová J., Guzanová A.: *Fractography* 343 (2003).
3. Burakowski T., Wierchoń T.: *Inżynieria powierzchni metali*. Wydawnictwa I. 1995.
4. Hagarová M., Štěpánek I., Jakubéczyová D.: *Acta Metall. Slovaca* 3, 157 (2010).
5. Jakubéczyová D., Hagarová M., Vojtko M.: *Acta Metall. Slovaca* 1, 15 (2009).
6. [www.csm-instruments.com/en/Calotes](http://www.csm-instruments.com/en/Calotes), stiahnuté 10.1.2011.
7. Payling R., Jones D. G., Bengston A.: *Mater. Forum* 195 (1994).

**M. Hagarová<sup>a</sup>, D. Jakubéczyová<sup>b</sup>, M. Vnouček<sup>c</sup>**  
<sup>a</sup> Department of Material Science, Faculty of Metallurgy, Technical University of Košice, <sup>b</sup> Institute of Material Science, Slovak Academy of Sciences, Košice, Slovakia, <sup>c</sup> Department of Material Science and Technology, University of West Bohemia in Pilsen, Czech Republic): **Use of Modern Methods to Evaluation of Thin Layers Properties**

The paper deals with methods to determination of thin hard layers properties. CrN and TiAlN-CrN layers were deposited onto the steel surface by cathodic reactive arc evaporation. The properties of the coated systems are determined by a range of methods considering the fact that they involve thin hard coatings, only several micrometres thick. Thickness of layers was determined with Calotest. Chemical composition of the layers was analysed by GDOES analysis. Adhesive – cohesive behaviour of the coated systems were determined by the Scratch test. Evaluation of the scratch channel after the test was carried out by image microscopic analysis.



## ANALÝZA PLASTICKEJ DEFORMÁCIE MATERIÁLOV VYUŽITÍM DIGITÁLNEJ OBRAZOVEJ KORELÁCIE

FRANTIŠEK ŠIMČÁK, MICHAELA ŠTAMBORSKÁ, ROBERT HUŇADY

*Katedra aplikovanej mechaniky a mechatroniky, Strojnícka fakulta Technickej univerzity v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice, Slovensko  
frantisek.simcak@tuke.sk*

Kľúčové slová: digitálna obrazová korelácia, valcované plechy, plastická deformácia

### 1. Úvod

Identifikácia a kvantifikácia plastickej deformácie materiálov je dôležitá z viacerých hľadísk. Na jednej strane je v priemysle veľa súčiastok vyrábaných tvárnením za studena, na druhej strane preťaženie nosných prvkov konštrukcií vedie často k vzniku plastickej deformácie materiálov a k ich porušeniu. Poznanie rozloženia a veľkosti plastickej deformácie umožňuje lepšie využívať vlastnosti materiálov pri výrobe súčiastok, aj pri ich prevádzke.

Typickým príkladom výroby súčiastok plastickej deformáciou materiálu je lisovanie ocelových plechov za studena. Je využívané najčastejšie v automobilovom a v spotrebnom priemysle, pričom s cieľom zvýšiť úžitkové vlastnosti výlisikov sa v týchto oblastiach priemyslu najviac prejavujú inovačné trendy charakterizované využívaním nových materiálov<sup>1</sup>. Plastická deformácia ocelových plechov sa vyznačuje anizotropiou<sup>2</sup>, ktorá je pri valcovaní spôsobená prednostnou orientáciou kryštálov materiálu plechu, čím sa vytvárajú textúry a im odpovedajúca textúrna anizotropia. Analytické metódy hodnotenia plastickej deformácie ocelových plechov využívajú teórie plasticity anizotropných materiálov podľa rôznych autorov<sup>3</sup>.

Pri experimentálnej analýze plastickej deformácie na povrchu súčiastok je výhodné využiť bezkontaktné metódy snímania<sup>4</sup>, ktoré umožňujú získať polia deformácií vo vopred zvolených oblastiach. Medzi najmodernejšie optické metódy snímania posunutí a následného určovania pomerných deformácií na povrchu skúmaných objektov patrí digitálna obrazová korelácia (DIC)<sup>5</sup>. Pre modelovanie požadovaného deformačného poľa sa často využíva krížová skúška<sup>6</sup>, pri ktorej je krížová vzorka (vyrobená z plechu) namáhaná v dvoch navzájom kolmých smeroch. Táto skúška slúži pre získanie kriviek plasticity skúšaného materiálu. Pre analýzu rozvoja plastickej deformácie pri jednoosovom zaťažení je možné využiť vhodne tvarované vzorky<sup>7,8</sup>, v ktorých na určitej vopred definovanej oblasti vyvoláme lokalizovanú plastickej deformáciu.

Príspevok je zameraný na experimentálnu analýzu plastickej deformácie plechov valcovaných za studena pri využití DIC.

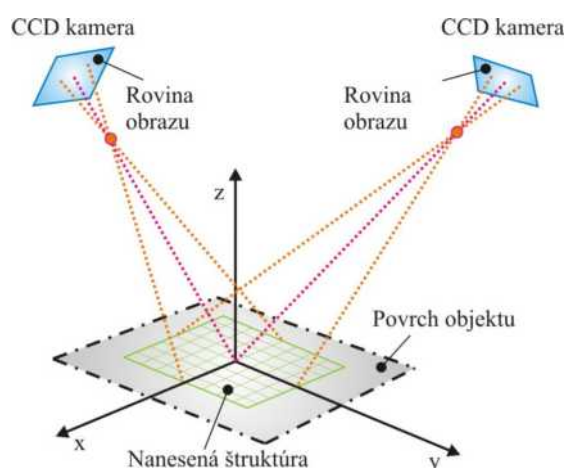
### 2. Experimentálna analýza deformácie

Digitálna obrazová korelácia (DIC) patrí medzi neinterferometrické bezkontaktné metódy určovania deformácií na povrchu objektov. Na rozdiel od interferometrických metód (holografická interferometria, speckle interferometria, moiré interferometria) metóda DIC nevyžaduje použitie koherentného zdroja svetla. Deformácia povrchu je určovaná porovnávaním závislosti (korelácie) zmien intenzity sivej farby v sledovanom mieste povrchu objektu pred a po deformácii. V princípe je DIC optická meracia metóda založená na spracovaní digitálnych obrazov a na ich numerickej analýze. Snímanie obrazu sa realizuje prostredníctvom CCD kamier.

Pri priestorovej (3D) deformačnej analýze sa používajú dve CCD kamery (obr. 1). Ak sú známe polohy oboch kamier, zväčšenia objektivov a všetky parametre obrazu, z nameraných hodnôt vieme vypočítať absolútne trojrozmerné súradnice každého bodu na povrchu objektu v priestore pred a po deformácii. Keďže štruktúra povrchu objektu musí byť vhodná pre algoritmy korelácie identických bodov z oboch kamier, na povrchu objektu sa pred meraním vytvára náhodná čierno-biela zrnitá štruktúra (napr. nastriekaním farby).

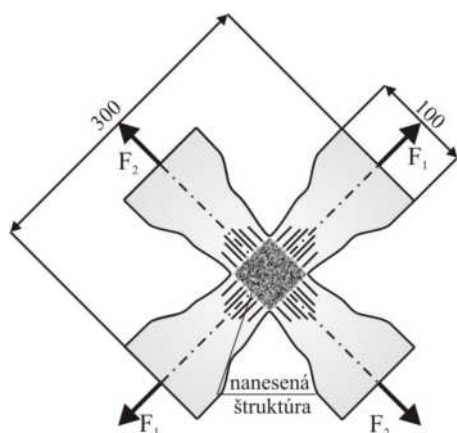
Pri rovinnej (2D) deformačnej analýze je potrebná iba jedna CCD kamera pre zaznamenanie digitálneho obrazu povrchu pred a po deformácii. Povrch meranej vzorky musí byť rovinný a pri deformácii musí ostať v tej istej rovine kolmej na CCD kameru. Prípadné posuvy povrchu z roviny snímania musia byť voči posuvom v rovine snímania zanedbateľne malé, pričom geometria usporiadania snímania obrazu musí byť počas merania zachovaná.

Experimentálne určovanie plastickej deformácie metódou DIC budeme prezentovať meraniami pri dvojosovom zaťažení krížovej vzorky (obr. 2) a pri jednoosovom zaťažení vzorky s vrubmi (obr. 3), pričom na oboch vzorkách bola v meraných oblastiach vytvorená čierno-biela zrnitá štruktúra.

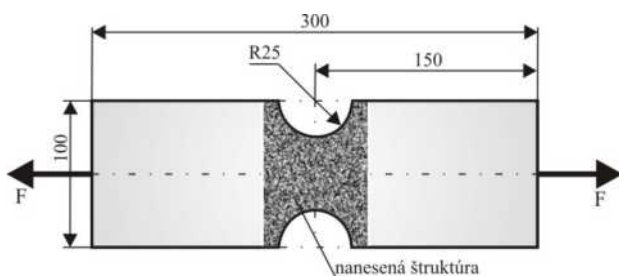


Obr. 1. Princíp 3D obrazovej korelácie s dvoma CCD kamerami





Obr. 2. Križová vzorka pri dvojosovom zaťažení



Obr. 3. Vzorka s vrubmi pri jednoosovom zaťažení

Križová vzorka bola vyrobená zo žiarovo pozinkovaného plechu akosti DX56D (EN 10327/04) z extrahlbokoťažnej IF ocele bez interstícií (IF – interstitial free), legovanej titanom. Vzorka s vrubmi bola vyrobená z nepovlakovaného plechu akosti DC03 (EN1030/02) z nízkouhlíkovej hlbokoťažnej ocele. Obidve akosti plechov sa vyrábajú valcovaním za studena, po ktorom sú nepovlakované plechy poklopovo žíhané a podrobené hladiacemu valcovaniu. Pozinkované plechy sú po valcovaní za studena kontinuálne žíhané na pozinkovacej linke, žiarovo pozinkované a podrobené hladiacemu valcovaniu. Pri výrobe IF ocelí sa využíva technológia vákuovania, ktorá umožňuje znížiť obsah C a N pod 0,005 %. Interstitický rozpustné atómy C a N sú pritom vyviazané na stabilné zlúčeniny karbidov a nitridov titanu. Za studena valcované plechy z IF ocelí sa voči plechom z nízkouhlíkových ocelí vyznačujú vynikajúcimi plastickými vlastnosťami.

Križové vzorky boli pri skúške upevnené v hydraulickom zariadení pre dvojosové zaťažovanie ramien vzorky silami  $F_1$  a  $F_2$  v dvoch navzájom kolmých smeroch

(obr. 2). Zmenou pomeru zaťažujúcich síl  $F_1$  a  $F_2$  je možné meniť veľkosť zložiek pomerných deformácií, ktoré boli v stredovej oblasti vzorky merané metódou DIC pri použití dvoch CCD kamier (3D analýza). Križové skúšky sa využívajú pre modelovanie rovinatej napätosti v stredovej oblasti vzorky pre malé plastické deformácie (do 5 % vzhľadom na predčasné porušovanie ramien vzorky v mieste vrubov), s cieľom určovať začiatok plastickej deformácie a jej rozvoj pri rovinatej napätosti.

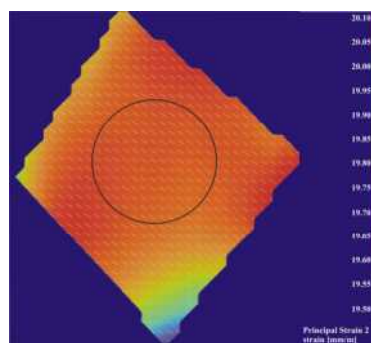
Vzorky s vrubmi boli zaťažované silami  $F$  (obr. 3) v trhacom stroji FPZ 100/1, pričom deformácie boli merané v oblasti vrubov metódou DIC pri použití jednej CCD kamery (2D analýza). Použitie vzoriek s vrubmi umožňuje sledovať rozvoj veľkých plastických deformácií spôsobených lokalizáciou napätí v mieste vrubov.

Meranie deformácií metódou DIC bolo realizované pomocou optického systému Q-450 firmy DANTEC Dynamics s využitím softvéru ISTR4D.

### 3. Dosiahnuté výsledky a ich diskusia

Výstupom merania systémom Q-450 je vizualizácia výsledkov, ktorá môže prezentovať obrysy meranej oblasti, pole posunutia alebo pomerných deformácií vo všeobecnom súradnicovom systéme, resp. hlavné pomerné deformácie a hlavné smery. Na obr. 4 a obr. 5 sú pre ilustráciu prezentované vybrané polia pomerných deformácií na križovej vzorke a na vzorke s vrubmi.

Ako vyplýva z obr. 4 pole pomerných deformácií vo vyznačenej kruhovej oblasti je homogénne (rovnorodé), čo svedčí o správnom tvare použitej križovej vzorky. Pomerné deformácie získané v stredovej oblasti križovej vzorky umožňujú, pri známych hodnotách síl  $F_1$  a  $F_2$ , určovať body kriviek plasticity materiálu plechu pri príslušných hodnotách plastických deformácií. Na obr. 6 sú krivky plasticity materiálu DX56D pre hodnotu maximálnej hlavnej plastickej deformácie

Obr. 4. Pole pomerných deformácií  $\epsilon_2$  na križovej vzorke

Tabuľka I

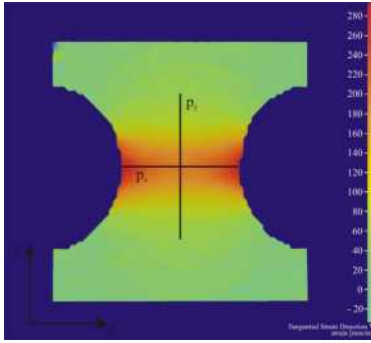
Chemické zloženie materiálov vzoriek [%]

Vzorka	Akosť	C	Mn	Si	P	S	Al	N	Ti	Nb
Križová	DX56D	0,003	0,150	0,005	0,008	0,006	0,040	0,004	0,070	0,004
S vrubmi	DC03	0,050	0,250	0,008	0,009	0,010	0,042	0,007	0,005	0,004

Tabuľka II  
Mechanické vlastnosti materiálov vzoriek

Vzorka	Akosť	Hrúbka [mm]	$R_e$ [MPa]	$R_m$ [MPa]	$A_{80}$ [%]	n	$r_{90}^*$
Křížová	DX56D	0,77	156	289	43	0,23	1,91
S vrubmi	DC03	0,80	236	335	37	0,19	1,90

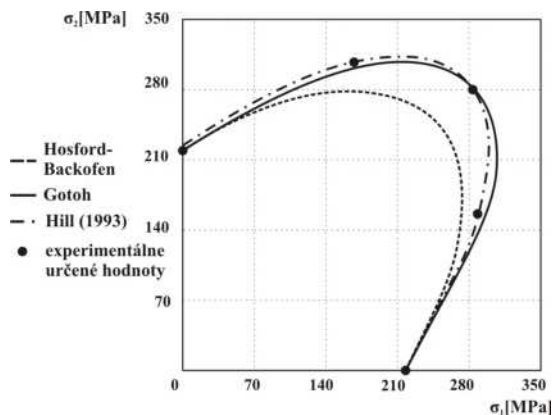
\*Pre krížovú vzorku pri pomernej deformácii 5 %, pre vzorku s vrubmi pri pomernej deformácii 20 %



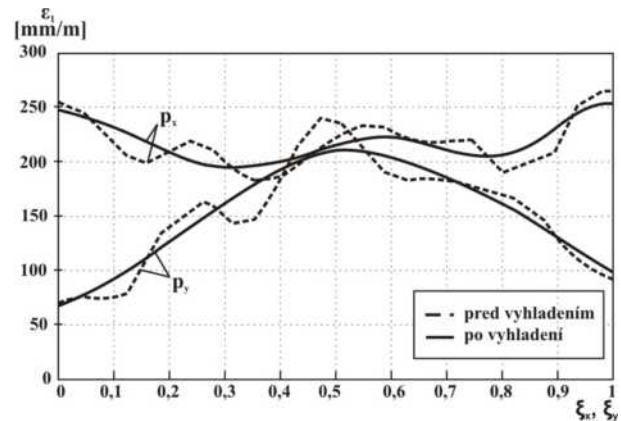
Obr. 5. Pole pomerných deformácií  $\varepsilon_y$  na vzorke s vrubmi

cie  $\varepsilon = 0,03$ , určené analyticky využitím Hosford-Backofenovej, Gotohovej a Hillovej (1993)<sup>3</sup> podmienky plasticity anizotropných materiálov. Na tom istom obrázku sú body kriviek plasticity určené experimentálne pre pomery zaťažujúcich síl  $F_1 / F_2 = 0,5; 1$  a  $2$ . Ako vyplýva z obr. 6 experimentálne určeným hodnotám najlepšie vyhovuje Hillova (1993) teória plasticity, Gotohova teória plasticity sa zhoduje s nameranými hodnotami pri izotropnej napätosti, pričom Hosford-Backofenova teória značne podhodnocuje napätia vyvolávajúce definovaný plastický stav.

Pri 2D analýze vzorky s vrubmi boli hodnoty získané systémom Q-450 exportované do súboru a následne pomocou programu Matlab spracované s cieľom znázorniť výsledky aj v grafickej forme. Na obr. 7 sú (v závislosti na bezrozmerných súradniciach  $\xi_x = x/a$ ,  $\xi_y = y/a$ ,  $a = 50$  mm) znázornené



Obr. 6. Krivky plasticity pre  $\varepsilon = 0,03$  podľa rôznych teórií plasticity a experimentálne určené body krivky plasticity pre materiál DX56D



Obr. 7. Priebehy pomerných deformácií  $\varepsilon_1$  na priamkach  $p_x$  a  $p_y$  pred vyhladením a po vyhladení

priebehy hlavných pomerných deformácií  $\varepsilon_y = \varepsilon_1$  na priamkach  $p_x$  a  $p_y$  vzorky (obr. 5) získané programom Matlab. Na uvedenom obrázku sú čiarkovanou čiarou znázornené priebehy  $\varepsilon_1$  získané programom Matlab bez vyhladenia, plnou čiarou sú uvedené priebehy  $\varepsilon_1$  po vyhladení.

Ako je zrejmé, grafy nevyhladených priebehov pomerných deformácií získané programom Matlab sú výrazne lomené. Vyhladením je síce možné získať hladké priebehy, súčasne však dochádza k vyhladzovaniu extrémov, čo pri analýze lokalizácie plastickej deformácie nie je žiaduce.

#### 4. Záver

Ako vyplýva z prezentovaných výsledkov, aplikácia digitálnej obrazovej korelácie pri využití systému Q-450 je vhodnou meracou metódou pre analýzu plastických deformácií na povrchu objektov. Krížová skúška sa používa na určovanie kriviek plasticity pri vzniku plastickej deformácie a jej náraste do hodnoty cca 5 %. Pre analýzu veľkých plastických deformácií je výhodné použiť tvarované vzorky, ktoré umožňujú lokalizáciu napätí. Použitie 2D analýzy je voči 3D analýze síce jednoduchšie, nie je však vhodné pre určovanie polí malých deformácií. Pre grafické znázornenie výsledkov získaných systémom Q-450 bolo overené využitie programu Matlab.

*Táto práca vznikla za podpory grantu VEGA MŠ SR 1/0289/11.*

## LITERATÚRA

1. Šimčák F.: Acta Mech. Slovaca 7, 13 (2003).
2. Gambin W.: *Plasticity and Textures*. Published by Kluwer Academic Publisher, Dodrecht 2001.
3. Banabic D., et all.: *Formability of Metallic Materials*. Springer, Berlin, Heidelberg 2000.
4. Trebuňa F., Šimčák F.: *Príručka experimentálnej mechaniky*. Typopress, Košice 2007.
5. Pan B., Qian K., Xie H., Asundi A.: Meas. Sci. Technol. 20, 1 (2009).
6. Berinštet V.: *Doktorandská dizertačná práca*, Sjf TU, Košice 2008.
7. Rossi M., Broggiato G. B., Papalini S.: Meccanica 43, 185 (2008).
8. Tarigopula V., Hopperstad O. S., Langseth M., Clausen A. H., Hild F., Lademo O. G., Eriksson M.: Exp. Mech. 48, 181 (2008).
9. Bocko J., Delyová I.: *Optimalizácia mechanických sústav*. Sjf TU, Košice 2010.

**F. Šimčák, M. Štamborská, R. Huňady** (*Department of Applied Mechanics and Mechatronics, Faculty of Mechanical Engineering, TU in Košice, Slovakia*): **Analysis of Plastic Deformation of Materials by Using Digital Image Correlation**

It is presented using of digital image correlation method for analysis of plastic deformation fields on the surface of machine parts. With application of system Q-450 were used for the modeling of plane stress states the cruciform specimens and notched specimens produced by cold-rolled sheets of quality DX56D (IF steel) and DC03 (low carbon steel).

## ANALÝZA Fe-Al MEDZIFÁZOVEJ VRSTVY V Zn-POVLAKU OCELE HX180YD

**GEJZA ROSENBERG<sup>a</sup>, MAREK GAŠKO<sup>a</sup>, IVETA SINAIOVÁ<sup>a</sup>, MAROŠ HALAMA<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Ústav materiálového výskumu, SAV Košice, Watsonova 47, 043 53 Košice, <sup>b</sup> Katedra náuky o materiáloch, TU v Košiciach, Hutnícka fakulta, Park Komenského 11, Košice 042 00, Slovenská republika  
grosenberg@imr.saske.sk

Kľúčové slová: IF oceľ, Zn povlak, medzifázová vrstva

## 1. Úvod

Vlastnosti žiarovo pozinkovaných oceľových plechov sú primárne závislé na chemickom zložení a povrchových charakteristikách substrátu, ako aj na technológii predúpravy povrchu a samotných podmienkach nanášania povlaku. Jednou z najdôležitejších charakteristík je hrúbka povlaku, ktorá významnou mierou ovplyvňuje mnohé úžitkové vlastnosti hotového produktu. So zvyšujúcou sa hrúbkou povlaku sa obecné zvyšuje korózna odolnosť, avšak súčasne sa môžu zhoršiť iné úžitkové vlastnosti oceľových plechov, ako napr. ich tvárnosť alebo ich odolnosť voči cyklickým zaťaženiám<sup>1</sup>. Prípadný degradujúci účinok povlakovania na sledované vlastnosti plechov je väčšinou spájaný so štruktúrnym stavom Zn povlaku a hlavne s prítomnosťou Fe-Zn intermetalických fáz ( $\Gamma$ -Fe<sub>3</sub>Zn<sub>10</sub>,  $\delta$ -FeZn<sub>10</sub>,  $\zeta$ -FeZn<sub>13</sub>). Podstata mechanizmu ich negatívneho účinku spočíva jednak v ich krehkosti, ale tiež v odlišných fyzikálnych vlastnostiach (Fe-Zn fázy majú oproti oceľovému substrátu až o 100 % odlišné hodnoty modulu pružnosti a súčiniteľa tepelnej rozťažnosti), ktoré v procese žiarového povlakovania môžu v povlaku vyvolať nepriaznivé ťahové zvyškové napätia<sup>2</sup>.

Negatívny vplyv povlakovania na únavové vlastnosti materiálov bol preukázaný v mnohých prácach. Prehľad prác, z ktorých tiež vyplýva, že degradujúci účinok povlakovania stúpa súbežne so zvyšovaním hrúbky povlaku a pevnosti ocele, možno nájsť v práci<sup>3</sup>. Podobne ako z poznatkov uvedených v tejto práci, aj z viacerých iných vyplýva, že najlepšie úžitkové vlastnosti možno očakávať u oceľových plechov s malou hrúbkou povlaku pozostávajúceho len z čistej Zn fázy bez prítomnosti Fe-Zn intermetalických zlúčenín<sup>1-4</sup>.

Je dobre známe, že výsledná hrúbka a tiež štruktúra skladba povlaku žiarovo pozinkovaných plechov je okrem teploty a času namáčania závislá na prísadách, ktoré sú z tej alebo onej príčiny do Zn kúpeľa pridávané. Najväčší účinok sa prisudzuje hliníku, ktorý je v súčasnosti v množstve 0,15 až 0,19 % Al do Zn kúpeľa štandardne pridávaný<sup>1</sup>. Je dobre známe, že Al v Zn kúpeli reaguje s povrchom namáčaného oceľového plechu za vzniku intermetalickej zlúčeniny Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, resp. Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>Zn<sub>x</sub>, poprípade v kombinácii s FeAl<sub>3</sub> (cit.<sup>1-4</sup>). Pretože hliník má k železu vyššiu afinitu ako ku zinku, k iniciácii Fe-Al intermetalických fáz dochádza ihneď po ponorení

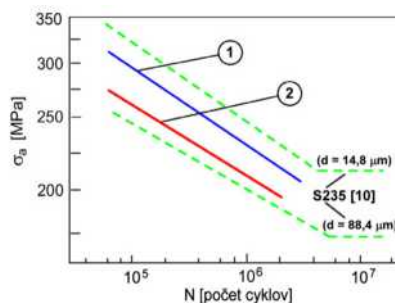
oceľového plechu do roztaveného zinku (podľa práce<sup>1</sup> v čase menšom ako 0,15 s). Táto medzifázová vrstva je často označovaná aj ako "inhibičná vrstva", pretože je prekážkou pre vzájomnú difúziu atómov na rozhraní Fe-Zn (povrch oceľového sustrátu – Zn kúpeľ). Inhibičná Fe-Al vrstva je veľmi tenká (desiatky až stovky nanometrov, výnimočne nad 1  $\mu$ m), ale má na vlastnosti povlakovaného plechu veľký vplyv, pretože obmedzuje alebo úplne potlačí vznik krehkých Fe-Zn intermetalických fáz.

Výsledky štúdia venované otázkam štruktúrneho zloženia Zn povlakov sú dôležité aj pre technickú prax, o čom svedčí poznatok, že oceľové plechy s ultra tenkou vrstvou intermetalickej zlúčeniny Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> vykazujú excelentné lisovacie vlastnosti<sup>1</sup>. O jej možnom vplyve na únavové vlastnosti doposiaľ neexistujú žiadne literárne údaje.

Inhibičné vlastnosti Fe-Al vrstvy sú okrem mnohých iných činiteľov závislé tiež na použitom type oceľového substrátu. Vo viacerých prácach bolo pozorované, že v prípade oceli bez interstícií (IF ocele) sa inhibičné vlastnosti prejavujú intenzívnejšie v prípade ich mikrolegovania titánom a obzvlášť výrazne u oceli so zvýšeným obsahom fosforu<sup>1</sup>.

V súlade s tým v práci<sup>4</sup> na refosforizovanej IF oceli mikrolegovanej Nb a Ti sa zistilo, že na rozdiel od ostatných sledovaných IF ocelí sa v zinkovej vrstve nenachádzali žiadne Fe-Zn intermetalické fázy. V práci<sup>5</sup> sme na tej istej IF oceli, aká bola použitá v práci<sup>4</sup>, okrem iných pozitívnych vlastností sledovali relatívne veľmi dobrú odolnosť voči premenlivému zaťažovaniu, o čom svedčí skutočnosť, že namerané údaje sa nachádzali medzi krivkami odpovedajúcimi oceli S235 v dodanom a tepelne spracovanom v stave (obr. 1).

Literárne údaje sa vo všeobecnosti zhodujú v tom, že ak sa povlakovanie zinkom nejakým spôsobom na zmene únavovej odolnosti oceľových plechov prejavilo, tak sa jednalo vždy o účinok negatívny. Mohlo by sa teda očakávať, že odstránenie Zn povlaku vyvolá nárast únavovej odolnosti, ako to experimentálne potvrdili na nízkouhlíkovej oceli v práci<sup>3</sup>. Naše výsledky túto úvahu nepotvrdili a ako je to vidieť na obr. 1, po odstránení zinku sa vzorky v závislosti na amplitúde zaťažovania porušovali po dvoj až štvornásobne menšom počte cyklov<sup>5</sup>. Zníženú odolnosť sme vysvetlili prostredníctvom hypotézy založenej na predpoklade, že odstránením



Obr. 1. Únavová odolnosť IF ocele v stave dodanom (1) a po odstránení Zn povlaku (2)

zinku došlo pravdepodobne k súčasnému odstráneniu inhibičnej Fe-Al vrstvy a tiež jej pozitívneho účinku na únavové vlastnosti IF ocele. Pretože existencia tejto vrstvy nebola v práci<sup>5</sup> zdokumentovaná, hlavný cieľ tejto práce je prostredníctvom podrobnej mikroskopickej a lokálnej chemickej analýzy potvrdiť prítomnosť Fe-Al zlúčeniny, a tým podporiť hypotézu o jej možnom účinku na únavovú odolnosť IF (P-Nb-Ti) ocelí.

## 2. Materiál a experimenty

Experimenty boli prevádzané na žiarovo pozinkovanom oceľovom plechu s hrúbkou 1,4 mm. Jednalo sa o vysokopevnú IF oceľ so zvýšeným obsahom fosforu a mikrolegovanú Ti + Nb (0,0045C, 0,303Mn, 0,006Si, 0,048P, 0,027Ti, 0,045Nb), ktorá je komerčne vyrábaná v U.S. Steel Košice s.r.o. Ďalšie podrobnosti o metodike odstránenia Zn povlaku, geometrii skúšobných vzoriek, prevedených skúškach a použitých skúšobných zariadeniach sú uvedené v práci<sup>5</sup>.

Pri štúdiu sa použil okrem svetelného aj rastrovací elektrónový mikroskop (REM) v spojení s EDX analytickou jednotkou. EDX analýzy boli prevedené pri urýchľujúcom napätí 10 kV, a to: (a) na výbrusoch, ktorých rovina bola kolmá na rozhranie Zn povlak-substrát; (b) na povrchu oceľového plechu po odstránení Zn (t.j. v smere kolmom oproti predošlému prípadu). Odstránenie Zn pre EDX analýzy sa vykonalo prostredníctvom metódy „coulometric stripping“<sup>6</sup> v roztoku  $3,42 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaCl}$  and  $0,35 \text{ mol l}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$  pri konštantnom prúde  $7,5 \text{ mA cm}^{-2}$ . Touto metódou je možné odstrániť Zn povlak bez odstránenia Fe-Al intermetallickej zlúčeniny, ktorej prítomnosť na rozhraní Zn povlak – oceľový substrát sme predpokladali v práci<sup>5</sup>. Optimálne podmienky pre odstránenie Zn neboli známe, preto pre EDX analýzy boli pripravené tri série vzoriek, u ktorých čas rozpúšťania Zn bol podobný (zhruba 90 min), avšak prebiehal pri rozdielnych hodnotách korozného potenciálu ( $E_{\text{stop}} = -365 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{stop}} = -450 \text{ mV}$  a  $E_{\text{stop}} = -811 \text{ mV}$ ).

## 3. Výsledky a diskusia

Podrobná metalografická analýza ukázala, že medzifázovú vrstvu je možné za optimálnych podmienok pozorovať aj svetelným mikroskopom. Na obr. 3 sú uvedené príklady rozhrania Zn povlak – substrát, ktoré boli pozorované pri zväčšení  $1000\times$  na metalografických výbrusoch v stave: a – neleptanom, b – v neleptanom, avšak pri použití diferenciálneho interferenčného kontrastu, c – leptanom.



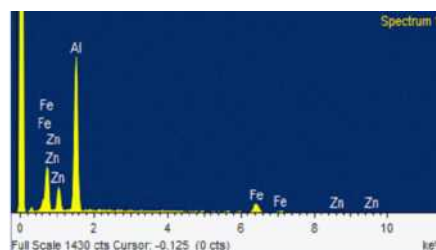
Obr. 2. Rozhranie Zn povlak – substrát (svetelný mikroskop)

Pre zviditeľnenie medzifázovej vrstvy sme vyskúšali viacero leptadiel, najlepšie výsledky sa dosiahli pri leptaní v zmesi roztokov kyseliny pikrovej a dusičnej v amylalkohole. Výbrusy v neleptanom aj v leptanom stave sa použili aj pre pozorovania v REM a tiež pre stanovenie percentuálneho zastúpenia prvkov prostredníctvom EDX analýz. Potvrdili sa výsledky zistené aj svetelnou mikroskopiou a to, že odstránením Zn povlaku došlo k súčasnému odstráneniu medzifázovej vrstvy.

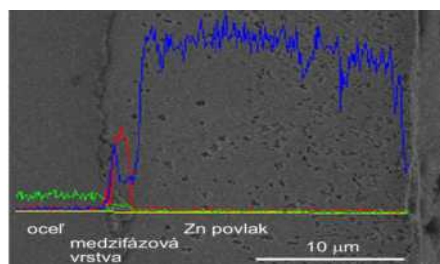
EDX spektrum získané z bodovej analýzy na rozhraní oceľový substrát – Zn povlak a výsledky EDX čiarovej analýzy (obr. 3 a obr. 4) potvrdili v práci<sup>5</sup> predpokladanú prítomnosť Fe-Al intermetallickej zlúčeniny.

Z koncentračných profilov jednotlivých prvkov (Fe – zelená, Al – červená a Zn – modrá) znázornených na obr. 4 je zrejmé: a – medzifázové rozhranie je tvorené Fe-Al inhibičnou vrstvou; b – Zn povlak neobsahuje žiadne krehké Fe-Zn intermetalické zlúčeniny.

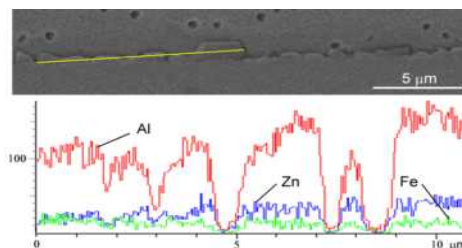
V súlade s výsledkami iných autorov<sup>2</sup> bolo na výbrusoch zistené, že Fe-Al medzifázová vrstva je tvorená z dvoch vrs-



Obr. 3. EDX spektrum z rozhrania substrát/Zn povlak na obr. 4



Obr. 4. Priebeh zmeny koncentrácie Fe, Al a Zn cez rozhranie oceľový substrát – Zn povlak (REM/EDX čiarová analýza)



Obr. 5. Čiarová EDX analýza pozdĺž medzifázového rozhrania

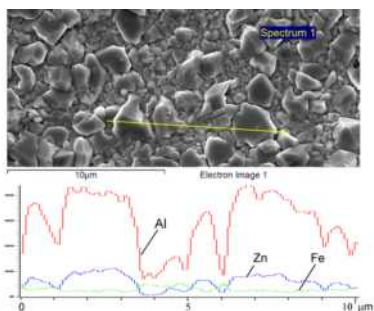


tiev, a to z veľmi tenkej kompaktnej vrstvy (20 až 60 nm), nad ktorou sa nachádza ďalšia menej kompaktná vrstva s hrúbkou 200 až 600 nm, ale výnimočne až 1  $\mu\text{m}$  (obr. 5).

Z pozorovania povrchu plechu po odstránení Zn povlaku vyplynulo, že Fe-Al inhibičná vrstva pozostáva z viacerých rovnoosých častíc s veľkosťou prevážne okolo 300 nm a v prípade sekundárnej vrstvy okolo 2  $\mu\text{m}$  (obr. 6). Celkovo možno povedať, že obe vrstvy sú tvorené časticami, ktorých priemer je zhruba päťnásobne väčší ako ich veľkosť vo vertikálnom smere t.j. hrúbky povlakov nameraných na metalografických výbrusoch (obr. 4). O kompaktnosti Fe-Al vrstvy jasne hovoria výsledky čiarovej EDX analýzy na obr. 5 (Al je neprerušene detekovaný na celom analyzovanom úseku).

Značný rozptyl v nameraných hodnotách chemického zloženia nás presvedčil, že veľkosť častíc pre stanovenie presného pomerného zastúpenia jednotlivých prvkov v medzifázovej vrstve prostredníctvom EDX analýzy je nie dostatočná. Z toho dôvodu údaje uvedené v Tab. I odpovedajú výsledkom analýz nameraných len na časticách s priemerom okolo 2  $\mu\text{m}$  a na výbrusoch s hrúbkou vrstvy 600 až 900 nm.

Z údajov uvedených v tab. I je zrejme, že výsledky tejto práce sú v relatívne dobrom súlade s údajmi iných autorov. Predpokladáme, že podobne ako to bolo zistené v citovaných prácach, aj v našom prípade je medzifázová vrstva tvorená intermetalickou zlúčeninou  $\text{Fe}_2\text{Al}_3\text{Zn}_x$ . Namerané výsledky v tejto práci potvrdili prítomnosť Fe-Al zlúčeniny, ktorej účinok na pozorovanej zvýšenej únavovej odolnosti IF ocele bol prepokladaný v našej predchádzajúcej práci<sup>5</sup>. Okrem samotného bariérového účinku Fe-Al vrstvy pre ďalší rast únavových trhlin iniciovaných v Zn povlaku, jej pozitívny účinok môže spočívať aj v iniciácii tlakových zvyškových napätí v substráte (predpokladané ťahové napätia v Fe-Al vrstve). Prítomnosť zvyškových napätí naznačovali výsledky mechanických vlastností, kedy oproti dodanému stavu mali vzorky s odstráneným zinkom hodnoty medze sklzu aj medze pevnosti približne o 5 % nižšie a protichodne s tým mali ťažnosť



Obr. 6. Morfológia Fe-Al-Zn častíc (po odstránení Zn povlaku)

Tabuľka I

Chemické zloženie medzifázovej vrstvy (hmotnostné percentá)

Al [%]	Fe [%]	Zn [%]	Poznámka
32,3-35,1	39,7-50,0	14,6-20,1	Metalografický výbrus
33,0-43,0	45,1-51,2	11,9-17,2	Povrch po odstránení Zn
37,0-46,0	31,0-37,0	18,0-25,0	Výsledky práce [7]
42,5-50,7	41,8-44,0	9,0-12,0	Výsledky práce [8]

naopak mierne zvýšenú (údaje prevzaté z práce<sup>5</sup>). Rozdiely v tvare ťahových diagramov boli detekované až v etape vytvárania krčku, kedy v porovnaní so vzorkami bez Zn povlaku u vzoriek so Zn dochádzalo k akcelerácii procesu porušovania. Pre overenie, či dané výsledky sú spojené z redistribúciou zvyškových napätí, boli prevedené rozsiahle merania mikrotvrdosti (HVM). Oproti vzorkám s odstráneným zinkom, na vzorkách v dodanom stave boli namerané len o málo vyššie HVM hodnoty (priemerne o 10 jednotiek HVM) a aj to len v tesnej blízkosti medzifázového rozhrania (< ako 10 až 20  $\mu\text{m}$ ). Je zrejme, že kvantifikáciu tlakových napätí by bolo potrebné overiť vhodnejšou metodikou, avšak výsledky ich samotnú existenciu naznačujú. Na potvrdenie alebo vyvrátenie oboch predpokladaných účinkov Fe-Al zlúčeniny (bariérový, resp. existencia tlakových napätí) na únavové vlastnosti danej IF ocele budú zamerané ďalšie plánované experimentálne práce.

*Autori ďakujú grantovej agentúre VEGA SR za finančnú podporu tejto práce, ktorá bola realizovaná v rámci riešenia projektu č. 2/0195/09.*

## LITERATÚRA

1. [http://www.galvinfo.com/ginotes/GalvInfoNote\\_2\\_4.pdf](http://www.galvinfo.com/ginotes/GalvInfoNote_2_4.pdf)
2. Marder A. R.: Progress Mater. Sci. 45, 191 (2000).
3. Berchem K., Hocking M. G.: Mater. Char. 58, 593 (2007).
4. Kolárová M.: Kandidátska dizertačná práca. ÚMV SAV, Košice, 2005.
5. Rosenberg G., Sinaiová I., Kočík M., Juhar L.: Transfer inovácií 17, 110 (2010).
6. Halama M. a kol.: Improvement of ENA – NOCS technique using Artificial Neural Networks approach for the detection of corrosion. In: The European Corrosion Congress, EUROCORR 2010.
7. McDermid J. R., Kaye M. H., Thompson W. T.: Metall. Mater. Trans. 38B, 215 (2007).
8. McDevitt E., Morimoto Y., Meshll M.: ISIJ Int. 37, 776 (1997).

**G. Rosenberg<sup>a</sup>, M. Gaško<sup>a</sup>, I. Sinaiová<sup>a</sup>, M. Halama<sup>b</sup>**  
<sup>a</sup>Ústav materiálového výskumu, SAV Košice, <sup>b</sup>Katedra náuky o materiáloch, HF TU v Košiciach, Košice, Slovakia): **Analysis of a Fe-Al Interfacial Layer in Zinc Coated HX180YD Steel**

The coating microstructure of the hot-dip zinc galvanized interstitial free steel was investigated by metallographic analysis followed by measurement of the microhardness. Analysis of chemical composition was performed by scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray facility (EDX). It was determined that the Fe-Al intermetallic layer in a two-layer arrangement occurs on the steel substrate/Zn interface. In accordance with data reported in the literature, the lower layer in contact with the substrate was a very small compact layer, having thickness of the order of 20–60 nm and the upper layer comprised larger, around 400 nm in thickness.

## APLIKÁCIA NÍZKOTEPLOTNE VYPAĽOVANEJ KERAMIKY V 3D INTEGRÁCII SYSTÉMOV

STANISLAV SLOSARČÍK<sup>a</sup>, REINHARD BAUER<sup>b</sup>,  
PAVOL CABÚK<sup>a</sup>, MICHAL JURČIŠIN<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Katedra technológií v elektronike, Fakulta elektrotechniky a informatiky, Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, 040 20 Košice, Slovakia, <sup>b</sup> University of Applied Sciences, Friedrich-List-Platz 1, D-01069, Dresden, Germany  
pavol.cabuk@tuke.sk

**Kľúčové slová:** LTCC (Low Temperature Cofired Ceramics) – nízкотеплотне vypaľovaná keramika, HTCC (High Temperature Cofired Ceramics) – vysokотеплотне vypaľovaná keramika, heteroštruktúra

### 1. Úvod

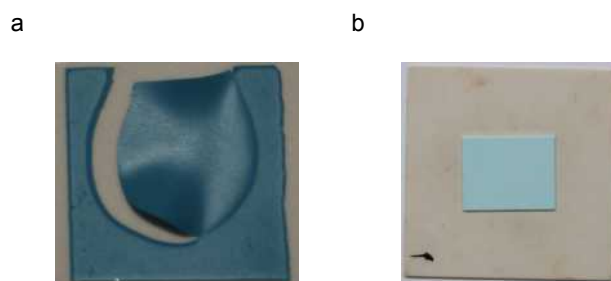
Pri využití vhodnej technológie v 3D integrácii systémov zohrávajú dôležitú úlohu výrobné náklady, možnosti testovania, hranice spoľahlivosti, dostupnosť komponentov, odvod tepla a existujúce rozhrania (fyzikálne a informačno – technické)<sup>1</sup>. LTCC technológia má všetky atribúty pre aplikáciu v 3D integrácii systémov. Táto technológia predstavuje proces kompatibilný s technológiou hrubých vrstiev. Keramika LTCC sa vyznačuje dobrými mechanickými a elektrickými vlastnosťami. Prednosťou týchto materiálov je ich flexibilita v surovom stave, nízka teplota výpalu (pod 1000 °C), dobré elektrické a mechanické vlastnosti a chemická stálosť, ktorá umožňuje ich využitie v 3D technológiách, v sensorových aplikáciách, ako aj v nekonvenčne tvarovaných viacvrstvových štruktúrach pre oblasť elektroniky<sup>2</sup>. Pri návrhu topológie LTCC štruktúr je potrebné uvažovať so zmršťovaním keramiky<sup>3</sup>. Pri pomerne nízkej tepelnej vodivosti základného materiálu – LTCC keramiky ( $\lambda = 3\text{--}4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) je integrácia výkonových prvkov do 3D LTCC štruktúr problematická z dôvodu nárastu teploty na tepelnom zdroji s možnosťou lokálneho prehrievania okolia tepelného zdroja. Navrhované konštrukčné riešenie integrácie výkonových prvkov s využitím heteroštruktúry LTCC štruktúra – HTCC substrát je založená na rozdielnej tepelnej vodivosti použitých materiálov. HTCC substrát plní funkciu chladiča, čo dáva predpoklad pre riešenie lokálneho odvodu tepla z LTCC štruktúr.

### 2. Technológia realizácie heteroštruktúry LTCC štruktúra – HTCC substrát

Pre experimentálne overenie realizácie heteroštruktúry LTCC štruktúra – HTCC substrát bola použitá LTCC keramika Green Tape™ 951 a Green Tape™ 943 s hrúbkou 254  $\mu\text{m}$  v kombinácii so substrátmi –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (96 % a 99 %) a nitrid hliníka AlN. V rámci experimentov sa realizovali vzorky technológiou laminácie a voľným uložením LTCC štruktúry na HTCC substrát. Vodivé dráhy sa realizovali sieťotlačovou technológiou s použitím pasty DuPont HF612 pre

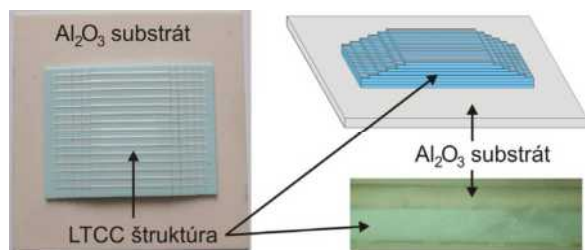
LTCC Green Tape™ 943 a DuPont 6158 pre LTCC Green Tape™ 951. Naskladaná LTCC štruktúra je najprv izostaticky zlamovaná pôsobením tlaku 20,7 MPa pri teplote 70 °C po dobu 10 minút. Pri realizácii heteroštruktúry pomocou laminácie je samostatne zlamovaná štruktúra izostaticky zlamovaná s HTCC substrátom. Pri realizácii heteroštruktúry voľným uložením je samostatne zlamovaná štruktúra pred výpalom voľne uložená na HTCC substrát. Takto pripravené vzorky sú následne vypálené v programovateľnej peci so štandardným profilom určeným pre LTCC keramiku. Z výsledkov experimentov vyplýva, že LTCC keramika Green Tape™ 951 nie je vhodná na vytváranie heteroštruktúr s HTCC substrátmi, nakoľko nedochádza k spojeniu alebo dochádza k deformácii LTCC štruktúry zobrazenej na obr. 1a.

Z ďalších experimentov vyplýva, že LTCC keramika Green Tape™ 943 umožňuje vytváranie heteroštruktúr s HTCC substrátmi. Voľným uložením došlo k vytvoreniu heteroštruktúr pri všetkých testovaných kombináciách s výnimkou kombinácie Green Tape™ 943 – AlN. Ako vyhovujúce sa javia kombinácie Green Tape™ 943 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (96 % a 99 %), obr. 1b. Vzhľadom na vyššie uvedené výsledky experimentov sa kvalitatívne analyzovala heteroštruktúra Green Tape™ 943 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (96 % –  $\lambda = 25 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). Vzorky pozostávali vždy z dvoch vrstiev bez vodivých dráh a ďalších dvoch, štyroch alebo šiestich vrstiev s vodivými dráhami, obr. 2. Vrstvy s vodivými dráhami sa skracovali, aby sa zabezpečil prístup ku koncom vodivých dráh a umožnila sa kontrola ich funkčnosti. Pri všetkých realizovaných vzorkách, bez ohľadu na počet vrstiev, došlo k spojeniu LTCC štruktúry s HTCC substrátom. Na testovacích vzorkách sa kontrolným meraním zistilo, že vodivé dráhy na všetkých vrstvách sú funkčné. Funkčnosť vodivých dráh sa posudzovala na základe merania, ktoré určilo, či nedošlo k ich prerušeniu. Na realizovaných vzorkách sa testovala pevnosť spojenia LTCC štruktúry s HTCC substrátom, obr. 4. Testovaná vzorka bola postupne zaťažovaná po 1 N. Vzhľadom k tomu, že sa jedná o novú technológiu, pre ďalšie experimenty sme definovali dolnú hranicu vyhovujúcej vzorky na 5 N. Sila potrebná na oddelenie LTCC štruktúry od HTCC substrátu bola pre všetky vzorky v rozsahu 9–11 N. Testovacie vzorky sa taktiež podrobili



Obr. 1. a) heteroštruktúra Green Tape™ 951 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99 %) realizovaná metódou laminácie, b) heteroštruktúra Green Tape™ 943 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (96 %) realizovaná voľným uložením



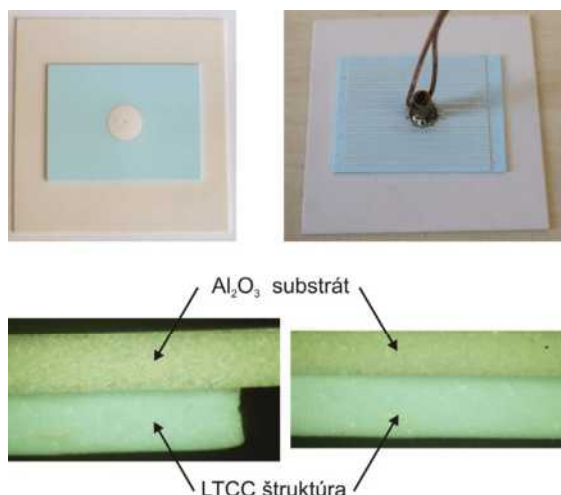


Obr. 2. Testovacie vzorky (LTCC štruktúra -2 vrstvy bez vodivých dráh a 6 vrstiev s vodivými dráhmi) a) vzorka po výpale, b) schematické usporiadanie vzorky, c) rez heteroštruktúry

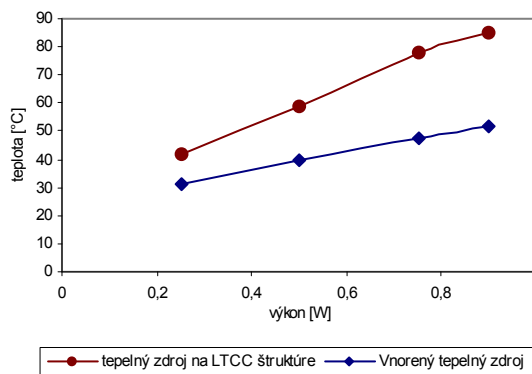
teplotným šokom, pri ktorých dochádzalo k opakovanému vystavovaniu heteroštruktúry zmenám teploty ( $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  na  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) po dobu niekoľkých sekúnd. Po ich vykonaní mali všetky vzorky dostatočnú pevnosť spojenia, t.j. sila potrebná na oddelenie substrátov bola v rovnakom intervale ako pri vzorkách pred teplotnými šokmi.

V rámci nasledujúcich experimentov sa na testovacích vzorkách skúmal nárast teploty na tepelnom zdroji v závislosti od technológie realizovaných štruktúr. Na vzorkách s tepelným zdrojom umiestneným na LTCC štruktúre, obr. 4 bola nameraná maximálna teplota tepelného zdroja  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  pri výkonovom zaťažení  $0,9\text{ W}$ .

Na vzorkách tvorených heteroštruktúrou s tepelným zdrojom umiestneným na HTCC substráte, v povrchovej dutine LTCC štruktúry, bola pri výkone  $0,9\text{ W}$  nameraná maximálna teplota tepelného zdroja  $52\text{ }^{\circ}\text{C}$ , čo predstavuje pokles teploty o  $33\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $38,8\%$ ). V tomto prípade dochádza aj k separácii tepelného zdroja od vyhodnocovacej elektroniky na LTCC štruktúre. Namerané priebehy teploty sú zobrazené na obr. 4. Z dosiahnutých výsledkov je možné konštatovať, že konštrukčné riešenie lokálneho odvodu tepla z LTCC štruktúry s použitím heteroštruktúry v určitých prípadoch poskytuje vhodné riešenie teplotných pomerov<sup>4</sup>.



Obr. 3. Testovacie vzorky a rez heteroštruktúry a) štyri vrstvy bez vodivých dráh, b) dve vrstvy bez vodivých dráh, šesť vrstiev s vodivými dráhmi



Obr. 4. Priebehy teploty na rôznych typoch vzoriek

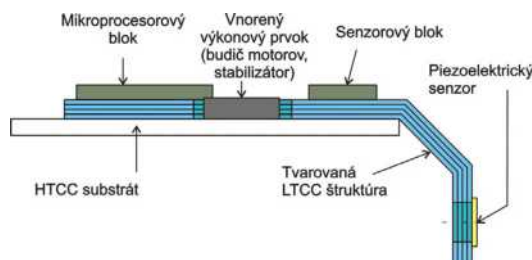
### 3. Konštrukčné riešenie integrácie riadiacej elektroniky mobilného ministroja s využitím heteroštruktúry

Technológia heteroštruktúry bola aplikovaná pri integrácii riadiacej elektroniky mobilného ministroja, ktorá pozostáva z nasledujúcich funkčných blokov – prepájacia časť s výkonovými prvkami (budič motorov a stabilizátor), mikroprocesorový blok a senzorový blok.

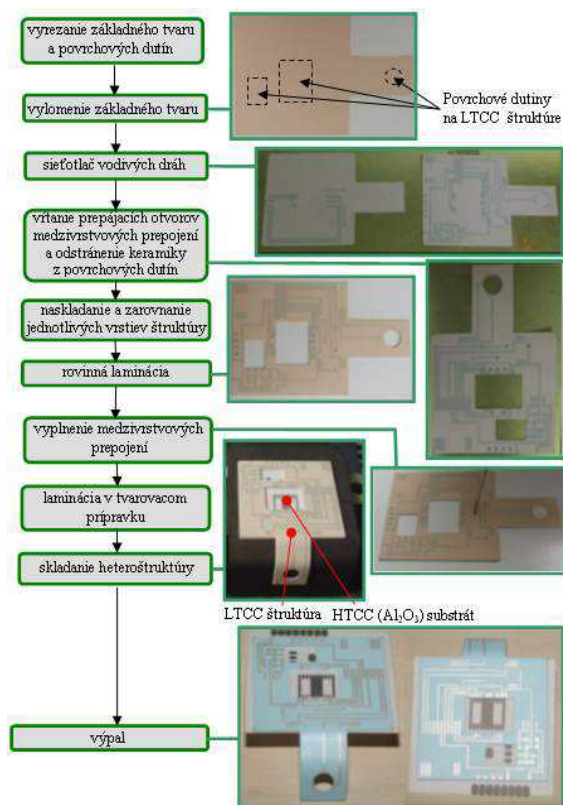
Prepájacia časť je realizovaná na báze heteroštruktúry LTCC štruktúra – HTCC substrát a je na nej integrovaný napájací zdroj so stabilizátorom napätia a budič motorov. HTCC substrát zabezpečuje odvod tepla z výkonových prvkov a mechanické uchytenie v drážkach podvozku ministroja. Na LTCC štruktúre s tvarovanou časťou sú umiestnené nasledujúce funkčné bloky – mikroprocesorový blok, blok senzorovej časti a perspektívne aj blok pre bezdrôtovú komunikáciu podľa obr. 5.

Pri návrhu LTCC štruktúry s tvarovanou časťou sa zohľadnili výsledky uvedené v cit.<sup>5</sup>. Požadovaný uhol ohybu  $90^{\circ}$  sa dosiahol dvoma samostatnými ohybmi o  $45^{\circ}$ . Pri realizácii prepájacej časti sa postupovalo podľa krokov zobrazených na obr. 6.

Na obr. 7 je zobrazené výsledné konštrukčné riešenie integrácie riadiacej elektroniky (SoM). Mobilný ministoj bol testovaný v laboratórnych podmienkach s analýzou pohybu



Obr. 5. Rozmiestnenie funkčných blokov na prepájajúcej časti



Obr. 6. Schéma realizácie prepájacej časti na báze heteroštruktúry



Obr. 7. Kompletne osadená elektronika pre mobilný ministro

vpred, vzad, otáčania sa a pohybovej schémy na vyhýbanie sa prekážkam. V rámci týchto testov sa kontrolovala teplota výkonových prvkov umiestnených na prepájacej časti. Pracovná teplota výkonových prvkov neprekročila požadované hodnoty.

#### 4. Záver

Navrhnutý spôsob vytvárania heteroštruktúr pozostáva z nasledujúcich krokov – rovinná laminácia LTCC štruktúry, v prípade tvarovanej LTCC štruktúry jej laminácia v tvarovacom prípravku a výpal LTCC štruktúry umiestnenej na HTCC substráte. V procese laminovania je dôležitá kvalita povrchu tvarovacieho prípravku, keďže dochádza ku kopírovaniu všetkých nerovností na povrchu.

Na základe získaných výsledkov je možné konštatovať, že navrhovaný spôsob realizácie heteroštruktúr je možné použiť pre kombináciu LTCC keramiky Green Tape™ 943 a substrátov  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (96 %) a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99 %). Z výsledkov je možné tiež konštatovať, že použitie heteroštruktúr predstavuje jednu z možností riešenia problémov v oblasti lokálneho odvodu tepla z 3D LTCC štruktúr. Realizácia integrácie riadiacej elektroniky prezentuje možnosť využitia experimentálnych výsledkov v konkrétnej aplikácii.

*Príspevok vznikol na základe riešenia grantového projektu VEGA 1/0108/09.*

#### LITERATÚRA

- Lang K.-D.: Hochentwickelte Integrations- und Packagingtechnologien für miniaturisierte Systeme, *Mikro-SystemTechnik KONGRESS 2007*, 31, (2007).
- Slosarčík S., Cabúk P., Jurčíšin M.: J. Microelectron. Electron. Packag. 6, 158 (2009).
- <http://www.ltcc.de/>.
- Slosarčík S., Cabúk P., Kardoš S.: Heteroštruktúra korundový substrát – 3D LTCC modul. Patentová prihláška PP 000362010.
- Slosarčík S., Urbančík J., Pietriková A., Banský J., Bauer R.: J. Electr. Eng. 55, 265 (2004).

**S. Slosarčík<sup>a</sup>, R. Bauer<sup>b</sup>, P. Cabúk<sup>a</sup>, M. Jurčíšin<sup>a</sup>**  
<sup>a</sup> Faculty of Electrotechnics and informatics, Technical University of Košice, Slovakia, <sup>b</sup> University of Applied Sciences, Dresden, Germany): Application of LTCC Ceramics in 3D Systems Integration

This study shows technological solution of 3D integration systems using heterostructure technology LTCC structure – HTCC substrate. Heterostructure technology realization results are analyzed regarding the application of LTCC ceramics and HTCC substrates where possible solution is local heat dissipation from power elements. Technological solution has been applied during the integrations of mobile min-machine control electronics in a System on Module (SoM) assembly.

## HODNOTENIE KVALITY KERAMICKÝCH POVLAKOV V PODMIENKACH TRIBOLOGICKÉHO A CYKLICKÉHO TEPELNÉHO ZAŤAŽENIA

**JANETTE BREZINOVÁ, JÁN VIŇÁŠ, ANNA GUZANOVÁ**

*Technická univerzita v Košiciach, Strojnícka fakulta, Katedra technológií a materiálov, Mäsiarska 74, 040 01 Košice, Slovensko  
janette.brezinova@tuke.sk*

Kľúčové slová: žiarové nástreky, plazma, priľnavosť, povlak

### 1. Úvod

Povlaky aplikované technológiou žiarového striekania predstavujú progres v oblasti tvorby nových funkčných a ochranných povlakov. Táto flexibilná, vysoko kvalitná a ekonomická technológia umožňuje optimálne prispôbiť povrchové vlastnosti súčiastok prevádzkovým podmienkam<sup>1</sup>. Zvyšuje sa životnosť, spoľahlivosť a bezpečnosť súčiastok pri súčasnom zlepšení ekonomiky daného procesu. Tradičné aplikácie žiarovo striekaných povlakov sa zameriavajú predovšetkým na ochranu povrchov<sup>2</sup>. V súčasnej dobe sa ale objavujú aplikácie využívajúce povlaky ako funkčné povrchy<sup>3,4</sup>. Jednou z možností, ako zlepšiť funkčné vlastnosti strojných súčiastok je použitie ochranných povlakov s lepšími vlastnosťami ako má základný materiál. Preto prebieha intenzívny vývoj nových kombinácií materiálov, ktoré umožnia kvalitatívne vyšší koncept výrobkov<sup>5,6</sup>. V rôznych oblastiach priemyslu sú technológie žiarového striekania nezastupiteľné a zohrávajú kľúčovú úlohu pri výrobe. Ich praktický dopad na výrobu spočíva v technickom a ekonomickom zvyšovaní úžitkových vlastností, tak v prvovýrobe ako aj v oblasti renovácie.

### 2. Použité materiály a experimentálne metódy

Ako substrát pre aplikáciu keramických povlakov bola zvolená konštrukčná oceľ S235JRG1. Povrch substrátu bol predupravený tryskaním hnedým korundom so stredným rozmerom zrna  $d_z = 0,75$  mm. Tryskanie sa uskutočnilo na pneumatickom tryskačom zariadení tlakom 0,4 MPa.

Mikrogeometria otryskaných povrchov bola hodnotená na základe normy STN EN ISO 4287 parametrami Ra a Rz dotykovým profilometrom SurfTest SJ – 301, Mitutoyo. Na predupravený substrát boli aplikované tri druhy keramických povlakov technológiou žiarového striekania plazmou s plynou stabilizáciou oblúka.

Každý skúmaný povlak bol aplikovaný jednak priamo na predupravený substrát, a jednak na medzivrstvu kompozitného materiálu NiCr (83 % Ni + 17 % Cr, zrnitosť  $45 \pm 5$   $\mu\text{m}$ ). Medzivrstva bola aplikovaná plameňovým striekaním. NiCr sa používa ako medzivrstva pod žiaruvzdorné materiály, ako sú  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  a  $\text{ZrSiO}_4$ . Zabezpečuje vyššiu adhéziu

k základnému materiálu, vyrovnáva rozdiely v tepelnej rozťažnosti (CTE – coefficient of thermal expansion) podložky a keramického povlaku. Adhézia aplikovaných povlakov bola hodnotená odtrhovou skúškou v zmysle normy STN EN 582. Odolnosť povlakov voči tepelným cyklom bola hodnotená na základe zmeny adhézie povlakov v procese tepelného cyklického zaťažovania. Režim jedného tepelného cyklu bol nasledovný:

1. ohrev vzorky v komorovej elektrickej peci na 1000 °C,
2. výdrž 20 min,
3. ochladzovanie vzoriek ponorom do vody; rýchlosť ochladzovania bola 28 °C s<sup>-1</sup>.

Pre spojenie čelných plôch hodnotených vzoriek s protikusom pre odtrh bolo použité adhezivo CHS Epoxy 1200. Jednoosovým ťahom boli vzorky zaťažované na trhačom stroji ZDM 10/91.

Kvalita žiarových povlakov bola hodnotená v podmienkach abrazívneho opotrebenia brodením vo voľne sypanom abrazive na laboratórnom skúšobnom zariadení Di – 1. Ako abrazivo bol použitý hnedý korund  $d_z = 0,75$  mm. Počas skúšky boli vzorky úplne ponorené v abrazive. Uhol nábehu abraziva na vzorku bol 75°. Rýchlosť brodenia bola 1,74 m s<sup>-1</sup>. Čas trvania skúšky bol 6 h. Abrazívne opotrebenie bolo stanovené gravimetrickou metódou na základe hmotnostných úbytkov, ako aj na základe zmeny hrúbky povlakov. Pomerná odolnosť voči opotrebeniu je vyjadrená vzťahom:

$$\psi = \frac{W_{h,rm} \cdot \rho_{vz}}{W_{h,vz} \cdot \rho_{rm}} \quad (1)$$

kde  $W_{h,rm}$  – hmotnostný úbytok referenčného materiálu [g],  $W_{h,vz}$  – hmotnostný úbytok vzorky s povlakom [g],  $\rho_{vz}$  – merná hmotnosť vzorky s povlakom [g cm<sup>-3</sup>],  $\rho_{rm}$  – merná hmotnosť referenčného materiálu [g cm<sup>-3</sup>].

Kvalita povlakov bola hodnotená aj na základe ich mikrotrvdosti, ktorá bola stanovená v priečnom reze v zmysle normy STN EN ISO 4516 pri zaťažení 10 g pre základný materiál a 30 g pre povlaky.

Lomové plochy povlakov boli hodnotené pomocou REM Jeol JSM 700F.

Materiály použité na tvorbu povlakov

- A 99 – Korund ( $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$   $\rho = 3,97$  g cm<sup>-3</sup> s teplotou tavenia 2040 °C, teplotou vyparovania 2980 °C,  $\text{CTE}_{(200-800)} = 7,8 \cdot 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>).
- Oxid chromitý  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  s teplotou tavenia 2265 °C,  $\rho = 5,2$  g cm<sup>-3</sup> a hodnotou otvorenej pórovitosti (OP) 6,2 %,  $\text{CTE}_{(20-500)} = 7,2 \cdot 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>.
- $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 5$  %  $\text{TiO}_2$  ( $\rho = 4,22$  g cm<sup>-3</sup> s teplotou tavenia 2125 °C,  $\text{CTE}_{(20-950)} = 7,5 \cdot 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>. Prísada  $\text{TiO}_2$  slúži na zníženie pórovitosti povlaku a zvýšenie odolnosti proti abrazívnemu opotrebeniu.

### 3. Analýza dosiahnutých výsledkov

Drsnosť základného materiálu predupraveného tryskaním bola Ra 9,3  $\mu\text{m}$ , Rz 63,2  $\mu\text{m}$ , drsnosť povrchu NiCr medzivrstvy bola Ra 18,2  $\mu\text{m}$  a Rz 109,1  $\mu\text{m}$ .

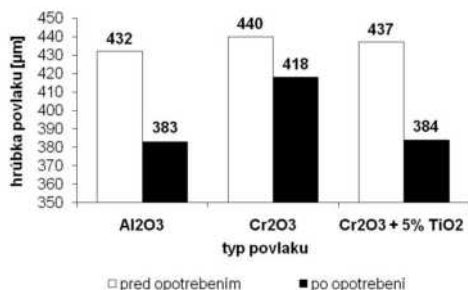
Hrúbky jednotlivých povlakov pred a po skúške abrazívneho opotrebenia sú znázornené na obr. 1. Podstatná zmena hrúbky povlakov po skúške abrazívneho opotrebenia bola zaznamenaná pri povlakoch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  + 5 %  $\text{TiO}_2$ . Najmenšia zmena hrúbky bola dosiahnutá pri povlaku  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Pridaním  $\text{TiO}_2$  do matrice na báze  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nedošlo k predpokladanému zlepšeniu odolnosti voči abrazívnemu opotrebeniu.

Pomeraná odolnosť proti abrazívnemu opotrebeniu pre jednotlivé druhy povlakov je uvedená na obr. 2.

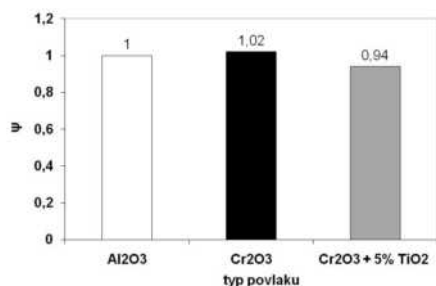
Testované povlaky dosahovali veľmi podobné hodnoty pomernej odolnosti proti abrazívnemu opotrebeniu. Najvyššiu pomernú odolnosť z hodnotených povlakov vykazoval povlak  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $\psi = 1,02$ ).

Mikrotvrdosť základného materiálu bola 102 HV0.3. Najvyššie hodnoty mikrotvrdoti dosahoval  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  povlak (1268 HV0.3), nižšie  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  povlak dopovaný 5 %  $\text{TiO}_2$  (1218 HV0.3) a najnižšie hodnoty povlak  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1062 HV0.3).

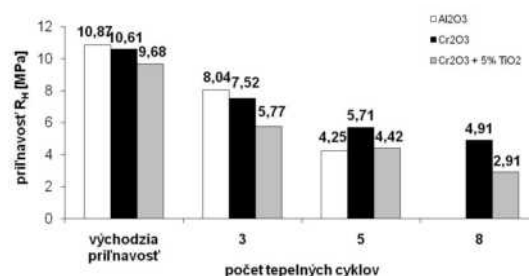
Odolnosť povlakov proti tepelnému cyklickému zaťaženiu bola hodnotená na základe hodnotenia zmeny príľnavosti povlakov. Vzorky boli cyklicky tepelne namáhané až do porušenia súvislosti povlakov. Po 3, 5 a 8 cykloch bola na vzorkách s neporušeným povlakom hodnotená adhézia odtrhovou skúškou príľnavosti jednoosovým ťahom. Výsledky hodnotenia príľnavosti povlakov aplikovaných bez medzivrstvy sú uvedené na obr. 3.



Obr. 1. Grafické znázornenie zmeny hrúbky povlakov v dôsledku opotrebenia<sup>3</sup>



Obr. 2. Pomerná odolnosť proti abrazívnemu opotrebeniu pre jednotlivé druhy materiálov<sup>3</sup>

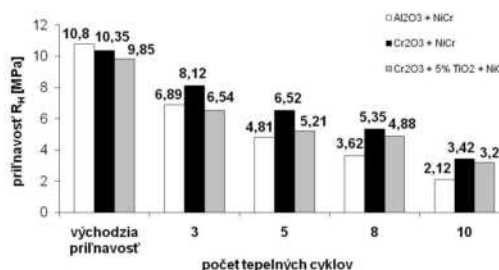


Obr. 3. Príľnavosť povlakov bez medzivrstvy NiCr<sup>3</sup>

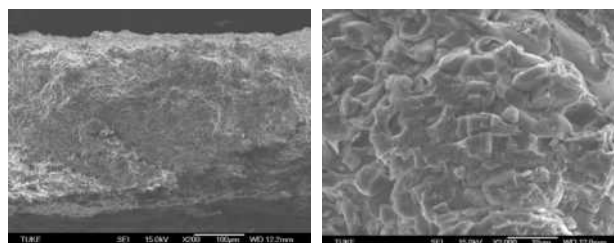
Povlak  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vydržal bez porušenia 5 tepelných cyklov. Ďalšie tepelné zaťažovanie viedlo k jeho deštrukcii a odlupovaniu. Povlaky  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\% \text{TiO}_2$  odolali až 8 tepelným cyklom, pričom vyššiu príľnavosť po cyklickom zaťažení vykazoval povlak  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Výsledky hodnotenia príľnavosti povlakov s NiCr medzivrstvou sú uvedené na obr. 4.

Východisková adhézia povlakov bez a s aplikovanou medzivrstvou bola približne rovnaká.

Vplyv medzivrstvy sa prejavil až v podmienkach cyklického tepelného zaťažovania. Hodnota adhézie po tepelnom cyklickom namáhaní bola vyššia u všetkých hodnotených povlakov aplikovaných na medzivrstvu. Povlaky bez dilatáčnej medzivrstvy vydržali bez porušenia celistvosti nižší počet cyklov a už v počiatočných fázach experimentu dosahovali nižšie hodnoty adhézie. V priebehu cyklického zaťažovania pri povlakoch aplikovaných bez NiCr medzivrstvy dochádza-



Obr. 4. Príľnavosť povlakov s medzivrstvou NiCr<sup>3</sup>



Obr. 5. Povlak  $\text{Al}_2\text{O}_3$

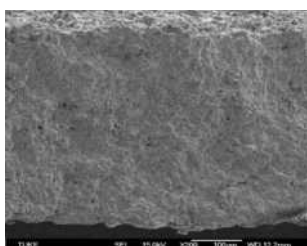
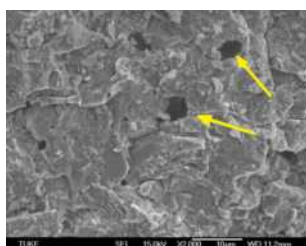
Obr. 6. Detail lomu povlaku  $\text{Al}_2\text{O}_3$



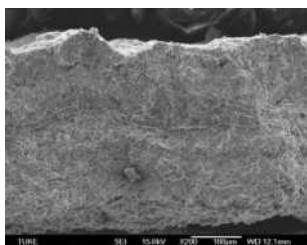
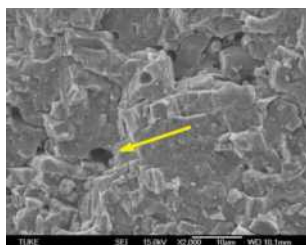
lo vzhľadom na rozdielnu hodnotu CTE základného materiálu a keramického povlaku k lokálnemu a následne k celkovému porušeniu a oddeleniu povlakov od základného materiálu.

Súčasťou experimentu bola aj mikroskopická analýza povlakov. Na obr. 5 až 10 sú dokumentované lomové plochy povlakov.

Stavba povlaku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je typická pre žiarovo striekané povlaky. Je výrazne heterogénna, pozostávajúca z jednotlivých diskov rôznej veľkosti a tvaru. Na lomovej ploche povlaku, obr. 6, vidieť typickú sendvičovú štruktúru s relatívne nízkou pórovitosťou. Tvar častíc svedčí o dostatočnom pretavení nanášaného prášku. Vplyvom tepla došlo k sferoidizácii častíc v dôsledku povrchového napätia taveniny. Po dopade taveniny na substrát došlo k jej deformácii a vytvoreniu vrstvy vzájomne sa prekrývajúcich plochých diskov.

Obr. 7. Povlak  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ Obr. 8. Detail lomu povlaku  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 

Na lomovej ploche povlaku  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , obr. 7 a 8, je možné pozorovať výskyt pórov a necelistvostí. Pri aplikácii povlaku došlo k nataveniu častíc a vzniku kompaktných celkov.

Obr. 9. Povlak  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\% \text{TiO}_2$ Obr. 10. Detail lomu povlaku  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\% \text{TiO}_2$ 

Na obr. 10 a 11 je lomová plocha povlaku  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dopovaného 5 %  $\text{TiO}_2$ . Povrch povlaku je členitejší v porovnaní s predchádzajúcimi typmi povlakov. Na lomovej ploche, v súvislých splatoch bolo možné sledovať množstvo malých pórov a dutín. Pri hodnotených povlakoch neboli pozorované výrazné rozdiely ich vnútornej stavby. Boli pozorované častice, ktoré vznikli ako odstreky z natavených častíc, čo negatívne ovplyvňuje adhézne vlastnosti vytvorených povlakov.

#### 4. Záver

Na základe realizovaných experimentov je možné pre skúmané typy povlakov definovať nasledujúce závery:

Predúprava povrchu tryskaním pomocou ostrohranného tryskacieho prostriedku – hnedý korund, vytvára vhodnú mikrogeometriu povrchu pre dokonalé ukotvenie nanášaných

povlakov, vyššia drsnosť poskytuje lepšie predpoklady pre vznik tzv. „klinových“ spojení keramického povlaku a základného materiálu.

Najvyššiu odolnosť voči pôsobeniu abrazívneho opotrebenia pri skúške brodením vykazoval povlak  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Najvyššie hodnoty mikrotvrdości boli namerané pri povlaku  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Prísada  $\text{TiO}_2$  v materiáli  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  zvyšuje hutnosť povlaku, avšak v podstatnej miere neznižuje jeho tvrdosť, čo potvrdili aj merania mikrotvrdości.

Najvyššiu odolnosť proti cyklickému tepelnému zaťažovaniu vykazovali povlaky s NiCr medzivrstvou, ktorá disponuje vhodnou mikrogeometriou povrchu a umožňuje veľmi dobrú adhéziu keramického povlaku. Všetky skúmané povlaky je možné hodnotiť ako vhodné pre účely cyklického tepelného zaťažovania do 1000 °C pri použití NiCr medzivrstvy na zníženie rozdielov koeficientov tepelnej rozťažnosti.

*Príspevok bol spracovaný v rámci grantového vedeckého projektu VEGA č. 1/1/0510/10.*

#### LITERATÚRA

- Viňáš J., Brezinová J., Guzanová A., Lorincová D.: Scientific Papers of University of Rzeszow: Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej: Mechanika z. 80. 273, 277 (2010).
- Jakubov, M.: *Diplomová práca*. KTaM, SJF TU Košice 2008.
- Wielage, B., et al.: *Proc. of the International Thermal Spray Conference*. Basel, May 2nd – 4th 2005. Switzerland, 2005.
- Wank, A., et al.: *Proceedings of the 4th International Conference The Coatings*, Eds.: K.-D. Bouzakis, B. Denkena, M. Geiger, H.-K. Tönshoff, Fr.-W. Bach, U. Popp, Erlangen, April 5th – 7th 2004, Germany, 2004.
- Hagarová M., Kupková M.: *Vrstvy a povlaky 2010*. Roštov nad Radhoštěm. ČR, (2010).
- Hagarová M., Vojtko M., Jakubéczyová D.: *Koroze a ochrana materiálu* 54, 45 (2010).

**J. Brezinová, J. Viňáš, A. Guzanová**, (Technical university of Košice, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Technology and Materials, Slovakia): **Evaluation the Quality of Ceramic Coatings in Tribological and Cyclic Thermal Loading Conditions**

The article deals with assessing the quality of the three types of ceramic coatings:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\% \text{TiO}_2$  applied on mechanically pre-treated substrate directly and on the NiCr interlayer. Microhardness of all coatings was high – the hardest coating was found  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , which, as expected, will provide the highest wear resistance. Wear of the coatings was evaluated by changing the thickness and also by coating weight loss after wading in the free abrasive agent.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  coating showed the highest wear resistance in abrasive conditions. Coatings applied on interlayer showed higher resistance against thermal cyclic loading than coatings applied without the interlayer. The highest resistance in thermal cyclic loading conditions showed again  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  coating. Therefore it can be recommended for using in conditions with abrasive wear and significant repeated temperature changes.

## COMPARISON OF DEFORMATION CHARACTERISTICS OF THE STEEL SHEET IN LOCAL AND GLOBAL AREA BY THE STATIC LOADING USING VIDEOEXTENSOMETRY

STANISLAVA HLEBOVÁ<sup>a</sup>, LADISLAV PEŠEK<sup>b</sup>,  
TOMÁŠ KANDRA<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Department of Material Science, Faculty of mechanical engineering, Technical University of Liberec, Studentská 2, 461 17 Liberec 1, Czech Republic, <sup>b</sup> Department of Materials Science, Faculty of Metallurgy, Technical University of Košice, Park Komenského 11, 043 85 Košice, <sup>c</sup> Embraco Slovakia s.r.o., 052 01 Spišská Nová Ves, Slovakia  
stanislava.hlebova@gmail.com

Keywords: videoextensometry, steel sheet, deformation characteristics, local and global area

### 1. Introduction

Low ratio of yield stress and ultimate tensile strength,  $R_e/R_m$ , guarantee good plasticity and drawability.<sup>1</sup>

With growing both yield stress and ultimate tensile strength decrease characteristics of plasticity: elongation, plastic strain ratio,  $r$ , and strain hardening exponent,  $n$ . For low carbon steels and for many structural alloys the exponential relationship between stress  $\sigma$  and strain  $\varphi$  exists under tensile loading condition.<sup>2</sup>

$$\sigma = c\varphi^n \quad (1)$$

Similarly

$$\log \sigma = \log c + n \log \varphi \quad (2)$$

$c$  – constant,  $n$  – strain hardening exponent.

Plasticity of the sheet can be expressed by:

- yield strength/ultimate tensile strength ratio ( $R_e/R_m$ )
- strain hardening
- uniform and total elongation
- anisotropy of plastic behaviors

The higher the value of strain hardening exponent, the better formability of material<sup>3</sup>. Strain hardening exponent expresses capability of metal to resistance against non-uniform deformation and indicates suitability for deep drawing of steel sheet. The exponent is becoming greater with increasing the grain size and decreasing the yield stress. In the first approximation, it is possible to evaluate it from two points of the stress-strain diagram. Higher value of the exponent means better formability<sup>4</sup>.

Another indicator of plastic behaviors is plastic strain ratio –  $r$ . Plastic strain ratio represents relation between width and thickness strain in the area of uniform deformation.

$$r = \frac{\ln \frac{b_0}{b_1}}{\ln \frac{h_0}{h_1}} = \frac{\ln \frac{b_0}{b_1}}{\ln \frac{l_1 b_1}{l_0 b_0}} \quad (3)$$

$l_0$ ,  $b_0$ ,  $h_0$  – length, width, thickness on the beginning of uniform deformation [mm],  $l_1$ ,  $b_1$ ,  $h_1$  – length, width, thickness at the end of uniform deformation [mm].

By the high reduction of thickness becomes a grain boundary less visible and grain take the form of pancake, consequently material shows anisotropy of mechanical properties<sup>3</sup>.

### 2. Experimental material and method

Two deep drawing steel sheets, with 3 mm thicknesses were used for the experiment:

- OK material conform to the standard,
- NOK material causing some problems in technology, cracks occurred during deep drawing of compressor cover<sup>5</sup>, Fig. 1.



Fig. 1. Crack on the compressor cover

The flat test specimens were produced from the steel sheet perpendicularly to the rolling direction with 20 mm width and 80 mm length.

On the surface of specimens were deposited contrast dots, Fig. 2. Experimental specimens OK and NOK were compared each other: (i) by commonly used mechanical properties and (ii) in the small (local) and large (global) area taken for strain measurement. The large (global) area represents a grid with 3×4 dots in the centre of specimen with 7 mm distance between dots, Fig. 2a. The small (local) area is a grid with 19×6 dots with 1 mm distance between dots, Fig. 2b. For strain evaluation, a grid with 6×6 dots was selected. Deformation characteristics were measured using a contactless videoextensometry technique for displacement measurement.

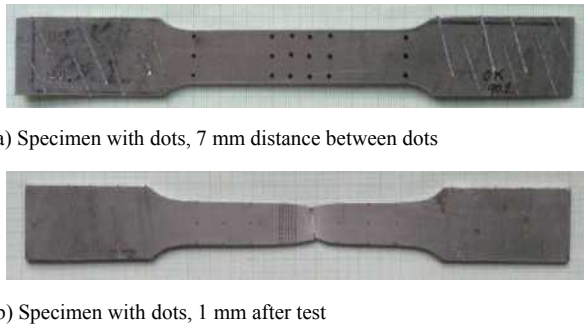


Fig. 2. Specimens with deposited contrast dots before and after test

3. Results

For both steel sheets OK and NOK and for both grids, local and global, the results were obtained. The material NOK has higher strength and lower ductility comparing with OK. Some differences were observed in the microstructure, where the difference between steels is in content of carbide, Fig. 3. Measured mechanical properties are in Tab. I.

3.1. Metallographic analysis

The metallographic analysis showed differences between both steels, Fig. 3. Microstructure of OK specimen contains low portion of carbide distributed between ferrite grains. In the microstructure of NOK specimen low portion of pearlite was observed.

3.2. Plastic strain ratio

Course and trend of plastic strain ratio is different for local and global area, Fig. 4. While in the global area the de-

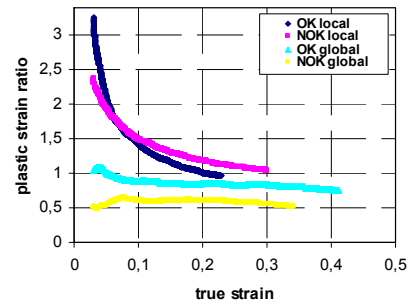


Fig. 4. Progress of plastic strain ratio in dependence on true strain

pendence  $r - \text{true strain}$  is less affected by the strain, Fig. 4, the local measured values strongly depends on the strain.

3.3. Strain hardening exponent

Strain hardening exponent was established for each specimen from the logarithmic stress – strain diagram, Fig. 5. Strain components were evaluated continuously during tensile test and for every distance between two dots in the grid. Trend of the exponent is in Fig. 6 where strain hardening ( $R_e - R_m$  interval) corresponds to the straight line marked in Fig. 5.

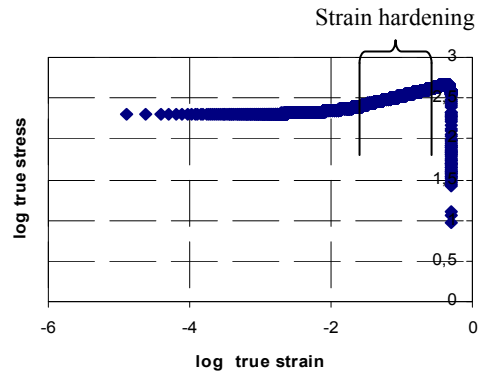


Fig. 5. Diagram  $\log \sigma - \log \varphi$

Table I  
Mechanical properties of the steels, tensile testing

Mark	$R_{p0,2}$ [MPa]	$R_{eH}$ [MPa]	$R_m$ [MPa]	$A_{80}$ [%]
OK	199		315	41
NOK		238	341	34

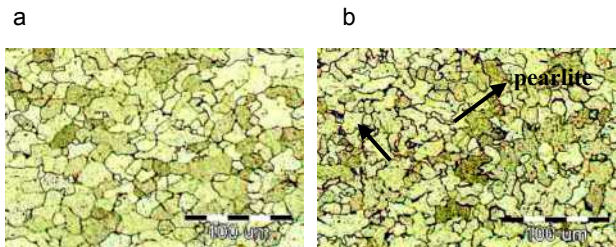


Fig. 3. Microstructure of steels, a) OK 90 , b) NOK 90

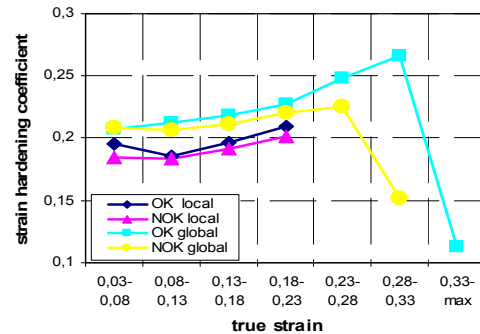


Fig. 6. Progress of strain hardening exponent in dependence on true strain



Strain hardening exponent was monitored in the area of uniform deformation, it is growing over the yield stress, going from 0,03 up to  $R_m$ . However, the exponent begins to decrease 0,05 true strain before reaching  $R_m$ , Fig. 6.

#### 4. Conclusions

Mechanical properties of two materials the same grade for compressor cover are slightly different: material which did not cause problems during deep drawing has lower both  $R_e$  and  $R_m$  and higher elongation comparing with the material which caused some problems in production technology, where cracks occurred during deep drawing on the compressor cover. The differences are about 30 MPa. The videoextensometry technique for non contact strain measurement allows to monitor the deformation process during tensile testing and so the obtaining the course of plastic strain ratio,  $r$ , and strain hardening exponent,  $n$ . Going from true strain = 0,07 up the strain ratio is decreasing for both materials, measured in local and global area. The strain hardening exponent,  $n$ , is increasing,  $n = 0,21–0,27$ , in the interval for the true strain up to just before reaching  $R_m$ . The material not causing cracks during deep drawing has higher value of strain hardening exponent  $n$ , whereby the values measured in local area are lower values measured in global area.

*This work was supported by the APVV Project No. APVV – 0326 – 07.*

#### REFERENCES

1. Wiesner F., In: *Válcování ocelových pásů za studena*. SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha 1976.
2. Polák P.: *Anizotropia a hĺbokotažnosť ocelových plechov*. Vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatúry Alfa, Bratislava 1978.
3. Duchemin P.: *Metal bulletin and Tin Technology, 8th International Tinplate Conference*. Paris 2004.
4. Kollerová M., Židek M., Pošta B., Dědek V.: *Valcovanie*. Alfa, Bratislava 1991.
5. Pešek L., Ambriško L., Zubko P.: *Porovnávací analýza vlastností materiálu krytu kompresora*. Správa KNoM P-102-0023/10, HF TU v Košiciach, marec 2010.

**S. Hlebová<sup>a</sup>, L. Pešek<sup>b</sup>, T. Kandra<sup>c</sup>** (<sup>a</sup> *Department of material science, Technical University of Liberec, Faculty of Mechanical Engineering, Liberec, Czech Republic,* <sup>b</sup> *Department of materials science, Technical University of Košice, Faculty of Metallurgy, Košice,* <sup>c</sup> *Embraco Slovakia s.r.o., 052 01 Spišská Nová Ves, Slovakia*): **Comparison of Deformation Characteristics of the Steel Sheet in Local and Global Area by the Static Loading Using Videoextensometry**

Two steel sheets used for deep drawing of the compressor cover were investigated using the videoextensometry technique for strain monitoring during tensile test. The material causing cracks during deep drawing has higher both yield stress and strength and lower ductility comparing with material without problems in technology. The strain hardening exponent  $n$  is increasing in the strain interval up to just before  $R_m$ , while the values measured in local area were lower than values measured in global area. The plastic strain ratio is decreasing for both materials measured in local and global area.

## THERMAL SHOCK RESISTANCE OF Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC MEASURED BY INDENTATION TECHNIQUE

MONIKA KAŠIAROVÁ<sup>a</sup>, PETER TATARKO<sup>a</sup>,  
JÁN DUSZA<sup>a</sup>, MIROSLAV HNATKO<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institute of Materials Research, Slovak Academy of Sciences, Watsonova 47, 040 01 Košice, <sup>b</sup> Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 845 36 Bratislava, Slovak Republic  
mkasiarova@imr.saske.sk, ptatarko@imr.saske.sk,  
jdusza@imr.saske.sk, uachmiho@savba.sk

Keywords: silicon nitride, ceramic nanocomposite, indentation, thermal shock resistance

### 1. Introduction

Silicon nitride is the promising materials for high temperature application because of their excellent high temperature strength, creep behaviour, oxidation and thermal shock resistance. The strong and directional covalent bonding between Si and N makes the formation of fully dense bulk materials possible only with the aid of sintering additives promoting liquid phase sintering. However, after cooling liquid phase usually retained as glassy or partially crystalline intergranular phases at three- and two- grain junctions<sup>1,2</sup>. At higher temperatures intergranular phases along Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> grains soften and thus decrease the strength, creep resistance and promote oxidation. The aim of the technology is to obtain intergranular glass compositions, which are susceptible to crystallisation into a high refractory phase. It has been shown that by using rare-earth oxides as sintering additives, the high temperature mechanical properties of silicon nitride can be improved due to higher refractoriness of the residual intergranular phases<sup>3</sup>. The replacement of the MgO additive with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> increased the creep resistance by several orders of magnitude<sup>4</sup>.

One of the ways of further improvement of the high temperature mechanical properties is the incorporation of SiC particles into silicon nitride matrix. The improvement of the properties is related to a change of morphology and size of grain, structure and chemistry of intergranular phase and distribution of nano-sized particles. It has been reported that when 20 % SiC was added to silicon nitride the strength of about 1000 MPa was observed at 1400 °C in air<sup>5</sup>. The excellent oxidation resistance for Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC nanocomposites compared with monolithic silicon nitride was reported in<sup>6</sup>. Creep rate of the nanocomposite is up to one order of magnitude lower than that of the reference monolithic Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> material<sup>7</sup>.

Components to be properly applied in high temperature need to have also high resistance to thermal shock. During thermal shock, transient thermal stresses build up in the material can become large enough to induce damage, such as microcracks or macrocracks<sup>8</sup> or even total failure of ceramic component/part. Due to covalent bonding Si-based ceramics such as silicon carbide and silicon nitride exhibits low thermal expansion coefficient and high thermal conductivity, and

therefore a high resistance to thermal shock<sup>9,10</sup>. Investigation of the behaviour of Vickers indentation cracks under quenching condition has raised interest due to their simplicity to estimate thermal shock resistance. The advantage of indentation-quench method developed by Andersson and Rowcliffe<sup>11</sup> is easy preparation of experimental samples and small number of samples required for a series of measurements at different temperatures.

The thermal stress crack initiation and propagation behaviour of ceramics is evaluated by two thermal shock resistance parameters<sup>12</sup>. The resistance to initiation of crack is expressed by parameter  $R$ :

$$R = \sigma(1-\nu)/\alpha E \Delta T \quad (1)$$

where  $\sigma$  is the tensile strength,  $E$  is the Young's modulus,  $\alpha$  is the coefficient of thermal expansion and  $\nu$  is the Poisson's ratio. Higher  $R$  represents a greater resistance to the initiation of fracture during rapid quenching. The second parameter is the resistance to the propagation of crack expressed by  $R''$ :

$$R'' = \left( \frac{K_{IC}}{\sigma_r} \right)^2 (1-\nu) \quad (2)$$

which described the resistance to catastrophic crack propagation under a critical temperature difference.

The aim of this work is to study and compare the relative thermal shock resistance of two silicon nitride based materials by using an indentation quench method.

### 2. Experimental materials and procedure

The material was prepared by densification of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / C / SiO<sub>2</sub> starting mixture with weight fractions of 93.23 % / 4.91 % / 0.43 % / 1.43 %, respectively. Green discs were then embedded into a BN powder bed and positioned into the graphite uniaxial die. Samples were hot-pressed under a specific heating regime, atmosphere and mechanical pressure regime at 1750 °C and 30 MPa for 2 hours in order to produce composite with 5 wt.% of SiC particle. The *in-situ* reaction of carbon with SiO<sub>2</sub> in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> is a cheap and simple way how to produce the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC micro-nanocomposite. The details of fabrication were published elsewhere<sup>13</sup>. Beside of composite material also monolithic gas pressure sintered silicon nitride with additives Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3 wt.%) and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3 wt.%) was tested. Thermal shock resistance tests were performed on samples with six non-interacting Vickers indents. Bars with the dimension of 25×4×3 mm<sup>3</sup> surface-polished with 1 μm diamond suspension were indented by Vickers indenter at load of 98.1 N. Indents with radial cracks aligned parallel to both edges are illustrated in Fig. 1. The indented specimens were heated at predetermined temperatures in air. The temperature was held at a specified maximum for 20 min, and then specimens were quenched in water at room temperature. The lengths of radial crack,  $2a$ , were

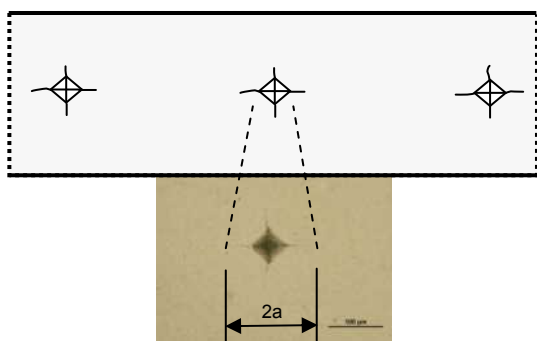


Fig. 1. Sketch of indented sample for thermal shock resistance test

measured by optical microscope. The procedure was repeated at increasing quench temperatures  $\Delta T$ , up to the critical value  $\Delta T_c$  at which radial crack becomes unstable and the specimen failed. Here we should point out that valid thermal shock test is only with the actual component in the condition encountered in service. Simplified test was used as a relative comparison between studied materials.

In Tab. I is summarised the basic mechanical and thermal properties of studied materials.

Table I  
Some of the properties of studied materials

	$\text{Si}_3\text{N}_4$	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$
Density [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	3.23 (99 %)	3.21 (98 %)
Young's modulus [GPa]	$308 \pm 14$	$321 \pm 11$
Fracture toughness [ $\text{MPa}^{1/2}$ ]	$5.80 \pm 0.38$	$3.75 \pm 0.53$
4-point bend strength [MPa]	870	678
Thermal expansion coefficient 25–1200 °C [ $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ]	$3.6 \cdot 10^{-6}$	$3.8 \cdot 10^{-6}$

### 3. Results and discussion

The experimental results of indentation thermal shock measurement are summarized in Fig. 2, where radial crack evolutions of the both ceramic materials with increasing quench temperature are shown. Despite the relatively large scatter of the data, a clear trend is observed. For both materials three different areas characterized the crack evolution after quenching were observed: I) initial insignificant growth of radial cracks with increasing  $\Delta T$  (up to  $\Delta T \sim 350$  °C for  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and up to  $\Delta T \sim 300$  °C for  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ ) is attributed to relaxation of residual indentation stresses; II) stable extension of radial crack (from  $\Delta T \sim 350$  °C to  $\Delta T \sim 400$  °C for  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$  and from  $\Delta T \sim 300$  °C to  $\Delta T \sim 450$  °C for  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ ), regime with stable crack growth is due to the combination of thermal stresses from the quenching and residual stresses from the indent, III) unstable extension of radial crack – where the stress intensity factor at the tip of crack overcome the critical

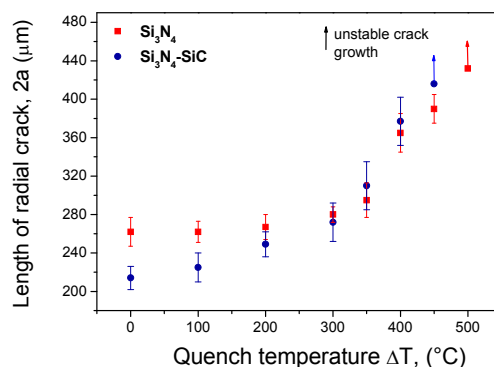
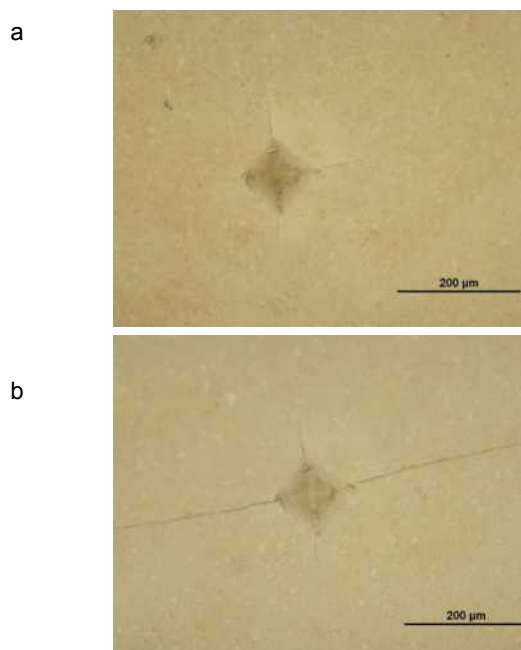


Fig. 2. Growth of radial crack with increasing quench temperature

value for the catastrophic crack propagation. A critical temperature  $\Delta T_c$  when the specimens failed is 500 °C for  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and 450 °C for  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ . Indentation crack reached instability at  $\Delta T$  first in the longitudinal direction (parallel to the long specimen edges). Fig. 3 shows the Vicker's indents of material  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$  before quench test and after failure at quench temperature 450 °C.

From the equation (1) is clearly visible that the thermal shock resistance can be improved by the increase of fracture strength and by the decrease of Young's modulus and coefficient of thermal expansion. In the present investigation incorporation of the secondary phase SiC with higher elastic modulus and also thermal expansion coefficient should lead to the assumption of the lower thermal shock resistance com-

Fig. 3. Vicker's indent of  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$  before quench test a) and after quench test at 450 °C b)

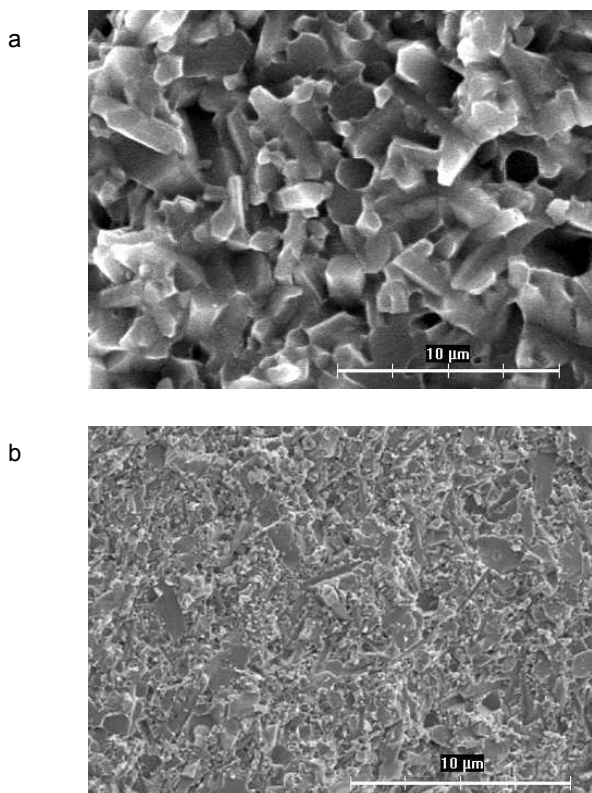


Fig. 4. Fracture surface of monolithic silicon nitride a) and  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -SiC composite b)

pared to monolithic silicon nitride. If the addition of SiC leads to decrease of fracture strength (see Table I), material  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -SiC shows decrease of the resistance to crack propagation under thermal shock.

From the length of radial crack in Fig. 1 is visible that the growth of crack in the monolithic silicon nitride is slower compare to composite  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -SiC. This is caused by the toughening mechanisms which are active in the coarser microstructure of monolithic  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Fig. 4 shows the fracture surface of both studied materials. In monolithic  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with coarser grains pull-out and deflection were present as toughening mechanisms. Such crack bridging mechanisms are not active in the finer microstructure of nanocomposites. Present toughening mechanisms of monolithic silicon nitride enhanced the thermal shock resistance. Together with the higher strength, fracture toughness and lower Young's modulus results in better thermal shock resistance compare to composite  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -SiC. Although the incorporation of SiC particles into silicon nitride matrix increase the creep and oxidation resistance, slight degradation of critical quench temperature and hence the resistance to thermal shock was observed.

## 5. Conclusions

The critical quench temperature of hot pressed composite  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -SiC and monolithic gas pressure sintered silicon nitride was estimated. Lower thermal shock resistance of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -SiC is

caused by the presence of SiC whose higher Young modulus and higher thermal expansion coefficient compare to  $\text{Si}_3\text{N}_4$  degrade the thermal shock resistance. Finer microstructure of composite has also the negative influence on the indentation thermal shock resistance. In spite of theoretical consideration the experimental results show only slight (about 50 °C) decrease of value of critical quench temperature.

*The work was supported by the Slovak Grant Agency project No. 2/0156/10, LPP-0203-07 and by Centrum of Excellence NANOSMART.*

## REFERENCES

1. Bonnell D.A., Tien T.-Y., Rühle M.: *J. Am. Ceram. Soc.* **70**, 460 (1987).
2. Cinibulk M. K., Thomas G., Johnson S. M.: *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 2037 (1992).
3. Gaza G. E.: *Am. Ceram. Soc. Bull.* **54**, 778 (1975).
4. Wiederhorn S. M.: *Z. Metallkd.* **90**, 1053 (1999).
5. Park H., Kim H.-E., Nihara K.: *J. Eur. Ceram. Soc.* **18**, 907 (1998).
6. Herrmann M., Klemm H., Göbel B., Schubert C., Hermel W.: *Key Eng. Mater.* **161–163**, 377 (1999).
7. Kašiarová M., Shollock B., Boccaccini A., Dusza J.: *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 439 (2009).
8. Tancret F.: *J. Eur. Ceram. Soc.* **26**, 1517 (2006).
9. Kalantar M., Fantozzi G.: *Mater. Sci. Eng. A* **472**, 237 (2008).
10. Hoffmann M. J., Schneider G. A., Petzow G.: *The Potential of Si3N4 for Shock Applications—Thermal Shock and Thermal Fatigue Behaviour of Advanced Ceramics*, s. 49. Kluwer Academic, Boston 1993.
11. Andersson T., Rowcliffe D. J.: *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 1509 (1996).
12. Hasselman D. P. H.: *Am. Ceram. Soc. Bull.* **49**, 1033 (1970).
13. Hnatko M., Galusek D., Šajgalik P.: *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 189 (2004).

**M. Kašiarová<sup>a</sup>, P. Tatarko<sup>a</sup>, J. Dusza<sup>a</sup>, M. Hnatko<sup>b</sup>**  
<sup>a</sup> *Institute of Materials Research, Slovak Academy of Sciences, Košice,* <sup>b</sup> *Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovak Republic): Thermal Shock Resistance of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -SiC Measured By Indentation Technique*

The critical quench temperature of composite  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -SiC and monolithic gas pressure sintered silicon nitride was estimated by indentation technique. Work explains the decrease of thermal shock resistance of composite material compare to monolithic  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . The degradation of composite can be attributed to the thermo-elastic properties of composite and also to the mechanical properties such as fracture toughness and strength. The refinement of microstructure makes toughening mechanisms such as crack bridging and pull-out of grain inactive and degrades the thermal shock resistance.

## CHIP FORMATION PROCESS DESCRIPTION BASED ON HARD TO MACHINE ALLOYS (Ti- $\beta$ AND Ni BASED)

**PAWEL ROKICKI<sup>a</sup>, ZDENEK SPOTZ<sup>a</sup>,  
LENKA FUSOVA<sup>a</sup>, KAREL SAKSL<sup>a</sup>, CARSTEN  
SIEMERS<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Slovak Academy of Sciences, Institute of Materials Research, Watsonova 47, 040 01 Kosice, Slovakia, <sup>b</sup> Technische Universität Braunschweig, Institut fuer Werkstoffe, Langer Kamp 8, Braunschweig, Germany  
pawel.rokicki@gmail.com

Keywords: Chip formation, Shear zone, Ti-15V-3Al-3Sn-3Cr, Alloy 625

### 1. Introduction

Titanium and Nickel based alloys are widely used in different branches of industry. However, machining of them is complicated due to the formation of long chips and low heat conductivity, which results in rapid tool wear. Ni based alloy 625 has constant phase constitution in range of the application temperatures<sup>1-5</sup>.

At room temperature, pure titanium has a hexagonal close packed (hcp) structure called  $\alpha$ -phase. At high temperature (882 °C), the hcp structure transforms to the body centre cubic (bcc)  $\beta$ -phase (high temperature phase). However, the room temperature stabilised  $\beta$ -phase due to the structural properties has much better machinability. In addition, it can be heat treated to obtain wide range of strength levels. Both of these properties allow producing products with higher accuracy at significantly lower production costs. In Ti-15V-3Al-3Sn-3Cr, a metastable  $\beta$ -alloy, vanadium and chromium stabilize the  $\beta$ -phase, whereas aluminium stabilizes the  $\alpha$ -phase and tin is not influencing the  $\beta$ -transus temperature. Hence, Ti-15V-3Al-3Sn-3Cr can consist of 100 %  $\beta$ -phase if water quenched or air cooled from temperature above  $\beta$ -transus temperature<sup>1-4,6</sup>.

Turning is a common operation in machining if rotation-symmetric parts have to be produced. During turning of Ti15V3Al3Sn3Cr and Alloy 625, long chips are produced so that the cutting operations need to be interrupted to remove the chips from the process zone. In addition, low heat conductivity of both alloys leads to rapid tool wear<sup>1,2,4,5</sup>. The chip formation process needs to be analysed and completely understood to design both material and machining conditions and thus to improve the machinability, leading to the reduction of the final part price.

In the present study, orthogonal cutting experiments on Ti-15V-3Al-3Sn-3Cr and Alloy 625 are performed to investigate the chip formation process.

### 2. Material preparation

#### 2.1. Ti-15V-3Al-3Sn-3Cr

The Ti-15V-3Al-3Sn-3Cr alloy was prepared in the form of ingots with 7 cm diameter by GfE GESELLSCHAFT FÜR ELEKTROMETALLURGIE MbH Company. Chips from three states of materials were analyzed: as-casted state, annealed state (at 790 °C for 30 minutes and air cooled) and aged state (790 °C for 30 minutes and air cooled, 565 °C for 16 hours and air cooled).

Chips were cut orthogonally, what means that the tool had contact only with the material from which a particular chip was directly formed (Fig. 1).

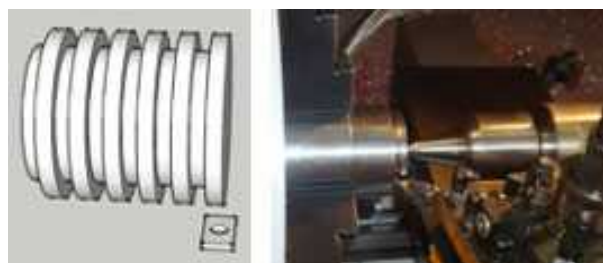


Fig.1. Left: Visualization of ingot prepared for orthogonal cutting, Right: workstation for chips formation

Five different speeds (10, 20, 40, 60, 80 m min<sup>-1</sup>) and three depths of cut (0.05; 0.1; 0.15 mm) were used. A new tool (TiN coated) was used for every new cutting

#### 2.2. Alloy 625

The alloy was prepared by ThyssenKrupp VDM in 7 cm diameter bars. Chips were analyzed only in as-received state. Chips were cut orthogonally (Fig. 1). Six different speeds (40, 80, 120, 160, 200, 300 m min<sup>-1</sup>) and three depths of cut (0.05; 0.1; 0.15 mm) were used.

#### 2.3. Preparation

From the obtained chips 5 to 10 mm pieces were cut and embedded at high pressure and high temperature machine. All the specimens were grinded and polished with the OPS 0.05  $\mu$ m suspension mixed with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for removal of the oxidation layer. The etching process was performed with KROLL solution. Metallographic cuts, prepared by the above procedure, were investigated by optical microscope. For scanning electron microscopy observation (Jeol JSM-7000F) the surface of each specimen was covered by thin layer of gold (few nm) to ensure conductivity and to reduce overcharging effects.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Ti-15V-3Al-3Sn-3Cr

A cutting parameter dependent change from continuous chip formation showing a constant chip thickness to segmented chip formation process has been observed, where the single segments are separated by shear bands (inhomogeneous deformation) (Fig. 2).

Strong lines of flow are visible in the secondary shear zone, the contact area between tool and chip, in both cases. For higher cutting speeds (40 m min<sup>-1</sup> and more) clear seg-

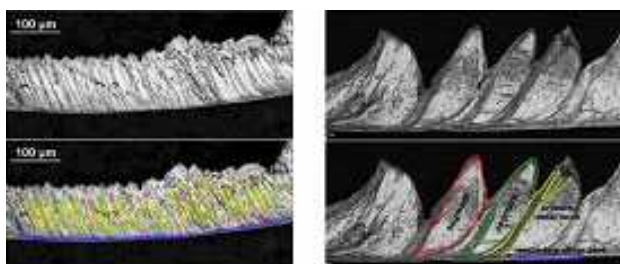


Fig. 2. Optical microscope pictures of Ti-15V-3Al-3Sn-3Cr chips. Left: Continuous regime, Right: Segmented regime

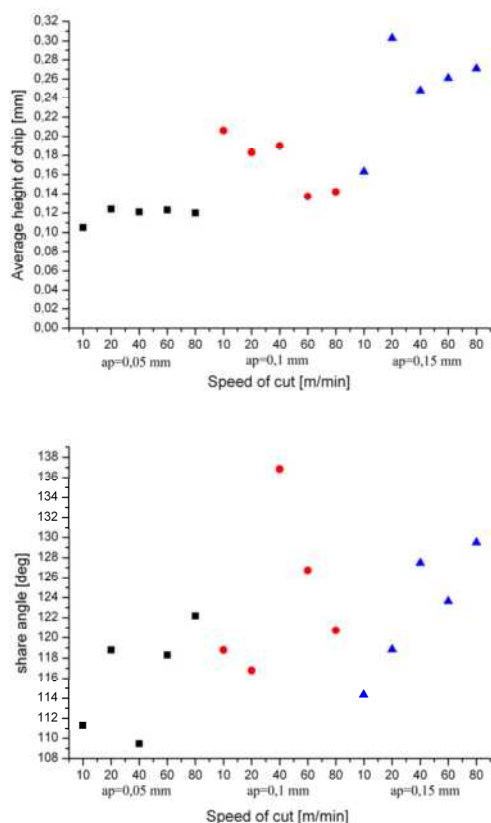


Fig. 3. Top: Chip height in dependence of the cutting speed a strong chip compression is observed. Bottom: The shear angel increases with increasing cutting speed and depth

mentation is visible. For low cutting speeds (10 and 20 m min<sup>-1</sup>) there is not clearly localized deformation. The transition speed for regime change is 20–40 m min<sup>-1</sup>.

Both, the average height of the chip and shear angle (angle between primary share zone and secondary share zone) were measured. Fig. 3 shows an example selected for chips from the as-received state. For the depth of cut of 0.05 mm the average height of the chip is more than 0.1 mm. Assuming that the chip is in constant volume, its compression ratio is about 200 %. Similar results are observed for cutting depths 0.1 mm and 0.15 mm. The shear angle slightly increases with increasing cutting speed, additionally, a small increase is observed with increasing depth of cut (Fig. 3, right).

Fig. 4 shows SEM pictures of shear zone. Fine microstructures in nanometer range are visible. Moreover clear border between shear zone and the segment proves that deformation occurs without influencing segment area (Formation of the shear zones is much faster that the chip formation – one does not influence the other).

Fig. 5 shows top-down view of the segments. Inhomogeneity in the width of separate segments can be observed (Fig. 5, top). For heat treated states of the material this inho-

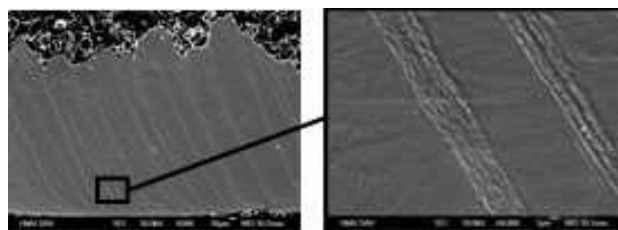


Fig. 4. SEM picture of secondary shear zone. Fine structure in nanometer range is visible

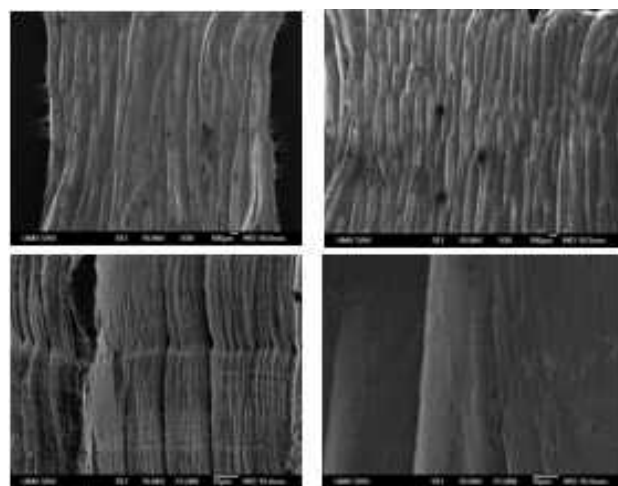


Fig. 5. Top-down view of the chips. Top: Inhomogeneity in width of separate segments on example for as-received (left) and aged (right) state. Bottom: Subsegmentation of separate segments for chips formed with low cutting speeds (left), and comparison of solid segment for high cutting speed (right)



mogeneity increases. Additionally, for low cutting speeds sub-segmentation of separate segments can be observed.

### 3.2. Alloy 625

In case of Alloy 625 the same transition between the two main regimes is observed. For the cutting speeds from 40 to 80 m min<sup>-1</sup> continuous regime is observed. For cutting speed 120 m min<sup>-1</sup> and higher segmentation is visible (Fig. 6). Average height of the chips and shear angle of the Alloy 625 shows the same results as for the titanium alloy, discussed above. The width of the separate segments is also inhomogeneous.

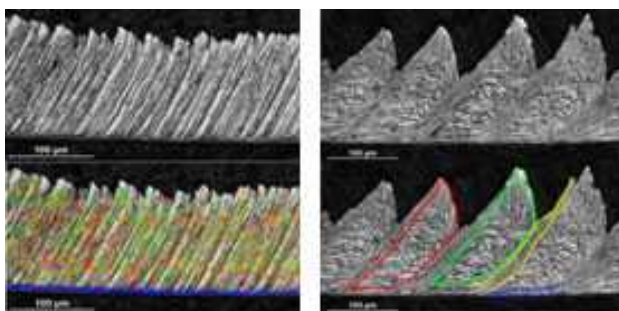


Fig. 6. Optical microscope pictures of Alloy 625 chips. Left: Continuous regime, Right: Segmented regime

## 4. Conclusions

During metal cutting of Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn and Alloy 625 different kinds of chips are formed. Two regimes have been observed: continuous regime, in which no localized deformation is visible (homogeneous deformation); and segmented regime, in which clear segments are separated by nanostructured shear zone. For Ti-15V-3Al-3Sn-3Cr, the transition speed leading to a change of chip formation mechanism was found between 20 m min<sup>-1</sup> and 40 m min<sup>-1</sup>. For Alloy 625 this speed is between 80 m min<sup>-1</sup> and 120 m min<sup>-1</sup>.

After observation of top-down view of analyzed chips, one can conclude that: The chip formation process (in orthogonal cutting) is unstable and inhomogeneous. Heat treatment (in case of titanium based alloy) increases further inhomogeneity of separate segments formation.

Scanning electron microscopy proved nanometer sized grains in shear zones structure and clear border between the shear zones and the segments. Nanostructure is caused by very high deformation localized in narrow shear zone followed by local rise of temperature reaching even 1000 °C through the formation<sup>3</sup>. Recrystallization occurs and the whole process of shear zone formation is faster than chip formation itself.

The research leading to these results has received funding from the European Union Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) under grant agreement No. PITN-GA-2008-211536, project MaMiNa. Financial support of the European Commission is therefore gratefully acknowledged.

## REFERENCES

1. Boyer R., Welsch G., Collins E.W.: *Materials Properties Handbook: Titanium Alloy*. ASM INT, 1994.
2. Leyens C., Peters M.: *Titanium and Titanium Alloys – Fundamentals and Applications 2003*, Wiley-VCH, Weinheim 2003.
3. Rösler J., Bäker M., Siemers C.: *Mechanisms of Chip Formation*. (H. K. Tönshoff, F. Hollmann, ed.), Hochgeschwindigkeitsspanen, Wiley-VCH, Weinheim 2004.
4. Rokicki P.: *Analysis of high-speed machining titanium alloys*. SAS Slovakia.
5. Reed R. C.: *The Superalloys, Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press, R.C. Reed 2006.
6. Rokicki P., Nowag K., Spatz Z., Fusova L., Durisin J., Ghisleni R., Siemers C.: *Rudy i Metale Niezazelazne*, 55, 7 (2010).

**P. Rokicki<sup>a</sup>, Z. Spatz<sup>a</sup>, L. Fusova<sup>a</sup>, K. Saksl<sup>a</sup>, C. Siemers<sup>b</sup>** (<sup>a</sup> Slovak Academy of Sciences, Institute of Materials Research, Kosice, Slovakia, <sup>b</sup> Technische Universität Braunschweig, Institut fuer Werkstoffe, Braunschweig, Germany): **Chip Formation Process Description Based on Hard to Machine Alloys (Ti-β AND Ni based)**

Titanium and Nickel based alloys, like Ti-15V-3Al-3Sn-3Cr (a precipitation hardened β-titanium alloy) and Alloy 625 are widely used in aerospace applications. Their machining, however, is difficult and expensive as their machinability is extremely poor. A thorough understanding of the chip formation process is needed to improve related metal cutting operations.

The aim of this article is to present the microstructure of Ti-15V-3Al-3Sn-3Cr and Alloy 625 chips prepared by turning. Titanium chips from different temperature states were analyzed and compared: as-received, solution treated and aged. Chips were obtained in different speeds with different depths of cut. The microstructure was analyzed by means of optical and electron microscopy. During the experiments, depending on the cutting conditions, continuous or segmented chips were formed. Narrow, highly deformed and grain oriented zone, so-called “shear zone”, separated individual segments. Different materials properties have been observed in shear zones and the segments.

The results of the chips analyses have finally been used, to develop free-machining alloys.

## ANALYSIS OF MICROSTRUCTURE OF ANNEALED ALLOY Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al AFTER DEFORMATION

**ZDENEK SPOTZ<sup>a</sup>, TONU LEEMET<sup>b</sup>, PAWEL ROKICKI<sup>a</sup>, LENKA FUSOVA<sup>a</sup>, KAREL SAKSL<sup>a</sup>, VELI-TAPANI KUOKKALA<sup>b</sup>, CARSTEN SIEMERS<sup>c</sup>**

<sup>a</sup> Slovak Academy of Sciences, Institute of Materials Research, Watsonova 47, Kosice, Slovakia, <sup>b</sup> Tampere University of Technology, Department of Materials Science, Korkeakoulunkatu 10, Tampere, Finland, <sup>c</sup> Technische Universität Braunschweig, Institut für Werkstoffe, Langer Kamp 8, Braunschweig, Germany  
me2dd@seznam.cz

Keywords: Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al, Deformation, Hopkinson Split Pressure Bar, Hard X-Rays

### 1. Introduction

The Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn alloy (or Ti-15-3) is a solute-rich  $\beta$ -titanium alloy, developed primarily to lower the cost of titanium sheet metal parts by reducing processing cost through the capability of being strip producible and its excellent room-temperature formability characteristics. The stabilization of  $\beta$ -phase is done by addition of vanadium and chromium, while aluminium is a  $\alpha$ -phase stabilizer. In addition, aluminium, vanadium, chromium and tin as alloying elements increase the mechanical properties of the titanium alloy. Titanium alloys can also be aged to attain a wide range of strength levels to meet the requirements of a variety of applications, in many cases replacing hot-formed Ti-6Al-4V and reducing the price of the final product<sup>1,2</sup>.

The mechanical behaviour of materials at high strain rates differs considerably from that observed at quasi-static or intermediate strain rates. During the production of semi-finished parts, several deformation steps (e.g., rolling or forging) are necessary, leading to different microstructures and properties especially at the rod ends. The aim of this work is therefore to investigate the microstructure-property relationships of solution treated Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn exposed to deformation at different strain rates.

### 2. Experiment material

For the experiments, a solute rich  $\beta$ -titanium Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn was annealed at 790 °C for 30 minutes and cooled to room temperature in air. Samples of the Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn alloy were electro discharge machined to cylinders with a diameter of 8 mm and a length of 6 mm. The specimens were deformed at three different strain rates,  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $1 \text{ s}^{-1}$  and  $10^3 \text{ s}^{-1}$ . Split Hopkinson Pressure Bar (SHPB) is the most widely used technique for conducting high strain rate tests in the range of

$10^2$  to  $10^4 \text{ s}^{-1}$ . The compression test apparatus consists of two slender bars, between which the small cylindrical specimen is sandwiched. The actual test is performed by impacting a striker bar to the free end of the first (incident) bar and by the consequent travel of the elastic stress pulse through the specimen, deforming it at a high rate. For the current research, a SHPB device with Maraging steel (YS ~ 1850 MPa) pressure bars at the Department of Materials Science of Tampere University of Technology was used. Low strain rate tests were conducted on standard 100 kN servohydraulic testing machines Instron 8800 and MTS 810 (ref.<sup>3,4</sup>).

After the test, samples were embedded in Polyfast embedding powder (Struers) and metallographic cuts were made by the following procedure: wet grinding of the samples using silicon carbide papers with water down to grit size P2500, followed by fine polishing with diamond, particle size 1  $\mu\text{m}$ , and rinsing with oil. To remove the surface oxide layer, the samples were finally polished by a mixture of OPS (grain size 0,06  $\mu\text{m}$ , Sommers company) and hydrogen peroxide 2:5. Finally, the samples for metallographic observation were etched in the Kroll reagent (100 ml of  $\text{H}_2\text{O}$ , 6 ml of  $\text{HNO}_3$ , 3 ml of HF).

The general microstructures were studied by means of optical microscopy (Olympus GX 71), while the microstructural details were investigated by a scanning electron microscope (JEOL JSM LV-5600). The microstructures of deformed specimens were compared with an undeformed as-prepared sample (in figures marked as “ref”). From the micrographs the grain sizes and shapes were determined by analytical software ImageJ<sup>5</sup>. Hardness measurements were carried out by a Vickers hardness tester Heckert 309/54. The conditions for all hardness measurements were the same, i.e., an indentation load of 10 kg was applied for 10 seconds.

High-energy X-ray diffraction measurements were performed at HASYLAB at DESY (Hamburg, Germany) on the experimental station BW5 using monochromatic synchrotron radiation of 100.6 keV ( $\lambda = 0.12327 \text{ \AA}$ ). The samples measured at room temperature were illuminated for 10 seconds by a well collimated incident beam of 1  $\text{mm}^2$  in cross-section. XRD patterns were recorded using a 2D detector (mar235 Image plate) in symmetric mode. The obtained XRD patterns were integrated to the scattering angle-intensity space by using the program Fit2D (ref.<sup>6</sup>). Phase analysis was performed by the CMPR (with database Logic)<sup>7</sup> and lattice parameter refinement by the PowderCell<sup>8</sup> computer programs.

### 3. Results

#### 3.1. Optical and Electron Microscopy

The microstructures of Ti-15-3 specimens deformed at strain rates,  $0.001 \text{ s}^{-1}$ ,  $1 \text{ s}^{-1}$  and  $1000 \text{ s}^{-1}$  are shown in Fig. 1 in Fig. 2. There were observed no significant changes in microstructure of specimens deformed at strain rates  $0.001 \text{ s}^{-1}$  and  $1 \text{ s}^{-1}$  compare to the undeformed state. The specimen de-

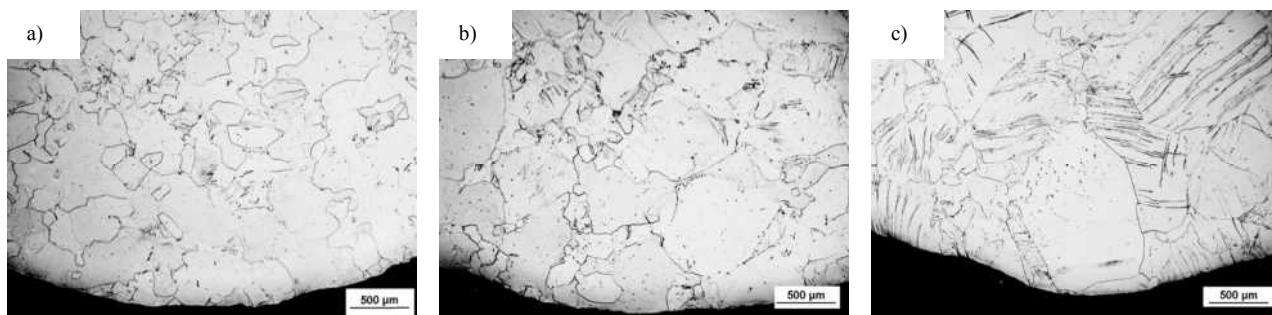


Fig. 1. Microstructure of solution treated Ti-15-3 deformed at strain rate 0.001 s<sup>-1</sup> a), 1 s<sup>-1</sup> b) and 1000 s<sup>-1</sup> c)

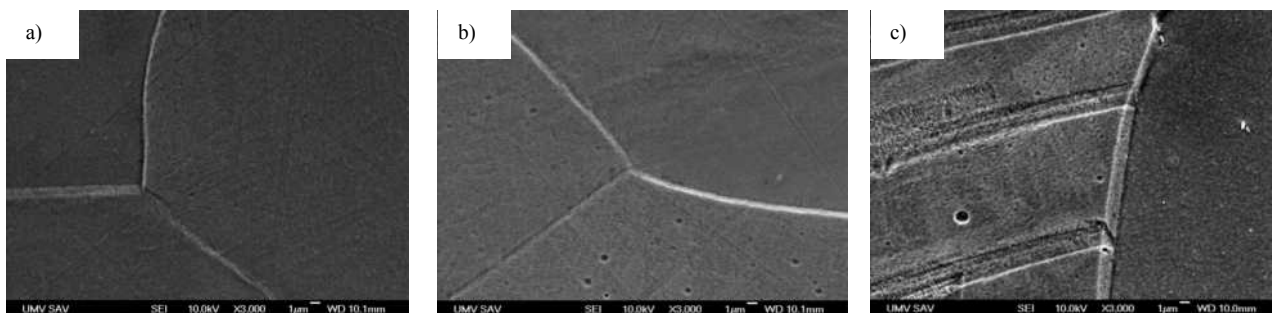


Fig. 2. Details in the microstructure of solution treated Ti-15-3 deformed at strain rate 0.001 s<sup>-1</sup> a), 1 s<sup>-1</sup> b) and 1000 s<sup>-1</sup> c)

Table I

Average grain size of deformed specimens

Strain rate [s <sup>-1</sup> ]	undeformed	0.001	1	1000
Grain size [μm]	178	168	169	168

formed at the strain rate of 1000 s<sup>-1</sup> shows significantly higher amount of deformation twins, as seen in Fig. 1c. A detailed view of the twins at a grain boundary is shown in Fig. 2c. The average grain sizes of the deformed specimens were compared with the reference sample, as shown in Tab. I. The average grain sizes of samples didn't change due to applied deformation in the range of studied strain rates.

### 3.2. Hardness

Tab. II shows the dependence of hardness on strain rate was observed for the specimens of Ti-15-3. No significant change in the hardness for specimens deformed within the tested range of strain rates.

Table II

Average hardness HV of deformed specimens

Strain rate [s <sup>-1</sup> ]	undeformed	0.001	1	1000
Hardness [HV]	278	274	268	270

### 3.3. X-Ray Diffraction

Fig. 3 shows the XRD patterns of tested specimens. Phase analysis proves the presence of only one phase in all samples, i.e., BCC β-Ti (S.G: Im3m). The Bragg peaks of this phase are labelled in Fig. 3. For deformed specimens of Ti-15-3 the calculated lattice parameters from the β-phase are shown in Tab. III in dependence of strain rate. For solution treated Ti-15-3 alloy the difference in lattice parameters for all deformed specimens is negligible compared to the undeformed state.

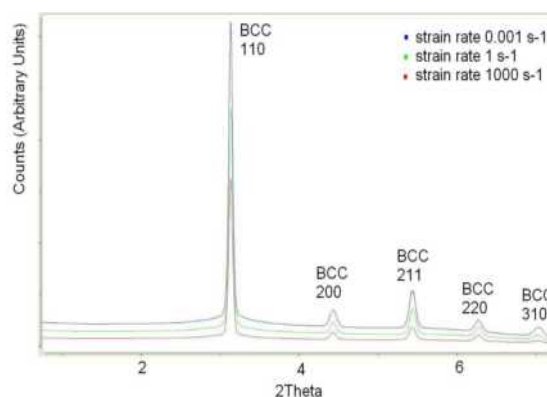


Fig. 3. XRD patterns of deformed specimens of Ti-15-3

Table III  
Average BCC lattice parameter of deformed specimens

Strain rate [ $s^{-1}$ ]	undeformed	0.001	1	1000
Lattice parameter [ $\text{\AA}$ ]	3.245	3.237	3.236	3.239

#### 4. Conclusions

In this work, we have compared the microstructure of solution treated Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn alloy after compressive deformation at strain rates ranging from  $0.001 s^{-1}$  to  $1000 s^{-1}$ . The samples deformed at the strain rate of  $1000 s^{-1}$  showed significantly higher amount of twins compared to the other deformation states. The twins result from the high initial energy required for the dislocation movement at this test condition. The average grain size and shape didn't show any changes for any of the tested specimens.

Only BCC  $\beta$ -phase was analysed for all deformed specimens. No significant changes were observed in the lattice parameter of specimens deformed in the studied range of strain ranges compared to the undeformed material. Also the hardness values measured for all deformed specimens were similar to the undeformed state, indicating that essentially no deformation strengthening takes place in this material.

*The research leading to these results has received funding from the European Union Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) under grant agreement No. PITN-GA-2008-211536, project MaMiNa. Financial support of the European Commission is therefore gratefully acknowledged. The hard-X-ray investigations were carried out at HASYLAB (DESY), Germany, beam line BW5.*

#### REFERENCES

1. Boyer R., et al.: *Materials Properties Handbook-Titanium Alloys*. ASM International, 1994
2. Smith W.: *Structure and Properties of Engineering Alloys*. (2nd ed.), McGraw-Hill, New York 1993.
3. Hokka M. et al.: *Mechanical Testing of Materials with the Hopkinson Split Bar Technique*.
4. Rämö J., Kuokkala V.-T., Vuoristo T.: *J. Mater. Process. Technol.* 2009.
5. Image J, software, <http://rsbweb.nih.gov/ij/>, actualised 2010.
6. Fit2D, software, <http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D/>, actualised 2004.
7. CMPR and LOGIC, software and database, <http://www.ncnr.nist.gov/programs/crystallography/software/cmpr/cmprdoc.html>, actualised 2006.
8. PowderCell, software, <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/powdcell/>

**Z. Spotz<sup>a</sup>, T. Leemet<sup>b</sup>, P. Rokicki<sup>a</sup>, L. Fusova<sup>a</sup>, K. Saksl<sup>a</sup>, V.-T. Kuokkala<sup>b</sup>, C. Siemers<sup>c</sup>** (<sup>a</sup> *Slovak Academy of Sciences, Institute of Materials Research, Kosice, Slovakia*, <sup>b</sup> *Tampere University of Technology, Department of Materials Science, Tampere, Finland*, <sup>c</sup> *Technische Universität Braunschweig, Institut für Werkstoffe, Braunschweig, Germany*): **Analysis of Microstructure of Annealed Alloy Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al after Deformation**

The aim of the current study is to investigate the microstructure-property relationships of solution treated Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn exposed to deformation at different strain rates. Samples of Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn alloy have been deformed in quasi-static and Hopkinson Split Pressure Bar experiments at strain rates between  $10^{-3} s^{-1}$  and  $10^3 s^{-1}$ . The resulting microstructures were investigated by means of optical microscopy, scanning electron microscopy, and hard x-ray diffraction. In addition, the hardness of the samples was measured. The size and shape of grains were determined and compared with the undeformed state.

## FRACTURE SURFACE ANALYSIS OF SELECTIVE LASER SINTERED POLYAMIDE

**MICHAELA VYROUBALOVÁ**

*Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, Czech Technical University in Prague, Karlovo náměstí 13, 121 35 Prague 2, Czech Republic  
michaela.vyroubalova@fs.cvut.cz*

Keywords: selective laser sintering, polyamide 12, fracture surface, microstructure

### 1. Introduction

Selective laser sintering (SLS) is one of the frequently used technologies suitable for rapid manufacturing of polymeric materials. In SLS a layer of heated powder is spread on a piston and selected areas are fused by laser, the piston is then lowered and the whole process repeated. For better understanding of correlation between manufacturing conditions and mechanical properties several investigations in the polymer surface microstructure have been presented in the literature. Liu-Lan et al.<sup>1</sup> studied the effect of the morphological development and fracture behaviour of the polyamide material manufactured by SLS method. It was shown the top surfaces of specimens built under different values of fill laser power, powder bed temperature and different slice thickness. It was presented that higher laser power improved the fusion between particles, higher bed temperature decreases the width and depth of pores. Moeskops et al.<sup>2</sup> approved the existence of spherulites within the laser sintered material. Spherulites were 50 µm in diameter, which was the equal size of an individual powder particle before sintering. Zarringhalam et al.<sup>3</sup> presented a microstructure of selective laser sintered parts, where it was demonstrated, that the unmelted particles were surrounded by spherulites. This occurred within larger powder grains while smaller grains were fully melted and thus recrystallized completely. It was reported<sup>6</sup> that the energy density influences the internal microstructure in terms on improper solidification when lower energy density is applied. Greater energy density improves mechanical properties and reduces the occurrence of pores inside the manufactured part. Van Hooreweder et al.<sup>4</sup> studied the microstructure of SLS polyamide 12 under dynamic tension and compression. Crack initiation started from inclusions in the material caused by improperly sintered powder particles. It was also found out, that the crack initiators were most usually porosities or areas with powder particles that were not fully melted<sup>5</sup>. In this paper a closer investigation has been done due to the fact that high quality micrographs are often missing. Closer investigation revealed the unique common features within the all fracture surfaces.

### 2. Experimental

Testing samples were manufactured by EOSINT P700 machine. As a testing material PA 2200 – Fine Polyamide, which is a powder on the basis of polyamide 12, was used. Two different energy densities and two different orientations were applied.

Microstructure of the fracture surfaces was studied with the help of scanning electron microscope JSM 7600F. Chosen fracture surfaces of tensile testing and charpy impact testing bars were examined. Prior to the SEM analysis, all fracture surfaces were deposited with thin aluminium layer in the vacuum evaporator to avoid charging.

### 3. Results and discussion

Firstly the fracture surfaces were studied from the general point of view. Ductile as well as brittle type of fracture was found among all samples, even though the ductile area portion increased with the higher energy density and also the orientation influenced the brittle-ductile behaviour of the specimen.

Fig. 1 shows the typical deformation behaviour of not fully melted particle. Inside the cracks several lines of macromolecules can be seen. Moreover spherulites grown around the unfused particle form the molten material. Fig. 2 shows another typical feature known as spherulite morphology. Spherulites are present due to the semicrystalline nature of this polymer. In Fig. 3 a porous morphology together with the crack propagation is presented. Pores act as initiators as well

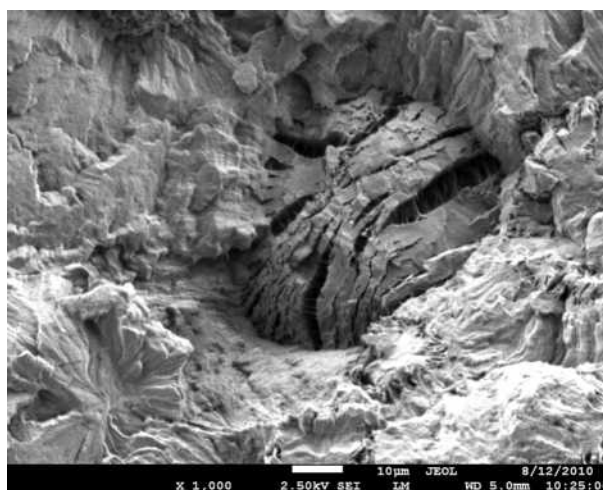


Fig. 1. Particle deformation

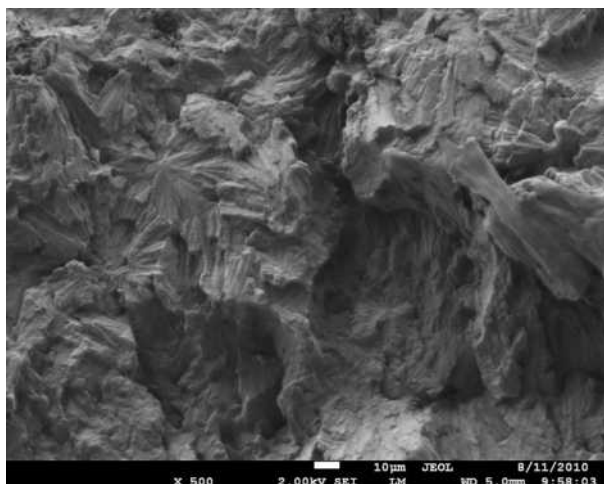


Fig. 2. Spherulites

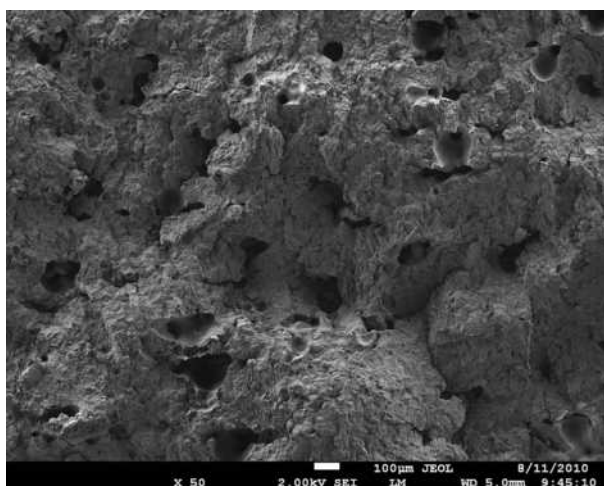


Fig. 3. Porosity

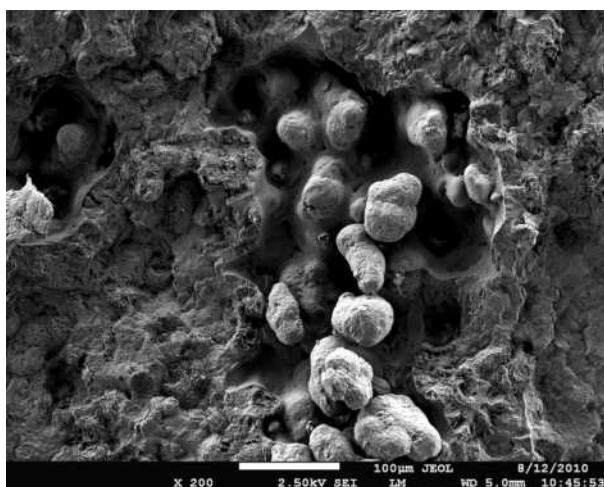


Fig. 4. Unsintered particles

as propagators of the brittle crack. The crack can more easily propagate from one pore to another thus increasing the propagation rate. Fig. 4 shows an unsintered area mostly to be found near the sample surface. These particles obtained too low laser energy, so they did not fully melt and fuse together.

The evaluation of fracture surface area of SLS samples revealed that great improvements in the technology itself have to be done in order to obtain better mechanical properties in general. For example better distribution of powder when spread onto the surface during manufacturing could minimize the presence of pores. Also the adjustment of laser power among the not properly sintered areas could avoid the easy crack initiation. Fracture surfaces correlate with the measured mechanical properties and clarify the ductile or brittle behaviour of the material.

*This paper has been supported by the CTU project SGS10/257/OHK2/3T/12 and by company Materialise that provided the samples.*

#### REFERENCES

1. Liu-Lan L., et al.: J. Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. 18/3, 60 (2003).
2. Moeskops E., et al.: *Proc. of the Solid Freeform Fabrication Symp. on Creep Behaviour of PA in SLS Univ. Texas in Austin, USA*, (2004).
3. Zarringhalam H. et al.: Mater. Sci. Eng., A 435-436, 172 (2006).
4. Van Hooreweder B., et al.: Polym. Test. 29/3, 319 (2010).
5. Jollivet T., et al.: Int. J. Mater. Form. 2/1, 697 (2009).

**M. Vyroubalová** (Czech Technical University in Prague, Czech Republic): **Fracture Surface Analysis of Selective Laser Sintered Polyamide**

Selective laser sintering (SLS) is one of the frequently used technologies suitable for rapid manufacturing of polymeric materials. In SLS a layer of heated powder is spread on a piston and selected areas are fused by laser, the piston is then lowered and the whole process repeated. For better understanding of correlation between manufacturing conditions and properties of sintered part, several studies have been done. In this study fracture surfaces of SLS polyamide 12 were analysed. Moreover variable manufacturing conditions were involved. Brittle and ductile fracture surfaces were found among all samples as well as characteristic microstructure features. It was shown that manufacturing conditions affect not only mechanical properties but also character of fracture surfaces.



## MEZNÍ STAVY PORUŠOVÁNÍ VLOŽKY VÁLCE MOTORU

**FRANTIŠKA PEŠLOVÁ<sup>a</sup>, EVGENIY ANISIMOV<sup>a</sup>, MIROSLAVA OBUCHOVÁ<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> České Vysoké Učení Technické v Praze, Fakulta strojní, Ústav materiálového Inženýrství, Karlovo nám. 13, 121 32 Praha 2, <sup>b</sup> Ústav fyzikálního inženýrství materiálů, Fakulta průmyslové techniky, Univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíně, Slovensko

frantiska.peslova@fs.cvut.cz, evgeniy.anisimov@fs.cvut.cz, obuchova@fpt.tnuni.sk

Klíčová slova: šedá litina, fosfidické eutektikum, mezní stav, vady struktury

### 1. Přístup k řešení daného problému

Vadou se rozumí každá odchylka rozměru, tvaru, struktury a vlastností materiálu od jejich předepsaných hodnot. Vady podle charakteru lze rozdělit na přípustné, které technické normy připouští. Vady opravitelné, které vhodným technologickým zásahem lze převést na vady přípustné. A vady nepřípustné, které se nesmí v daném výrobku vyskytovat. Na vznik vad a iniciací porušení v odlitcích, má velký vliv primární metalurgický proces.

Heterogenita struktury odlitku se může potom projevit ve velikosti zrna, chemickém složení, výskytu sulfidů, fosfidického eutektika, mikročistotě nebo v segregaci prvků. Pro zhodnocení struktury předkládaného materiálu bylo provedeno mikroskopické zkoumání, které umožnilo stanovit trhlinu, její charakter a případné změny struktury v jejím okolí. V této oblasti byla provedena chemická analýza prvků a zhodnocení matrice v okolí grafitických částic. Výskyt trhlín se identifikoval na povrchu pláště válce motoru pomocí kapilární metody, jejíž rozměr dosahoval až 40 mm.

Pro hodnocení velikosti, morfologie a rozložení grafitu byly vybrány vzorky leštěné (obr. 1). Další strukturální fáze a charakter kovové matrice šedé litiny se hodnotily na leptané struktuře, 2% Nital (obr. 2). Jednalo se o grafit lupínkový (I) s nerovnoměrným rozložením, kde se vyskytoval grafit (B) – růžicovitě rozložený a v některých lokalitách grafit (C), různé velikosti 4, 5 (obr. 2). Ferit ve struktuře nepřekročil obsah 3 %.

V matrici a v okolí grafitických lupínků byl zaznamenán výskyt nehomogenit (vměstků, obr. 3, 4) a dalších fází, které byly detekovány jako fosfidické eutektikum (obr. 5). Detailnějším zkoumáním (při zvětšení 300 až 400 násobném) se objevovaly lokality s výskytem vměstků, které v průběhu přípravy vypadly ze struktury obr. 3, nebo zůstaly v matrici, jak zobrazuje obr. 4, kde je vidět charakteristický tvar nevypadnutého vměstku. Tyto vměstky měly ostrohranný tvar, který odpovídá komplexům Fe-MnSi, a bylo i pozdější chemickou analýzou prokázáno (obr. 6).

Naleptaná struktura je výhodná pro identifikaci nežádoucích fází, kde následnou chemickou analýzou a zkouškami mikrotvrdosti bylo vyhodnoceno fosfidické eutektikum

(obr. 5). Toto fosfidické eutektikum netvoří souvislé síťoví, ale v průměru 30 až 80  $\mu\text{m}$  různě velké útvary. Charakter struktury fosfidického eutektika není lamelární ale pórovitý o různém průměru důlků (obr. 5b).

Na vybraných místech struktur byly plošně analyzovány oblasti fosfidického eutektika, perlitu, okolí grafitických částic a trhlín (obr. 6).

Chemická analýza prvků prokázala, že se jedná o nerovnoměrné rozložení zásadních prvků (Cr, P, S). Tato nerovnoměrnost vede při ochlazování k heterogennímu vylučování jednotlivých fází. Oblast bohatá na fosfor dokazuje, že se jedná o fosfidické eutektikum.

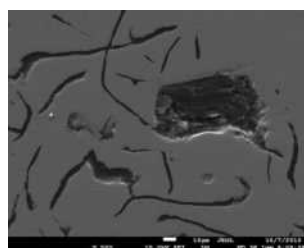
Studium rozložení prvků v okolí trhliny prokázalo, že tyto oblasti jsou bohaté na kyslík, který tvoří oxidy v trhlíně. Výskyt a charakteristické rozložení oxidů potvrzuje vznik



Obr. 1. Šedá litina bez leptání



Obr. 2. Šedá litina, lept. 2 % Nital



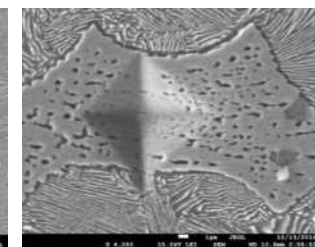
Obr. 3. Vypadnutý vměstek



Obr. 4. Tvar vměstků



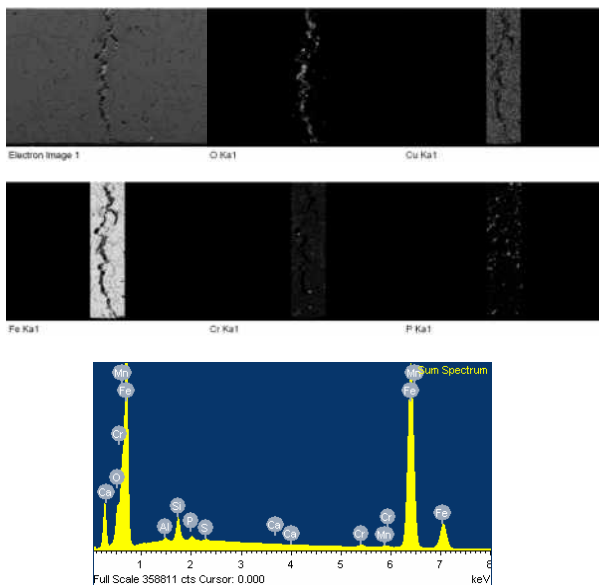
a



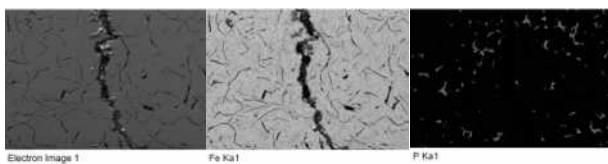
b

Obr. 5. Fosfidické eutektikum a jeho detail

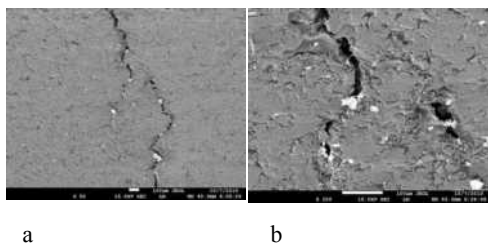
trhlin v období ochlazování tekuté fáze šedé litiny. Velký obsah fosforu způsobuje výskyt ternární fáze, která je tvrdá, křehká a nežádoucí z pohledu deformačně-napěťových stavů v objemu sledované struktury.



Prvek	hm. %	at. %
O K	4.81	14.54
Al K	0.36	0.64
Si K	2.53	4.36
P K	0.50	0.78
S K	0.17	0.26
Ca K	0.09	0.11
Cr K	0.51	0.47
Mn K	0.72	0.64
Fe K	90.31	78.20
Celkem	100.00	



Obr. 6. Plošná analýza chemických prvků v oblasti kořenu trhliny



Obr. 7. Oblast větvení trhliny

### 3. Závěry

Hodnocená grafitická šedá litina se vyznačovala různovitým rozložením lupinek grafitu což lze přisoudit nedokonalému očkování a nerovnoměrné rychlosti ochlazování odlitků.

Výskyt fosfidického eutektika cca 20 % ukazuje také na hluboké odsíření v těchto oblastech (viz. chemická analýza) a kumulací fosforu v mikrolokalitách. Z těchto poznatků lze konstatovat, že dochází v mikrostruktúře k velkým deformačně-napěťovým stavům, které způsobují iniciaci trhlin a podporují jejich šíření.

Výskyt a morfologie trhlin (obr. 7) zobrazuje trhliny, které se v objemu litiny větví a procházejí oblastí nerovnoměrného rozložení fosforu, případně jiných prvků.

Vady v lité struktúře ovlivňují mezní stavy deformace odlitků v takové míře, jak tyto vady ovlivňují elastické a průřezové charakteristiky. Vměstky, které mají jiné elastické charakteristiky než základní materiál, mohou ovlivňovat globální elastické charakteristiky základního materiálu. Necelistvost ovlivňuje průřezové charakteristiky. Vznik mezních stavů, v návaznosti na porušování soudržnosti materiálu souvisí s napjatostí v bodě tělesa, konkrétně s velikostí a časovým průběhem složek tenzorů napětí. Tyto napjatostní mezní stavy jsou superponovány dalšími vadami odlitku. V případě výskytu zbytkových napětí je nebezpečí, že se tyto budou za provozu více znásobovat ještě s napětími provozními. Velmi nebezpečná jsou tahová zbytková napětí, která se objevují v oblastech technologických trhlin a v místech koncentrátorů napětí, k nimž patří vměstky, staženiny, ale i dlouhé tenké lupinky grafitu.

Závěrem lze konstatovat, že takto vyrobená šedá litina nevyhovuje z pohledu porušení struktury, výskytu nežádoucích vměstků a také rozložením a velikostí grafitických lupinek. Prokázané heterogenity svědčí o nepřipustných vadách ve struktúře vložek válců motoru, které se nedají následnými technologickými procesy ani odstraniti ani eliminovat.

Článek vznikl za podpory EU projektu Inovační Centrum Diagnostiky a Aplikace Materiálů na ČVUT v Praze CZ.2.16/3.1.00/21037.

#### LITERATURA

1. Kuchař L., Drápala J.: *Metalurgie čistých kovů*. Nadávka R. Kammela, Košice 2000.
2. Pešlová F., Borkowski S.: *Opracowanie i redakcja naukowa*. Wydawnictwo Menedżerskie, Waszawa 2006.

F. Pešlová<sup>a</sup>, E. Anisimov<sup>a</sup>, M. Obuchová<sup>b</sup> (<sup>a</sup> České vysoké učení technické v Praze, Czech Republic, <sup>b</sup> Univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Slovakia): **Limit States Breaches Engine Cylinder Liners.**

This paper discusses the occurrence of undesirable defects of the cylinder engine shell with a particular focus on the limit state of the structure violation of cast material ASTM A-48-76.

## VZNIK TRHLINY A CHARAKTER LOMOVÝCH PLÔCH U TITÁNU S NANOŠTRUKTÚROU PRI NAMÁHANÍ V KRUTE

**IZABELA BERNÁTHOVÁ, MARTIN SOPKO**

*Katedra náuky o materiáloch, Hutnícka fakulta, Technická Univerzita Košice, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika  
izabela.bernathova@tuke.sk, martin.sopko@tuke.sk*

**Kľúčové slová:** ECAP, biomateriály, fraktografia, striácie, únava v krute

### 1. Úvod

Únava je proces prebiehajúci pri technickom využití materiálov s progresívnym a lokalizovaným štruktúrnym poškodením, ktoré nastáva v materiáli pôsobením cyklického zaťažovania. Maximálne hodnoty napätia pri zaťažovaní nedosahujú pevnosť materiálu a prevažne sú volené pod mezou klzu materiálu<sup>1</sup>. Únavu delíme na vysokocyklovú – počet cyklov  $10^3$  až  $10^8$  a nízkoocyklovú – počet cyklov menej ako  $10^3$  cyklov. Čím väčšia je amplitúda rozkmitu, tým je kratšia únavová životnosť. Únavová životnosť je ovplyvnená aj inými faktormi, ako napr. povrchová úprava, prítomnosť oxidačných alebo inertných prostredí, zvyškové napätia, teplota, atď. Únavový lom vzniká a šíri sa pôsobením premenlivých mechanických napätí a väčšinou sa iniciuje na povrchu v miestach koncentrácie napätia.

V technickej praxi z konštrukčných materiálov má veľký priestor pre použitie titán, resp. jeho zliatiny. Pomerne novou aplikačnou oblasťou titánu, ktorý má vysokú biokompatibilitu k živému organizmu je v medicínskej praxi. Vzhľadom na miniaturizáciu náhrad v ľudskom organizme sa hľadajú technológie zvyšovania užitočných vlastností<sup>7</sup> a to cestou napr. znižovania rozmeru zrna, ktorú umožňuje technológia uhlového pretláčania (ECAP).

Štruktúra a vlastnosti titánu po technológii spracovania uhlovým pretláčaním sú ešte v malej miere preskúmané. V prácach<sup>2,6</sup> sa venujú porovnaniu statických charakteristík komerčne čistého titánu s titánom po intenzívnej plastickej deformácii. Vzhľadom k tomu, že sa titán začína využívať pre biomedicínske účely je potrebné študovať okrem statických charakteristík aj jeho únavové vlastnosti pri cyklickom zaťažovaní. Z prác<sup>3–5</sup> sú známe výsledky únavových vlastností pri namáhaní v ťahu. Predkladaný príspevok sa zameriava na doplnenie poznatkov o únavových charakteristikách pri namáhaní v krute.

### 2. Materiál a metodika experimentu

Ako experimentálny materiál bol titán s nanoštruktúrou nTi o priemere tyče  $\varnothing 7,56$  mm pripravený technológiou ECAP – Equal Chanel Angular Pressing (uhlové pretláčanie kanálom rovnakého prierezu). Pri tomto technologickom procese dochádza k zmene štruktúry materiálu, t.j. zmenšeniu štruktúrných zŕn a taktiež k zmene mechanických vlastností, ktoré sú podstatne vyššie. Pre použitý experimentálny mate-

riál sú mechanické vlastnosti:  $R_{p0,2} = 1290$  MPa,  $R_m = 1310$  MPa,  $A_5 = 10,0$  %,  $Z = 51$  % a  $HV_{10} = 330$ . Únavové vlastnosti nTi boli sledované v podmienkach cyklického namáhania v krute pri súčiniteľovi nesúmernosti  $R = -1$  na únavovom stroji PWOG firmy Carl Schenck. Pre skúšku krutom boli vyrobené skúšobné tyče, ktorých tvar je na obr. 1, resp. spôsob upnutia na obr. 2. Priemer namáhaného drieku bol 6,0 mm a frekvencia zaťažovania 35Hz



Obr. 1. Tvar skúšobnej tyče s trhlinou pokrytou titánovým práškom na jej povrchu, zv. 4x

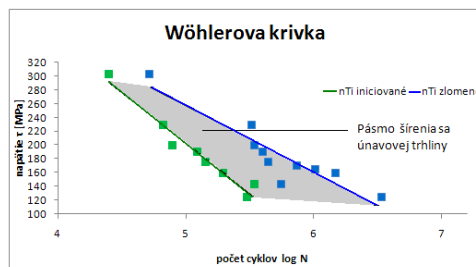


Obr. 2. Spôsob upnutia vzorky pri namáhaní v krute a tvorba viacerých trhlín titánového prášku na povrchu, zv. 4x

### 3. Experimentálne výsledky a ich rozbor

Na základe výsledkov únavových skúšok pri namáhaní v krute bola zostrojená závislosť napätie – počet cyklov, ktorá je graficky znázornená na obr. 3.

Pri daných podmienkach skúšky na únavu titánu s nanoštruktúrou boli sledované aj situácie okamihu iniciácie



Obr. 3. Wöhlerová krivka pri namáhaní v krute

trhliny, ktorá sa prejavila objavením Ti prášku na povrchu skúšanej vzorky (príklad prášku na povrchu je na obr. 1, obr. 2), resp. signalizáciou prístroja jeho vypnutím. Príklad objavenia sa produktov z únavového procesu na povrchu skúšobných tyčí doposiaľ v odbornej literatúre nebol opísaný. Okamih objavenia sa Ti prášku na povrchu sme definovali ako iniciáciu trhliny a tieto hodnoty počtu cyklov na obr. 3 vymedzujú počiatočné pásmo pre iniciáciu trhliny. Pri skúškach boli pozorované viaceré iníciačné pásma po obvode skúšanej vzorky ako to dokumentuje obr. 2. Naprašené miesta s nárastom počtu cyklov sa predlžovali, resp. šírka naprašeného miesta sa zväčšovala. V týchto miestach sa vytvorila trhlina (resp. viacero trhlín s iníciačným charakterom) ktorá bola orientovaná rovnobežne s osou vzorky. Detailný pohľad na trhlinu je na obr. 4. Povrch materiálu na skúšobných vzorkách počas iniciácie mikrotrhlín je všeobecne bez zvláštnych makroskopicky pozorovateľných znakov. Usudzuje sa, že niektoré častice sekundárnych fáz, alebo inklúzie môžu iniciovať únavovú trhlínu, ktorá rastie do rozmeru, ktorý už môže byť detekovaný. Keď prasklinu označíme za makrotrhlínu, je vecou definície a rozlišovacej schopnosti analýzy.



Obr. 4. Vznik prvotných trhlín na skúšobných vzorkách v smere osi vzorky, zv. 4x

K porušeniu dochádzalo pozdĺž osi vzorky a v šmykových rovinách pod uhlom  $45^\circ$  nastalo dolomenie, obr. 5. Objavili sa aj prípady keď sa zo vzorky odlúpila časť tyče z namáhaného drieku. Počty cyklov pri ktorých nastalo porušenie vzoriek ukončuje pásmo šírenia únavovej trhliny a predstavuje šikmú vetvu Wöhlerovej krivky, obr. 3.



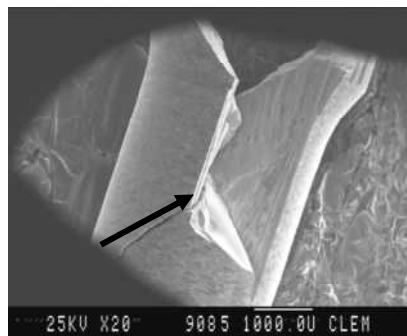
Obr. 5. Dolomenie nTi pod cca  $45^\circ$  uhlom

Z nameraných výsledkov týkajúcich sa počtu cyklov do porušenia od aplikovaného napätia  $\tau$  bola šikmá vetva únavovej závislosti matematicky opísaná parametrickou rovnicou priamky (1), s najmenšími odhadmi metódou najmenších štvorcov. Pre uvedenú rovnicu (1), boli stanovené hodnoty a, b a parametrická rovnica nadobudla tvar:

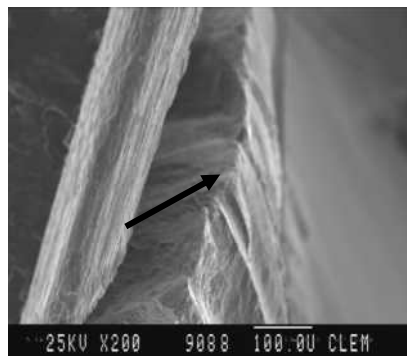
$$\log N = 7,6692 - 0,0104 \tau \quad (1)$$

Výsledky fraktografického pozorovania dokázali rozdielnosť lomových charakteristík, najmä v prípadoch, keď vzorky vykazujú značné štruktúrne odlišnosti a rozdielne mechanické vlastnosti. Titánové materiály sa vyznačujú mnohotvárnosťou porušovania. Na lomových plochách môžeme sledovať transkryštalické štiepne porušenie a zmiešaný lom. Charakteristický pohľad na porušené skúšobné tyče z nanoštruktúrneho titánu je na obr. 6, 7 a 8.

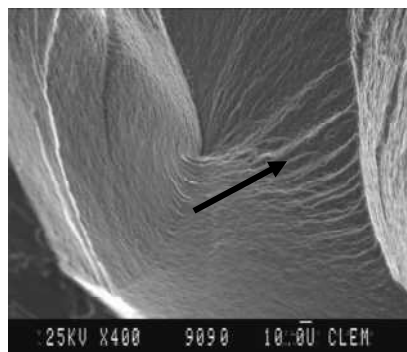
Povrchy únavových lomov v čistom titáne sú charakterizované aj výskytom striácií. Výskyt striácií je dôkazom toho, že študovaný lom je únavový<sup>1</sup>. Domnievame sa, že každá



Obr. 6. Šípka znázorňuje iníciačné miesto na lomovej ploche nTi



Obr. 7. Šípka znázorňuje terasovité šírenie lomu u nTi

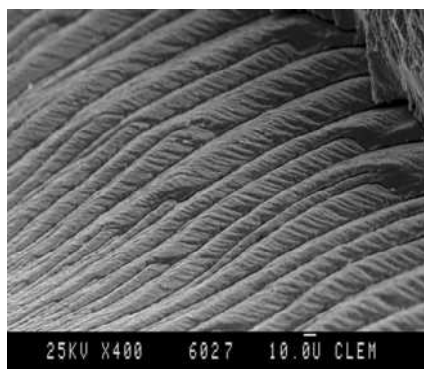


Obr. 8. Šípka znázorňuje oddychové čiary na lomovej ploche u nTi



striácia reprezentuje jeden zaťažovací cyklus a vzdialenosť medzi následnými striáciami je úmerná rýchlosti rastu únavovej trhliny v danom okamihu.

Pomocou odpočinkových čiar a tvaru striácií, obr. 9 sa môžeme dostať k miestu iniciácie únavového lomu, ale ich neprítomnosť nevylučuje, že lom nevznikol únavovým procesom. V takýchto prípadoch charakteristickým znakom únavového lomu môže byť mierne terasovité šírenie lomu, objavenie sa tzv. krížových čiar, vláknitý lom, alebo prítomnosť početných trhlín, rovnobežných s postupujúcim frontom únavovej trhliny. V oblasti finálneho lomu výskyt postupových čiar a striácií už nie je pozorovateľný. Charakteristický povrch únavového lomu so striáciami je znázornený na obr. 9.



Obr. 9. Striácie na lomovej ploche u nTi

#### 4. Záver

Na základe vykonaných skúšok na vzorkách z čistého titánu s nanoštruktúrou nTi môžeme konštatovať nasledovné:

Únavový proces u titánu s nanoštruktúrou priebeha iniciáciou trhliny, ktorej predbieha tvorba titánového prášku na povrchu vzorky.

Iniciačné miesta na povrchu boli zistené na viacerých miestach po obvodu skúšaných vzoriek

Hlavná trhlina sa šíri pozdĺžne v smere osi vzorky, kde sú maximálne normálové napätia a dolomenie vzniká pod uhlom cca 45°.

#### LITERATÚRA

1. Hrivňák I.: *Fraktografia*. Slovenská Technická Univerzita, Materiálovotechnologická fakulta, Bratislava 2009.
2. Petruželka J., et al.: *Čes. Stomat.* 106, 72 (2006).
3. Semanova I. P., et al.: *Mater. Sci. Ing. A* 503, 92 (2009).
4. Valiev R. Z., et al.: *Adv. Eng. Mater.* 8, 10 (2008).
5. Cavaliere P.: *Int. J. Fatigue* 31, 1476 (2009).
6. Greger M., Kocich R., Černý M., Kander L.: *Metal 2009, Hradec nad Moravicí, 19.-21. 5 2009*. TANGER s.r.o. 2009.
7. Pernis R.: *Teória a technológia výroby kalíškov*. TnUAD v Trenčíne, Trenčín 2009.

**I. Bernáthová, M. Sopko** (*Department of Materials Science, Faculty of Metallurgy, TU of Košice, Slovakia*): **Crack Formation and the Character of Fractured Surfaces of Nano-Titanium in Torsion Loading**

In article is analyzed the fracture process of titanium with the nanostructure produced by ECAP in torsion loading. The fracture process is overshooting by the cracks formation parallel to the specimen axis and is finalized by the angle of 45 degrees to it. The titanium powder has been observed on the crack surfaces which indicated the crack initiation. The fractured surfaces showed the features of transcrystalline cleavage fracture and the areas with the striations.

## ANALÝZA KVALITY ZVAROVÝCH SPOJOV PLYNOVODNÉHO POTRUBIA

### TOMÁŠ VAŠKO

Montrúr, s.r.o. Košice, Medená 21, 040 17 Košice Barca,  
Slovenská republika  
vasko@montrur.sk

Kľúčové slová: zváranie, zvariteľnosť, trhliny, parametre zvárania, prídavné materiály

### 1. Úvod

Pri neustále rastúcej produkcii chemických látok a technických plynov vo svete, je aktuálna požiadavka na bezpečné skladovanie a prepravu týchto pre človeka nebezpečných produktov. Pri výstavbe rúrovodov je potrebné venovať pozornosť najmä miestam, v ktorých vznikajú uzly pre výstavbu nových vetiev a to konkrétne miestam napojenia nových častí na už existujúce systémy. Tieto uzly sú kritickými miestami a vyžadujú si znalosti a skúsenosti, čo sa týka použitých materiálov rúr, ich správania sa pri zváraní, technológií zvárania, eliminácie pnutí a deformácií. Bezpečnosť prevádzkovania kladie na rúry v zabudovaných plynovodoch vysoké požiadavky na pevnostné, plastické a najmä krehkoložné vlastnosti. Potrebu zvyšovania účinnosti prepravy plynu je možné riešiť zväčšovaním priemeru rúr alebo zvyšovaním prepravných tlakov.<sup>1,2</sup>

Bezpečnosť potrubných systémov a kvalita zvarov je overovaná množstvom nedeštruktívnych a deštruktívnych metód.

Dosiahnuť vysokú kvalitu zvarového spoja znamená zosúladiť vhodný prídavný materiál k základnému materiálu, taktiež navrhnúť vhodnú metódu zvárania ako aj podmienky zvárania a to všetko v súlade s platnými európskymi normami.<sup>2,3</sup>

Cieľom príspevku je analýza kvality zvarových spojov spojenia existujúceho plynovodného potrubia s novou vetvou v zmysle platných smerníc a predpísaných metód kontroly, ktoré majú zabezpečovať spoľahlivosť celého systému.

### 2. Použité materiály a metódy hodnotenia kvality

Na realizáciu výstavby novej vetvy plynovodného potrubia bolo potrebné na existujúce plynovodné potrubie vonkajšieho priemeru  $D_1 = 720$  mm s hrúbkou steny 8 mm, vyrobeného z materiálu P295GH EN 10208-2/2-92 napojiť potrubie s vonkajším priemerom  $D_2 = 720$  mm s hrúbkou steny 10 mm z termomechanicky valcovanej ocele L450MB EN 10208-2/96+AC/96, ktorých chemické zloženie a mechanické vlastnosti deklarované výrobcom sú uvedené v tab. I až IV.

Tabuľka I

Chemické zloženie materiálu P295GH dané výrobcom v %

C	Si	Mn	V	Nb	Ti	Al	Cu	Ni
0,18	0,35	1,4	0,01	0,01	0,03	0,02	0,14	0,28
Cr	Mo	S	P	Fe				
0,2	0,07	0,025	0,03	zvyšok				

Tabuľka II

Chemické zloženie materiálu L450MB dané výrobcom v %

C	Si	Mn	V	Nb	Ti	Al	N	Cu
0,14	0,45	1,5	0,1	0,05	0,05	0,03	0,1	0,2
Ni	Cr	Mo	S	P	Fe			
0,3	0,25	0,06	0,025	0,025	zvyšok			

Tabuľka III

Mechanické vlastnosti materiálu P295GH dané výrobcom

$R_m$ [MPa]	$R_e$ [MPa]	KV [kJ/m <sup>2</sup> ]	$A_5$ [%]
460–520	≥ 295	≥ 27	≥ 22

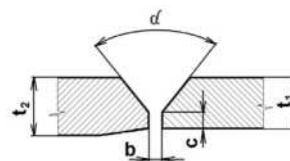
Tabuľka IV

Mechanické vlastnosti materiálu L450MB dané výrobcom

$R_m$ [MPa]	$R_{p0,5}$ [MPa]	KV [kJ/m <sup>2</sup> ]	$A_5$ [%]
535	450–570	≥ 41	≥ 18

Rúry boli zvárané metódou 111 v zmysle STN EN ISO 4063. Príprava zvarových hrán sa uskutočnila trieskovým obrábaním a brúsením na rozmery dané STN EN ISO 9692-1 obr. 1.

Chemické zloženie zváraných materiálov presiahlo hodnotu uhlíkového ekvivalentu CEV podľa rovnice (1) a preto



Obr. 1. Úprava zvarových hrán spájaných potrubí;  $t_1 = 8$  mm;  $t_2 = 10$  mm;  $b = 3,0$  mm;  $c = 2,0$  mm;  $\alpha = 60^\circ$



bolo potrebné použiť predhrev vo výške 130 °C. Predhrev miesta zvaru sa realizoval pomocou kyslíko-acetylenového plameňa. Výška teploty bola kontrolovaná pomocou termokriedy a bezdotykovými teplomerami.

$$CEV = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Cr + Mo + V}{5} + \frac{Cu + Ni}{15} \leq 0,43 \quad (1)$$

Teplota interpass bola 150°C. Zváranie sa uskutočnilo nepriamou polaritou v polohe HL-045 STN EN ISO 6947, na zariadení ESAB Arc 251. Obvodový V zvar bol vyhotovený v troch vrstvách. Koreňová vrstva bola vyrobená obalenou elektródou OK 48.00 (E 42 4 B 42 H5 EN ISO 2560-A) s priemerom  $\varnothing$  2,5 mm. Výplňové a krycie vrstvy elektródami OK 74.70 (E 50 4 Z B 42 H5 EN ISO 2560-A) s priemerom  $\varnothing$  3,2 mm z produkcie ESAB Vamberg. Chemické zloženie a mechanické vlastnosti elektród udávané výrobcom sú v tab. V až VIII. Použitie parametre zvárania sú v tab. IX.

Tabuľka V

Chemické zloženie prídavného materiálu OK 48.00 (v %)

C	Si	Mn	S	P	Fe
0,06	0,5	1,2	0,02	0,015	zvyšok

Tabuľka VI

Mechanické vlastnosti prídavného materiálu OK 48.00

R <sub>m</sub> [MPa]	R <sub>e</sub> [MPa]	KV [kJ/m <sup>2</sup> ]	A <sub>5</sub> [%]
540	445	(-40°C) 70	29

Tabuľka VII

Chemické zloženie prídavného materiálu OK 74.70 (v %)

C	Si	Mn	Mo	S	P	Fe
0,08	0,38	1,43	0,43	0,015	0,015	zvyšok

Tabuľka VIII

Mechanické vlastnosti prídavného materiálu OK 74.70

R <sub>m</sub> [MPa]	R <sub>e</sub> [MPa]	KV [kJ/m <sup>2</sup> ]	A <sub>5</sub> [%]
540	445	(-40°C) 80	29

Tabuľka IX

Použitie parametre zvárania plynovodu

Vrstva	Ø elektródy [mm]	Zvárací prúd [A]	Napätie [V]	Rýchlosť zvárania [mm/s]	Teplný príkion [kJ/mm]
1	2,5	85	23	0,75–1,35	1,4–2,7
2	3,2	105	24	0,9–1,2	2,1–2,8
3	3,2	105	24	0,9–1,2	2,1–3,0

Kvalita zhotovených zvarových spojov bola posudzovaná nedeštruktívnymi a deštruktívnymi skúškami.

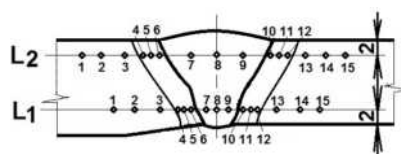
Pre plynovodné potrubia boli použité nasledujúce nedeštruktívne skúšky zvarových spojov. Vizuálna skúška podľa STN EN 970, vyhodnocovaná podľa STN EN ISO 5817. Kapilárna metóda podľa STN EN 571-1, vyhodnocovaná podľa STN EN ISO 23277. Skúška bola realizovaná pomocou indikačnej sady Diffu-therm. Prítomnosť vnútorných chýb bola overená pomocou prežarovacej skúšky na zariadení GAMMAMAT Z80 podľa STN EN 1435a vyhodnocované podľa STN EN 12517.

Deštruktívnymi skúškami zvaru boli:

Skúška ťahom zvarového spoja s priečnym zvarom sa uskutočnila v súlade s STN EN 895 na hydraulickom trhácom zariadení ZD 40.

Skúška lámavosti bola realizovaná podľa STN EN ISO 5173 na hydraulickom trhácom stroji ZD 40. Použité boli podpery s polomerom R = 25mm a rozstupom 80mm. Vzorky boli zaťažované ťhóm s priemerom D = 50mm z líčnej strany zvaru (FBB) a zo strany koreňa (RBB).

Skúška tvrdosti tupého spoja podľa Vickersa bola realizovaná v zmysle STN EN 1043-1 na vzorkách pripravených podľa STN EN ISO 6507. Na priečných výbrusoch zvarového spoja bola tvrdosť hodnotená v dvoch línách L<sub>1</sub> a L<sub>2</sub> podľa schémy na obr. 2. Tvrdosť bola meraná na zariadení HPO 250 pri zaťažení 98,1 N.



Obr. 2. Schéma merania tvrdosti HV10

Skúška rázom v ohybe definovaná podľa STN EN 148-1 pre základný materiál a podľa STN EN 875 pre zvarový kov a tepelne ovplyvnenú oblasť sa uskutočnila teplote skúšobných vzoriek -20 °C, pomocou kyvadlového kladiva PSWO 30.

Makroskopický a mikroskopický rozbor zvarových spojov bol realizovaný v zmysle STN EN 1321 v súlade so stanoveným postupom skúšania zvarov podľa STN EN ISO 15614-1. Analýzy štruktúr sa uskutočnili na svetelnom mikroskope Olympus CX-31. Pre zvýraznenie mikroštruktúry výbrusov bolo použité leptanie 3 % roztokom HNO<sub>3</sub> (Nitalom).

### 3. Analýza výsledkov

Vizuálnou skúškou podľa STN EN ISO 5817 bol potvrdený stupeň kvality B. Kapilárnou skúškou podľa STN EN 1289 stupeň 2X. Prežarovacou metódou STN EN 12517 úroveň 1 a podľa STN EN ISO 5817 stupeň B. Nedeštruktívnou kontrolou nebola zistená prítomnosť povrchových resp. vnútorných chýb vo zvarovom spoji a hodnotený zvarový spoj je možné klasifikovať ako vyhovujúci.

Základnou deštruktívnou skúškou zvarových spojov bola skúška ťahom STN EN 895, ktorej výsledky sú prezentované v tab. X. K deštrukcii všetkých skúšobných vzoriek

Tabuľka X

Namerané hodnoty únosnosti zvarových spojov

Vzor- ka	t [°C]	Skúšobné vzorky			F <sub>m</sub> [kN]	R <sub>m</sub> [kN]	Miesto lomu
		a <sub>0</sub> [mm]	b <sub>0</sub> [mm]	S <sub>0</sub> [mm <sup>2</sup> ]			
1.	20	10,7	20,0	214	104,7	485	ZM
2.	20	10,8	20,0	216	105,2	488	ZM
3.	20	10,8	20,0	216	105,8	491	ZM
4.	20	10,7	20,0	214	105,2	488	ZM
5.	20	10,8	20,0	216	105,5	490	ZM

došlo v základnom materiály P295GH, mimo zvarového spoja.

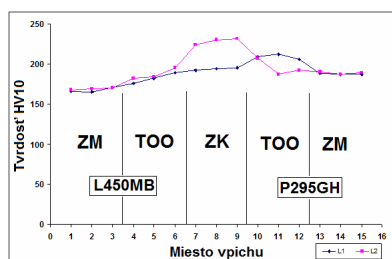
Zvarový spoj vyhovел skúške lámavosti do predpísaného uhla ohybu  $\alpha$  180°, keďže v mieste ohybu nebola na skúšobných vzorkách (FBB a RBB) v mieste spoja zaznamenaná prítomnosť trhlín.

Z analýzy výsledkov tvrdosti vyplýva, že maximálne hodnoty tvrdosti na línii L1 boli namerané v TOO<sub>P295GH</sub> a to 212 HV10. Na línii L2 boli maximálne hodnoty tvrdosti zistené vo zvarovom kove a to 231 HV10, čo je prezentované v grafe na obr. 3.

Výsledky skúšky rázom v ohybe sú prezentované v tab. XI.

Z hodnôt priemernej rázovej húževnatosti v tab. XII vyplýva, že najvyššiu hodnotu KCV vykazoval základný materiál P295GH a to 180 J cm<sup>2</sup> a najnižšiu hodnotu zvarový kov 105 J cm<sup>2</sup>.

Makroštruktúrna analýza preukázala dobrú kvalitu zvarových spojov obr. 4. Rozmery zvarového spoja sú zodpovedajúce priemerom použitých prídavných materiálov a parametrom zvarovania.



Obr. 3. Graf nameraných hodnôt tvrdosti zvarového spoja

Tabuľka XI

Priemerné hodnoty rázovej húževnatosti

Vzorka	Rozmery vzoriek			KV [J]	KCV [J cm <sup>2</sup> ]
	b [mm]	h [mm]	S [cm <sup>2</sup> ]		
ZM <sub>L450MB</sub>	7,5	8	0,6	98	163
VHT 1,5/1	7,5	8	0,6	79	131
VWT 0/1	7,5	8	0,6	63	105
VHT 1,5/1	7,5	8	0,6	86	143
ZM <sub>P295GH</sub>	7,5	8	0,6	108	180

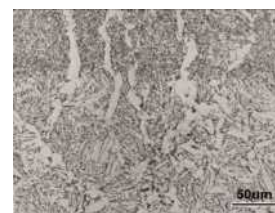


Obr. 4. Makroštruktúra hodnoteného zvarového spoja

Mikroštruktúra (ZM) L450MB na obr. 5 bola klasifikovaná ako polyedrická, fericko-perlitická. Základný materiál P295GH má jemnozrnnú polyedrickú feriticko-perlitickú štruktúru, s riadkovito usporiadaným perlitom. V štruktúre sa nachádza zmes polyedrického a tiež acikulárneho feritu.



Obr. 5. Mikroštruktúra L450MB



Obr. 6. Mikroštruktúra ZK

Zo strany materiálu L450MB bol v TOO zaznamenaný plynulý rast zrn feriticko perlitickej štruktúry obsahujúcej hrubé zrná acikulárneho feritu. V prechodovej oblasti zo ZM do TOO ocele P295GH, bolo možné pozorovať plynulý rast veľkosti zrn, feriticko-perlitickú štruktúru s hrubozrnným acikulárnym feritom. Na prechode TOO do ZK bola pozorovaná hornobainitická štruktúra.

Zvarový kov na obr. 6 má liacu štruktúru tvorenú jemnozrnným acikulárnym feritom, horným bainitom a polygonálnym feritom vylúčeným po hraniciach transkryštalických dendritov.

#### 4. Záver

Na základe analýzy výsledkov experimentov je možné konštatovať, že zvolené prídavné materiály a zvaracie parametre umožňujú vytvorenie kvalitných zvarových spojov na prezentovaných materiáloch plynovodných potrubí.

Plynovodné potrubia patria k zariadeniam, ktorých výstavba podlieha prísny smerniciam a normám. Spôsob vyhotovenia musí byť v súlade s WPQR, ktorých súčasťou sú aj prezentované analýzy. Rozsah týchto analýz môže byť na základe požiadaviek odberateľa doplnený aj o skúšky náchylnosti ku koróznemu praskaniu<sup>4</sup> podľa normy NACE TM 0284-96 a pod.

#### LITERATÚRA

- Bošela M., Varga V., Viňáš J., Bernasovský P.: Acta Mech. Slovaca 2, 181 (2002).
- Viňáš J.: Svět svaru 12, 14 (2008).
- Viňáš J.: Konstrukce 7, 41 (2008).
- Bošela M., Varga V., Viňáš J.: CO-MAT-TECH 2002, Trnava STU, 213 (2002).

**T. Vaško** (*Montrúr, s.r.o. Košice, Košice, Slovakia*):  
**Analysis of the Quality of Gas Pipeline Welded Joints**

The article deals with analysis of the quality of welded joints of two different steel pipes made of steel P295GH EN 10208-2/2-92 and L450MB EN 10208-2/96 + AC/96. Welding was carried out by Manual Metal Arc Welding method. The quality of welded joints was evaluated by non-destructive and destructive methods. This paper presents only part of the full range of tests realised on welded joints. On cross-cuts the welds were made macroscopic and microscopic analysis. There was also assessed the suitability of the welding parameters and welding wires.

## DEFORMÁCIA MATERIÁLU POD OBROBENÝM POVRCHOM PRI VÝROBE DIER VRTANÍM DO AUSTENITICKEJ NEHRDZAVEJÚCEJ OCELE

JOZEF JURKO<sup>a</sup>, MIROSLAV DŽUPON<sup>b</sup>, ANTON PANDA<sup>a</sup>, MÁRIO GAJDOŠ<sup>c</sup>, IVETA PANDOVÁ<sup>a</sup>

<sup>a</sup> FVT TU Košice so sídlom v Prešove, Štúrova 31, 080 01 Prešov, <sup>b</sup> UMV SAV Watsonova Košice, <sup>c</sup> ELBA a.s. Kremnica, ČSA 264/58, 967 01 Kremnica, Slovensko  
mgajdos@elba.sk

Kľúčové slová: plastická deformácia, oceľ 1.4301, obrobený povrch, opotrebovanie nástroja

### 1. Úvod

Každá metóda technológie obrábania zanecháva na povrchu určité charakteristické znaky, formuje konkrétny stav obrobeného povrchu. Na obrobenej ploche vznikajú makronerovnosti a mikronerovnosti. Silovým účinkom pracovného nástroja pri obrábaní sa tenká povrchová vrstva pod obrobeným povrchom deformuje. V dôsledku deformácie a ohrievania teplotom, ktoré vždy proces obrábania sprevádza, tvoria sa v tejto vrstve napätia a menia sa jej fyzikálno-mechanické vlastnosti. Súbor charakteristík, ktoré určujú stav obrobeného povrchu, sa nazýva tzv. technologickou dedičnosťou<sup>1</sup>, ktorá utvára budúce prevádzkové vlastnosti, t.j. formuje funkčnosť povrchov. Vrtanie je jednou z najpoužívanejších technológií výroby dier, ale veľmi málo informácií je známych o riešení negatívnych javov, ktoré vznikajú v zóne rezania. Medzi tieto negatívne javy patrí hlavne vznik ostrín na začiatku a na konci diery, a zmena mechanických vlastností tzv. spevnenie vrstvy pod obrobeným povrchom. Zvlášť sa tieto negatívne javy prejavujú hlavne pri obrábaní ťažkoobrábateľných materiálov, pri obrábaní vnútorných konštrukčných prvkov (napr. dier) a z hľadiska rozmerovej rady (napr. pre diery do priemeru  $D = 8$  mm).

Problém výroby dier s priemerom do  $D = 8$  mm je v tom, že 30 až 35 % týchto dier nezodpovedá požadovaným predpísaným požiadavkám. Rezné nástroje – skrutkovicové vrtáky ako monolity (z materiálov HSS + 8 % Co alebo zo spekaných karbidov) sa poškodzujú a dochádza k ich opotrebovaniu. Veľmi často je výsledkom poškodenia nepredvídaná deštrukcia rezných nástrojov, a tým sa znižuje ich životnosť. Na základe skúsenosti z praxe a realizovaných experimentov za ostatných 15 rokov, je možné konštatovať, že životnosť skrutkovicových vrtákov sa znižuje o 30 až 40 %. Austenitické nehrdzavejúce ocele sú charakteristické vysokou húževnatosťou, nízkou tepelnou vodivosťou a vysokým stupňom spevnenia obrobeného povrchu po obrábaní<sup>8</sup>. Z hľadiska obrábatelnosti nehrdzavejúcich ocelí má veľký význam hlavne spevnenie obrobeného povrchu. Nízka tepelná vodivosť spôsobuje nepriaznivé tvorenie a tvarovanie triesky v strižnej rovine<sup>8</sup>, a preto pre materiály rezných nástrojov je potrebné aplikovať spekané karbidy.

Článok prezentuje výsledky hodnotenia deformácie vrstvy materiálu pod obrobeným povrchom pri vrtaní austenitickej nehrdzavejúcej ocele 1.4301.

Pri obrábaní nehrdzavejúcich ocelí dochádza často ku tvoreniu nárastku, čo má vplyv na znižovanie životnosti nástrojov<sup>2,6</sup>. Všeobecne platí, že pri nástrojoch zo spekaných karbidov sú dominantné tieto mechanizmy opotrebovania – v poradí: abrazívny, adhézny, difúzny a chemický<sup>4,7</sup>.

### 2. Experimentálna časť

Štúdie skúmania obrábatelnosti materiálov sú často zamerané na výsledok hodnotenia trvanlivosti rezných nástrojov. Opotrebovanie rezného nástroja je parameter, ktorý môžeme skúmať aplikáciou optického svetelného mikroskopu. Výskum zóny rezania ako interakcie nástroj-obrobok, efektívne analyzujeme na Scanning Electron Microscopy (SEM).

#### 2.1. Testovaný materiál

Pre experiment bol navrhnutý materiál 1.4301 s chemickým zložením podľa tab. I, ktorý sa výhodne aplikuje na výrobu výrobkov pre potravinársky priemysel. Chemické zloženie nehrdzavejúcej ocele je uvedené v tab. I. Základné fyzikálne vlastnosti ocele 1.4301 sú uvedené v tab. II.

Tabuľka I  
Chemické zloženie nehrdzavejúcej ocele v [%]

Prvok	C	Cr	Ni	Mn	Si	P	S
Oceľ 1.4301	0,03	18,5	8,6	1,6	0,8	0,04	0,01

Tabuľka II  
Fyzikálne vlastnosti nehrdzavejúcej ocele

Modul pružnosti	$E = 200$ GPa
Poissonov pomer	0,3
Hustota	7900 kg/m <sup>3</sup>
Tepelná vodivosť pri 20 °C	15 W/mK
Elektrický odpor	0,73 $\mu\Omega$ cm
Elektrická vodivosť	1,4 MS/m
Špecifické teplo pri 20 °C	500 J/kg.K

Pri výrobe závitov (rozmerová rada M6 až M8) dochádza veľmi často ku katastrofickému poškodeniu rezných nástrojov-strojných závitníkov. Na základe štúdií autorov pri výrobe závitov do austenitických nehrdzavejúcich ocelí 1.4310 (cit.<sup>3,4</sup>) a 1.4541 (cit.<sup>3,8</sup>) bolo zistené, že poškodenie rezných nástrojov je zapríčinené okrem vplyvu rezných podmienok aj spevnením vrstvy po predchádzajúcej technológii obrábania, teda po vrtaní.

#### 2.2. Technologická sústava

Pre experimenty bola aplikovaná technologická sústava stroj-nástroj- prípravok-obrobok:

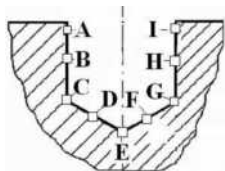
Stroj : Chiron FZ12 CNC,

Nástroj : skrutkovicový vrták s priemerom  $d = 7,0$  mm, nová konštrukcia reznej časti s podbrúsenou hlavnou chrbtovou plochou zo spekaného karbidu bez povlaku,

Prípravok pre nástroj : vysokopresná hydraulická upínacia hlavica, Prípravok pre obrobok : strojný zverák.

Obrobok : Austenitická nehrdzavejúca oceľ 1.4301.

Pre experimenty boli použité vzorky rozmerov  $b \times h \times l$  ( $30 \times 30 \times 200$ ) mm, pre vŕtanie slepej diery do hĺbky 20 mm a definovanie oblastí hodnotenia na obrobenej povrchu podľa obr. 1.



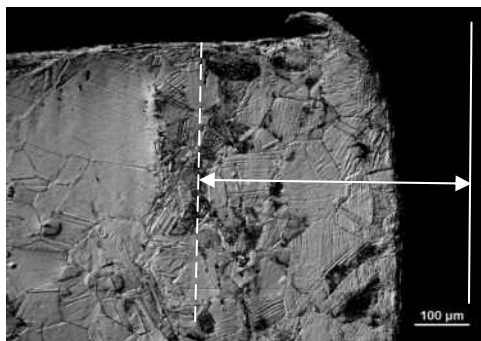
Obr. 1. Oblasti hodnotenia obrobenej povrchu pri vŕtaní spekaným karbidom

Experimenty boli realizované na pracovisku: Výskumnno-vývojové centrum v Norimberku-Fürth, Nemecko, pri rezných podmienkach: rezná rýchlosť z intervalu  $v_c = 25\text{--}50$  m  $\text{min}^{-1}$ , posuv z intervalu  $f = 0,01\text{--}0,12$  mm na otáčku, hĺbka rezu  $a_p = 3,5$  mm. Spôsob obrábania-súché obrábanie.

Vzorky z ocele 1.4301, získané vŕtaním, boli analyzované na elektrónovom mikroskope. Na deformovanej oblasti ocele – spevnenej vrstve, bolo hodnotené: šírka spevnenej vrstvy od obrobenej povrchu, mikrotvrdosť spevnenej vrstvy, a na obrobenej povrchu bolo hodnotené: drsnosť povrchu  $Ra$  a morfológia povrchu.

### 2.3. Deformácia pod obrobenej povrchom

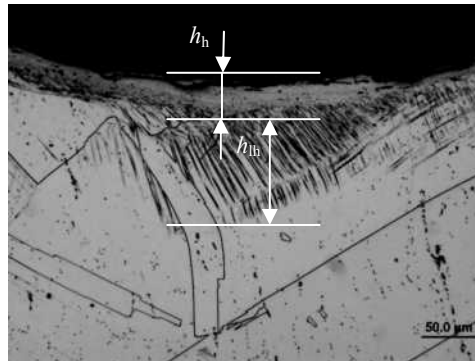
Autor<sup>6,7</sup> uvádza, že pre oceľ 1.4541, zmena veľkosti vrstvy plastickej deformácie súvisí hlavne s vlastnosťami štruktúry materiálu a veľkosťou austenitického zrna. Z analýz vzoriek plastickej deformovanej vrstvy pod obrobenej povrchom ocele 1.4301 môžeme potvrdiť tieto tvrdenia. Nerovnomerná šírka spevnenej vrstvy od 48  $\mu\text{m}$  až do 460  $\mu\text{m}$



Obr. 2. Plastickej deformácie povrchu do hĺbky  $\sim 460$   $\mu\text{m}$ , oceľ 1.4301, oblasť „A“

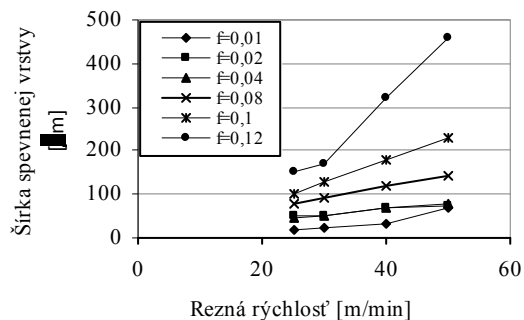
(obr. 2) vzniká pri rezných podmienkach 40 m  $\text{min}^{-1}$  až 50 m  $\text{min}^{-1}$  a pri posuvoch väčších ako 0,1 mm ako je zobrazené na obr. 3.

Plastickej deformácie pod obrobenej povrchom má charakter podľa obr. 3.



Obr. 3. Plastickej deformácie povrchu do hĺbky  $h_h \cong 32$   $\mu\text{m}$ , lokálna plastickej deformácie je v rámci austenitického zrna  $h_{lh} \cong 100$   $\mu\text{m}$ , oceľ 1.4301, oblasť „E“

Ku plastickej deformácii dochádza pod obrobenej povrchom a lokálne v austenitických zrnách. Pri rezných rýchlostiach od 25 m  $\text{min}^{-1}$  do 30 m  $\text{min}^{-1}$  a posuve od 0,02 mm do 0,04 mm bola nameraná šírka spevnenej vrstvy od 18  $\mu\text{m}$  do 40  $\mu\text{m}$ , čo predstavuje najmenšie hodnoty plastickej deformovanej vrstvy, obr. 4. Pri týchto rezných podmienkach bola nameraná rovnomerná šírka spevnenej vrstvy. Súčasne sa potvrdilo tvrdenie autora<sup>5</sup>, že to platí pre austenitické zrná menšej veľkosti ( $\sim$  do 50  $\mu\text{m}$ ).



Obr. 4. Závislosť zmeny šírky deformovanej oblasti od rezných rýchlostí a posuvu, a v závislosti od lokálneho miesta na obrobku (oblasť „H“)

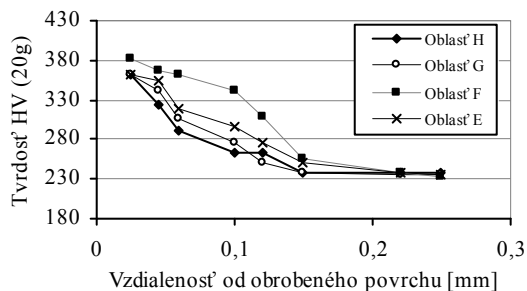
Tvrdosť HV (20 g) v plastickej deformovanej vrstve po vŕtaní ocele 1.4301 zobrazuje obr. 5.

### 2.4. Obrobenej povrch

Pre hodnotenie obrobenej povrchu bola nameraná drsnosť povrchu  $Ra = 0,55$   $\mu\text{m}$  pri rezných rýchlostiach 30 m  $\text{min}^{-1}$  a posuve 0,04 mm.

Pri nameranej drsnosti povrchu  $Ra = 0,55$   $\mu\text{m}$  bola na-

meraná šírka spevnej vrstvy od 18  $\mu\text{m}$  do 25  $\mu\text{m}$ . Týmto výsledkom bolo dosiahnuté, že plasticky deformovanú vrstvu je možné odoberať ďalším úberom (napr. pri zväčšení priemeru diery, alebo pri rezaní závit) s tým, že predlžujeme trvanlivosť nástroja o 25 až 30 %, a teda eliminujeme katastrofický priebeh opotrebovania.

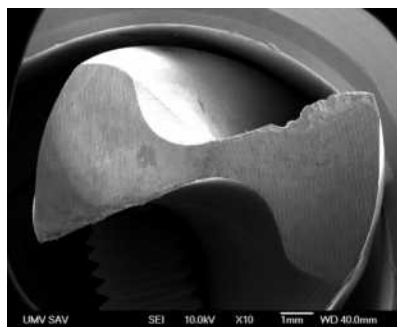


Obr. 5. Závislosť zmeny tvrdosti deformovanej oblasti od vzdialenosti pod obrobeným povrchom

### 2.5. Poškodenie rezného nástroja

Pre hodnotenie trvanlivosti rezných nástrojov bolo aplikované kritérium  $VB_R = 0,2$  mm. Meranie bolo realizované pomocou optického mikroskopu bez vyberania rezného nástroja z upínacieho prípravku. Rezné nástroje a triesky boli analyzované na elektrónovom mikroskope (SEM).

Plastická deformácia iniciuje opotrebovanie reznej hrany tzv. chipping, a to hlavne pre diskontinuálnu metódu obrábania ako je vŕtanie. Tento jav sa nazýva ako tzv. *plastic lowering*-PL na reznej hrane. Charakteristické formy poškodenia reznej časti skrutkovicového vrtáka pri vŕtaní ocele 1.4301 zobrazuje obr. 6.



Obr. 6. Dispozícia skrutkovicového vrtáka, charakteristické formy poškodenia skrutkovicového vrtáka pri vŕtaní ocele 1.4301; a – poškodenie na reznej hrane-chipping, b – poškodenie na reznej hrane-plastic lowering, c – poškodenie termickým vplyvom v okolí prierečnej reznej hrany-cracking, d – poškodenie pri hrotoplastic lowering

### 3. Záver

Spevnená vrstva obrobeného materiálu má zásadný vplyv na poškodzovanie rezných nástrojov pri nasledujúcej operácii podľa technologického postupu výroby (napr. diera-závit, diera-diera). Výsledkom výskumu je:

- určenie veľkosti spevnenej vrstvy ( $\sim 18$   $\mu\text{m}$  až  $\sim 460$   $\mu\text{m}$ ), austenitickej ocele 1.4301 pri vŕtaní,
- tvrdosť spevnenej vrstvy je 1,5 až 1,7krát vyššia ako je tvrdosť základného materiálu,
- definovanie rezných podmienok (rezná rýchlosť, posuv) pre vznik minimálnej šírky plasticky deformovanej vrstvy.
- Z výsledkov experimentov vyplýva:
- je potrebné navrhovať reznú rýchlosť 25  $\text{m min}^{-1}$  až 30  $\text{m min}^{-1}$ , a posuv 0,02  $\text{mm}$  až 0,04  $\text{mm}$ , aby sme získali minimálnu šírku plasticky deformovanej vrstvy,
- pri návrhu nástroja je potrebné dodržať tieto zásady: minimálna plocha hlavnej chrbtovej plochy, minimálna dĺžka prierečnej reznej hrany, a minimálny polomer reznej hrany.

Táto práca vznikla za podpory grantovej agentúry VEGA MŠSR 01/0048/2009 a grantovej agentúry KEGA MŠSR 3/3176/2009.

### LITERATÚRA

1. Bátora B., Vasilko K.: Obrobené povrchy. GC-Tech., Trenčín 2000.
2. Jurko J., Panda A., Gajdoš M.: Metalurgia 50, 2 (2011).
3. Jurko J., Panda A., Gajdoš M.: Int. J. Mach. Mach. Mater. 5, 383 (2009).
4. Kramer B.: J. Eng. Ind. ASME. 115, 3 (1993).
5. Martinkovič M.: Dev. Mater. Sci. Res. Educ. DMS-RE, 50 (2009).
6. Paro J., Hänninen H., Kauppinen V.: J. Mater. Process. Technol. 119, 1 (2001).
7. Shaw M. C.: Metal Cutting Principles. Oxford University Press, Oxford 2004.
8. Stephenson D. A., Agapiou J. S.: Metal cutting theory and practice. Marcel Dekker, New York 1997.

J. Jurko<sup>a</sup>, M. Džupon<sup>b</sup>, A. Panda<sup>a</sup>, M. Gajdoš<sup>c</sup>, I. Pandová<sup>a</sup> (<sup>a</sup> Faculty of Manufacturing Technologies, Technical university of Košice with seat in Prešov, Prešov, <sup>b</sup> Institute of Materials Research of the Slovak Academy of Sciences, Košice, <sup>c</sup> ELBA a.s. Kremnica, Kremnica, Slovak Republic): **Deformation of Material Under the Machined Surface in the Manufacture of Drilling Holes in Austenitic Stainless Steel**

The basic hypothesis of this article focuses on the study of deformation under the machined surface in the production of poor-quality holes when drilling into austenitic stainless steel 1.4301 and its impact on the cutting tools wear. Content of the article presents the results of experiments aimed at studying and evaluating the deformation of a hardening layer, which is essential for damage helical drill with a diameter  $d = 7,0$  mm for drilling austenitic stainless steel 1.4301. Experimental results were verified in the production of holes in products for the food industry.



## INICIACE A ŠÍŘENÍ ÚNAVY V CHROMOVÝCH TURBÍNOVÝCH OCELÍCH

PAVLÍNA HÁJKOVÁ<sup>a</sup>, JIŘÍ JANOVEC<sup>a</sup>, JAN SIEGL<sup>b</sup>, BOHUMIL SMOLA<sup>c</sup>

<sup>a</sup> ČTU in Prague, Faculty of Mechanical Engineering Karlovo nám. 13, Prague 2, <sup>b</sup> CTU in Prague, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Trojanova 13, Prague 2, <sup>c</sup> CTU in Prague Faculty of Mathematics and Physics, Ke Karlovu 5, 121 16 Praha 2, Česká republika  
pavlina.hajkova@fs.cvut.cz, jiri.janovec@fs.cvut.cz  
jan.siegl@fffi.cvut.cz, bohumil.smola@mff.cuni.cz

Klíčová slova: mikrostruktura, lopatky, oběžná kola

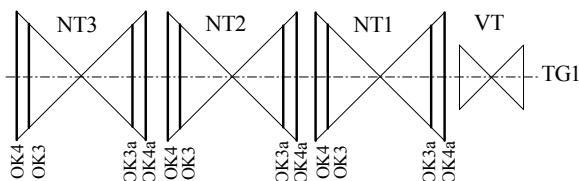
### 1. Úvod

Na nízkotlakých dílech 1000 MW turbíny dochází k porušení třetích oběžných kol v oblasti stromečkového uchycení lopatky. Předmětem tohoto článku je stanovení příčin vzniku trhlin a jejich charakter na výkovicích lopatek.

Výskyt trhlin na třetích oběžných kolech na NT1 a NT2 byl zjištěn při pravidelné odstávce turbíny, kdy jsou prováděny defektoskopické zkoušky. Třetí kola na NT1 a NT2 byla v roce 2009 osazena novými lopatkami v žárovečné oceli T552 (DIN 1.4938, X12CrNiMoV12-3). Komplexní materiálové analýze byly podrobeny lopatky z NT2. Schéma uspořádání oběžných kol na NT je uvedeno na obr. 1.

Lopatky jsou vyrobeny záпустkovým kovááním, kde výchozím polotovarem je tyč o průměru 110 mm, předkovek je kován za teplot 1050–950 °C a kován při teplotách 1100 až 900 °C. Lopatky jsou následně tepelně zpracovány dvěma způsoby. V prvním případě 1020 °C/3 h/ olej/635 °C/7 h/ vzduch a žihání na snížení vnitřních pnutí 580 °C/12 h/pec do 250 °C/vzduch. V druhém případě 1020 °C/3,5 h/olej/630 °C/6 h/vzduch a žihání na snížení vnitřních pnutí 580 °C/12 h/pec do 150 °C/vzduch. Mechanické vlastnosti výkovek po tepelném zpracování splňují požadavky předpisů na mez kluzu min. 800 MPa, mez pevnosti 950–1150 MPa, tažnost min. 14 %, rázovou houževnatost 35–55 J v podélném směru a tvrdost HWB2,5/187,5 292–330.

Na dodaných lopatkách z 3 oběžných kol na NT2 byl proveden mikrostrukturální rozbor na světelném a transmisním elektronovém mikroskopu, kontrola chemického a mikrochemického složení, kontrola mechanických vlastností a fraktografický analýza.



Obr. 1. Schéma uspořádání lopatek na turbíně

### 2. Experimentální část

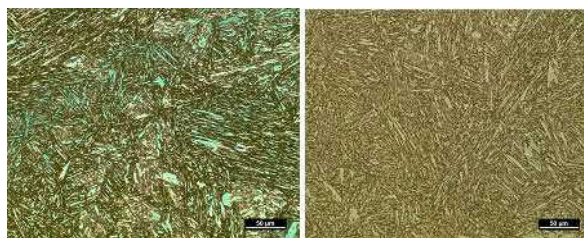
Na každé ze čtyř dodaných lopatek byla po dolomení identifikována vždy pouze jedna únavová trhlina obr. 2. Pouze u jedné z lopatek (č. 480) došlo k iniciaci trhliny v horní drážce zámku ze strany hřebu lopatky v blízkosti náběžné hrany (NH). U ostatních lopatek (č. 459, 485 a 509) došlo k iniciaci ve střední části horní drážky stromečkového zámku.



Obr. 2. Lopatka č. 509 po laboratorním dolomení

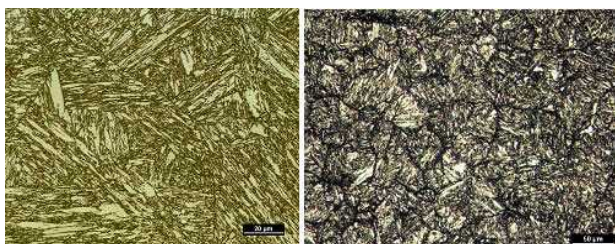
Mikrostrukturální analýza základních materiálů lopatek i oblastí lomových ploch byla provedena na vzorcích z podélných řezů z oblasti stromečkového zámku. Na základě předešlých zkušeností nebyla prováděna analýza na příčných řezech, jelikož vykazovala stejné charakteristiky mikrostruktury.

Vzorky pro světelnou mikroskopii byly stanadtně metalograficky připraveny a hodnoceny na mikroskopu Zeiss Neophot 32 při 100, 200 a 500 násobném zvětšení v naleptaném stavu. Vzorky byly leptány chemicky v leptadlech Beraha I a Vilella Bain. Leptadlo Beraha bylo použito z důvodu bareného zvýraznění nemartenzitických fází, které se nepodařilo prokázat obr. 3. Základní materiál lopatek vykazoval strukturu popuštěného martenizitu s jehlicovitým uspořádáním obr. 4. Morfologie karbidických či karbonitridických částic, stejně jako intermetalických fází bylo možné identifikovat až při 500násobném zvětšení bez možného vzájemného rozlišení po hranicích původních austenitických zrn nebo mezijehlicovitých oblastech martenizitu obr. 5. Velikost původního austenitického zrna byla hodnocena dle ČSN EN ISO 634 a stanovena podle etalonů normy ASTM E 112. Hranice původních zrn byly zvýrazněny elektrolytickým leptáním v roztoku etanolu a HCl obr. 6. Velikost původního zrna odpovídala třídě 5,0.



Obr. 3 (vlevo). Základní materiál lopatky č. 459 při 200 násobném zvětšení (leptáno Beraha I.)

Obr. 4 (vpravo). Základní materiál lopatky č. 485 při 200 násobném zvětšení (leptáno Vilella Bain)



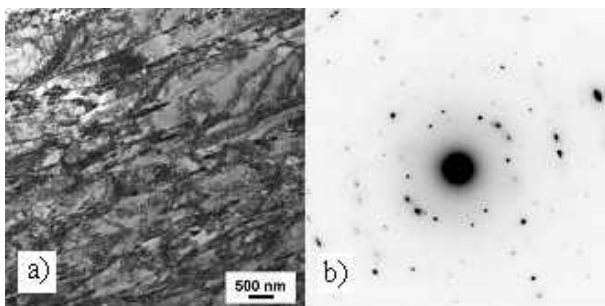
Obr. 5 (vlevo). Základní materiál lopatky č. 480 při 500 násobném zvětšení (leptáno Vilella Bain)

Obr. 6 (vpravo). Zvýrazněné hranice původních austenitických zrn

Tenké fólie pro transmisní elektronovou mikroskopii (TEM) byly připraveny standartně<sup>1</sup> a následně elektroliticky leštěny na zařízení Tenupol v 6% roztoku  $\text{HClO}_4$  a metanolu při  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  a proudu 150 mA. Analýza byla provedena na zařízení JEOL JEM 2000FX. Jelikož byly vzorky magnetické, jejich analýza tím byla omezena. V základním materiálu lopatek převažoval jehlicovitý martenzit obr. 7a, po jehož hranicích i uvnitř něj se vyskytovaly shluky částic. Na difraktogramech z matrice byly vedle difrakčních stop martenzitu identifikovány difrakční stopy odpovídající karbidu typu  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  obr. 7b. Při analýze chemického složení pomocí energiově dispersní analýzy rtg. záření (EDAX) bylo zjištěno, že v karbidických částicích převažoval Cr (65 %) a Fe (25 %), a v poměrně vyšší koncentraci též Mo (10 %), dále Ni (3 %) a Mn (1 %).

Pro kontrolu chemického a mikrochemického složení bylo použito třech různých analyzátorů. Kvantometr ARL 3460 OE, spektrometr Belec Vario Lab. a elektronový mikroanalýzátor Camebax Micro Cameca s energiove disperzní analyzátozem Kavex. Z naměřených hodnot je zřejmé, že byly dorženy předpisy požadovaného chemického složení<sup>2</sup>. Obsahy austenitotvorných a feritotvorných prvků mohli vést k určitému podílu  $\delta$  feritu<sup>3</sup> v mikrostruktuře a mírné rozdily v obsazích C, Cr, Ni a Mo mohly vést k citlivosti na korozní napadení. Výsledky ale prokázaly, že nedošlo k zásadnímu ovlivnění struktury materiálu ani mechanických vlastností.

Mechanické vlastnosti materiálu lopatek č. 459, 480, 485 a 509 byly kontrolovány zkouškou tahovou, zkouškou rázem v ohybu dle Charpyho a měřeními tvrdosti dle Brinella. Z lopatek byly odebrány zkušební vzorky z oblasti stromečkového zámku s příčnou orientací (PN) pro Charpyho zkoušku. Z oblasti listu lopatky byly odebrány vzorky s podélnou ori-



Obr. 7. a – Martenzitická struktura lopatky č. 459, světlé pole, b – Difraktogram karbidu  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  (lopatka č. 495)

entací (PO) pro zkoušku tahovou i pro zkoušku rázovou. Zkouška tahem byla provedena na zkušebním zařízení INSTRON 100 kN dle normy ČSN EN 6892, část 1. Z každé lopatky byly zkoušeny tři vzorky. Výsledky průměrných hodnot od každé lopatky jsou uvedeny v tab. I a vyhovují předpisu oceli 1.4938. Při zkoušce tvrdosti dle Brinella byla použita kulička o průměru 2,5 mm a zatížení 187,5 kp na univerzálním tvrdoměru EMCOTEST M4C. Zkouška byla provedena dle normy ČSN EN 6506-1. Při každém měření byla provedena kontrola v pěti místech na každém vzorku. Tab. II shrnuje výsledky, ve které jsou uvedeny střední hodnoty z těchto měření. Zkouška rázem v ohybu dle Charpyho byla provedena na zkušebním zařízení Padostroj Charpy 300 J na zkušební tyči  $10 \times 10 \times 55$  mm a vrubem V2 dle normy ČSN ISO 145-1 při teplotě  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . Výsledky zkoušky jsou uvedeny v tab. III. Naměřené hodnoty ve všech případech splňují požadavek potřebné rázové houževnatosti. Lom měl houževnatý, transkrystalický charakter.

Tabulka I  
Zkouška tahem, střední hodnoty

Lopatka č.	459	480	485	509	Předpis 1.4939
$R_{p0.2}$ [MPa]	819	818	817	816	min. 800
$R_m$ [MPa]	1027	1020	1030	1024	950–1150
$A_5$ [%]	16,9	16,6	16,8	16,2	min. 14
Z [%]	58,3	57,8	57,4	57,0	inf.

Tabulka II  
Zkouška tvrdosti, střední hodnoty

Lopatka č.	459	480	485	509	Předpis 1.4939
HWB 2,5/187,5	319	312	312	319	292–330

Tabulka III  
Zkouška rázem v ohybu

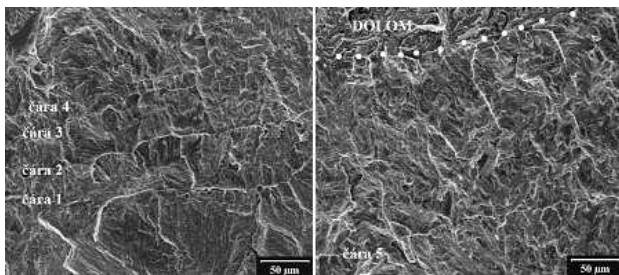
Lopatka č.	KV [J]			požadavek
459	101	98	97	PO 35-55 J
480	98	112	104	PN info.
485	102	108	99	
509	97	106	103	

Fraktografická analýza byla provedena na řádkovacím elektronovém mikroskopu JSM 840 A. Z lomových ploch ze zámků lopatek byly nejprve odstraněny korozní produkty speciálním roztokem<sup>4</sup>. U lopatek č. 459 a 480 byly lomové plochy trhlin téměř kolmé k podélné ose lopatky, u lopatky č. 485 svírala lomová plocha s podélnou osou lopatky úhel cca  $30^\circ$  a u lopatky č. 509 se trhlinka šířila nejprve v rovině svírající s podélnou osou pod úhlem cca  $30^\circ$ , dále se postupně stáčela směrem ke středu oběžného kola a nakonec svírala

s podélnou osou lopatky úhel cca. 75°. Únavové trhliny iniciovaly na povrchu drážky a šířily se striačním mechanismem v kombinaci s mechanismem interkrystalické dekoheze (obr. 8a, 8b). U lopatky č. 459 byla v oblasti iniciace identifikována interkrystalická faseta (obr. 8c). Velikost faset se měnila v závislosti na délce trhliny, tak i mezi jednotlivými lomy lopatek. U lopatek č. 459 a 509 podíl interkrystalického lomu klesal s délkou trhliny. Interkrystalický lom se vyskytoval pouze do výskytu první postupové čáry a další šíření trhliny probíhalo u všech lopatek striačním mechanismem obr. 9. Proměnná rozteč striací a výskyt postupových čar vedli k závěru, že porušování lopatek probíhalo při zatěžování s časově proměnlivou amplitudou a občasném výskytu přetěžovacích cyklů.



Obr. 8a. Iniciace striačním mechanismem na lopatce č. 480  
Obr. 8b. Šíření trhliny interkrystalickou dekohezí na lopatce č. 459  
Obr. 8c. Iniciace na interkrystalické fasetě na lopatce č. 459



Obr. 9. Lopatka č. 480 - Mikromorfologie lomu odpovídající porušování striačním mechanismem – na lomu se vyskytují postupové čáry

### 3. Diskuse a závěr

Na základě provedených experimentálních zkoušek na lopatkách č. 459, 480, 485 a 509, u kterých došlo ke vzniku únavových trhlin na 3 oběžných kolech nízkotlakých dílů v oblasti stromečkového zámku jsme došli k závěru, že ke vzniku únavových trhlin došlo v důsledku působení zvýšených cyklických napěťových stavů. Mikrostrukturální a me-

chanické charakteristiky lopatek z oceli X12CrNiMoV12-3 nevykazovaly žádné odchylky od předepsaných hodnot. K rozvoji únavových trhlin nedocházelo v důsledku řádkovitosti precipitátů ani v důsledku existence  $\delta$  feritu a jeho případné řádkovitosti. U všech sledovaných trhlin probíhala první fáze šíření únavových trhlin kombinací striačního mechanismu a interkrystalické dekoheze. Podezření, že interkrystalické lomy na lopatkách v počátečních fázích postupu únavové trhliny byly důsledkem koroze pod napětím se nepotvrdilo. Hodnocené lopatky pocházely ze dvou různých taveb a byly podrobeny dvěma obdobným postupům tepelného zpracování. Jejich mechanické a mikrostrukturální vlastnosti byly prakticky shodné. V oblasti iniciace a průběhu únavového poškození nebyla prokázána žádná vada, která by mohla být důsledkem obráběcích technologií, kovárenské výroby lopatek či následného tepelného zpracování.

*This paper has been supported by the CTU project: SGS number SGS10/258/OHK2/3T/12, Research program MSM6840770021 and Development project MSM.*

### LITERATURA

- Janovec J., Siegl J., Smola B., et al.: Příčiny porušení lopatek 3. oběžných kol NT dílů turbíny Temelín. [Výzkumná zpráva]. Praha: ČVUT, Fakulta strojní, 2010.
- Janovec J., Siegl J., Smola B., et al.: Příčina vzniku trhlin a jejich šíření v lopatkách č. 480/NT2/3, 509/NT2/3, 459/NT2/3a a 485/NT2/3a. [Výzkumná zpráva]. Praha: ČVUT FS, Ústav materiálového inženýrství, 2011.
- Hájková P., Janovec J., Siegl J., Smola B., et al.: Mater. Technol. 44, 227 (2010).
- Siegl J.: Faktografická analýza porušených lopatek NT2 dílu TG2 ETE. [Výzkumná zpráva V-KMAT-790/10] Praha, ČVUT-FJFI-KMAT 2010.

**P. Hájková<sup>a</sup>, J. Janovec<sup>a</sup>, J. Siegl<sup>b</sup>, B. Smola<sup>c</sup>** (<sup>a</sup> CTU in Prague, Faculty of Mech. Eng., <sup>b</sup> CTU in Prague, Faculty of Nuc. Scien. and Phys. Eng., <sup>c</sup> CU in Prague, Faculty of Math. and Phys., Czech Republic): **Initiation and Propagation of Fatigue in Turbine Chromium Steels**

The purpose of this paper is to determine the causes of fatigue cracks and their character on the turbine blades of third low-pressure components (NT2) turbine (TG1) in Temelín. Blades of Steel X12CrNiMoV12-3 were operated on between 2009 and 2010. The fracture occurred in lock blade connection part. Microstructural analysis of the broken blades was performed on a light and transmission electron microscopy, control of chemical and microchemical composition and fractographic analysis. In conclusion, the causes of fatigue are discussed in detail.

## PLASTICKÁ DEFORMÁCIA V OKOLÍ VRTANÝCH DIER AUSTENITICKEJ OCELE 1.4301

**MIROSLAV DŽUPON<sup>a</sup>, MÁRIO GAJDOŠ<sup>b</sup>,  
JOZEF JURKO<sup>c</sup>, MILAN FERDINANDY<sup>a</sup>,  
DAGMAR JAKUBECZYOVÁ<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> ÚMV SAV Watsonova 47, 040 01 Košice, <sup>b</sup> ELBA, a.s., Československej armády 264/58, 967 01 Kremnica, <sup>c</sup> FVT TU Košice so sídlom v Prešove, Štúrova 31, 080 01 Prešov, Slovenská republika  
mdzupon@imr.saske.sk

Kľúčové slová: austenitic steel, drilling

### 1. Úvod

Austenitické chrómnikové ocele sú vyrábané s odstupňovaným obsahom uhlíka. Obsah chrómu je u tejto skupiny ocelí okolo 18 %, obsah niklu je prispôbený požiadavke, aby štruktúra týchto ocelí bola prevažne austenitická. Minoritné fázy nachádzajúce sa v štruktúre sú tvorené feritom  $\delta$  a karbidmi chrómu prevažne typu  $M_{23}C_6$ . Austenit je u tejto skupiny ocelí stabilný aj pri teplotách hlboko pod bodom mrazu. Mechanické vlastnosti v stave po rozpúšťacom žíhaní, keď časť karbidov prechádza do roztoku, závisia na obsahu uhlíka<sup>1</sup>. Obrábanie austenitických ocelí je obtiažnejšie v porovnaní s nízko a stredne legovanými ocelami. Vysoká pevnosť, nízka tepelná vodivosť, vysoká ťažnosť a tendencia k vysokému spevneniu austenitických nehrdzavejúcich ocelí sú hlavné faktory, ktoré robia ich obrobiteľnosť obtiažnou. Najobtiažnejšie sa uskutočňuje vrtanie hlbokých otvorov s malým priemerom<sup>2,3</sup>.

Z hľadiska obrobiteľnosti, najdôležitejšou charakteristikou je práca spojená so spevnením. Austenitické mriežka má vyšší sklon k deformácii v dôsledku väčšieho počtu sklzových systémov. Zvýšenie pevnosti a tvrdosti počas deformácie je aj výsledkom transformácia metastabilného austenitu. Na obrábanie kovov je treba pozerať ako na proces plastickej deformácie<sup>3</sup>. Plastická deformácia vo vzťahu na povrch objektu po reze môže mať rôznu formu a to plastickú (spevnenie), elasticko-plastickú alebo elastickú. Pre skupinu ťažkorezateľných materiálov, je táto forma deformácie iba plastická. Na povrchu po reze, má dôležitý význam aj hrúbka plasticke deformovaného povrchu materiálu. V jednotlivých úrovniach hrúbky plasticke deformovaného materiálu je forma deformácie rôzna. V posledných desiatročiach bol výskum v tejto oblasti cielený do oblasti stanovenia parametrov procesu vrtania rozpracovaním modelov obrábania analytickými metódami<sup>4-6</sup>, numerickým a experimentálnym modelovaním<sup>7</sup>. Spevnenie v okolí opracovaného povrchu vrtaním v mnohých prípadoch môže mať významný degradačný potenciál, ktorý môže v náročných aplikáciách spôsobiť katastrofické porušenie konštrukcie.

Cieľom práce bolo určenie veľkosti zóny plastickej deformácie v okolí povrchu vrtaných dier metódami svetelnej a elektrónovej mikroskopie a charakterizovať intenzitu spevnenia meraním hodnôt mikrotvrdosti plasticke deformovanej zóny.

### 2. Experiment

Bolo vykonané experimentálne overenie rozsahu plastickej deformácie v zóne rezania otvorov priemeru 7 mm. Na experimentálne práce bol použitý ako referenčný materiál blok rozmerov 95×46×18 mm z nízkolegovanej ocele C45 v stave po normalizačnom žíhaní. Chemické zloženie materiálu C45 v hm.% bolo: C=0,42–0,50; Mn=0,5–0,8; Si=0,17–0,37; Cr=max. 0,25; Ni=max.0,30; P=max 0,04; S=max.0,04. Hodnota tvrdosti podľa Vickersa stanovená v zmysle STN EN ISO 6507-1 10 mm od obrobeného povrchu bola 179–182 HV10. Skrutkovicovými vrtákmi priemerov 7 mm boli vyvrtané diery do bloku rozmerov 119×60×39 mm z materiálu austenitickéj chrómnikovej ocele 1.4301. Chemické zloženie materiálu v hm.% bolo: C = max. 0,08; Si = max. 1,00; Mn = max. 2,00; P = max. 0,045; S = max. 0,03; Cr = 17,5–20; Ni = 8–11. Materiál bol v stave po rozpúšťacom žíhaní. Hodnota tvrdosti podľa Vickersa 10mm od obrobeného povrchu bola 122–129 HV10. Parametre procesu vrtania dier a rozmerové charakteristiky použitých vrtákov sú v tab. I a v tab. II.

Vzorky pre metalografickú analýzu boli odobraté elektroiskrovo tak, že roviny metalografického výbrusu bola os diery. Následne boli vzorky preparované v dentacryle a pripravené bežným metalografickým postupom. Pre účely analýzy bola použitá experimentálna technika svetelnej mik-

Tabuľka I  
C 45. Parametre vrtania

Vzorka	Parametre vrtania	Parametre skrutkovicového vrtáka
C45-1CC	Posuv: 0,1mm Rez.rýchl.: 60 m/min.	D=6,8 mm. HSS + 8 % Co. Uhol chrbta 8°. Uhol vrchola $2\kappa_r=135^\circ$
C45-2CC	Posuv: 0,15mm Rez.rýchl.: 60 m/min.	D=6,8 mm. Spekaný karbid bez povlaku. Uhol chrbta 8°. Uhol vrchola $2\kappa_r=140^\circ$ .

Tabuľka II  
1.4301. Parametre vrtania

Vzorka	Parametre vrtania	Parametre skrutkovicového vrtáka
1.4301-15CN	Posuv: 0,1 mm Rez. rých.: 15 m/min.	D=7 mm. HSS + 8 % Co. Uhol chrbta: 8°. Uhol vrchola $2\kappa_r=135^\circ$
1.4301-16CN	Posuv: 0,08 mm Rez. rých.: 25 m/min.	D=7 mm. Spekaný karbid bez povlaku. Uhol chrbta: 8°. Uhol chrbta 22°(podbrúsený chrbát). Uhol vrcholu: $2\kappa_r=135^\circ$
1.4301-18CN	Posuv: 0,09 mm Rez. rých.: 40 m/min	D=7 mm. Spekaný karbid bez povlaku. Uhol chrbta: 8°. Uhol chrbta 22°(podbrúsený chrbát). Uhol vrcholu: $2\kappa_r=140^\circ$ .



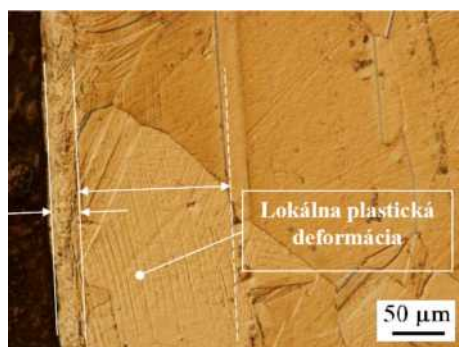
roskopie: inverzný metalografický mikroskop Olympus CX71 s kamerou Olympus DP12 a prísľušenstvo pre pozorovanie v polarizovanom svetle a pomocou diferenciálneho interferenčného kontrastu (DIC). Pre verifikáciu hodnoty hĺbky plasticke deformovaných zón v okolí vŕtaných dier (určených metódami svetelnej mikroskopie) bola použitá technika skenovacej elektrónovej mikroskopie – JEOL JSM 7000F s autoemisnou tryskou. Mikrotvrdosť plasticke deformovaných zón bola stanovená vo vzdialenosti 50  $\mu\text{m}$  pre oceľ C 45 od povrchu vŕtanej diery a 60  $\mu\text{m}$  pre austenitickú oceľ W.Nr. 1.4301. Merania mikrotvrdoosti boli realizované mikrotvrdomerom LM 700 AT so zaťažením 0,2452 N v smere kolmom na povrch vzorky. Priemerná hodnota mikrotvrdoosti pre HV0,025 bola stanovená z 50 meraní pre materiál C 45 a zo 60 meraní pre materiál 1.4301.

### 3. Výsledky a diskusia

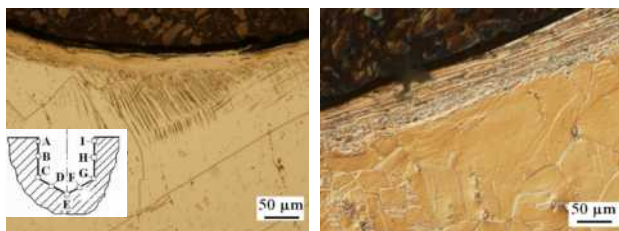
Metódami svetelnej a skenovacej elektrónovej mikroskopie bol určený rozsah plasticke deformovanej zóny v oblastiach pod povrchom vŕtaných dier materiálu W.Nr. 1.4301. Boli identifikované oblasti tvorené súvislou plasticke deformovanou mikroštruktúrou a oblasti hlbšie pod opracovaným povrchom, v ktorých bola plasticke deformácia lokalizovaná do izolovaných zón austenitu obr. 1 a 2.

Najmenšia hĺbka súvislej a lokálnej plasticke deformovanej mikroštruktúry pod povrchom dier bola nameraná v pozíciách D a E u vzoriek 1.4301-18CN (obr. 3).

Pod súvislou plasticke deformovanou vrstvou bola pozorovaná lokálna plasticke deformácia v rámci jednotlivých zón austenitu. Oblasť súvislej plasticke deformácie bola ohraničená pomerne ostrým rozhraním. Oblasť lokálnej plasticke deformácie bola často v rámci jedného zrna orientovaná na



Obr. 1. Súvislá a lokálna plasticke deformácia



Obr. 2. 1.4301-15CN poz. E

Obr. 3. 1.4301-18CN-poz. D

konkrétny preferovaný smer. Na povrchu vŕtaných dier a v oblastiach tesne pod povrchom u všetkých vzoriek z materiálu 1.4301 nebola pozorovaná separácia intenzívne plasticke deformovaných objemov materiálu (obr. 1).

Pozície A, B, H, a I zodpovedajú počiatočným oblastiam vŕtaných otvorov. V týchto miestach bol pomer hĺbky lokálnej a súvislej plasticke deformácie pre všetky vzorky z materiálu 1.4301 (tab. III) 4,5 až 6,8. V oblasti rezného klinu a vrcholového uhla (pozície D, E) bol pomer lokálnej a súvislej plasticke deformácie 2,9 a 4,5 pre vzorku 15CN, 1,3 a 1,9 pre vzorku 16CN a 5,8 a 1,0 pre vzorku 18CN. Rozsah plasticke deformácie v týchto oblastiach vŕtaného otvoru je podmienený vlastnosťami použitého nástroja a parametrami procesu vŕtania.

V zónach lokálnej plasticke deformácie v pozíciách D, E, F (pozícia F je analogická D) boli zvýšené hodnoty mikro-

Tabuľka III

Hĺbka plasticke deformovanej zóny v  $\mu\text{m}$

Vzorka	Pozícia merania	Pozícia merania				
		A	B	C	D	E
1.4301-15CN	Deformácia lokálna	187	79	30	124	127
	súvislá	29	17	12	43	28
1.4301-16CN	Deformácia lokálna	-	184	88	80	68
	súvislá	-	27	28	59	35
1.4301-18CN	Deformácia lokálna	166	118	56	70	12
	súvislá	26	35	11	12	12

vtrdoosti v priemere 2,5 až 3krát vzhľadom na hodnoty mikrotvrdoosti mimo plasticke deformovaných oblastí (tab. IV). Minimálne hodnoty mikrotvrdoosti HV 0,025 boli namerané v nedeformovaných oblastiach obročku.

Meraním hĺbky plasticke deformovanej zóny v okolí otvorov vyvŕtaných do bloku materiálu z nízkoalloyovanej ocele C45 boli zistené oblasti súvislej a lokálnej plasticke deformácie do hĺbky maximálne 48  $\mu\text{m}$ , ktoré boli v oblasti rezného klina (tab. V).

V oblastiach intenzívnej plasticke deformácie resp. v ich okolí bolo v mnohých prípadoch pozorované mechanické porušenie a až vytrhnutie (extrakcia) časti povrchu vyvŕtaných dier (obr. 4).

Tabuľka IV

Mikrotvrdosť plasticke deformovaných zón

Schéma merania	Materiál vzorka	Mikrotvrdosť HV0,025			
		Max.	Min.	Ave.	Dev.
	1.4301-15CN	562	228	336	71
	1.4301-16CN	536	206	295	57
	1.4301-18CN	560	184	273	49

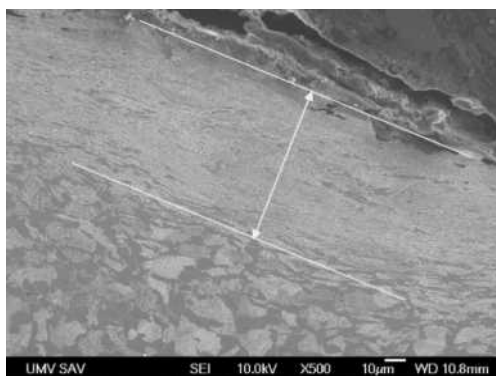
Tabuľka V

Hĺbka plastickej deformovanej zóny v  $\mu\text{m}$ 

Vzorka		Pozícia merania				
C45-1CC		A	B	C	D	E
Deformácia	lokálna	11	8	–	18	68
	súvislá	10	11	–	48	–
	extrakcia	–	–	–	–	25
C45-2CC		A	B	C	D	E
Deformácia	lokálna	25	–	–	19	–
	súvislá	–	–	–	–	31
	extrakcia	18	–	–	20	–

Vzhľadom na malú hĺbku plastickej deformovaných zón bolo možné merať mikrotvrdosť HV0,025 len v oblastiach rezného klinu a vrcholového uhla (pozície D, E, F) u vzorky C45-1CC. Maximálna hodnota v oblasti lokálnej plastickej deformácie bola 373 HV 0,025 a priemerná hodnota mikrotvrdoosti v nedeformovaných oblastiach bola 278 HV 0,025.

V analýze procesu vrtania je účelné samostatne skúmať plastickej deformáciu vzhľadom k tvorbe triesky a k povrchu vrtanej diery. Plastickej deformácia vzhľadom na triesku je úplná a výsledkom je oddelený element materiálu objektu vo forme triesky<sup>8,9</sup>. Plastickej deformácia vzhľadom na povrch objektu po reze môže mať rôznu formu a to plastickej (spevnenie), elasticko-plastickej alebo elastickú (odpevnenie). Pre skupinu ťažkoobrábateľných materiálov je táto forma deformácie hlavne plastickej a mení sa s parametrami procesu obrábania<sup>3,4,6</sup>. Metódy svetelnej a elektrónovej mikroskopie sú vhodné pre analýzu rozsahu plastickej deformácie v okolí vrtaných dier materiálu W.Nr. 1.4301. Efektívnou metódou svetelnej mikroskopie je diferenciálny interferenčný kontrast. Intenzitu spevnenia plastickej deformovaných zón je možné určiť meraním mikrotvrdoosti, ak hĺbka zóny plastickej deformácie je minimálne 2,5krát väčšia ako dĺžka uhlopriečky vtláčku indentora. Informácie o intenzite spevnenia v rozmerovo malých plastickej deformovaných oblastiach je možné získať jednoduchým cyklom zaťaženie-odľahčenie a cyklickým (sínusovým) módom zaťaženie pri meraní nano-indentáčnej tvrdoosti. Rozptyl merania môže byť ohraničený vhodnou prípravou vzorky<sup>10</sup>, vhodným miestom merania



Obr. 4. C45-1CC. Lokálna plastickej deformácia

a štatisticky dostatočne veľkým súborom merania. Sínusový mód je výhodnejší ako cyklický alebo jednoduché zaťaženie-odľahčenie<sup>11</sup>.

#### 4. Záver

1. Metódami svetelnej a skenovacej elektrónovej mikroskopie bol určený rozsah plastickej deformovanej zóny v oblastiach pod povrchom vrtaných dier materiálu W.Nr. 1.4301.
2. Boli identifikované oblasti tvorené súvislou plastickej deformovanou mikroštruktúrou a oblasti hlbšie pod opracovaným povrchom, v ktorých bola plastickej deformácia lokalizovaná do izolovaných zrn austenitu.
3. V zónach lokálnej plastickej deformácie v pozíciách D, E, F (pozícia F je analogická D) boli zvýšené hodnoty mikrotvrdoosti v priemere 2,5 až 3krát vzhľadom na hodnoty mikrotvrdoosti mimo plastickej deformovaných oblastí.

*Táto práca je riešená za podpory grantu VEGA 2/0060/11.*

#### LITERATÚRA

1. Lo K. H., Shek C. H., Lai J. K. L.: Mater. Sci. Eng. R. 65, 39 (2009).
2. Chow H.-M., Lee S.-H., Yang L.-D.: J. Mater. Process. Technol. 207, 180 (2008).
3. Dolinšek S.: J. Mater. Process. Technol. 133, 63 (2003).
4. Watson A. R.: Int. J. Mach. Tool Des. Res. 25, 347 (1985).
5. Watson A. R.: Int. J. Mach. Tool Des. Res. 25, 367 (1985).
6. Watson A. R.: Int. J. Mach. Tool Des. Res. 25, 377 (1985).
7. Strenkowski J. S., Hsieh C. C., Shih A. J.: Int. J. Mach. Tools Manuf. 44, 1413 (2004).
8. Jurko J.: Manuf. Eng. 1, 8 (2008).
9. Vasilko K.: Manuf. Eng. 1, 5 (2010).
10. Brown C. A.: Metallography 20, 465 (1987).
11. Lofaj F., Němeček J., Bláhová O.: Chem. Listy 104, 271 (2010).

**M. Džupon<sup>a</sup>, M. Gajdoš<sup>b</sup>, J. Jurko<sup>c</sup>, M. Ferdinandy<sup>a</sup>, D. Jakubeczyová<sup>a</sup>** (<sup>a</sup> ÚMV SAV, Košice, <sup>b</sup> ELBA, a. s., Kremnica, <sup>c</sup> FVT TU Košice so sídlom v Prešove, Prešov, Slovakia): **Plastic Deformation Around Holes Drilled in Austenitic Steel 1.4301**

The work deals with determining of the size of plastic deformation zone around the surface of drilled holes by means of optical and electron microscopy in austenitic Cr-Ni steel 1.4301. Regions of continuous plastically deformed microstructure and sites under machined surface with plastic deformation localized within isolated austenite grains were identified. Ratio of depth of localized and continuous plastic deformations was 4.5–6.8 for all samples of the 1.4301 material. In the zones of local plastic deformations the values of microhardness were in average 2.5 to 3 times higher than those found outside the plastic deformation zones.



## TESTOVANIE KLINOPTILOLITU AKO SORBENTA OXIDOV DUSÍKA Z VÝFUKOVÝCH PLYNOV SPAĽOVACÍCH MOTOROV

**IVETA PANDOVÁ, ANTON PANDA,  
JOZEF JURKO**

FVT TU Košice so sídl. v Prešove, Bayerova 1, 080 01 Prešov,  
Slovenská republika  
iveta.pandova@tuke.sk

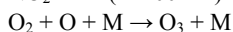
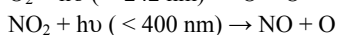
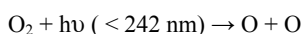
Kľúčové slová: zeolity, klinoptilolit, spaľovacie motory, oxidy dusíka

### 1. Úvod

Rastúce nároky na ochranu životného prostredia si nutne vyžadujú neustále zdokonaľovanie zariadení na znižovanie emisií vypúšťaných do ovzdušia. Prírodné zeolity, ako materiály netoxické, ekologicky výhodné a cenovo dostupné vďaka svojej štruktúre, iónovým a sorpčným vlastnostiam sú vhodným materiálom pre využitie na ekologické účely<sup>1,2</sup> v globálnom meradle.

### 2. Vplyv oxidov dusíka na ovzdušie

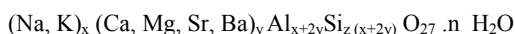
Oxid dusnatý vzniká po oxidácii oxidu dusného vznikajúceho spaľovaním paliva v spaľovacích motoroch. Oxid dusnatý sa oxiduje v atmosfére na oxid dusičitý vplyvom ktorého dochádza za prítomnosti ultrafialového žiarenia ku nežiaducemu zvyšovaniu koncentrácie troposférického ozónu. Zdrojom ozónu sú nasledovné reakcie, prebiehajúce v troposfére<sup>3</sup>.



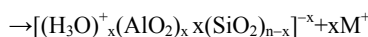
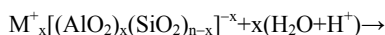
Znižovaním obsahu oxidov dusíka za pomoci zeolitov sa zaoberá niekoľko patentov z USA a Japonska<sup>15,16</sup>, ako aj práce ďalších autorov<sup>1-3</sup>.

### 3. Zeolity a ich úprava

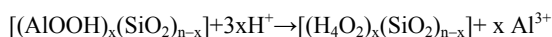
Zeolity sú jedným z typov inkluzívnych zlúčenín, ktoré sú definované ako kryštalické hlinitokremičitany s trojrozmernou štruktúrou skladajúcou sa z tetraedrov, v strede ktorých je umiestnený ión  $\text{Si}^{+4}$  a  $\text{Al}^{+3}$  (cit.<sup>1,4-6</sup>). Základnou stavebnou jednotkou zeolitovej štruktúry je tetraeder  $[\text{SiO}_4]^{-4}$  a  $[\text{AlO}_4]^{-5}$ . V sieti tetraedrov  $[\text{SiO}_4]^{-4}$  je časť atómov kremíka nahradená izomorfne atómami hliníka. Negatívny náboj zeolitickej mriežky, ktorý tým vzniká, je kompenzovaný anorganickými alebo organickými kationmi, ktoré sú umiestnené v mimomriežkových polohách. Najčastejšie sú to kationy alkalických kovov a kovov alkalických zemín<sup>1,4,7-11</sup>. Chemické zloženie zeolitov je možné popísať podľa literatúry vzorcom<sup>4,10</sup>:



Vo vnútri kryštalickej štruktúry zeolitu sú umiestnené kanáliky presne definovaných rozmerov. Veľkosť vstupných okien vymedzuje molekuly, ktoré môžu vstupovať do kanálikovitej štruktúry zeolitu. Táto presne definovaná veľkosť kanálikovitej štruktúry zeolity odlišuje od amorfných mikroporéznych materiálov typu aktívneho uhlia alebo aluminy. Pre zeolity sú charakteristické tri základné vlastnosti: sorpčné, iónovymenné a katalytické. Výmenou kationov v kryštalovej štruktúre možno pripraviť modifikované zeolity pre špeciálne druhy použitia<sup>1-3</sup>. Zeolity si už dávnejšie získali svoje miesto ako efektívne adsorbenty resp. ionexy<sup>12</sup>. Sorpčné a katalytické vlastnosti prírodných zeolitov sa dajú ovplyvniť vhodnou chemickou úpravou. Pod chemickou úpravou rozumieme buď dealumináciu pôsobením zriedenými kyselinami alebo zavádzanie kationov kovových prvkov do štruktúry zeolitu na základe iónovej výmeny pôsobením vhodných roztokov. Iónovou výmenou dosiahneme prípravu monoiónových foriem, a to buď priamou cestou alebo nepriamou cestou cez  $\text{H}^+$  formu a  $\text{NH}_4^+$  formu. Katexy v  $\text{H}^+$  forme sa často používajú ako základ na prípravu kovových katalyzátorov, napr. iónovou výmenou octanom paladnatým<sup>13,14,22,23</sup>. K príprave zeolitickej katalyzátorov sa používajú často aj soli anorganických kyselín s kationmi kovov. Z kovových prvkov majú najcharakteristickejšie katalytické vlastnosti prvky d bloku periodického systému. Pre katalyticky aktívne kovy je charakteristická neúplnosť ich d-orbitálov, ktorá určuje ich chemické vlastnosti (sklon k tvorbe komplexov) aj fyzikálne vlastnosti (štruktúra kryštálov, magnetické vlastnosti). Prítomnosť nezaplnených d-orbitálov a prechody elektrónov z s-orbitálov na d-orbitály vedie k tomu, že na vonkajších s a d-orbitáloch vznikajú nespárené elektróny, čo vedie k zvýšeniu katalytickej aktivity. Alumináciou sa sleduje modifikovanie zeolitov odstraňovaním hliníka z tetraedrickej koordinácie zeolitovej mriežky, pričom sa zvyšuje podiel kremíka k hliníku. Podľa literatúry<sup>4</sup> pomer medzi zastúpením kremíka a hliníka sa môže zvýšiť tromi spôsobmi, a to termickou, hydrotermickou a chemickou dealumináciou aj kombináciou chemickej a termickej dealuminácie. Chemická dealuminácia sa uskutočňuje pomocou viacerých druhov chemikálií, ktoré sú vo forme roztoku alebo v plynnej forme. Uprednostňuje sa používanie chemických reagensov vo forme roztokov pred plynnou formou. Z nich sú najvhodnejšie roztoky kyselín a ich soli. Pôsobením zriedených minerálnych kyselín dochádza k dvom stupňom kyselinovej deakationizácie. Prvým stupňom je výmena iónov vyjadriteľná nasledovnou rovnicou<sup>4</sup>:



V druhom stupni prebieha dealuminácia vyjadriteľná rovnicou:



V prvom stupni po výmene kationov za vodík z kyseliny, protón so zeolitovou vodou vytvára ión hydroxónia  $\text{H}_3\text{O}^+$ , pričom vzniká tzv. hydrogéniová forma. Ďalším vzájomným účinkom protónov s kyslíkovými radikálmi dochádza

k likvidácii centier kationovej výmeny, čo súvisí so zmenšením náboja matrice a s vytvorením hydroxidovej formy. Tento proces je nevratný<sup>4</sup>.

#### 4. Využitie zeolitov v oblasti znižovania toxických látok vo výfukových plynoch spaľovacích motorov vo svete

Na znižovanie obsahu toxických látok vo výfukových plynoch spaľovacích motorov vznikajú katalyzátory, ktoré sú kombináciou sorbenta, s kovovými kationmi, ktoré sú nositeľmi katalytických vlastností. Sorpčný zeolitový materiál býva najčastejšie aplikovaný na monolitickom nosiči vo forme tenkého náteru.

Problém zachytávania škodlivín počas studeného štartu rieši napríklad americký patentový vynález<sup>15</sup>. Navrhnuté zariadenie pozostáva z dvoch katalytických a jednej sorpčnej zóny. Jednu z katalytických zón tvorí trojcestný katalyzátor. Sorpčná zóna pozostáva z prírodného sorpčného materiálu, akým je prírodný zeolit, ako faujasit, mordenit a chabazit, prípadne syntetický beta zeolit alebo ZSM-5. Úlohou sorpčnej zóny je zachytávať uhl'ovodíky a NO<sub>x</sub> vznikajúce spaľovaním počas studeného štartu, kým trojcestný katalyzátor nadobudne optimálnu pracovnú teplotu. Katalyzátor kombinovaný so sorbentom pozostáva z monolitového nosiča z keramického materiálu, ako napríklad cordierit, mullit alebo z tepelne odolnej ocele (Fe-Cr-Al zliatina) a z plášta tvoreného zmesou prírodných a syntetických zeolitov. Uprednostňované sú zeolity s molárnym pomerom Si /Al rovným a väčším ako 40, ktoré sú tepelne odolné a hydrofóbne. Príkladom takýchto zeolitov je ZSM-5, USY, β zeolit. Aby bol zeolit katalyticky aktívny, do jeho štruktúry sú inkorporované kationy vzácnych kovov, akými sú platina, paládium a ródium, prípadne ďalších kovov<sup>15</sup>. Ďalší patentový vynález rieši redukciiu NO a NO<sub>2</sub> za pomoci katalyzátora obsahujúceho zeolit, ako nosič platiny a medi. V tomto zariadení sa používa syntetický zeolit ZSM-5 a z prírodných zeolitov mordenit a ferrierit<sup>16</sup>. Všetky tieto patentované zariadenia sú založené na využití syntetických zeolitov, prípadne prírodných, ako ferrierit, mordenit, faujasit, pentasil, preto bolo zaujímavé preskúmať možnosti podobného využitia prírodného zeolitu – klinoptilolitu, pochádzajúceho z ložiska pri Nižnom Hrabovci na Slovensku.

#### 5. Experimentálna časť – znižovanie obsahu oxidov dusíka pomocou prírodného zeolitu – klinoptilolitu

Monopolným spracovateľom prírodného zeolitu, ktorý sa nachádza pri Nižnom Hrabovci je ZEOCEM a.s. Bystré. V spolupráci s touto spoločnosťou bolo preskúmané znižovanie koncentrácie oxidov dusíka vo výfukových plynoch spaľovacích motorov pomocou tohoto sorbenta. Klinoptilolit sme testovali aj vzhľadom na sorpciu polycyklických aromatických uhl'ovodíkov s pozitívnymi výsledkami, keď po jeho kontaminácii výfukovými plynmi, sme v extrakte metódou GC a HPLC potvrdili prítomnosť, okrem iných aj karcinogénneho benzo(a)pyrénu<sup>17–20</sup>.

Obsah oxidov dusíka vo výfukových plynoch sme stanovili pomocou prietokového analyzátoru Smart Logger. K experimentálnym meraniam, ktoré sme realizovali, bolo

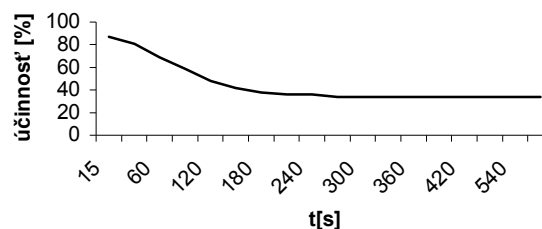
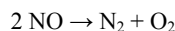
navrhnuté a skonštruované sorpčno-filtračné zariadenie s možnosťou výmeny vzorky, vo vnútri vyplnené zeolitom v granulovanej forme, ktoré bolo umiestnené na výfukové zariadenie osobného automobilu bez zabudovaného katalyzátora. Postupne sme testovali vzorky zeolitu v pôvodnej prírodnej forme aj chemicky modifikované do amóniovej a kobaltnej modifikácie. Hodnoty obsahu oxidu dusnatého, ktoré sme namerali na vstupe a výstupe zariadenia boli použité k výpočtom účinnosti sorbenta (tab. 1).

Tabuľka I

Závislosť účinnosti filtračno-sorpčného zariadenia od času pre rôzne vzorky zeolitu

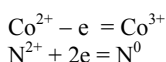
Čas [s]	Prírodný zeolit	Tepelne aktivovaný	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> modifikácia	Co <sup>+2</sup> modifikácia
30	20	75	80	81
60	18	54	69	69
90	20	32	65	59
120	22	32	63	48
150	23	30	59	42
180	25	29	56	38
210	23	29	55	36
240	20	27	53	36
270	19	25	52	34
300	19	25	51	34
330	19	25	51	34
360	19	25	51	34

Najvyššia priemerná účinnosť zariadenia (59 %) bola dosiahnutá u amóniovej formy klinoptilolitu. S kobaltnou modifikáciou bola dosiahnutá priemerná účinnosť nižšia (46 %), no u tejto modifikácie, na rozdiel od amóniovej modifikácie aj od prírodnej formy, už od štvrtej minúty nebol zaznamenaný pokles účinnosti, ale nastalo ustálenie na hodnote 34 %. Graficky je zmena účinnosti zaznamenaná na obr. 1. V tomto prípade vplyvom kobaltných iónov naviazaných do štruktúry zeolitu, okrem sorpcie nastal aj rozklad oxidu dusnatého na kyslík a dusík podľa rovnice<sup>21</sup>:

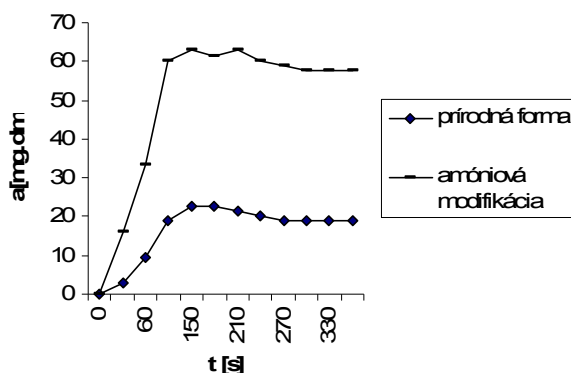


Obr. 1. Zmena účinnosti v čase pri použití kobaltnej modifikácie zeolitu

Rozklad oxidu dusnatého je sprevádzaný čiastkovými reakciami:



Kinetický priebeh sorpcie bol sledovaný u prírodnej formy aj u amóniovej modifikácie. Z obr. 2 vyplýva, že úprava vzorky do amóniovej modifikácie došlo k urýchleniu sorpcie aj k zvýšeniu sorpčnej kapacity.



Obr. 2. Kinetický priebeh sorpcie na prírodnej forme klinoptilolitu a na amóniovej modifikácii

## 5. Diskusia a záver

Experimentálne, použitím analytických metód bola potvrdená schopnosť prírodného zeolitu – klinoptilolitu sorbovať oxid dusnatý, viď obr. 1 a 2. Na základe získaných výsledkov je možné konštatovať, že prírodný zeolit – klinoptilolit z lokality Nižného Hrabovca je najmä po chemickej modifikácii schopný znižovať obsah oxidov dusíka, ktoré vznikajú pri spaľovacích procesoch spaľovacích motorov.

Záverom možno zhrnúť, že klinoptilolit je prírodný, ekologický a cenovo dostupný materiál, ktorý možno využiť pri znižovaní obsahu oxidov dusíka a uhlíkovodíkov vo výfukových plynách spaľovacích motorov najmä počas doby studeného štartu, keď je klasický katalyzátor ešte neúčinný, ako aj v kombinácii s klasickým katalyzátorom na znižovanie obsahu oxidov dusíka katalytickou premenou. Využitie zeolitov na čistenie ovzdušia je perspektívne aj na pracoviskách, kde sa používajú spaľovacie motory v pracovnom procese.

*Táto práca vznikla za podpory grantu VEGA 1/0047/10.*

## LITERATÚRA

1. Reháková M., Čuvanová S., Rimár J., Gavaľová Z.: *Solid State Mater. Sci.* 8, 397 (2004).
2. Reháková M., Čuvanová S., Divák M., Gavaľová Z., Rimár J.: *Chem. Listy* 97, 260 (2003).
3. Závodská E., Závodský D.: *Atmosferický ozón*. Studia IX, SBKS SAV, Bratislava 1991.
4. Čelišev N. F., Berenštein B. G., Volodin B. F.: *Ceolity – Novyj tip mineral'noy syrnyá*. NEDRA, Moskva 1987.
5. Seery M. W.: Bulk separation of carbon dioxide from methane using natural clinoptilolite. US005938819A.
6. Fišera R., Králik M.: *Chem. Listy* 92, 395 (1998).
7. Jacobs P. A.: *Zeolite chemistry and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam 1991.
8. Navrátilová M., Sporka K.: *Chem. Listy* 94, 445 (2000).
9. Barrer R. M.: *Inclusion Compounds* (Atwood J. I., Davies J. E. D., Mac Nicol D. D. ed.), zv. 1, kap. 7. Academic Press, London 1984.
10. Čejka J.: *Chem. Listy* 92, 13 (1998).
11. Čejka J., Žilková N.: *Chem. Listy* 94, 278 (2000).
12. Chmielewska E.: *Chem. Listy* 102, 124 (2008).
13. Phan N. T. S., Van Der Sluta M., Jones C. W.: *Adv. Synth. Catal.* 348, 609 (2006).
14. Mol J. C.: *J. Mol. Catal. A* 213, 39 (2004).
15. Miller S.: (Engelhard Corporation): PCT/US93/11312
16. Tiedtke H.: Exhaust gas purifying catalyst. EP 0773 057 A1 1997.
17. Pandová I., Gondová T., Tkáčiková S., Oravec P.: *Chem. Listy* 97, 820 (2003).
18. Suchá M., Gondová T., Pandová I., Florián K., Reiffová K., Oravec P., Mačala J.: *Chem. Listy* 96, 521 (2002).
19. Mačala J., Pandová I., Panda A.: *Mineral Resour. Manage.* 25, 4, 23 (2009).
20. Mačala J., Pandová I.: *Mineral Resour. Manage.* 23, 19 (2007).
21. Obalová I., Bernauer B.: *Chem. Listy* 97, 255 (2003).
22. Demel J., Čejka J., Štěpnička P.: *Chem. Listy* 103, 145 (2009).
23. Fotonová L., Naftová S., Čuvanová S., Reháková M.: *Chem. Listy* 102, 683 (2008).

**I. Pandová, A. Panda, J. Jurko** (*Faculty of Manufacturing Technologies, Technical University of Košice with seat in Prešov, Slovak Republic*): **Clinoptilolite Testing as Sorbent Nitrogen Oxides from Combustion Engines Gases**

By scientific knowledges published at world, the zeolites are crystallic matters with the porous structure usable at combustion engines noxious gases cleaning. The possibilities of natural and chemically modified zeolite – clinoptilolite type to reduce the nitrogen oxides concentration at noxious gases of the combustion engines were studied. At publication are implicated the results of the nitrogen oxides measurements at noxious gases obtained by testing of the filter-sorption equipment installer on exhaust stroke.

## PROGRAM OVEROVACÍCH VZORIEK PRE 3. A 4. BLOK TLAKOVEJ NÁDOBY REAKTORA JADROVEJ ELEKTRÁRNE MOCHOVCE

**MICHAL KAPUSŇÁK, ĽUDOVÍT KUPČA,  
MARTIN BRÉZINA**

VUJE, a. s., Okružná 5, 918 64 Trnava, Slovenská republika  
michal.kapusnak@vuje.sk

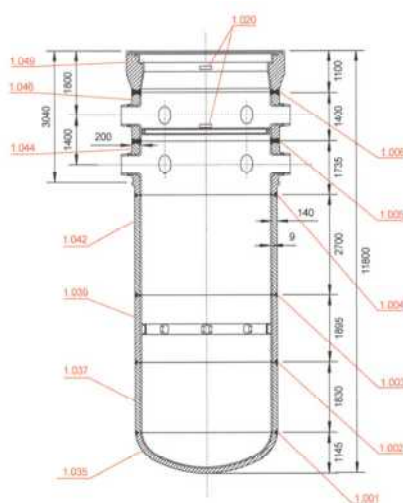
Kľúčové slová: Radiačné krehnutie, program overovacích vzoriek, tlaková nádoba reaktora (TNR)

### 1. Úvod

Jedným z najvýznamnejších cieľov programu MPOV-34 je získať spoľahlivé technické argumenty pre dlhodobú prevádzku jadrovej elektrárne aj za hranice pôvodne plánovanej projektovej životnosti, čo je dnes už bežná prax v mnohých štátoch vo svete, ako napríklad v Japonsku, USA, Francúzsku, Rusku, ale aj v iných krajinách využívajúcich jadrovú energetiku<sup>1</sup>. K ďalšiemu cieľu programov overovacích vzoriek patrí prognóza radiačného krehnutia materiálov TNR a tým zabezpečenie podmienok, ktoré zaisťujú bezpečnú prevádzku reaktora mimo oblasť rozvoja krehkého porušenia materiálu TNR<sup>2</sup>.

### 2. Stručná charakteristika TNR

V súlade s pôvodnou technickou dokumentáciou výstavby boli bloky 3. a 4. vybavené reaktormi ruského pôvodu s označením VVER-440/213 (vodovodný energetický reaktor)<sup>3</sup>. Tlaková nádoba reaktora uvedeného typu je na obr. 1 (cit.<sup>4</sup>). Technická špecifikácia tohto typu reaktora je uvedená v tab. I (cit.<sup>2</sup>). Smerodajné chemické zloženie a zaručené mechanické vlastnosti základného materiálu a zvarového kovu použitého pri výrobe TNR sú uvedené v tab. II a III (cit.<sup>4</sup>).



Obr. 1. Tlaková nádoba reaktora VVER-440/213 (cit.<sup>4</sup>)

Tabuľka I

Základné technické údaje o TNR typu VVER-440/213 (cit.<sup>2</sup>)

Materiál telesa TNR	ocel' 15Ch2MFA
Materiál návaru I.	ocel' 07Ch25N13
Materiál návaru II.	ocel' 08Ch18N10T
Výška [mm]	11 800
Hrúbka steny [mm]	149±2
Hrúbka návaru [mm]	9±2
Vnútorný objem [m <sup>3</sup> ]	112
Hmotnosť [t]	215,150
Pracovný tlak [MPa]	12,26
Konštrukčná teplota steny [°C]	325

TNR predstavuje zložitú teleso, ktorého časti sa vyrábajú kovaním resp. lisovaním. Časti reaktora sa spájajú do celku zvaraním. Vnútorný povrch reaktora je chránený dvojvrstvom návarom z austenitických ocelí (viď. tab. I)<sup>2,4</sup>. Vzhľadom na synergický efekt degradačných procesov radiačného krehnutia, korózných procesov, únavy a teplotného starnutia spolupôsobiacich na TNR je nutné monitorovanie ich vplyvu na zmeny mechanických vlastností materiálu TNR, čo vyžaduje ÚJD SR resp. MAAE. Sledovanie radiačného krehnutia materiálu TNR sa realizuje prostredníctvom programov overovacích vzoriek. Pre monitorovanie radiačného krehnutia TNR 3. a 4. bloku jadrovej elektrárne Mochovce bude aplikovaný „Mochovecký“ program overovacích vzoriek (MPOV-34)<sup>1,2</sup>.

Tabuľka II

Chemické zloženie materiálu určeného pre výrobu TNR VVER-440 (cit.<sup>4</sup>)

Materiál	Obsah prvkov [hm. %]				
	C	Mn	Si	P	S
15Ch2MFA (ZM)	0,13 až 0,18	0,30 až 0,60	0,17 až 0,37	max 0,025	max 0,025
10ChMFT (ZK)	0,04 až 0,012	0,6 až 1,30	0,20 až 0,60	max. 0,012	max. 0,015
	Cr	Ni	Mo	V	
15Ch2MFA (ZM)	2,5 až 3,0	max. 0,40	0,60 až 0,80	0,25 až 0,35	
10ChMFT (ZK)	1,20 až 1,80	max. 0,30	0,35 až 0,70	0,10 až 0,35	

## Tabuľka III

Hodnoty garantovaných mechanických vlastností materiálov TNR VVER-440 pri izbovej teplote a 350 °C (cit.<sup>4</sup>)

Materiál	20 °C				350 °C				T <sub>k0</sub> [°C]
	R <sub>p0,2</sub> [MPa]	R <sub>m</sub> [MPa]	A <sub>5</sub> [%]	Z [%]	R <sub>p0,2</sub> [MPa]	R <sub>m</sub> [MPa]	A <sub>5</sub> [%]	Z [%]	
15Ch2MFA (ZM)	431	519	14	50	392	490	14	50	0
10ChMFT (ZK)	392	539	14	50	373	490	12	45	20

### 3. Program overovacích vzoriek MPOV-34

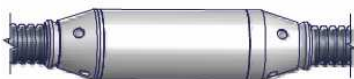
V rámci programu MPOV-34 sa pre analýzu radiačnej degradácie ocele TNR sledujú zmeny mechanických vlastností pomocou troch typov vzoriek:

1. Neštandardné vzorky na ťahovú skúšku,
2. Vzorky na skúšku rázom v ohybe typu Charpy-V,
3. Vzorky na stanovenie statickej lomovej húževnatosti COD s nacyklovanou trhlínkou.

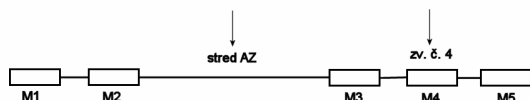
Všetky z uvedených typov vzoriek sa vyrábajú celkovo z troch druhov materiálov a to základného materiálu (ZM), zvarového kovu (ZK) a ich vzájomného rozhrania tvoreného tepelne ovplyvnenou zónou (TOZ)<sup>1,2</sup>.

Program MPOV-34 v sebe zahŕňa okrem sledovania radiačnej degradácie materiálu TNR i meranie ožarovacej teploty ako aj meranie fluencie neutrónov i meranie ich energetického spektra v ožarovacích puzdách. Ožarovacie puzdro, predstavuje teleso, ktoré je naplnené vzorkami z originálneho materiálu TNR so špecifikovanou geometriou ako aj tavné monitory pre stanovenie ožarovacej teploty a monitory fluencie neutrónov. Takéto puzdro je zobrazené na obr. 2 (cit.<sup>5</sup>). Sústava viacerých ožarovacích puzdiel tvorí ožarovací reťazec, ktorého zjednodušená schéma sa nachádza na obr. 3 (cit.<sup>1,6</sup>).

Program MPOV-34 má takýchto ožarovacích reťazcov celkovo 8, pričom 6 z nich je vyčlenených pre monitorovanie radiačného krehnutia materiálu 15Ch2MFA, kým zvyšné dva sú určené na sledovanie zmien mechanických vlastností z materiálu austenitického návaru na vnútornej stene TNR



Obr. 2. Ožarovacie puzdro [5]



Obr. 3. Schéma ožarovacieho reťazca (AZ = aktívna zóna)<sup>1,6</sup>

(viď. obr. 1, tab. I). Tieto reťazce sa podľa špecifickej dokumentácie vkladajú na určené miesta po vnútornom obvode šachty reaktora do ožarovacích kanálov. Ich spätné vyťahovanie po ožiarení v reaktoroch na vyhodnotenie vzoriek prebieha podľa stanoveného harmonogramu.

V tab. IV je uvedený popis vzoriek nachádzajúcich sa vo vnútri ožarovacích puzdiel. Rozmery vzoriek použitých v programe sú nasledovné:

- pre skúšobné telieska typu KCV a COD sa používajú tzv. „inzerty“ s rozmermi 10×10×11 mm,
- vzorky pre skúšku SPT (small punch test) majú rozmery Ø 8 mm×0,5 mm.

## Tabuľka IV

Typy vzoriek MPOV-34 (cit.<sup>1,6</sup>)

Číslo puzdra	Typ vzoriek	Materiál vzoriek
M1	rekonštitučné telieska KCV	základný materiál TNR daného bloku
M2	rekonštitučné telieska COD	základný materiál TNR daného bloku
M3	SPT vzorky	4 sady vzoriek (ZM, ZK, TOZ 1, TOZ 2)
M4	rekonštitučné telieska KCV	zvarový kov TNR daného bloku
M5	rekonštitučné telieska COD	zvarový kov TNR daného bloku

Inzerty znamenajú unikátny spôsob, akým možno čo najefektívnejšie využiť a hospodáriť s veľmi cenným materiálom, nakoľko sa na ich výrobu prednostne používajú vhodné zvyšky zo skúšobných teliesok typu KCV a COD.

Celý program MPOV-34 sa skladá v podstate z dvoch etáp. V prvej etape sa vyhodnocujú mechanické charakteristiky materiálov TNR na vzorkách KCV, COD, ŤAH v neožiarenom stave, čo predstavuje získanie referenčných podkladov pri budúcom porovnaní zmeny týchto vlastností. Všetky merania vzoriek typu KCV, COD a ŤAH sa vykonávajú v spolupráci s ÚJV Rež, a. s. z dôvodov zachovania presnosti a porovnateľnosti získaných výsledkov. Vzorky typu SPT sa vyhodnocujú v laboratóriách II. kategórie VUJE, a. s. v stave pred i po ožiarení. Ich samotná príprava pre program overovacích vzoriek predstavuje pomerne náročný proces na presnosť a dodržanie rozmerových tolerancií, čo v súčasnej dobe po vyladení ich procesu a metodiky výroby už nepredstavuje významný problém a je možná ich výroba v požadovaných množstvách a kvalite<sup>7</sup>. Tento typ vzoriek si vyžaduje presnú metodiku ich odberu a prípravy, čo sa vzhľadom k ich veľkosti využíva pre hodnotenie mechanických vlastností z úzkej oblasti TOZ. Pôvodne využívané typy vzoriek pre hodnotenie TOZ vnášali do výsledkov značný rozptyl. Z celého postupu výroby týchto vzoriek možno v skratke uviesť:

- vyznačenie miest odberu v prípade vzoriek obsahujúcich zvar alebo definovanie rozhrania ZM vs. ZK,
- elektroiskrové rezanie plátok zo zvyškov vzoriek KCV a COD po odskúšaní resp. zo zvyšných neodskúšaných vzoriek určených pre hodnotenie v neožiarenom stave,

- kombinovaná ručná a strojová metalografická príprava,
- kontrola rozmerov,
- čistenie, konzervácia, balenie a archivácia.

Prvá etapa programu MPOV-34 bola pre oba bloky elektrárne Mochovce už zrealizovaná, na ktorú v súčasnej dobe kontinuálne nadväzuje druhá etapa. Počas druhej etapy sa realizujú všetky činnosti súvisiace s prípravou resp. výrobou vzoriek, plnením ožarovacích puzdier a ich montážou do reťazca až napokon ich zavázaním do ožarovacích kanálov.

Na vzorkách typu KCV sa pre všetky tri typy materiálov vyhodnocuje vrubová húževnatosť, priečne rozšírenie a podiel húževnatého lomu na lomovej ploche vzorky. Kritériom určenia kritickéj teploty krehkosti alebo prechodovej teploty [°C] je pri vrubovej húževnatosti hodnota KCV = 50 J cm<sup>-2</sup>, pri priečnom rozšírení je to PR = 0,9 mm a pri podiele húževnatého lomu je to HL = 50 %. Tieto hodnoty sa odčítajú z regresných kriviek teplotných závislostí experimentálne nameraných hodnôt. Pri vzorkách typu COD sa experimentálnymi hodnotami teplotnej závislosti lomovej húževnatosti preložia tiež regresné krivky, z ktorých sa hodnoty prechodovej teploty určujú pri statickej lomovej húževnatosti 100 MPam<sup>1/2</sup> (cit.<sup>1,6</sup>).

#### 4. Porovnanie výsledkov počiatkových vlastností III. a IV. bloku

Na základe údajov v tab. III, V, VI a numerických výsledkov skúšok mechanických vlastností na materiáloch TNR uvedených v originálnej passportovej dokumentácii (dodávanej odberateľovi výrobcom Škoda JS, a. s. Plzeň<sup>8</sup>) bolo možné výsledky meraní počiatkového stavu vzájomne konfrontovať s nasledujúcim výsledkom. Výsledky mechanic-

Tabuľka V

Vyhodnotenie prechodovej teploty statickej lomovej húževnatosti materiálu TNR pre 3. blok elektrárne Mochovce, podľa ČSN 420347 a ASTM-1921-08 (cit.<sup>1,9</sup>)

Materiál	Fluencia [10 <sup>22</sup> m <sup>-2</sup> ]	TT <sub>100</sub> [°C]	T <sub>0</sub> [°C]
ZM	0	-112,6	-119,8
ZK	0	-37,6	-31,2
TOZ	0	-52,0	-40,0

Tabuľka VI

Hodnoty prechodových teplôt stanovené zo skúšky rázom v ohybe, pomocou rôznych kritérií pre 3. blok JE Mochovce v počiatkovom stave<sup>1,9</sup>

Typ skúšky/kritérium	Materiál		
	ZM	ZK	TOZ
Vrubová húževnatosť TT <sub>KCV50</sub> [°C]	-39,6	-23,2	6,4
Priečne rozšírenie TT <sub>PR09</sub> [°C]	-36,8	-18,9	12,5
Podiel húževnatého lomu TT <sub>HL50</sub> [°C]	-24,7	-16,0	10,8

kých vlastností zodpovedajú svojim určeným a požadovaným hodnotám.

#### 5. Záver

V rámci realizácie programu MPOV-34 boli vykonané merania mechanických vlastností neožiarených vzoriek:

- v statickom ťahu,
- statickej lomovej húževnatosti,
- a vrubovej húževnatosti

základného materiálu, zvarového kovu a tepelne ovplyvnenej zóny, čím sa získali počiatkové hodnoty materiálových vlastností pre stanovenie radiačného skrehnutia TNR EMO-3,4.

V súčasnosti je program MPOV-34 v štádiu prípravy jednotlivých druhov vzoriek z jedinečného experimentálneho materiálu a výroby konštrukčných častí potrebných pre montáž komponentov do zostavy ožarovacích reťazcov.

Výsledky programu MPOV-34 budú slúžiť prevádzkovateľovi blokov jadrových elektrární s tlakovými nádobami reaktora typu VVER-440/213 na zaistenie bezpečnej a spoľahlivej prevádzky po celú dobu životnosti v zmysle požiadaviek dozorných orgánov a medzinárodne uznávaných štandardov.

*Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt Zvyšovanie energetickej bezpečnosti SR kód ITMS: 26220220077, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.*

#### LITERATÚRA

1. Kupča Ľ. a kol.: Projekt monitorovania radiačného krehnutia materiálov TNR JE EMO-34, technická správa VUJE, a. s. ev. č.: 030/27/2010, 3. blok.
2. Kupča Ľ.: Materiály JEZ – sylaby, učebný text z predmetu *Materiály Jadrovo Energetických Zariadení prednášaných na MTF STU*, 2008.
3. Mochovce 3&4 Engineering Contract for Detailed Safety Concepts and Revision of Basic Design prepared with contributions of ENEL, final draft, June 2, 2006.
4. Guidelines for Prediction of Radiation Embrittlement of Operating WWER-440 Reactor Pressure Vessels: Vienna, 2005, 1442, IAEA-TECDOC 2005.
5. Interná výrobná-technická dokumentácia VUJE, a. s. pre realizáciu programu MPOV-34.
6. Kupča Ľ. a kol.: Podklady pre realizačný projekt DPS3.01.01 Mochoveckého programu overovacích vzoriek pre 3. a 4. blok JE Mochovce, technická správa VUJE, a. s. ev. č.: 0360/14/2010.
7. Baľák M., Březina M., Rapantová Z.: „Mass - production of SPT specimen“, *1<sup>st</sup> International Conference „Determination of Mechanical Properties of Materials by Small Punch and other miniature testing techniques“*, August 31 to September 2, 2010, Ostrava, 2010.
8. Technická dokumentácia – PASSPORT TNR 3. a 4. bloku JE Mochovce, dokumentácia ŠKODA JS, a. s. Plzeň, ČR.
9. Falcník M., Kytka M.: Mechanické vlastnosti neozárených zkušebných těles TN 3. bloku JE Mochovce, Zpráva ÚJV Řež, a. s. ev. č.: DITI 2303/20.



**M. Kapušniák, L. Kupča, M. Březina** (*Division of Nuclear Power Plant Diagnostics, Department of Structural Analysis Trnava, Slovakia*): **Surveillance Specimen Program for Reactor Pressure Vessel of the 3<sup>rd</sup> and 4<sup>th</sup> Mochovce Nuclear Power Plant Unit**

This paper deals with methods of monitoring radiation embrittlement used to reactor pressure vessel VVER-440/213 for nuclear power plant Mochovce unit N<sup>o</sup> 3 and 4. Herewith a brief overview is written about new designed surveillancespecimen program and it's conceptual philosophy. Informations about individual stages of given program realization and tables of partial outcomes dedicated to as-delivered material mechanical properties evaluation are included too.

## KOROZNÍ NAPADNUTÍ POTRUBÍ PRO ROZVOD TOPNÉHO MEDIA

**EVGENIY ANISIMOV<sup>a</sup>, FRANTIŠKA PEŠLOVÁ<sup>a</sup>,  
LUBA HAJDUCHOVÁ<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, Ústav materiálového inženýrství, Karlovo nám. 13, 121 32 Praha 2, Česká republika, <sup>b</sup> Ústav fyzikálního inženýrství materiálů, Fakulta průmyslové techniky, Univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíně, Slovensko  
evgeniy.anisimov@fs.cvut.cz, frantiska.peslova@fs.cvut.cz,  
hajduchova@fpt.tnuni.sk

Klíčová slova: Hydraulický prvek, potrubí, koroze, degradace

### 1. Experiment

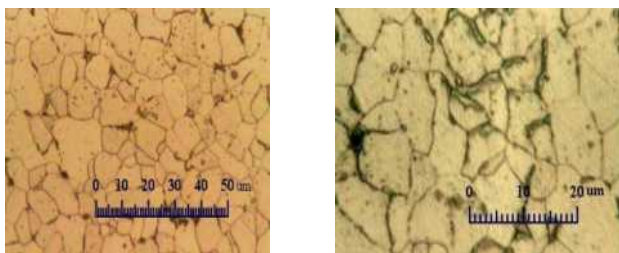
Pro zmapování struktury předkládaného materiálu byly provedeny metalografické analýzy pomocí kterých bylo možné stanovit charakter porušení. Metalografie zkoumaného objemu materiálu se věnovala oblastem, které navazovaly na porušení. V těchto lokalitách byla také provedena chemická analýza prvků.

Z vybraných hydraulických prvků (obr. 1), které byly více (vz. 1) nebo poměrně málo korozně degradované (vz. 2), se připravil metalografický výbrus (obr. 2).

Ocel byla strukturálně hodnocena jako feritická, s velkým výskytem cementitických částic. Velikost cementitických

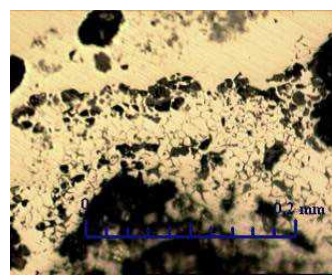


Obr. 1. Výřezy z hydraulických systémů



Obr. 2. Feritická struktura ocele (vzorek 1 a 2) s výskytem cementitických částic

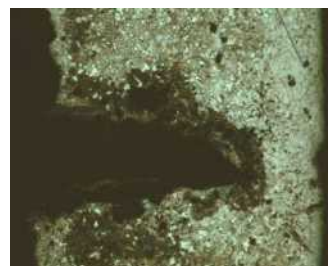
aglomerátů byla různá a jejich rozložení ve struktuře nerovnoměrné. Dále byla věnována pozornost detailnímu zkoumání oblastí, které byly vizuálně hodnocené jako lokality s povrchovým výskytem korozních zplodin (obr. 3, vz. 1), kde se korozní vliv projevil ve změně geometrie povrchu trubky. Korozní proces způsobil povrchovou změnu-vlnitost, nerovnost povrchu (obr. 3a). Dále hmotnostní úbytky z povrchu (obr. 3b), lze označit jako stav změny geometrie tělesa. Tento mezní stav změny geometrie způsobuje zmenšení tloušťky stěn potrubí a vede následně k meznímu stavu porušení (obr. 4).



a

b

Obr. 3. Korozní napadnutí vnitřní části trubky (vzorek č. 1)



Obr. 4. Trhlina ve zkorodované oblasti (vzorek č. 1)

V okolí trhliny provedená prvková chemická analýza měla prokázat jaké složení je daného materiálu a zda povrch sledovaného potrubí byl nějakým způsobem chráněný povrchovou úpravou.

Z chemické analýzy vyplynulo, na základě přítomnosti zbytkového zinku, že sledované trubky byly pravděpodobně žárově pozinkované (obr. 5).

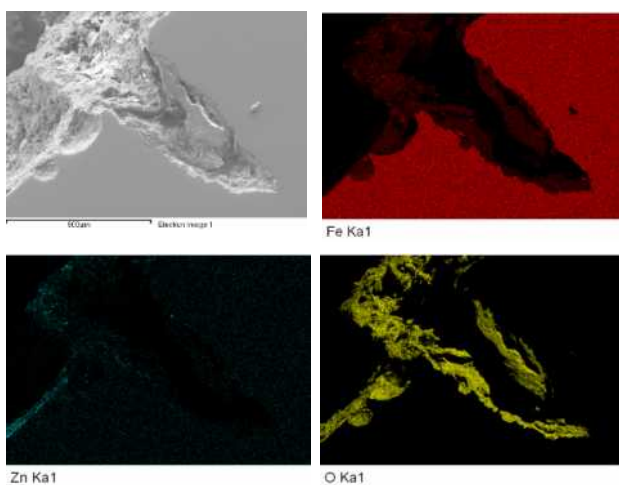
Ke komplexnímu hodnocení byla brána v úvahu i chemická analýza kapalného média ve vodovodním systému.

## 2. Diskuze výsledků

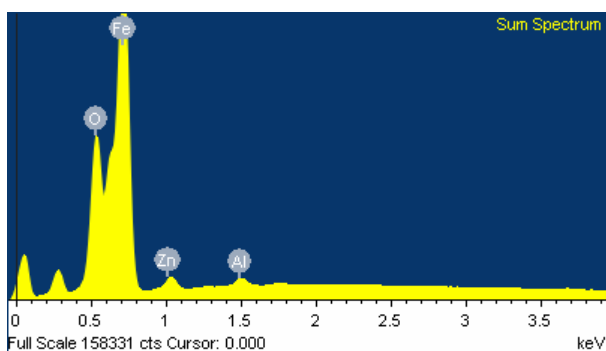
Vzhledem k tomu, že kapalné médium (na základě chemického rozboru vody z potrubí) bylo zatížené výskytem chemických prvků na bázi Ca, Na, S aj. dale, že médium bylo hodnocené jako kapalina s pH 10, vyskytovaly se na vnitřní straně potrubí ještě anorganické nánosy (obr. 6).

Je známe, že u pitné vody může docházet ke vzniku aerobních bakterií, které vytvářejí železité aerobní a sirmé anaerobní bakterie, které působí jako oxidanty na další sloučeniny železa. Reakce mezi chloridovými ionty z vody a oxidovanými sloučeninami trojmocného železa a manganu za vzniku chloridů, aktivují bodovou a šterbinovou korozí<sup>1</sup>.

V případě, že voda je nasycená více hydrogenuhličitanu, stává se agresivnější při pH 10,7 na vznik dalších chemických reakcí, kterými se odbourávají z výše jmenovaných materiálů prvky Zn, Cu a jiné, jež se dostávají zpět do koloběhu vody. Při uvolnění větších aglomerátů z povrchu, se tyto stávají abrazivními částicemi, které se pohybují s proudícím médiem.



Element	hm.%	at.%
O K	11.09	30.30
Al K	0.49	0.79
Fe K	85.49	66.95
Zn L	2.94	1.96
Celkem	100.00	



Obr. 5. Chemická analýza v okolí trhliny (oblast zbytkového zinku)

Dále se průběžně mění i chemické složení vody v potrubí v závislosti na teplotě a tlaku kapalného média. Tím se v potrubních rozvodech dostávají do interakce s povrchem struktury. Chemickým procesem, ve kterém spolupůsobí další přítomné prvky, vznikají např. chloridy, sírany, a pod., které tvoří kapalné médium agresivnější, což proces koroze urychluje<sup>2</sup>.



Obr. 6. Vnitřní nános ve vzorku č. 2

## 3. Závěry

Závěrem lze konstatovat, že použitý materiál (nizkokouhliková ocel s výskytem cementitu) byl nevyhovující. Samotná montáž několika typů materiálů, navzájem špatně odizolovaných (nerovnoměrné vedení teplého média), dává možnost vzniku korozních článků<sup>1,3</sup>. Chemické složení vody, nevyhovuje (hydrogenuhličitanu 85 mg L<sup>-1</sup>, zvýšené pH vody) pro takto zvolené materiály a konstrukční spoje, ale urychluje korozní degradaci materiálů.

Měkčí feritická struktura s obsahem tvrdých cementitických fází vytváří podmínky pro nežádoucí napjatost ve struktuře, která se při korozním působení projeví tím, že dochází k mezifázovému porušování, což vede k vypadávání cementitických částic a k narušení celistvosti struktury. Z následujícího je patrné, že se ve struktuře potom objevují velké dutiny velikosti 0,01 mm až 0,2 mm, které přecházejí až k proděravění materiálu. Toto poškozování následně vede k propustnosti potrubí a uniku vody na povrch, kde se koroze prohlubuje.

Článek vznikl za podpory EU projektu Inovační Centrum Diagnostiky a Aplikace Materiálů na ČVUT v Praze CZ.2.16/3.1.00/21037.

## LITERATURA

1. Číhal V.: *Korozivzdorné oceli a slitiny*. Akademia Praha, 1999.
2. Polák R., Zahradník R.: *Obecná chemie*. Akademia, 2000.
3. Liptáková T., Šestina I.: *Základy korozie a ochrana kovov v plynárenství*. Ediční středisko Žilinská univerzita, 1997.

E. Anisimov<sup>a</sup>, F. Pešlová<sup>a</sup>, E. Hajduchová<sup>b</sup> (<sup>a</sup> České vysoké učení technické v Praze, ČR, <sup>b</sup> Univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíně, SR): **Corrosion Attack Pipelines for Distribution of the Heating Medium**

The present work drala with the corrosion process of degradation of hydraulic components namely steel pipe water system, which has been operating in aggressive environments.

## TESTOVANIE TENKÝCH PVD POVLAKOV DEPONOVANÝCH NA PM RÝCHLOREZNÚ OCEĽ

**DAGMAR JAKUBÉCZYOVÁ<sup>a</sup>, PAVOL HVIZDOŠ<sup>a</sup>, Mária Hagarová<sup>b</sup>, MIROSLAV DŽUPON<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Ústav materiálového výskumu SAV, Watsonova 47, 040 01 Košice, <sup>b</sup> Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra náuky o materiáloch, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika  
djakubeczova@imr.saske.sk

Kľúčové slová : povlaky, drsnosť, tribológia, GDOES, nástroj

### 1. Úvod

Zdokonaľovanie výroby v oblasti strojárskoho priemyslu je podmienené zvyšujúcimi sa nárokmi na kvalitu, funkčnosť a životnosť rezných nástrojov. Tento vývoj sa ubera smerom k povrchovým úpravám modernými PVD technológiami, ktoré sa neustále zdokonaľujú a sú obecné šetrné k životnému prostrediu, pretože nemusia používať nebezpečné chemické látky a plyny. Unikátnosť vlastností moderných kompozitných povlakov typov (Ti,Al,Cr)N, (Ti,Al,N)/(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) je v ich výnimočných vlastnostiach: vysoká oxidačná odolnosť (nad 900 °C) pri vysokej tvrdosti HV 38 až 50 GPa (cit.<sup>1</sup>). K ďalším pozitívnym znakom patrí nízky koeficient trenia, vysoká tepelná a nízka chemická afinita k obrábanému materiálu<sup>2,3</sup>. Aplikácia týchto povlakov je realizovateľná vďaka moderným PVD technológiám využívajúcim bočné rotačné elektródy, tzv. LARC®–Technology (Lateral Rotating ARC-Cathodes)<sup>4</sup>. V príspevku sú deponované vrstvy testované vybranými skúškami, ktoré navzájom korelujú a spoločne podávajú informácie o kvalite aplikovaných povlakov.

### 2. Experimentálny program

Východiskové matriály z produkcie práškovej metalurgie (PM) – rýchlorezné ocele typu Böhler S390 Isomatrix a Vanadis30 – Super Clean boli nanášané PVD technológiou kompozitnými tenkými vrstvami do hrúbky ca 2,8 μm. Monovrstva AlTiCrN sa aplikovala technológiou ARC (dve planárne elektródy) a nanokompozitná vrstva nc-AlTiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (ďalej nACo) modernou LARC®–Technology. Skúšobné vzorky boli podrobené vybraným testovacím metódam. Drsnosť povlakov bola analyzovaná AFM (Atomic Force Microscopy, Dimension icon by Veeco Instruments) lineárnou metódou a dokumentovaná v profiloch 2D a 3D. Tvrdosť bola meraná na tvrdomeri LECO LM 700 AT so zaťažením 0,5 N a spracovaná zo štatisticky významného súboru. Kalotest je metóda na získanie predstavy o umiestnení vrstiev a stanovení ich hrúbky<sup>5</sup>. Z tzv. „kaloty“ vytvorenej guľôčkou na povrchu vzorky sa zisťuje hrúbka, zmeny a porušenie pri prechode medzi vrstvami až k podkladu. Na kvalitatívne a kvantitatívne stanovenie kovových i nekovových prvkov po priereze apli-

kovaných vrstiev sa použila analýza GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) realizovaná na optickom emisnom spektrometri s tlejivým výbojom GDS-750. Výstupom je hĺbkový koncentračný profil graficky dokumentujúci koncentračné zmeny zvolených prvkov do hĺbky až 0,1 mm. Presnosť prepočtu časovej osi merania na os koncentračného profilu je daný zistením presnej odprašovacej rýchlosti jednotlivých kalibračných štandardov. Z dôvodu merania viackomponentných štruktúr je možné predpokladať chyby v týchto prepočtoch. Postup pre elimináciu vznikajúcich nepresností nie je obecný a je potrebné postupovať prípad od prípadu<sup>6</sup>. Výber jednotlivých vlnových dĺžok pre analytické účely je podriadený niekoľkým krokom, ktoré vo svojej metóde uvádzajú autori práce<sup>7</sup>. Na hodnotenie odolnosti proti opotrebeniu deponovaných povlakov sa uskutočnil Pin-on-Disc test, patriaci do skupiny tribologických testov. Tieto testy popisujú javy súvisiace s trením a opotrebením medzi dvoma pohybujúcimi sa povrchmi (zaťažovaného pin telieska a skúmaného systému) a výsledkom je stopa po opotrebení<sup>8</sup>. Testy sa uskutočnili pri izbovej a zvýšenej teplote – 400 °C so zaťažením 5 N na pin teliesko (gulôčka Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), rýchlosťou 4 cm s<sup>-1</sup> a polomeroch dráhy 2, 4, 6 a 8 mm. Tento druh testu sa približuje svojou podstatou ku skúškam trvanlivosti rezných nástrojov. Test podľa normy STN ISO 3685-1999 „Skúšanie trvanlivosti sústružníckych nástrojov s jednou reznou hranou“ bol realizovaný v poloprevádzkových podmienkach tzv. dlhodobou reznou skúškou, ktorej princíp spočíval v sústružení povrchu tyčového polovýrobku z certifikovanej uhlíkovej ocele 12 050.1 (cit.<sup>9</sup>). Sústruženie je výrobná technológia, ktorou sú vyrábané prevažne rotačné súčiastky. Aj v tomto prípade je drsnosť jednou z dôležitých charakteristík profilu povrchu a predstavuje výšku nerovností od dokonalej a ideálne hladkej plochy a vzniká aj ako dôsledok použitého nástroja a súvisiacich parametrov. Proces rezania sa koncentruje do oblasti kontaktovania reznej hrany nástroja s obrábaným materiálom v tzv. zóne rezania. O tom, aké vlastnosti získa obrobený povrch v zóne rezania rozhodujú podmienky, ktoré na tvorbu obrobených povrchov vplyvajú, z ktorých sú najdôležitejšie: geometria nástroja, napätie v obrábanom materiáli, tvorba nárazov, teplota rezania, at.<sup>9</sup>. V prípadoch, ak sa obrobený povrch stáva kľúčovým faktorom únosnosti súčiastky, napr. pri lepení a pod., je potrebné dosiahnuť požadovaný stav povrchu už v procese technickej prípravy výroby<sup>10</sup>.

### 3. Výsledky a diskusia

Vrstva AlTiCrN bola nanosená ARC technológiou, podstatou ktorej je odparovanie materiálu pomocou nízkonapäťového oblúka z elektród (4-ploché elektródy umiestnené v rohoch komory) a vrstva nACo bola aplikovaná LARC®–Technology, ktorej pozitívom sú rotujúce katódy v počte 2 a viac (podľa druhu nanášaných vrstiev) umiestnené tesne vedľa seba. Aplikácia vrstiev modernou LARC-technológiou sa prejavila aj na poklese parametrov drsnosti nanokompozitnej vrstvy – nACo takmer o 30 % (tab. I). Pokles drsnosti vedie

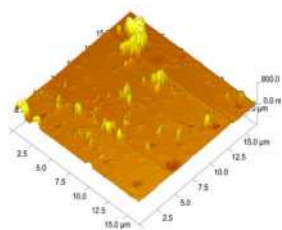
k zaisteniu vyššej tvrdosti, ktorá je nevyhnutná pre činnosť rezných nástrojov v pracovnom procese. Na obr. 1 a 2 sú pre ilustráciu uvedené fragmenty povrchov oboch typov vrstiev na podklade S390 a Vanadis 30 (ďalej VA30) zobrazené AFM a hodnoty vybraných parametrov sú uvedené v tab. I. Aplikácia PVD vrstiev sa realizuje na perfektne „zrkadlovo“ upravený základný materiál, pričom depozíciou dochádza ku zvýšeniu drsnosti z dôvodu existencie mikrovkapiiek, resp. makročastíc, ktoré sú sprievodným javom PVD povrchovej úpravy. Hodnoty drsnosti po deponovaní oboch vrstiev oproti východzie mu materiálu sa zvýšili 5 až 7násobne. Povlakovaním LARC metódou sa zaznamenal nárast tvrdosti povlaku nACo o ~ 10 % (25,9 GPa) s ohľadom na jeho nižšiu drsnosť oproti povlaku AlTiCrN, tab. I. Obe dva spôsoby povrchových úprav prispeli takmer ku 2násobnému zvýšeniu tvrdosti materiálov na povrchu oproti východzie mu stavu, tab. I. Zvýšenie teploty v tribologickom procese na 400 °C ovplyvnilo drsnosť a tvrdosť len nepatrne. Hodnoty koeficientov trenia pre konkrétne skúšobné vzorky odpovedajú spôsobu depozície, t.j. v prospech vrstvy nACo aplikovanej technológiou LARC a uvádzajú sa v tab. I.

Tabuľka I

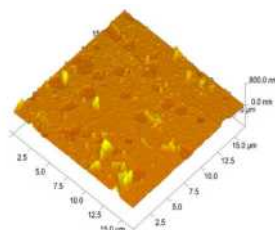
Vybrané parametre hodnotenia povlakov pri izbovej teplote a  $T = 400\text{ °C}$

Systém	Ra [nm]	Rq [nm]	HV <sub>0,5</sub> [GPa]	$\mu_{\text{str}}$
S390vých.	4,0	5,7	11,8	–
AlTiCrN	28,7	56,1	23,5	0,736
AlTiCrN-T	28,0	59,0	22,1	1,274
VA30vých.	4,6	6,3	12,4	–
nACo	20,4	37,9	25,9	0,728
nACo-T	18,5	23,5	21,6	0,987

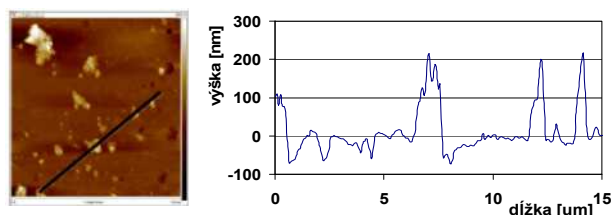
Ra – stredná aritmetická odchýlka profilu v nm, Rq – stredná kvadratická hodnota drsnosti profilu v nm; HV – pri zaťažení 5 N,  $\mu_{\text{str}}$  – priemerný koeficient trenia



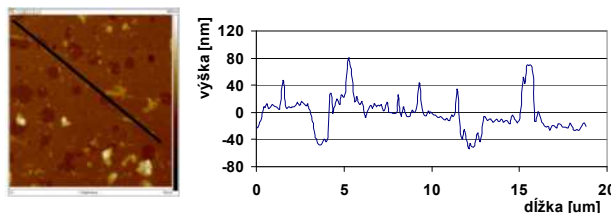
Obr. 1a. Morfológia povrchu vrstvy AlTiCrN (S390) pri 20° C, profil 3D



Obr. 2a. Morfológia povrchu vrstvy nACo (VA30) pri 20° C, profil 3D



Obr. 1b. Povrch vrstvy v profile 2D a grafický záznam nerovností vrstvy AlTiCrN pri 20 °C, výška niektorých častíc ~ 210 nm



Obr. 2b. Povrch vrstvy v profile 2D a grafický záznam nerovností vrstvy nACo pri 20 °C, výška niektorých častíc ~ 80 nm

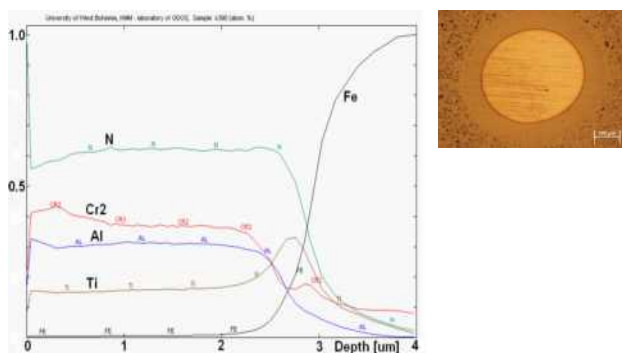
Grafické záznamy hĺbkového koncentračného profilu (at.%) dokumentujú obr. 3 a 4 s ilustráciou „kaloty“ vytvorenej kalotestom. Výhodou tejto analýzy je možnosť presného určenia koncentrácie konkrétneho prvku v atómových a hmotnostných percentách v ktoromkoľvek bode po hrúbke vrstvy až ku podkladu. Na obr. 5 sú dokumentované výsledky technologických rezných skúšok čelným sústružením podľa ISO 3685-1999. Kritériálne opotrebenie na hlavnej chrbtovej ploche bolo podľa uvedenej normy stanovené na hodnotu  $v_b = 0,6\text{ mm}$ . Pre porovnanie sa testoval základný materiál (ekvivalent), vyrobený klasickou (tavnou, TM) a práškovou metalúgiou (PM) bez povlakov. Opodstatnenie tohto testu spočíva v možnosti využitia rezných nástrojov z rýchloreznej ocele (HSS) na určité druhy operácií, pri ktorých je využitie rezných materiálov ako sú rezná keramika a spekané karbidy obtiažne alebo z finančného hľadiska nevýhodné<sup>9</sup>. Rezné PM materiály s deponovanými povlakmi AlTiCrN a nACo dosiahli 2 až 3násobne vyššiu trvanlivosť oproti ekvivalentom vyrobeným práškovou metalúgiou bez aplikovaných povlakov.

Fakt, že rezné PM nástroje sú progresívnym rezným materiálom dokazuje výsledok, že dosiahli 3násobne vyššiu životnosť ako nástroje ekvivalentného zloženia vyrobené klasickou metalúgiou.

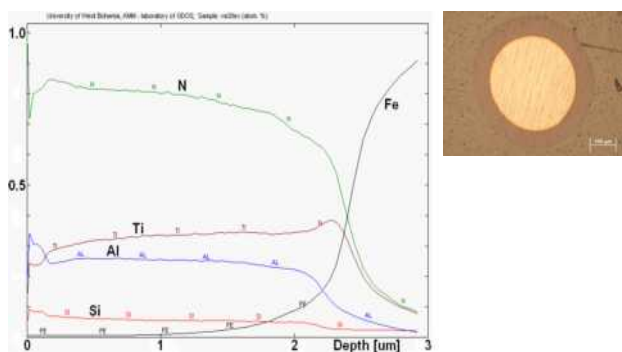
#### 4. Závěry

1. Modernou LARC-technológiou sme dosiahli pokles drsnosti u nanokompozitnej vrstvy – nACo o 30 %;
2. Pokles drsnosti mal za následok zvýšenie tvrdosti: pre vrstvu AlTiCrN ~ 24 GPa a pre vrstvu nACo ~ 26 GPa; tvrdosť nameraná na základnom materiály pred depozíciou dosiahla ~12 GPa;
3. Usporiadanie, hrúbka a chemické zloženie povlakov

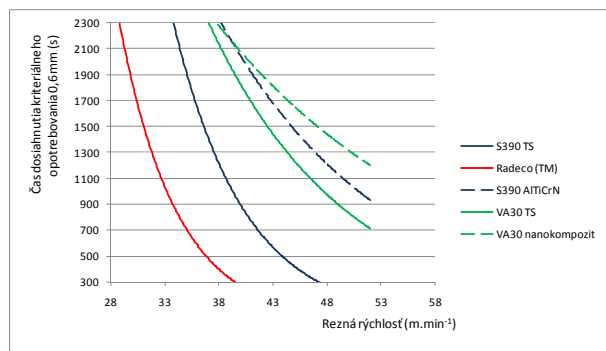




Obr. 3. Hĺbkový koncentračný profil pre systém S390-AlTiCrN



Obr. 4. Hĺbkový koncentračný profil pre systém VA30-nACo



Obr. 5. Výsledky dlhodobých rezných skúšok pre testované rezné nástroje

bolo kvantitatívne analyzované Kalotestom a metódou GDOES;

- Pin-on-Disc testom sa stanovili koeficienty trenia pri izbovej a zvýšenej teplote. Technológia LARC priaznivo ovplyvnila ich zníženie v prospech vrstvy nACo;
- Čelným sústružením sme zistili, že testované rezné PM materiály s aplikovanými povlakmi AlTiCrN a nACo dosiahli 2 až 3násobne vyššiu životnosť oproti PM ekvivalentom bez povlakov.

Táto práca je riešená za podpory grantu VEGA 2/0060/11 a Centra excelentnosti progresívnych materiálov s nano a submikrónovou štruktúrou, na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

#### LITERATÚRA

- Reiter A. E., Mitterer C. H., Sartory B.: J. Vac. Sci. Technol. A, Vac. 25, 711 (2007).
- Veprek S., Argon A. S, Zhang R. F.: Phil. Mag. Lett. 87, 955 (2007).
- Veprek S., Männling H.-D., Karvankova P., Prochazka J.: Surf. Coat. Technol. 200, 3876 (2006).
- Holubář P., Jílek M., Šíma M.: Průmyslové Spektrum 4, 48 (2003).
- <http://www.csm-instruments.com/en/Calotest>
- Vnouček M.: *Disertační práce*. Západočeská universita v Plzni, Plzeň 2002.
- Payling R., Jones D. G., Bengston A.: Glow Discharge Optical Emission Spectrometry 5 (1997)
- Savková J., Bláhová O.: *Vrstvy a povlaky 2009, 30.sep. - 1.okt.2009*, 2009.
- Monka P., Monková K.: Transfer Inovácii 15 (2009).
- Kniewald D., Guzanová A., Brezinová J.: J. Adhes. Sci. Technol. 22, 1 (2008).

**D. Jakubeczyová<sup>a</sup>, P. Hvizdoš<sup>a</sup>, M. Hagarová<sup>b</sup>, M. Džupon<sup>a</sup>** (<sup>a</sup> *Institute of materials research, Slovak Academy of Sciences, Košice*, <sup>b</sup> *Department of Materials Science, Faculty of Metallurgy, Technical University of Košice, Slovakia*): **Testing of Thin PVD Coatings Deposited on PM Speed Steel**

PVD techniques (ARC and LARC) were used for deposition of thin coatings – AlTiCrN and nc-AlTiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) onto cutting tools made by powder metallurgy. The coatings were analyzed by standard techniques for surface status and quality assessment. Testing of the service lifetime of the cutting tools was carried out according to the standard ISO 3685-1999. The results showed two to three times longer lifetimes of the cutting tools in comparison with equivalent uncoated PM and traditional material.



## PRÍSPEVOK K POSUDZOVANIU ZVÝŠKOVEJ ŽIVOTNOSTI ŽIARUPEVNÝCH NÍZKOLEGOVANÝCH OCELÍ

MARIÁN BURŠÁK<sup>a</sup>, JÁN MICHEL<sup>a</sup>, JOZEF JANEK<sup>b</sup>, MAREK VOJTKO<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Katedra náuky o materiáloch, Hutnícka fakulta, Technická Univerzita Košice, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika, <sup>b</sup> Hygiene products, s.r.o., Gemerská Hôrka  
marian.bursak@tuke.sk

Kľúčové slova: žiarupevnosť, životnosť, degradácia vlastností

### 1. Úvod

Nízkoalegované CrMo a CrMoV žiarupevné ocele predstavujú značné hmotnosti a teda aj finančné objemy v oblasti energetiky a ťažkej chémie a preto sa venuje veľká pozornosť o ich najlepšie využitie. Počas prevádzky v podmienkach creepu však dochádza k degradácii ich vlastností. Poznanie degradačných mechanizmov umožňuje presnejší výpočet ich životnosti a kontrolou stavu materiálu počas prevádzky môžeme posúdiť intenzitu pôsobenia degradačných mechanizmov a predikovať zvyškovú životnosť. Obecné je možné degradačné procesy zaradiť do dvoch skupín<sup>1</sup>. Do prvej skupiny patria degradačné procesy ktoré priamo vedú k vzniku a šíreniu trhlin do takej miery, že môže dôjsť k plastickému kolapsu alebo krehkému porušeniu. Do druhej skupiny patria degradačné procesy ktoré priamo nevedú k vzniku necelistvostí, ale spôsobujú skrehnutie materiálu a tým narastá riziko porušenia. Pre oceľ ktorá pracuje v podmienkach creepu pôsobia obe skupiny degradačných mechanizmov.

Východzí štruktúrny stav žiarupevných CrMo, CrMoV ale aj iných po obvyklých spôsoboch tepelného spracovania nezodpovedá termodynamicky rovnovážnemu stavu. Počas vysokoteplotnej expozícii preto dochádza v štruktúre ocele k zmenám, ktoré vedú k vyššej úrovni rovnovážneho stavu<sup>2</sup>. Za najdôležitejšie procesy, ktoré ovplyvňujú stabilitu štruktúry a tým aj vlastností možno považovať koaguláciu a hrubnutie precipitátov, transformáciu typu karbidov, zmeny v dislokačnej hustote a dodatočnej precipitácii. Tieto štruktúrne zmeny vedú ku skrehnutiu a zmäkčeniu štruktúry najmä v dôsledku úbytku a hrubnutia precipitátov a odčerpaniu atómov legujúcich prvkov v matici.

Cieľom príspevku je analyzovať stav štruktúry a mechanických vlastností CrMoV nízkoalegovanej ocele, dlhodobo prevádzkovananej pri vysokej teplote a predikovať jej zvyškovú životnosť.

### 2. Materiál a metodika experimentov

Východným experimentálnym materiálom bolo potrubie Ø 275 × 36 mm vyrobené z CrMoV nízkoalegovanej ocele 1.7715 a prevádzkované po dobu 265 000 hodín pri teplote 540 °C a tlaku 13,6 MPa. Pracovné médium bola prehriata para. Z potrubia boli odobraté a trieskovým obrábaním vyro-

bené skúšobné vzorky a skúšobné tyče pre štruktúrny rozbor a mechanické skúšky.

Štruktúrna analýza bola realizovaná na tradičným spôsobom pripravenom metalografickom výbruse pomocou svetelného mikroskopu OLYMPUS. Analýza subštruktúry a chemického zloženia matrice a častíc sa realizovala na elektrónovom riadkovacom mikroskope JEOL JSF 7000F s EDX analyzátorom. Mechanické vlastnosti skúšobného materiálu boli overované skúškami tvrdosti HBW a HV10, skúškou v ťahu pri 20 a 540 °C na trhacom stroji INSTRON 1185 a skúškou rázom v ohybe pri teplotách 20 a 540 °C na kyvadlovom kladive PSW 3000. Odber vzoriek bol vo smere osi potrubia, výroba vzoriek a tyčí, ako aj skúšobné postupy pri skúškach boli v súlade s príslušnými normami.

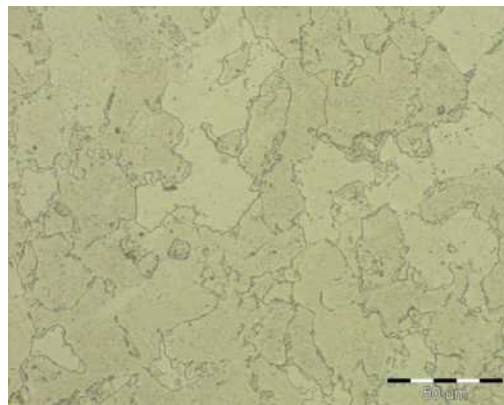
### 3. Experimentálne výsledky a ich rozbor

Z metalografickej analýzy vyplynulo, že mikroštruktúra skúšanej ocele po celej hrúbke steny potrubia je rovnaká a to polyedrická, feriticko-perlitická so strednou veľkosťou feritického zrna cca 200 μm, obr. 1. Pôvodne perlitické zrná s lamelárnou morfológiou sú transformované na fericko-karbidikú zmes.

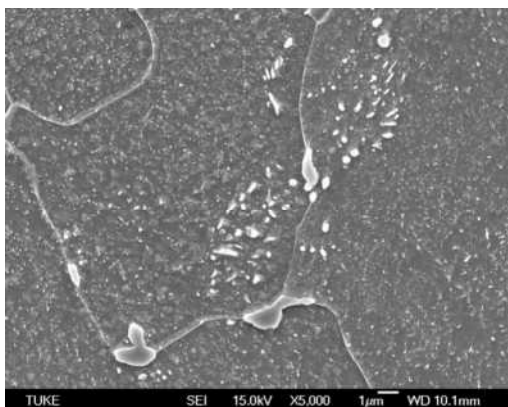
Charakteristická subštruktúra skúšaného materiálu je dokumentovaná na obr. 2. V pôvodných perlitických zrnách sa nachádzajú vo feritickej matici hrubšie častice ako v pôvodných feritických zrnách. Aj v pôvodných feritických zrnách okrem jemných sa vyskytujú aj hrubšie častice, obr. 3, podobne aj na hraniciach zrn, obr. 2.

Pomocou EDX analýzy v rôznych miestach feritickej matrice a častíc vo vnútri a na hraniciach zrn bolo zisťované chemické zloženie. Z analýzy vyplynulo, že ferit je ochudobnený o legujúce prvky a v mnohých miestach neboli vo ferite identifikované rozpuštené atómy legujúcich prvkov, obr. 4.

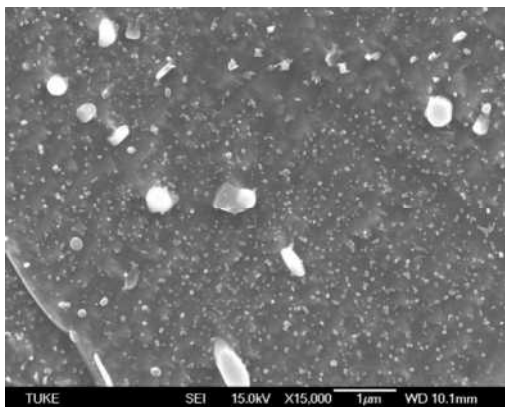
Karbidické častice nachádzajúce sa vo vnútri zrn ako aj na hraniciach možno charakterizovať ako legovaný cementit



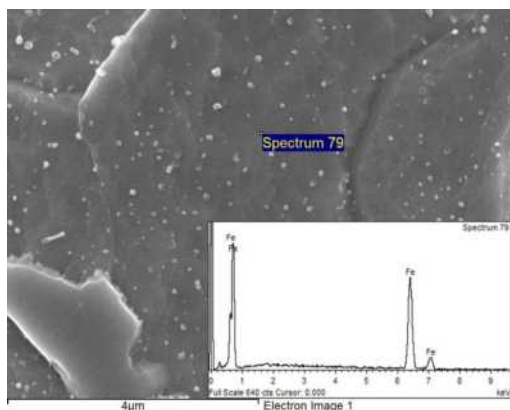
Obr. 1. Mikroštruktúra základného materiálu pri vnútornom povrchu potrubia



Obr. 2. Subštruktúra základného materiálu potrubia



Obr. 3. Karbidické častice vo feritickej matici materiálu potrubia



Obr. 4. EDX analýza chemického zloženia feritickej matrice

na báze (Fe,Cr,Mn,Mo,V)C pričom obsah jednotlivých prvkov a častíc sa mení.

Z výsledkov merania tvrdosti HV10 vyplynulo, že táto sa pohybuje v intervale 123 až 134. Tvrdosť podľa Brinella bola HBW=128 a vo východnom stave HB=180. Výsledky skúšky ťahom skúšaného materiálu pri teplote 20 a 540 °C sú

Tabuľka I  
Výsledky skúšky ťahom a rázovej húževnatosti

Oceľ	Teplota [°C]	R <sub>p0,2</sub> [MPa]	R <sub>m</sub> [MPa]	A <sub>5</sub> [%]	Z [%]
1.7715	20	268–282	461–485	31,5–34,2	71,7–73,3
	540	161–172	209–214	66,2–67,2	86,0–87,3
EN 1.7715	20	min. 363	490-600	min 17	
	540	min 206			

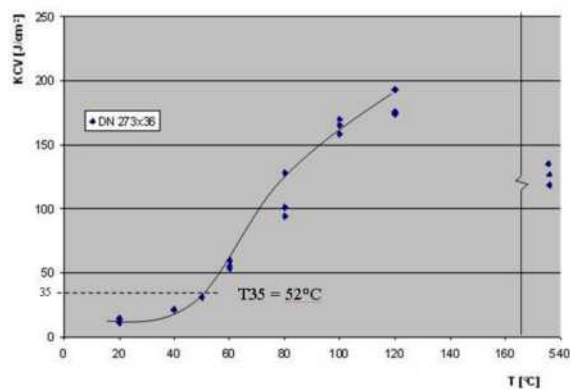
uvedené v tab. I, v ktorej sú uvedené aj hodnoty predpísané materiálovým listom pre skúšanú oceľ.

Výsledky skúšky rázom v ohybe v intervale 20 až 540 °C sú graficky spracované na obr. 5. Tranzitná teplota T<sub>35</sub> čo je teplota pri ktorej je rázová húževnatosť KCV = 35 J cm<sup>-2</sup> stanovená z grafickej závislosti KCV-T je pomerne vysoká 52 °C. Pre východzí stav T<sub>35</sub> = 15 °C.

Z výsledkov štruktúrnej analýzy a chemického zloženia jednotlivých fáz skúšanej ocele vyplýva, že počas prevádzky v podmienkach creepu došlo ku značnej degradácii jej štruktúry. Došlo ku rozpadu lamelárneho perlitu na feriticko karbidickú zmes, ochudobneniu matrice o legujúce prvky, koagulácii a hrubnutiu karbidických častíc a to aj na hraniciach zrn. Za rozhodujúce štruktúrne zmeny považujeme zhrubnutie častí sekundárnych fáz, čo má za dôsledok zníženie počtu častíc a vzrast vzdialenosti medzi nimi a tým aj výrazný pokles precipitačného spevnenia a žiarupevnosti, ale aj odolnosti voči krehkému porušeniu. Taktiež v dôsledku difúzných procesov došlo k poklesu spevnenia tuhého roztoku (feritu) v dôsledku zníženia atómov legujúcich prvkov pri tvorbe rozmernejších karbidov.

Dôležitým poznatkom štruktúrnej analýzy je, že v štruktúre skúšanej ocele neboli pozorované zárodoky creepového porušenia. To znamená, že stav ocele umožňuje ďalšiu prevádzku.

Výsledky mechanických skúšok potvrdili očakávané zmeny mechanických vlastností v dôsledku degradácie štruktúry skúšanej ocele po prevádzkovaní<sup>2</sup>. Využitie literárnych poznatkov<sup>3–5</sup> a získaných výsledkov skúšok umožňujú do určitej miery predikovať stupeň degradácie materiálu v dôsledku dlhodobej prevádzky a tým aj zvyškovú životnosť. Pri posudzovaní zvyškovej životnosti za východzie vlastnosti



Obr. 5. Teplotná závislosť rázovej húževnatosti materiálu potrubia

považujeme min. hodnoty mechanických vlastností udávaných v materiálovom liste pre oceľ 1.7715. Pokles mechanických vlastností prevádzkovaného materiálu (265 000 h, 540 °C, 13,6 MPa) oproti min. hodnotám udávaných v materiálovom liste spôsobený degradáciou štruktúry je nasledovný:

Pri 20 °C  $R_e$  poklesla o 26 %,  $R_m$  o 8 %, HBW o 25 % a pri teplote 540 °C  $R_e$  poklesla o 23 % a tranzitná teplota T35 sa posunula o 37 °C k vyšším hodnotám.

Vzhľadom na uvedený pokles mechanických vlastností materiálu v dôsledku prevádzky je nutné predpokladať aj pokles jeho medze pevnosti pri tečení  $R_{Tm}$  a teda aj súčiniteľa napät'ovej bezpečnosti  $n$  pri prevádzkovom nominálnom napätí  $R_N$  v stene potrubia stredného priemeru  $D_s = 237$  mm hrúbky  $s = 36$  mm a tlaku  $p = 13,6$  MPa. Pri projektovanej životnosti  $10^5$  h bolo  $n = (R_{Tm}10^5/540 / R_N) = 2,23$ ,  $R_N = p \cdot D_s / 2s = 44,8$  MPa.

Projektovaná životnosť potrubia bola  $10^5$  h a východisková hodnota  $R_{Tm}10^5/540 = 100$  MPa, čiže  $R_{Tm}10^5 / R_N = 2,25$ , pričom  $R_N = p \cdot D_s / 2s = 44,8$  MPa. Po odprevádzkovaní 265 000 h podľa materiálového listu  $R_{Tm}2,65 \cdot 10^5 / 540 = 60$  MPa a  $n = 1,43$ .

Pri štruktúrnej analýze neboli identifikované zárodoky creepového poškodenia skúšaného materiálu čo svedčí o tom, že potrubie pracuje v druhom (lineárnom) štádiu tečenia. Preto možno predpokladať, že v daných podmienkach nedôjde ku zmene mechanizmu tečenia. Možno predpokladať, že pokles medze pevnosti po odprevádzkovaní bude podobný ako u medze klzu pri 540 °C (23 %). Za tohto predpokladu by  $R_{Tm}2,65 \cdot 10^5 / 540 = 77$  MPa a  $n = 1,72$ . Presné určenie hodnoty medze pevnosti pri tečení prevádzkovaného materiálu je prakticky možné len dlhodobými skúškami tečenia.

Vzhľadom na ďalšie degradačné mechanizmy pôsobiace v materiáli počas prevádzky (skrehnutie, korózia, tepelná únava a pod.) predpokladáme, že materiál by nemal pracovať pri  $n < 1,5$ . Pri  $n = 1,5$  s využitím empirickej závislosti doby do lomu  $t_r$  a napätí  $\sigma(t_r = f(\sigma))$  by celková životnosť skúšaného materiálu potrubia za daných prevádzkových podmienok bola  $2,85 \cdot 10^5$  h.

Štruktúrne zmeny materiálu počas prevádzky výrazne ovplyvnili krehkolomové vlastnosti skúšaného materiálu. Zníženie rázovej húževnatosti a zvýšenie tranzitnej teploty na 52 °C vedú k záveru, že pod teplotou 52 °C vzniká nebezpečie krehkého porušenia. Hodnoty napätia v stene potrubia od pracovného tlaku sú nižšie ako  $R_e/3$  resp.  $0,2 \cdot R_e$  a preto nevzniká nebezpečie rýchleho lomu ani pod teplotou 52 °C. Nominálne napätie v stene potrubia sa môže zvýšiť od iných faktorov (hmotnosť potrubia, dynamické rázy, gradient teploty) a preto pri ochladzovaní a ohreve pod teplotou 52 °C, resp. pri tlakových skúškach je potrebné uvedené faktory zohľadniť a v maximálnej miere eliminovať.

### 3. Záver

Príspevok analyzuje degradáciu štruktúry a mechanických vlastností nízkolegovanej CrMoV žiarupeznej ocele 1.7715 po odprevádzkovaní 265 000 h pri teplote 540 °C a nominálnom napätí 44,8 MPa v prostredí prehriatej pary. Na základe skúšok a ich analýzy za najdôležitejšie degradačný proces považujeme koaguláciu a hrubnutie častíc (legovaný cementit) v matrici a na hraniciach zŕn a tým aj zníženie až úplne ochudobnenie matrice o legujúce prvky.

V dôsledku uvedenej degradácie štruktúry dochádza k zníženiu precipitačného a roztokového spevnenia čo viedlo k poklesu hodnôt mechanických vlastností ( $R_e$  o 26 %, HBW o 25 %) ale aj ku zníženiu náchylnosti ku krehkému lomu (T35 sa posunula o 37 % k kladným hodnotám).

Na základe uvedených výsledkov je prezentovaný postup a výsledok predikcie zvyškovej životnosti skúšaného materiálu.

### LITERATÚRA

1. Hrivňák I.: *Materiál v inžinierskej praxi. P'98, Herľany 14.-16.1.1998*, 77, 1998.
2. Purmenský J., Foldyna V.: *Kov. Materiály 18*, 171 (1980).
3. Žifčák P.: *Dizertačná práca*. Trnava, 2006.
4. Purmenský J., Kupka V.: *Hutnícke Listy 7-8*, 65 (1993).
5. Michel J., Bernáthová, I., Mihaliková M.: *Mater. Eng. XVI 3a*, 92 (2009).

**M. Buršák<sup>a</sup>, J. Michel<sup>a</sup>, J. Janek<sup>b</sup>, M. Vojtko<sup>a</sup>**  
(<sup>a</sup> Department of Material Science, Faculty of Metallurgy, TU of Košice, Slovakia): **The Contribution to Appraisal of Residual Life Cycle of Creep Resistant Low Alloy Steels**

The contribution analyses a demotion of structure and mechanical properties of low – alloy CrMoV creep resistant steel after 265 000 operating hours by temperature 540 °C and nominal tension 44,8 MPa. Results of structural analysis and realized mechanical tests are exploited for a prediction of residual life cycle of tested steels.

# VYSOKOCYKLOVÁ A ULTRAVYSOKOCYKLOVÁ ÚNAVA KORÓZIIVZDORNÝCH OCELÍ AISI 316L A AISI 316Ti

OTAKAR BOKŮVKA<sup>a</sup>, FRANTIŠEK NOVÝ<sup>a</sup>,  
MARIO GUAGLIANO<sup>b</sup>, KATARÍNA MIKOVÁ<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Žilinská univerzita v Žiline, Strojnícka fakulta, Katedra materiálového inžinierstva, Univerzitná 1, 010 26 Žilina, Slovakia, <sup>b</sup> Politecnico di Milano, Department of Mechanical Engineering, Via La Masa 1, 20156, Milan, Italy  
otakar.bokuvka@fstroj.uniza.sk

Kľúčové slová: únava, AISI 316L, AISI 316Ti, vplyv frekvencie a typu zaťažovania

## 1. Úvod

Únava konštrukčných materiálov je najčastejšie sa vyskytujúci degradačný mechanizmus v reálnej inžinierskej praxi; viac ako 90 % prevádzkových lomov sú lomy spôsobené únavou. Oblasť únavy je významná z hľadiska ekonomického, spoľahlivostného a ekologického. Pôvodné výsledky umožňujú navrhovať súčiastky a zariadenia úsporné, bezpečné a ekologické<sup>1–3</sup>. Únave konštrukčných materiálov sa venujeme už takmer 170 rokov a to tak v oblasti nízkocyklovej, vysokocyklovej ako aj ultravysokocyklovej. Predovšetkým oblasť ultravysokocyklovej únavy sledovaná experimentálne v oblasti od  $N = 10^7$  cyklov do  $N \approx 10^{10}$  cyklov je v poslednom období stredobodom záujmu významných experimentálnych pracovísk. Diskutované sú otázky: aký je priebeh závislosti  $\sigma_a = f(N)$ , fyzikálna podstata medze únavy a či existuje medza únavy, aké sú degradačné únavové mechanizmy pri veľmi nízkych hodnotách amplitúdy plastickej deformácie, povrchová a podpovrchová iniciácia únavových trhlin, šírenie krátkych únavových trhlin extrémne nízkymi rýchlosťami, úloha inklúzií, pórov, stiahnutí, dlhých hraníc zŕn, ale taktiež aký je vplyv frekvencie a charakteru zaťažovania za tzv. základným počtom  $N_c \approx 10^7$  cyklov v rôznych konštrukčných materiáloch.

Pri skúmaní vplyvu frekvencie a charakteru zaťažovania na únavovú životnosť sú skúšky na únavu v oblasti ultravysokého počtu cyklov ( $10^7 < N < 10^{10}$  cyklov) časovo veľmi náročné a pri experimentálnych prácach je potrebné použiť originálne vysokofrekvenčné zariadenia (s pracovnými frekvenciami  $f \approx 20$  kHz), ktoré zvyčajne pracujú v oblasti zaťažovania symetrickým striedavým zaťažovaním ťah – tlak ( $R = -1$ ) (cit.<sup>4–7</sup>). Zariadenia pracujúce pri nízkofrekvenčnom cyklickom zaťažovaní využívajú zvyčajne frekvencie do  $f \approx 200$  Hz (cit.<sup>1,5</sup>). Pre názornosť treba uviesť, že ak na hodnotenie únavovej životnosti použijeme frekvenciu  $f \approx 20$  kHz, je čas vlastnej skúšky na únavu pri  $N = 10^{10}$  cyklov  $\approx 6$  dní. Pri použití napr. frekvencie  $f \approx 50$  Hz by bol potrebný čas okolo 6 rokov. Doterajšie poznatky o vplyve frekvencie, resp. typu zaťažovania na únavovú životnosť sú často protichodné. Frekvencia a typ zaťažovania niekedy nemajú takmer žiadny vplyv, alebo naopak modifikujú výslednú závislosť amplitúdy

napätia  $\sigma_a$  vs. počet cyklov  $N^{7–12}$ . V predloženej práci sú uvádzané experimentálne výsledky o únavovej životnosti koróziivzdorných ocelí AISI 316L a AISI 316Ti získané pri nízkofrekvenčnom (ohyb za rotácie) a vysokofrekvenčnom cyklickom zaťažovaní (striedavý súmerný ťah – tlak) vo vysokocyklovej a ultravysokocyklovej oblasti počtu cyklov.

## 2. Experimenty

K experimentom boli použité dva druhy austenitickej koróziivzdornej ocele Cr-Ni-Mo komerčného označenia AISI 316L (STN 41 7349) a AISI 316Ti (STN 41 7348), ktorých chemické zloženie (overené kvantitatívnou chemickou analýzou) a mechanické charakteristiky (získané skúškou ťahom a skúškou tvrdosti podľa Vickersa) sú uvedené v tab. I. resp. tab. II.

Mikroštruktúra uvedených ocelí (svetelná optická mikroskopia) je dokumentovaná na obr. 1. a obr. 2. Mikroštruktúra obidvoch ocelí je tvorená polyedrickými zrnami austenitu s pozorovateľnými deformačnými a žihacími dvojčatami s nepravidelným rozložením nitridov a karbidov (typu TiN,  $M_{23}C_6$ ). Lokálne bol pozorovaný výskyt  $\delta$ -feritu.

Experimentálne zisťovanie únavovej životnosti, závislosti  $\sigma_a = f(N)$ , pri nízkofrekvenčnom cyklickom zaťažovaní v oblasti vysokého počtu cyklov bolo realizované ohybom za rotácie (skúšobný stroj ROTOFLEX, frekvencia zaťažovania  $f = 34$  a  $40$  Hz, teplota  $T = 20 \pm 3$  °C, koeficient asymetrie cyklu  $R = -1$ ). V oblasti ultravysokého počtu cyklov (gigacyklová únava) bolo použité vysokofrekvenčné cyklické zaťažovanie so súmerným zaťažovacím cyklom charakteru ťah – tlak (skúšobný stav KAUP – ŽU, frekvencia zaťažovania  $f = 20$  kHz, teplota  $T = 20 \pm 10$  °C, intenzívne chladenie vodou upravenou inhibítormi, koeficient asymetrie cyklu  $R = -1$ )<sup>10,11,13</sup>. Skúšané tyče kruhového prierezu (v pracovnej časti

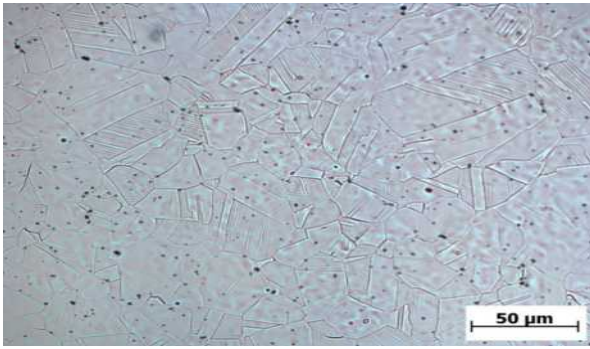
Tabuľka I  
Chemické zloženie ocele AISI 316L a AISI 316Ti

ocel'	Obsah prvku [hm.%]							
	Cr	Ni	Mo	Mn	Ti	C	Si	Fe
316L	17,32	13,68	2,73	1,89	0,002	0,026	0,65	zv.
316Ti	17,55	12,96	2,54	1,63	0,37	0,058	0,81	zv.

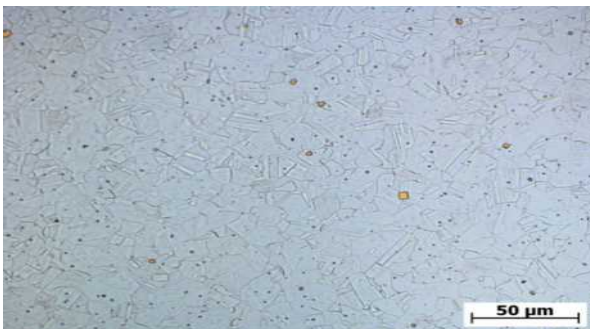
Tabuľka II  
Mechanické vlastnosti ocele AISI 316L a AISI 316Ti

ocel'	Mechanické vlastnosti				
	$R_e$ [MPa]	$R_m$ [MPa]	$A_5$ [%]	Z [%]	HV 10
316L	248	753	53	46	245
316Ti	251	773	54	48	213





Obr. 1. Mikroštruktúra ocele AISI 316L



Obr. 2. Mikroštruktúra ocele AISI 316Ti

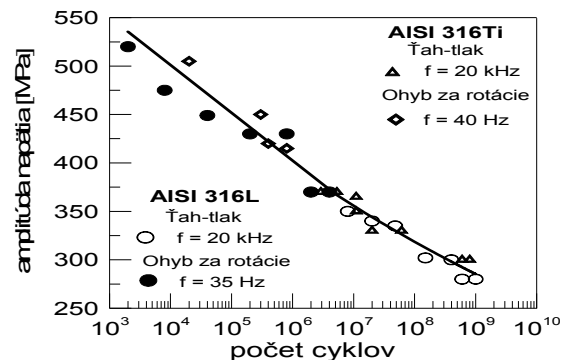
$\varnothing = 8$  mm, ohyb za rotácie;  $\varnothing = 4$  mm, ťah – tlak) boli vyrobené trieskovým obrábaním a z dôvodu eliminácie vrubovej citlivosti na povrchu brúsené a leštené. Použitých bolo spolu 26 skúšaných tyčí (13 ks pre zaťažovanie ťah – tlak, 13 ks pre zaťažovanie ohybom za rotácie).

### 3. Výsledky a diskusia

Závislosť  $\sigma_a = f(N)$  získaná pri skúškach na únavu ohybom za rotácie v oblasti od  $N \approx 2 \cdot 10^3$  cyklov do  $N \approx 2 \cdot 10^7$  cyklov (v rozmedzí  $\sigma_a = 525$  MPa až  $\sigma_a = 345$  MPa) a pri zaťažovaní charakteru striedavý súmerný ťah – tlak v oblasti od  $N \approx 4 \cdot 10^6$  do  $N \approx 10^9$  cyklov (v rozmedzí  $\sigma_a = 370$  MPa až  $\sigma_a = 280$  MPa) je súhrne uvedená na obr. 3. Získané výsledky preukázateľne dokladujú kontinuálny pokles amplitúdy aplikovaného napätia  $\sigma_a$  v celom experimentálne sledovanom rozsahu počtu cyklov zaťažovania (od  $N \approx 2 \cdot 10^3$  cyklov do  $N \approx 10^9$  cyklov), pričom pokles za tzv. základným počtom cyklov ( $N_c = 10^7$  cyklov) v oblasti ultravysokého počtu cyklov je  $\Delta \sigma_a \approx 80$  MPa. Táto skutočnosť predstavuje rozdiel v prípustnej veľkosti defektu, trhliny  $\Delta a_c = 0,058$  mm, rešpektujúc skutočnosť, že základná prahová hodnota amplitúdy súčiniteľa intenzity napätia  $K_{ath}$  je pre skúmané ocele  $K_{ath} = 6$  MPa  $m^{1/2}$ , čo je potrebné rešpektovať v hodnotení mikročistoty, resp. pri optimálnej voľbe materiálu pre daný konštrukčný účel<sup>14</sup>. Tieto výsledky sú v súlade

s prácami autorov<sup>7,15,16</sup>, ktorí uvádzajú pokles  $\Delta \sigma_a$  v intervale od  $\Delta \sigma_a = 20$  MPa až  $\Delta \sigma_a = 200$  MPa, pričom vyššie hodnoty boli pozorované u ocelí vysokých pevností resp. povrchovo intenzívne spevňovaných. V oblasti ultravysokého počtu cyklov zaťažovania povrch nemá rozhodujúcu úlohu pri iniciácii degračných únavových mechanizmov a to najmä ak je bez výrazných vrubov. Dochádza prednostne k podpovrchovej iniciácii únavových trhlín, pričom ako iniciačné miesta slúžia inklúzie, vnútorné mikrodefekty, dlhé hranice zŕn atď.<sup>17–20</sup>. Napriek uvádzaným skutočnostiam, pozorovaným inklúziám (nitridy, karbidy), vid'. obr. 1. a obr. 2. boli iniciačné miesta únavového poškodenia v celom sledovanom intervale počtu cyklov výlučne na povrchu skúšaných tyčí (obr. 4 a obr. 5). Je tak možné konštatovať, že veľkosť inklúzií neprekročila kritickú veľkosť, resp. vnútorné napätia vókol inklúzií sú odrelaxované okolitou maticou (tvárny austenit)<sup>20</sup>.

Frekvencia zaťažovania ovplyvňuje únavové charakteristiky materiálov predovšetkým pri zvýšených a vysokých teplotách<sup>5,8</sup>. Boli zaznamenané vyššie hodnoty medze únavy  $\sigma_c$  pri tzv. základnom počte  $N = 10^7$  cyklov<sup>4</sup>. Naopak vplyv frekvencie je minimálny<sup>7</sup> a výsledky nízkofrekvenčného vs. vysokofrekvenčného cyklického zaťažovania sú prakticky rovnaké, čo prezentujú napr. práce vykonané na zliatine Udimet 500<sup>9</sup>, liatine<sup>21</sup>, mikrolegovanej oceli E 700 TS<sup>22</sup>, ultrajemnozmej medi<sup>15</sup> a iné experimentálne práce realizované

Obr. 3. Závislosť  $\sigma_a = f(N)$ , ocele AISI 316L a AISI 316TiObr. 4. Iniciačia únavového poškodenia z povrchu skúšanej tyče, ocel' AISI 316L,  $\sigma_a = 340$  MPa,  $N = 33\ 712\ 110$  cyklov



Obr. 5. Iniciácia únavového poškodenia z povrchu skúšanej tyče, oceľ AISI 316Ti,  $\sigma_a = 340$  MPa,  $N = 24\,732\,100$  cyklov

v oblastiach od  $N \approx 10^4$  cyklov do  $N \approx 10^{10}$  cyklov. V prípade vykonaných experimentálnych prác na koróziivzdorných oceliach AISI 316L a AISI 316Ti možno rovnako konštatovať nevýrazný vplyv frekvencie zaťažovania na únavovú životnosť. Najmä v oblasti od  $N = 10^7$  cyklov do  $N = 10^{10}$  cyklov je experimentálny materiál vystavený veľmi nízkym hodnotám amplitúdy plastickej deformácie a vplyv rýchlosti zaťažovania je preto nevýrazný. Toto však neplatí pre oblasť nízko-cyklovej únavy, kde pri vysokých amplitúdach plastickej deformácie tieto ocele citlivo reagujú na frekvenciu zaťažovania. Lomové charakteristiky sú obdobné tak pri nízkych ako aj vysokých frekvenciách zaťažovania<sup>23,24</sup>. V celom sledovanom intervale počtu cyklov sa obidve ocele (AISI 316L a AISI 316Ti) porušovali transkrystalickým únavovým mechanizmom.

Autori ďakujú Vedeckej grantovej agentúre MŠ VVaŠ SR a SAV za podporu práce formou grantu č. 1/0193/10. Časť výsledkov vznikla aj v rámci riešenia projektu SK-PL-0049-09 agentúry APVV.

#### LITERATÚRA

1. Kunz L.: *Experimentální stanovení únavových charakteristik materiálů*. EDIS ŽU, Žilina 2003.
2. Bidulský R., Actis Grande M., Kabátová M., Bidulská J.: *J. Mater. Sci. Tech.* 25, 607 (2009).
3. Liptáková T., Zatkalíková V.: *Transactions of FAMENA* 33, 31 (2009).
4. Bokůvka O., Nicoletto G., Kunz L., Palček P., Chalupová M.: *Low and High – frequency Fatigue Testing*. EDIS ŽU, Žilina 2002.
5. Puškár A.: *Vysokofrekvenčná únavu materiálů*. EDIS ŽU, Žilina 1997.
6. Bathias C., Paris P. C.: *Gigacycle Fatigue in Mechanical Practice*. M. Dekker, New York 2005.
7. Papakyriacou M., Mayer H., Pypen C., Plen H., Stanzl – Tschegg S.: *Mater. Sci. Eng.*, 4308, 143 (2001).

8. Puškár A., Hazlinger M.: *Porušovanie a lomy súčastí*. EDIS ŽU, Žilina 2000.
9. Wang Q. Y.: *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 22, 667 (1999).
10. Bokůvka O., Nový F., Činčala M., Bojanowicz P.: *Berichte und Informationen* 14, 11 (2006).
11. Bokůvka O., Nový F., Chalupová M., Nicoletto G.: *Diagnostyka* 48, 53 (2008).
12. Nicoletto G., Bokůvka O., Collini L., Kopas P.: *Transactions of FAMENA* 29, 9 (2005).
13. Puškár A., Bokůvka O., Palček P., Meško J.: *Strojirenství* 37, 507 (1987).
14. Taylor D.: *Fatigue Thresholds*. Butterworths, London 1989.
15. Lukáš P., Kunz L., Svoboda M., Bokůvka O.: *Proceedings of 4<sup>th</sup> Int. Conf. on Very High Cycle Fatigue* (Allison J. E., Jones J. W., Larsen J. M., Ritchie R. O., eds.), TMS, Michigan 2007.
16. Bokůvka O., Nový F., Činčala M., Kunz L.: *Acta Mechanica Slovaca* 10, 53 (2006).
17. Murakami Y., Yokoyama N. N., Nagata J.: *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 25, 735 (2002).
18. Murakami Y., Nomoto T., Ueda T.: *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 22, 581 (1999).
19. Murakami Y., Nomoto T., Ueda T., Murakami Y.: *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 23, 893 (2000).
20. Murakami Y., Nomoto T., Ueda T.: *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 23, 903 (2000).
21. Bathias C.: *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 22, 559 (1999).
22. Buršák M., Bokůvka O., Mamuzič I., Michel J.: *Metalurgia* 39, 243 (2000).
23. Palček P., Chalupová M.: *Mater. Eng.* 9, 57 (2002).
24. Palček P., Chalupová M.: *Predikcia životnosti strojových zariadení*, EDIS ŽU, Žilina 2000.

**O. Bokůvka<sup>a</sup>, F. Nový<sup>a</sup>, M. Guagliano<sup>b</sup>, K. Miková<sup>a</sup>**  
<sup>a</sup> University of Žilina, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Materials Engineering, Žilina, Slovakia,  
<sup>b</sup> Politecnico di Milano, Department of Mechanical Engineering, Milan, Italy): **High Cycle and Ultra High Cycle Fatigue of AISI 316L and AISI 316Ti Stainless Steels**

In this work the authors present experimental results about the AISI 316L and AISI 316Ti stainless steel fatigue endurance in the high and ultra high cycle region (from  $N = 2 \times 10^3$  cycles to  $N = 10^9$  cycles) obtained at low frequency (rotating bending,  $f = 35$  and  $40$  Hz,  $T = 20 \pm 3$  °C,  $R = -1$ ) and high frequency cyclic loading (push–pull loading,  $f = 20$  kHz,  $T = 20 \pm 10$  °C,  $R = -1$ ). The shape of fatigue endurance curves do not depend on the loading type, the stepwise  $\sigma_a - N$  curves, plateau regions and notable influence of frequency were not observed. In the whole range of applied stress amplitudes the surface fatigue crack initiation occurs only.



## VPLYV MNOŽSTVA ŽELEZA A MANGÁNU NA ÚROVEŇ PÓROVITOSTI V ZLIEVARENSKEJ ZLIATINE Al-Si-Cu

**JOZEF KASALA, RUDOLF PERNIS,  
IVAN PERNIS, MÁRIA LIČKOVÁ**

*Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta špeciálnej techniky, Študentská 1, 911 50 Trenčín, Slovenská republika  
kasala@tmuni.sk*

Kľúčové slová: hliníkové zliatiny, pórovitosť, intermetalické fázy železa, mangán, Taguchiho metóda

### 1. Úvod

Recyklácia kovov sa stala dôležitou súčasťou trvalo udržateľného rozvoja vyspelej priemyselnej spoločnosti ekonomicky, technicky i ekologicky. Recyklácia hliníkového šrotu sa vyznačuje veľkým prínosom v spotrebe elektrickej energie. Jedným z najdôležitejších faktorov je fakt, že recyklácia hliníkového šrotu šetrí až okolo 95 % elektrickej energie potrebnej na výrobu primárnych zliatin. Iným dôležitým faktorom je skutočnosť, že väčšina použitého hliníka môže byť recyklovaná, čo je veľmi cenné. Dnes recyklovaný hliník predstavuje jednu tretinu celosvetovej spotreby hliníka a má naďalej stúpajúcu tendenciu.

Ako výsledok zvýšenej recyklácie kontaminácia sekundárnych zliatin neobvyklými a neočakávanými nečistotami a stopovými množstvami prvkov sa vyskytuje. V priebehu recyklácie/pretavovania škodlivé prvky môžu byť prítomné v tavenine spôsobujúce segregáciu a intermetaliká, ktorých morfológia ovplyvňuje zlievarenské a pevnostné vlastnosti odliatkov. Zlievarenské vlastnosti zliatin predstavujú schopnosť zliatin byť odliavané bez defektov ako je pórovitosť, trhliny, nedotučenie a pod. Cieľom tejto práce bolo skúmať vplyv železa a mangánu na pórovitosť odliatkov z hliníkových zliatin Al-Si-Cu pri zvýšenom obsahu železa. Dôležitou súčasťou práce bolo nájsť, resp. overiť optimálnu hodnotu vzájomného pomeru mangánu a železa, pri ktorej by bola dosahovaná najnižšia hodnota pórovitosti odliatkov.

### 2. Prehľad riešenej problematiky

Železo, ako jedna z hlavných nečistôt v hliníku, je vždy prítomné v zliatinách hliníka čo je spôsobené rôznymi príčinami. Železo je prirodzená nečistota, ktorá vzniká v procese výroby primárneho hliníka. V závislosti od kvality bauxitu a iných vstupných surovín a kvality riadenia parametrov procesu výroby hliníka, roztavený primárny hliník obsahuje okolo 0,05–0,15 hm.% železa. Doteraz nie je známy žiadny spôsob odstránenia železa z hliníka a jeho zliatin, ktorý by bol ekonomicky akceptovateľný. Navyše všetky činnosti spojené s roztaveným kovom predstavujú potenciálne nebezpečie zvýšenia obsahu železa v tavenine. Železo sa môže dostať do taveniny týmito bežnými mechanizmami:

1. Tekutý hliník je schopný rozpúšťania železa pri styku s nechráneným oceľovým náradím a prislúšenstvom pece. Pri dlhodobom styku môže obsah železa stúpnuť až na 2 hm.% pri teplote taveniny 670 °C,
2. Železo sa môže dostať do taveniny pridaním predzliatin nižšej čistoty,
3. Železo sa môže dostať do taveniny pridaním vratného materiálu s vyšším obsahom železa ako je v základnom materiáli.

Hoci železo je vysoko rozpustné v tekutom hliníku a jeho zliatinách, rozpustnosť železa v tuhom roztoku  $\alpha$  je veľmi malá. Preto väčšina prítomného železa tvorí intermetalické fázy, charakter ktorých závisí od prítomnosti iných nečistôt, stopových a prísadových prvkov v zliatine<sup>1</sup>. Okrem zliatin pre tlakové liatie do kokíl je železo škodlivým prvkom a jeho vysoké koncentrácie spôsobujú zhoršenie mechanických vlastností Al-Si zliatin. To je spôsobené predovšetkým precipitáciou krehkých AlFeSi intermetalických fáz, prítomných v mikroštruktúre ako ihličky alebo doštičky.

Zliatiny AlSi6Cu4 sa stali dôležitými v automobilovom priemysle pre ich vysokú pevnosť pri normálnych i vysokých teplotách, kde sa využívajú predovšetkým na výrobu hláv automobilových motorov. Tieto zliatiny sú však náchylné na vznik rozsiahlej pórovitosti hlavne v odliatkoch so znižujúcou sa rýchlosťou tuhnutia v pieskových formách. Literárny prehľad zameraný na problematiku vplyvu železa na dosadzovanie taveniny počas tuhnutia a vznik pórovitosti v hliníkových zlievarenských zliatinách Al-Si je uvedený v prácach Taylora<sup>2,3</sup> a neskôr v práci Mbuya<sup>4</sup>. Tuhnutie takýchto zliatin je v počiatkovej fáze sprevádzané vznikom nespojitej siete dendridov v tavenine<sup>5</sup>. Schopnosť taveniny dosadzovať tekutý kov začne byť dôležitá v okamihu vytvorenia polotuhej siete dendridických zrn. Dendridické ramená pokračujú v hrubnutí a intergranulárne oblasti znižujú svoje rozmery, čo je sprevádzané zväčšovaním objemu tuhej fázy. Kanáliky medzi dendridmi a zrnami pokračujú v postupnom zužovaní a vytvárajú stále viac kľukatejšie cestičky cez ktoré zostávajúca tavenina musí pretekať. Ak tavenina obsahuje železo, kľukaté kanáliky medzi dendridmi a zrnami môžu byť blokované rastúcimi časticami intermetalických fáz železa vznikajúcich vo vnútri tečúcej taveniny<sup>6</sup>. Toto vedie k zhoršeniu toku taveniny v interdendridických priestoroch.

Hlavnou úlohou mangánu v zliatinách Al-Si je kompenzovanie nepriaznivého vplyvu železa. Mangán v hliníku má rozdeľovací koeficient  $k_0 = 0,72$ , preto má len malú segregáciu a netvorí vlastné fázy. Vstupuje ale do fáz železa a mení ich morfológiu. Prídavky mangánu sa používajú<sup>7</sup> predovšetkým na zníženie škodlivých účinkov  $\beta$ -fázy  $Al_5FeSi$  a jej nahradenie za menej škodlivú  $\alpha$ -fázu  $Al_{15}(MnFe)_3Si_2$ .

### 3. Experimentálna časť

Na hodnotenie problematiky kvality materiálov<sup>8,9</sup> existuje množstvo metód. Z dôvodu veľkého počtu premenných, dôležitosti interakcie premenných navzájom a vplyvu veľkého počtu šumových faktorov, ktoré neboli zahrnuté do experi-

mentu, návrh a hodnotenie experimentu boli realizované použitím Taguchiho metódy. Identifikácia nezávisle premenných faktorov (riadiace parametre procesu), závisle premenných veličín (skúmané veličiny procesu) a známych šumových faktorov spôsobujúcich variabilitu, je uvedená v tab. I. Tri nezávisle premenné a jedna interakcia medzi prvkami boli v práci skúmané. Vplyv ostatných stopových a prísadových prvkov a nečistôt bol do experimentu zahrnutý prostredníctvom šumových faktorov opakovaním experimentov. V tab. II sú znázornené horná a spodná úroveň obsahu nezávisle premenných prvkov uvažovaných v experimente. Ortogonálna matica L-8 podľa Taguchiho<sup>8</sup> s hodnotami obsahu nezávisle premenných prvkov je znázornená v tab. III.

Tabuľka I  
Parametre experimentu

Nezávisle premenné	Závisle premenné	Šumové faktory
Prvky Si Fe Mn	Stiahnutiny a mikropórovitosť	Ostatné prvky a nečistoty vyskytujúce sa v zliatine

Tabuľka II  
Úrovně obsahu nezávisle premenných prvkov

Prvky	Spodná hodnota obsahu [hm.%]	Horná hodnota obsahu [hm.%]
Si	5,80–6,40 (6,10)	6,41–6,99 (6,70)
Fe	0,29–0,41 (0,35)	0,42–0,53 (0,47)
Mn	0,32–0,48 (0,40)	0,49–0,65 (0,57)

( ) označuje cieľovú hodnotu

Tabuľka III  
Ortogonálna matica L-8

Experiment	Si	Fe	Si <sup>2</sup> Fe	Mn	Si <sup>2</sup> Mn	Fe <sup>2</sup> Mn
1	6,10	0,35		0,40		
2	6,10	0,35		0,57		
3	6,70	0,47		0,40		
4	6,70	0,47		0,57		
5	6,10	0,47		0,40		
6	6,10	0,47		0,57		
7	6,70	0,35		0,40		
8	6,70	0,35		0,57		

Zlievarenská zliatina AlSi6Cu4 bola pre účely experimentov upravená použitím predzliatin tak, aby sme získali zliatiny s obsahom skúmaných prvkov podľa tab. III. pre jednotlivé experimenty 1 až 8. Tavenina bola pred každým experimentom odplynená prebublávaním dusíkom. Obsah vodíka v tavenine pred každým liatím bol meraný, pričom jeho obsah

sa v jednotlivých experimentoch pohyboval v intervale od 0,09 po 0,14 cm<sup>3</sup>/100 g zliatiny. Teplota liatia taveniny sa pohybovala v intervale od 720 do 730 °C, použité boli formy vyrobené z formovacej zmesi pozostávajúcej z kremičitého piesku a spojivového systému Alphaset. Kvôli zaisteniu robustnosti navrhovaného experimentu, každý experiment bol opakovaný dva krát.

#### 4. Analýza výsledkov experimentu a diskusia

Na transformáciu opakovaného experimentu do jednej hodnoty bol použitý pomer S/N (signál/šum), ktorý sa podľa Taguchiho určí zo vzťahu

$$S/N = -10 \log(\text{MSD})$$

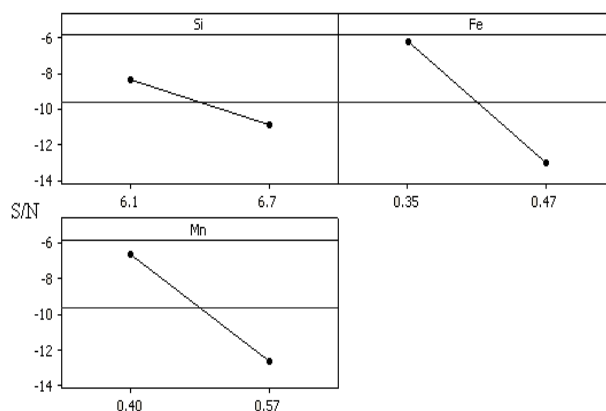
Pomer S/N podporuje linearitu, je ideálnym prostriedkom pre meranie variability a jeho optimom je vždy najvyššia hodnota. Veličina MSD vyjadruje strednú kvadratickú odchýlku výsledkov experimentu a je v nej zahrnutý priemer i smerodajná odchýlka experimentov. Výsledky analýzy opakovaných experimentov Taguchiho metódou vypočítané programovým systémom Minitab sú uvedené v tab. IV a na obr. 1 a 2.

Obr. 1 znázorňuje diagram vplyvu skúmaných prvkov Si, Fe a Mn na vznik stiahnutí a pórovitosti spôsobených nedostatočným dosadzovaním taveniny počas tuhnutia odliatkov.

Diagram na obr. 1 pomáha určiť, ktorá úroveň faktora je lepšia pre požadovanú kvalitu odliatku (odliatok bez stiahnutí a bez mikropórovitosti). Minimálny vplyv na pórovitosť

Tabuľka IV  
Hlavné účinky faktorov pri S/N analýze

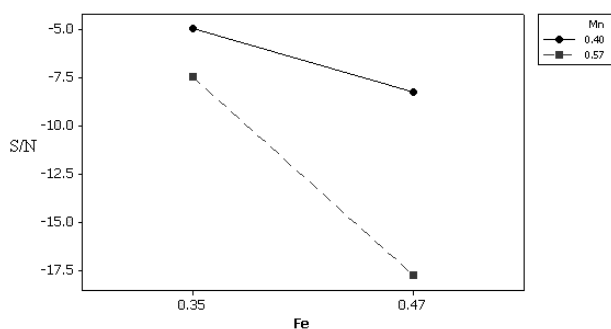
Prvky	Si	Fe	Mn
1. úroveň	-8,368	-6,237	-6,633
2. úroveň	-10,880	-13,012	-12,616
Veľkosť vplyvu	2,512	6,775	5,983
Poradie vplyvu	3	1	2



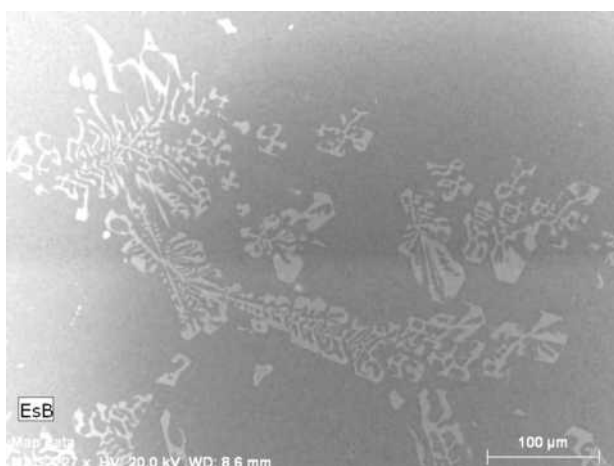
Obr. 1. Diagram vplyvu prvkov Si, Fe a Mn na vznik pórovitosti

bola zistená pre zmenu obsahu kremíka v intervale 6,1 až 6,7 hm.%. Zvýšený obsah železa má najväčší vplyv na vznik pórovitosti v odliatkoch. Najvyššia hodnota pomeru S/N bola zaznamenaná pre obsah železa rovný 0,35 hm.%, čo je lepšia úroveň obsahu železa pre dosiahnutie menšej pórovitosti odliatkov. Vplyv množstva mangánu v zliatine sa ukázal byť veľmi dôležitý, lepší výsledok vykazuje nižšia hodnota obsahu mangánu, t.j. hodnota 0,40 hm.% mangánu. Z uvedeného vyplýva, že optimum nastáva pri pomere Mn/Fe = 0,40/0,35 = 1,14 ~ 1,2. Pri tomto pomere Fe/Mn je ihlicovo tvarovaná intermetalická fáza  $\beta$ -Al<sub>3</sub>FeSi úplne premenená na  $\alpha$  fázu, tzv. čínske písmo  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>(MnFe)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>. Pri vyššom pomere Fe/Mn dochádza ku vzniku mnohostenných fáz, čo je sprevádzané zhoršením pevnostných vlastností zliatiny<sup>10</sup>. Stredne silná interakcia medzi obsahom železa a mangánu vyplýva i z diagramu interakcie prvkov Fe a Mn na obr. 2.

Z uvedeného vyplýva, že prídanie mangánu hrá dôležitú úlohu pri redukcii množstva pórovitosti v zliatine AlSi6Cu4. Pri optimálnom pomere Mn/Fe=1,2 sa tvorí na začiatku procesu tuhnutia kompaktná  $\alpha$ -fáza (obr. 3). Týmto sa spotrebuje väčšina železa, čím sa redukuje jeho množstvo v poslednej



Obr. 2. Diagram interakcie prvkov Fe x Mn



Obr. 3. SEM mikroštruktúry ( $\alpha$ -fáza, tzv. čínske písmo) hliníkovej zliatiny AlSi6Cu4 pri optimálnom pomere Mn/Fe=1,2

tekutej časti taveniny. To bráni nukleácii  $\beta$ -fázy v interdenritických priestoroch, ktorá nebola v mikroštruktúre skúmaného materiálu odliatku pozorovaná.

## 5. Záver

Železo v zliatinách Al-Si-Cu tvorí  $\beta$  intermetalické fázy Al<sub>3</sub>FeSi, ktorých morfológia ovplyvňuje dosádzanie taveniny počas tuhnutia, čo sa prejavuje predovšetkým vznikom pórovitosti. Železo a kremík spolu s mangánom tvoria  $\alpha$  intermetalické fázy Al<sub>15</sub>(MnFe)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, ktoré vyzerajú ako čínske písmo alebo ako rybia kosť a pri optimálnom pomere prvkov Mn/Fe ~ 1,2 minimalizujú pórovitosť v odliatkoch.

Táto práca vznikla za podpory grantu MŠVVŠ SR DA-AD 0300/2008.

## LITERATÚRA

1. Belov N. A., Aksenov A. A., v knihe: *Iron in Aluminum Alloys: Impurity and Alloying Element*. Taylor & Francis, New York 2002.
2. Taylor J. A.: *Cast Metals* 8, 225 (1995).
3. Taylor J. A., Schaffer G. B., St John D. H.: *Metall. Mater. Trans. A* 30A, 1643 (1999).
4. Mbuya T. O., Odera B. O., Ng'ang'a S. P.: *Inter. J. Cast Metals Res.* 16, 451 (2003).
5. Mathiesen R. H., Arnberg L., Ramsokar K., Weitkamp T., Rau Ch., Snigirev A.: *Metall. Mater. Trans., B* 33B, 613 (2002).
6. Pavlovic-Krstic J.: *PhD dissertation*. University of Magdeburg 2009.
7. Shabestari S. G.: *Mater. Sci. Eng.* A383, 289 (2004).
8. Taguchi G.: *Introduction to Quality Engineering*. McGraw-Hill, New York 1998.
9. Buršák M., Bacsó J.: *Skúšanie, kontrola a hodnotenie kvality materiálov*. Emilena, Košice 2008.
10. Hwang J. Y., Doty H. W., Kaufman M. J.: *Mater. Sci. Eng. A* 488, 496 (2008).

**J. Kasala, R. Pernis, I. Pernis, M. Ličková**  
(Department of Materials and Technology, Faculty of Special Technology, Alexander Dubček University of Trenčín, Trenčín, Slovakia): **The Influence of Iron and Manganese Content on the Level of Porosity in Al-Si-Cu Casting Alloy**

The most common defect in aluminium castings is porosity, which is a result of insufficient feeding and/or hydrogen precipitation during solidification. In this paper, the effect of elements Si, Fe and Mn on the amount of porosity retained in castings has been investigated. It is observed that the morphology of intermetallics compounds greatly affects feedability of the alloy.

## REOLOGICKÉ VLASTNOSTI NE-NEWTONOVSKÝCH KVAPALÍN

**ALENA PIETRIKOVÁ, MICHAL KRAVČÍK**

*Katedra technológií v elektronike, Fakulta elektrotechniky a informatiky, Technická univerzita v Košiciach, 042 00 Košice, Slovenská republika  
alena.pietrikova@tuke.sk*

Kľúčové slová: reológia, viskozita, tixotropia, ne-newtonovské kvapaliny, spájkovacia pasta

### 1. Úvod

Spájkovacia pasta, ktorá je v poslednom období stále viac predmetom výskumov v oblasti reológie, hrá dôležitú úlohu v montážnych technológiách elektroniky, kde sa podieľa na vytvorení elektrických, mechanických a teplotných prepojení medzi komponentom a substrátom. Reologické charakteristiky pást sú dôležité najmä pri návrhu a vývoji nových typov pást, na ktoré sú najmä z dôvodu neustále pokračujúcej miniaturizácie kladené vysoké nároky.

Spájkovacia pasta predstavuje homogénnu zmes častíc spájkovacej zliatiny s definovaným priemerom, nevyhnutného tavidla a ďalších prísad na zabezpečenie potrebnej viskozity, roztekania a lepidlosti. Táto práca je zameraná na viskozitné a reologické merania spájkovacích pást, t.j. ne-newtonovských pseudoplastických kvapalín a tiež na ich súvislosť s dynamikou tlače.

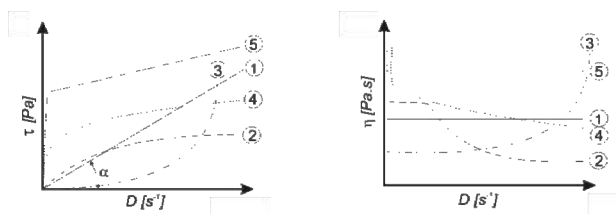
Pasty musia vyhovieť najmä 6 náročným požiadavkám, bez ktorých by požadovaný vodivý a mechanický spoj medzi doskou plošných spojov a osadeným elektronickým komponentom neplnil svoju úlohu:

- Optimálne reologické vlastnosti, ktoré zabezpečia možnosť tlače cez kovovú šablónu alebo dispenzerom,
- dlhodobé zachovanie si tvaru aj polohy na substráte bez roztekania,
- dostatočná lepidlosť, z dôvodu následného prichycovania elektronických komponentov,
- podmienky pre zlúčenie do homogénnej masy spájky po pretavení.
- dostatočne účinné ale neagresívne tavidlo,
- relatívne nízka teplota pretavenia ( $T_1$  do 260 °C).

Prvé tri z uvedených kritérií spájkovacej pasty sú najkritickejšie. Keďže hlavnou úlohou reológie ako vedy je nájsť vzťahy medzi napätím, deformáciou a rýchlosťou deformácie, cieľom tejto práce bolo vyhodnotiť správanie sa spájkovacej pasty v prípade zmeny obsahu tavidiel a aditív. Výsledkom je vytvorenie reologického modelu, ktorý popisuje chovanie sa tohto typu ne-newtonovskej kvapaliny, umožňujúcim demonštrovať koreláciu medzi vyššou viskozitou a kvalitnou tlačou spájkovacej pasty.

### 2. Reológia ne-newtonovských kvapalín

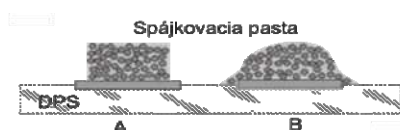
Ne-newtonovské látky sú charakteristické svojím mikrodisperzným zložením, ktoré zapríčiňuje odchýlky od newtonovského chovania kvapalín. Tento charakter kvapaliny tiež spôsobuje štruktúrnú nestabilitu a taktiež nehomogénnosť, čo často krát môže spôsobiť desinterpretáciu viskozitných meraní. Správanie sa ne-newtonovských kvapalín v závislosti od napätia  $\tau$  alebo viskozity  $\eta$  na gradiente rýchlosti  $D$  (resp. na šmykovej rýchlosti) popisujú krivky na obr. 1. Najčastejším typom čisto viskózných ne-newtonovských kvapalín sú pseudoplastické kvapaliny, dilatantné, binghamské, tixotropné a reopexné.



Obr. 1. Tokové a viskózne charakteristiky niektorých ne-newtonovských kvapalín, 1 – newtonovská kvapalina, 2 – štruktúrne viskózna kvapalina, 3 – dilatantná kvapalina, 4 – pseudoplastická kvapalina, 5 – binghamská kvapalina

Spájkovacie pasty sú typické pseudoplastické tixotropné kvapaliny, u ktorých zdanlivá viskozita s rastúcou šmykovou rýchlosťou a s dobou pôsobenia napätia klesá. Toto správanie sa využíva hlavne pri veľmi precíznom nanášaní spájkovacích pást v elektronike.

Reológia je veda, ktorá sa zaoberá skúmaním vzťahov medzi napätím a deformáciou (šmykovým tokom) látok. Ak uvažujeme reálne tekuté látky (viskóžno-elastické médiá), potom môžeme hovoriť o súvislosti medzi šmykovým napätím a šmykovou rýchlosťou. Jedným z najčastejších skúmaných (statických) parametrov reológie je viskozita. Reológia spájkovacích pást však zahŕňa aj skúmanie správania sa materiálov (spájkovacej pasty) pri fluktuácii šmykovej rýchlosti a pri rôznych frekvenciách. Komplexné reologické vlastnosti spájkovacích pást je najvhodnejšie charakterizovať reologickým testom, t.j. skupinou meraní, kde možno zahrnúť statické (viskozita a reologická krivka tečenia) a dynamické (oscilácia a tixotropia) vlastnosti. Výsledkom reologických testov aplikovaných v priebehu vývoja by mala byť nová pasta, ktorá by spĺňala náročné požiadavky elektronických technológií, t.j. v priebehu tlače cez kovovú masku by mala byť pasta schopná rolovať pod tlakom stierky definovanou rýchlosťou (10 až 200 mm s<sup>-1</sup>), pričom by vyplnila všetky otvory. Po oddelení kovovej masky od substrátu nesmie dôjsť k zaneseniu otvorov a nanesená pasta si zachováva presne definovaný tvar. Pri nedostatočných reologických parametroch spájkovacej pasty dochádza k zbornteniu natlačeného tvaru obr. 2 a tiež k zaneseniu otvorov v maske.



Obr. 2. Rozdiel medzi správne nanesením tvarom spájkovacej pasty (A) a zboršteným tvarom po nanesení (B)

Pri meraní ne-newtonovských kvapalín je dôležité používať prístroje, ktoré nám umožnia realizovať kinematické podmienky šmykového toku, stanoviť šmykovú rýchlosť a napätie. Pre testovanie reologických vlastností spájkovacích pást sa najviac osvedčil rotačný systém „kónus-platňa“, ktorý určuje viskozitu zo silových účinkov. Tieto silové účinky sú dôsledkom pôsobenia dvoch valcových plôch, medzi ktorými sa nachádza skúmaná kvapalina. Meracie zariadenie Rotovisco umožňuje uskutočňovať merania pri širokom nastavení podmienok merania:

- rozsah a priebeh šmykovej rýchlosti (0–150 s<sup>-1</sup>, pre naše merania 0–18 s<sup>-1</sup>),
- rozsah teplôt (–10 °C do 200 °C, pre naše merania 20 až 30 °C),
- oscilácia hodnôt šmykovej rýchlosti (od 1 s do 10 h).

### 3. Výsledky a diskusia

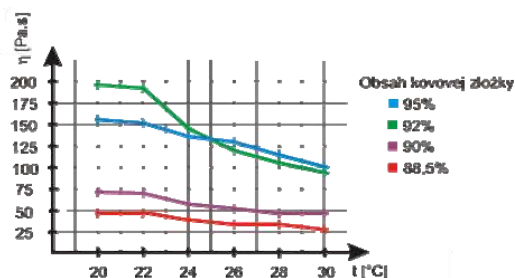
Predložený príspevok pojednáva o reologických vlastnostiach bezoplachovej bezolovnatej spájkovacej na podklade základných skúšok reologického testu, t.j. viskozitného a tixotropného testu. Komerčne dostupná pasta bola modifikovaná zvýšeným % obsahom hmotnosti kovových častí. Všetky kompozície pasty mali rovnaké zloženie: 96.5Sn-3Ag-0.5Cu, typ tavidla F1, teplotu tavenia 217–220 °C a veľkosť zrna 25 až 45 μm. Obsah pôvodných 88,5 hm.% kovových častíc v spájkovacej paste sa postupne zvyšoval na 90, 92 a 95 hm.%.

Meranie reológie spájkovacích pást prebiehalo na sústave HAAKE rotovisco©, systémom kónus-platňa. Kónus s priemerom 20 mm a skosením 1° poskytoval počas celej doby merania výsledky s najväčšou opakovateľnosťou. Rozsah teplôt merania spájkovacích pást sa pohyboval od 20 °C do 30 °C, pričom teplota sa menila v 2 °C krokoch. Výber teplôt odzrkadľoval reálne teploty pri aplikovaní pasty v priemysle, kde je teplotný interval 20–30 °C prísne dodržiavaný. Ako maximum pre šmykovú rýchlosť bola stanovená hodnota 18 s<sup>-1</sup>.

#### a) Viskozitný test

Viskozita spájkovacích pást s rôznym hmotnostným obsahom kovových častíc bola meraná v závislosti na zmene teplôt. Pri zvyšovaní teploty viskozita klesala u všetkých typov pást. Najvýraznejší pokles bol nameraný pri paste s obsahom kovových častíc 95 %, kde viskozita klesla o vyše 35 % pri náraste teploty z 20 °C na 30 °C.

V grafickom znázornení na obr. 3 je možné sledovať, že intenzita poklesu viskozity s nárastom teploty je v závislosti od obsahu kovových častíc rozdielna. Komerčne dostupná pasta (88,5 %) a tiež pasta s obsahom 90 % kovových častíc má nepatrný trend v klesaní viskozity, preto je možné očakávať, že teplotný gradient viskozity je u týchto pást menší, t.j.



Obr. 3. Viskozita ako funkcia teploty pre rôzne typy spájkovacích pást. Meranie prebiehalo pri šmykovej rýchlosti 9 s<sup>-1</sup>

viskozita bude menej závislá od zmeny teploty. Pri vyšších podieloch kovovej časti je pozorovateľná výrazná zmena. Podstatné však je, že relatívna hodnota viskozity je pri vyšších obsahoch kovových častíc omnoho vyššia v porovnaní s nižším obsahom. Tieto pasty majú zároveň omnoho vyššiu citlivosť na zmeny teploty. Vzhľadom nato, že spájkovacia pasta je typická tixotropná pseudoplastická ne-newtonovská kvapalina je možné, že zvýšenie obsahu kovových častíc v paste ovplyvní jej pseudoplasticitu.

#### b) Tixotropný test

správanie sa spájkovacej pasty je v priebehu jej nanášania cez kovovú masku silne podmienené reologickými vlastnosťami, obzvlášť jej tixotropiou. Táto vlastnosť pomáha správne vysvetliť niektoré súvislosti v prípade dočasnej zmeny viskozitných vlastností. Keďže závislosť viskozity a šmykovej rýchlosti vyjadrená v log súradniciach vykazuje štandardne lineárny priebeh, možno sklon krivky, ktorý popisuje charakteristiku riedenia, označiť ako tzv. tixotropný index T (I):

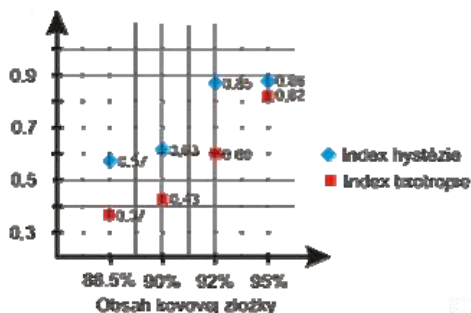
$$T = \text{Log} \left( \frac{\eta_{1,8\text{s}^{-1}}}{\eta_{18\text{s}^{-1}}} \right) \quad (1)$$

V prípade nanášania spájkovacej pasty v elektronike je požiadavka dosiahnuť správny index tixotropie (I). Príliš nízke a tiež príliš vysoké hodnoty indexu tixotropie (okolo hodnoty 1 a tiež okolo hodnoty 0) spôsobujú problémy pri tlači. Pre komplexné posúdenie je ešte dôležité zadefinovať ďalší aspekt spájkovacích pást, t.j. schopnosť pasty vrátiť sa do pôvodného stavu po namáhaní napr. pri tlači. Schopnosť vrátiť sa do pôvodného stavu bez relaxácie popisuje index hysterézie R, ktorý sa dá vypočítať zo vzťahu (2):

$$R = \frac{\eta_{9\text{s}^{-1}}(\text{rastúcomD}) - \eta_{9\text{s}^{-1}}(\text{klesajúcomD})}{\eta_{9\text{s}^{-1}}(\text{rastúcomD})} \quad (2)$$

Pri týchto meraniach sa dynamická viskozita zaznamenávala ako „okamžitá viskozita“, teda nie ako viskozita po ustálení systému. V grafickom znázornení na obr. 4 je možné vidieť rastúcu tendenciu kriviek. Popri meraní sa zaznamenávala a následne vypočítala tixotropia, ktorá vykazovala rozdielne hodnoty. Miera tixotropie sa s rastom obsahu kovových

častic mení dosť významne. Pri spätnom zaznamenávaní dynamickej viskozity, je zrejme, že vplyvom šmykovej deformácie kvapaliny sa látka nestihne zrelaxovať, čo má za následok pseudoplasticitu a tixotropiu kvapaliny. Tento „želaný“ efekt je výrazne potlačený pri obsahoch kovovej zložky nad 90 hm.%, obr. 4.



Obr. 4. Index tixotropie a hysterézie ako funkcia obsahu hm.% kovovej zložky pre rôzne typy spájkovacích pást

#### 4. Záver

V tomto článku je prezentovaný vplyv obsahu kovových zložiek v paste na teplotnú závislosť viskozity ako aj na koreláciu týchto závislostí s indexom tixotropie a indexom hysterézie, ako základných vlastností pseudoplastických newtonovských kvapalín. Na základe predložených analýz aplikovaných na spájkovacích pastách je možné konštatovať, že reologické vlastnosti sú okrem zloženia aj funkciou pôsobiaceho času, avšak iba pre prípad, kedy ešte nedôjde k potlačeniu efektu tixotropie. Inak povedané index tixotropie a hysterézie spájkovacích pást napomáhajú určiť hranicu, do akej miery je ešte možné zvyšovať obsah podielu kovovej zložky bez nebezpečenstva zhoršenia tlačových (tixotropných) vlastností, požadovaných v montážnych technológiách v elektronike. V prípade spájkovacích pást ide o hranicu 90 hm.% obsahu kovových častíc v paste. Zmenou

zloženia sa mení tixotropne správanie pást, čo výrazne ovplyvňuje aj tlačové charakteristiky spájkovacej pasty. Pre zachovanie tixotropie vhodnej pre tlač pasty je vhodné, aby hodnoty indexu hysterézie a tixotropie nedosahovali vysoké hodnoty (okolo 1). Pri obsahoch kovovej zložky nad 90 hm.% je efekt tixotropie potlačený a pasty nevyhovujú požiadavkám montážnych technológií.

*Tento článok bol vypracovaný s podporou projektu VEGA č. 1/0298/09, 2009-2012: Analýza a návrh komplexnej metodiky vyhodnocovania kvality spojov montážnych súčiastok a systémov založených na bezolovnatých spájkach.*

#### LITERATÚRA

- Pietriková A., Ďurišin J.: Acta Electrotech. et Inform. 10, 3 (2010).
- Hui K., Ralph B.: J. Process Mechan. Eng. 212 B, (1998).
- Cheng D. C. H.: Br. J. Appl. Phys. 16, (1965).
- Dušek M., Ling Z., Hunt Ch.: Rheology Testing of Solder Pastes and Conductive Adhesives. NPL MATC(A) Report 109, 2002.
- Malik S., Ekere N. N., Seman A.: J. Mater. Eng. Performance 19 (2008).

**A. Pietriková, M. Kravčík** (Department of Technologies in Electronics, Faculty of Electrical Engineering and Informatics, The Technical University of Košice, Košice, Slovak Republic): **Rheological Properties of Non-Newtonian Fluids**

This work has been focused on viscometric and rheological measurement of solder paste as non-newtonian liquid. The results of the analysis show that increasing amount of metal powder content in solder paste show influences rheology changes of the solder paste. It was found that the viscosity increases with increasing amount of metal content. Significant differences between the results were observed, which demonstrate the importance of measuring thixotropy and non-recovery rate R of non-Newtonian properties for realistic representation of the flow behaviors of solder paste.



## VÝHODY A NEVÝHODY SPRACOVANIA POVRCHU OCELÍ TENIFEROVANÍM A NITRIDÁCIOU V PLYNOCH

### VIKTOR ZÁBAVNÍK

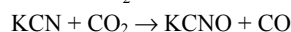
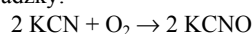
Katedra náuky o materiáloch, Hutnícka fakulta, Technická Univerzita Košice, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika  
Viktor.zabavnik@tuke.sk,

Kľúčové slová: nitridácie, teniferovanie, tvrdosť

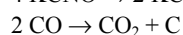
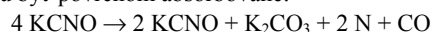
### 1. Úvod

Teniferovaním sa nazýva proces nitridácie pri 570 °C v prevzdušňovaných kyanid-kyanatanových kúpeľoch v titanovom kelímku. Podľa tvrdenia autorov tohto patentovaného procesu<sup>1</sup> a radu iných publikácií, citovaných v<sup>2</sup>, umožňuje zvýšiť rýchlosť rastu hrúbky povrchovej zlúčeninovej vrstvy ε-fázy 2,5 až 3krát, ako aj difúznej vrstvy α-fázy pod ňou v porovnaní s nasycovaním v neprevzdušňovaných kúpeľoch, resp. v plynoch. Vytvorená vrstva ε-fázy zaisťuje vysokú odolnosť povrchu proti adhezívnemu opotrebeniu. Vrstva α-fázy zvyšuje odolnosť proti únavovému namáhaniu.

Pri klasickom procese nitridácie v kyanid-kyanatanových kúpeľoch ich aktívna zložka – kyanatan vzniká neregulovane oxidáciou povrchu kúpeľa pri styku so vzduchom v priebehu prevádzky:



Kyanatan adsorbovaný povrchom vsádzky termicky disociuje za vzniku aktívnych atómov dusíka a uhlíka, ktoré môžu byť povrchom absorbované:



Povrch ocele sa nasycuje dusíkom, uhlíkom, ale aj kyslíkom pri novej reakcii CO<sub>2</sub> s povrchom. Vo vrstve ε-fázy ostáva okrem dusíka absorbovaný všetok uhlík a kyslík. Do vrstvy α-fázy pod ňou difunduje len dusík.

Ovládaným nepretržitým prevzdušňovaním kúpeľa pri teniferovaní sa udržuje vysoký obsah aktívnej zložky – kyanatanov (cca 45 %), vysoká rýchlosť ich termickej disociácie a absorpcie atómov N a C nasycovaným povrchom. Zväčší sa koncentračný spád N v nasycovanej vrstve, v porovnaní s nasycovaním v neprevzdušňovaných kúpeľoch a tým aj rýchlosť jej rastu. K tejto prispieva v nemalej miere aj pomerne vysoká teplota teniferovania 570 °C (pri klasických procesoch v plynoch a v soľných kúpeľoch cca 500 °C).

Používaním titanového kelímku sa podľa publikovaných údajov zníži obsah železa v kúpeli z 0,7 % na 0,1 %, čo údajne znižuje porézanosť vrstvy ε-fázy zo 70 % jej hrúbky na 10 až 20 % a tým aj jej krehkosť.

### 2. Materiál a metodika experimentu

Ako experimentálny materiál boli použité ocele ozn. 1.7766 (15 330), 38Ch2MJuA (15 340), X32CrMoV3-3

(19 541), ktoré boli nitridované povrchovo syténé: a, v plynch pri teplote 565 °C, čas syténia bol 60, 120 a 240 min, resp. b, v kúpeli kyanid-kyanatan (teniferovanie) za analogických podmienok ako v plynch. Mikrotvrdosť a hrúbka nitridovanej vrstvy bola meraná Vickersovou metódou pri zaťažení 50 g.

### 3. Experimentálne výsledky a ich rozbor

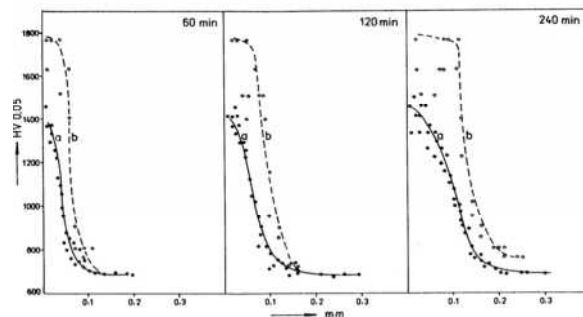
Výsledky nášho výskumu na celom rade konštrukčných a nástrojových ocelí vyvrátili tvrdenia o vyššej rýchlosti rastu oboch zložiek nitridovanej vrstvy pri teniferovaní, v porovnaní s nitridáciou v plynch, pozri obr. 1 až obr. 3 a tab. I.

Pri rovnakej teplote nasycovania 565 ± 5 °C a časoch zotrvania na teplote: 60 až 240 min, je hrúbka zlúčeninovej vrstvy ε-fázy a difúznej vrstvy α-fázy pri nitridácii v plynch (aktívna zložka NH<sub>3</sub>) vždy väčšia, ako pri nitridácii procesom tenifer. Autori propagujúci teniferovanie pri 570 °C dospeli k opísanému omylu porovnaním vlastných výsledkov meraní

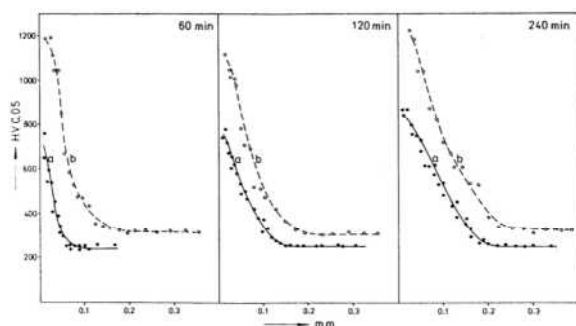
Tabuľka I

Hrúbka ε-fázy po nitridácii v plynch a teniferovaní<sup>3</sup>

Oceľ	čas nasycovania [min]	hrúbka vrstvy ε-fázy [mm]	hrúbka po teniferovaní v plynch [mm]
X32CrMoV3-3	60	0,001	0,003
	120	0,005	0,013
	240	0,010	0,016
1.7766	60	0,001	0,005
	120	0,004	0,011
	240	0,010	0,014
38Ch2MJuA	60	0,001	0,004
	120	0,004	0,008
	240	0,008	0,012



Obr. 1. Priebeh tvrdosti nitridovanej vrstvy pri teplote 565 °C mat. 19541



Obr. 2. Priebeg tvrdosti nitridovanej vrstvy pri teplote 565 °C mat. 15 340

s publikovanými výsledkami nitridácie v plynoch pri obvyklých a zaužívaných teplotách 490 až 500 °C. K ich omylu mohli pomôcť aj komerčné záujmy.

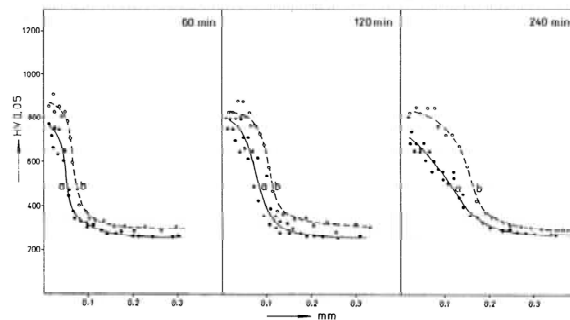
Proces teniferovania sa veľmi rýchlo zaviedol v celom rade štátov a využíva sa aj v súčasnosti. Vlastník patentu vyrábala a dodával kompletne zariadenie pre realizáciu patentu.

Medzi výhodami patentu teniferovania sa uvádza podstatne rýchlejší rast nitridovanej vrstvy, ako pri klasickej nitridácii v soliach a v atmosfére  $\text{NH}_3$  a tým skrátenie procesu chemicko-tepelného spracovania, väčšia hrúbka povrchovej zlúčeninovej vrstvy  $\epsilon$ -fázy a tým možnosť jej dodatočného leštenia, nižšia krehkosť  $\epsilon$ -fázy, vyššia odolnosť nitridovanej ocele proti únave po odporúčanom rýchlom ochladení po vybratí z kúpeľa, lepšia operatívnosť napríklad presné minútové zotrvanie detailu na teplote po ponorení do kúpeľa napríklad u rezných nástrojov.

Medzi nevýhody teniferovania, ktoré sa obvykle neuvádzajú, môžeme zaradiť:

- používanie prudko jedovatých solí a náklady na likvidáciu kyanidového odpadu,
- naleptávanie povrchu vsádzky soľným kúpeľom s predĺžovaním času zotrvania v kúpeli a tým zvýšenie drsnosti povrchu,
- prípustný čas zotrvania vsádzky v kúpeli je maximálne 4 hodiny pre poškodzovanie povrchu naleptávaním kúpeľom. Tým je obmedzená aj maximálna dosiahnuteľná hrúbka nitridovanej vrstvy pri teniferovaní,
- obmedzená výrobnosť nitridačných kúpeľov prípustným stúpnutím hladiny soľného kúpeľa po založení vsádzky,
- potreba predohrevu vsádzky vo vzdušnej peci pre odstránenie prípadnej vlhkosti pred ponorením do kúpeľa,
- náklady na predohrievaciu pec, na stavbu a prevádzku neutralizačnej stanice pre likvidáciu kyanidového odpadu, náklady na kompresorovú stanicu, hlučnosť jej prevádzky pri prevzdušňovaní kúpeľov.

Dvojstupňovým procesom nitridácie v  $\text{NH}_3$  a difúzneho žihania<sup>4</sup> v  $\text{N}_2$ , je možné dosahovať kvalitnejšie nitridované vrstvy v plynoch ako pri teniferovaní, bez obmedzenia jej hrúbky a bez zvýšenia drsnosti povrchu. Dusíková atmosféra v závere procesu umožňuje v prípade potreby okamžité otvorenie pece a rýchle ochladenie vsádzky.



Obr. 3. Priebeg tvrdosti nitridovanej vrstvy pri teplote 565 °C mat. 19 330

Je potrebné zdôrazniť, že na hrúbku oboch zložiek nitridovanej vrstvy ( $\epsilon$  aj  $\alpha$  fázy) výrazne vplýva aj legovanosť ocele. V praxi by sa teda mali nitridovať na jednu predpísanú hrúbku  $\epsilon$  fázy v jednej vsádzke výrobky len z jedného druhu ocele (resp. ocele blízkeho zloženia). Ďalej je potrebné presne dodržiavať celý predpísaný teplotný cyklus nitridácie, čo si vyžaduje prísnu technologickú disciplínu. Ďalej je potrebné poznať kinetiku rastu povrchovej vrstvy  $\epsilon$  fázy, resp. pri hrubších vrstvách kinetiku rozvoja jej siete v  $\alpha$  fáze pri používaných oceliach. Len so znalosťou týchto faktorov predpisovať konkrétne technologické parametre nitridácie a difúzneho žihania pre danú vsádzku a presne ich dodržiavať. Na našej katedre aj v súčasnosti nahradzujeme na požiadanie objednávateľa proces teniferovania nitridáciou s difúznym žiháním v plynoch.

#### LITERATÚRA

1. Müller J.: *Nitriding process and saltmixture, patent 245753*. Commonwealth of Australia 245753, 1963.
2. Zábavník V, Buršák M.: *Materiál, tepelné spracovania kontrola kvality*. HF-TU-Košice, 2009.
3. Zábavník V.: *Differences in nitridation of steels in air blayted salt baths and in gases*. Zborník vedeckých prác VŠT v Košiciach 177 (1991).
4. Zábavník V.: *Spôsob povrchovej úpravy*. Čsl. pat. 147675, 1972.

V. Zábavník (Department of Material Science, Faculty of Metallurgy, TU of Košice, Slovakia): **Advantages and Disadvantages of The Steel Surface Adhancing by The Technology of Teniferination and Nitridation**

Aim of this paper is the anhamement of the steel surface with the technology of nitridation and teniferisation, advantages and disadvantages and the comparison of these two technologies.

## MECHANICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CNT NANOCOMPOSITES

**VIKTOR PUCHY<sup>a</sup>, JÁN DUSZA<sup>a</sup>, PAVOL HVIZDOŠ<sup>a</sup>, FAWAD INAM<sup>b</sup>, MICHAEL J. REECE<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Institute of Materials Research, Slovak Academy of Sciences, Watsonova 47, 043 53 Košice, Slovakia, <sup>b</sup> Centre for Materials Research and School of Engineering and Materials Science, Queen Mary, University of London, Mile End Road, London E1 4NS, UK  
vpuchy@imr.saske.sk

Keywords: electrical conductivity, indentation toughness, nanocomposite, carbon nanotube, carbon black

### 1. Introduction

In the last few years new ceramic/carbon nanotube composites have been developed and a number of authors reported improved mechanical, electrical and thermal properties in the case of these composites compared to the monolithic ones<sup>1</sup>. According to the results, reinforcing by CNTs in many cases improved the fracture toughness of alumina due to bridging of the crack surfaces by CNTs during the crack propagation and by CNT pullout mechanism, which strongly depends on the interfacial bonding between CNTs and the matrix. Such a toughening, however is not evident and was not proved in all experiments<sup>2</sup>.

The positive effect of the carbon nanotubes on electrical conductivity of polymer materials due to the percolation of CNT is widely expected, however only a few authors reported improved electrical conductivity of CNT–ceramic composites<sup>3–5</sup>. The electrical conductivity of CNT–ceramic nanocomposites is highly dependent on many factors, for example CNT content, distribution of CNTs, bulk density and sintering conditions.

The aim of the present work is to study the effect of addition of carbon nanotubes and carbon black on the indentation toughness and electrical conductivity of alumina-CNT and alumina-carbon black (CB) nanocomposites.

### 2. Experimental materials and methods

The experimental materials were prepared by spark plasma sintering at the Queen Mary, University of London, UK<sup>5</sup>.

The microstructure and fracture surfaces of the investigated materials were studied using scanning electron microscopy (SEM). The electrical conductivity ( $\sigma$ ) of monolithic and composite materials was measured at ambient temperature using a two-point probe setup, carried out on a precision impedance analyzer Agilent 4294A. The used frequency was in the range from 40 Hz to 40 kHz.

A schematic of the two-point probe configuration used for the electrical conductivity measurements is shown in Fig. 1. The common equations were used for calculation of the electrical resistivity and conductivity of samples from resistive material with electrical contacts on both ends. The electrical resistivity  $\rho$  (rho) of a material is given by:

$$\rho = R \cdot \frac{A}{l} \quad (1)$$

where  $\rho$  is the static resistivity (measured in  $\Omega\text{m}$ ),  $R$  is the electrical resistance of a uniform specimen of the material (measured in  $\Omega$ ),  $l$  is the length of the piece of material (measured in m),  $A$  is the cross-sectional area of the specimen (measured in square metres,  $\text{m}^2$ ). Conductivity is the reciprocal (inverse) quantity of electrical resistivity  $\rho$ , and has the SI units of siemens per metre ( $\text{S m}^{-1}$ ):

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2)$$

Indentation fracture toughness test was performed at loads of 50 and 100 N using a Vickers indenter. The calculation of the fracture toughness was made using the Anstis equation:

$$K_{IC} = 0.016 \cdot \left( \frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left( \frac{P}{c^{\frac{3}{2}}} \right) \quad (3)$$

where  $E$  is the modul of elasticity,  $H$  is the hardness and  $c$  the radial crack length generated by Vickers's indentation. At least 10 indentation have been made for all investigated materials. The grain size was measured on polished/etched surface using standard statistical methods and the fracture surface of specimens was studied using macro and microfractography.

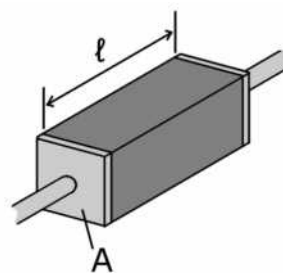


Fig. 1. Scheme of the two-point electrical conductivity measurement

### 3. Results and Discussion

The microstructure of the monolithic  $\text{Al}_2\text{O}_3$  consists of relatively large, micron sized grains with randomly distributed

submicrometric sized pores, located at the grain boundaries, Fig. 2a. The grain size of the matrix is lower in the  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\%$  CB composite and even lower in the  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\%$  CB composite, Fig. 4a,b. Relatively large numbers of CNF clusters were observed on the polished and fracture surfaces of the  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3.5\%$  CNT composites, Fig. 2b. This material has even finer matrix with relatively well distributed carbon nanotubes with diameter of several nanometers and with very high aspect ratio. The smaller matrix grain size in the composite suggests that the carbon black and the CNTs hinder the grain growth during the sintering.

The CNTs in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CNT composite were located mainly in the intergranular places and were well attached to the alumina grains.

The indentation toughness of monolithic alumina is approximately  $3.24 \text{ MPa m}^{1/2}$ , which is comparable to similar materials in the literature. The addition of 2% carbon black increased the indentation toughness, but after increasing to 5% the indentation toughness decreased to the similar level as of the monolithic material. The addition of 5% CNTs increased the indentation toughness up to  $4.14 \text{ MPa m}^{1/2}$  which is the highest value obtained for the materials investigated.

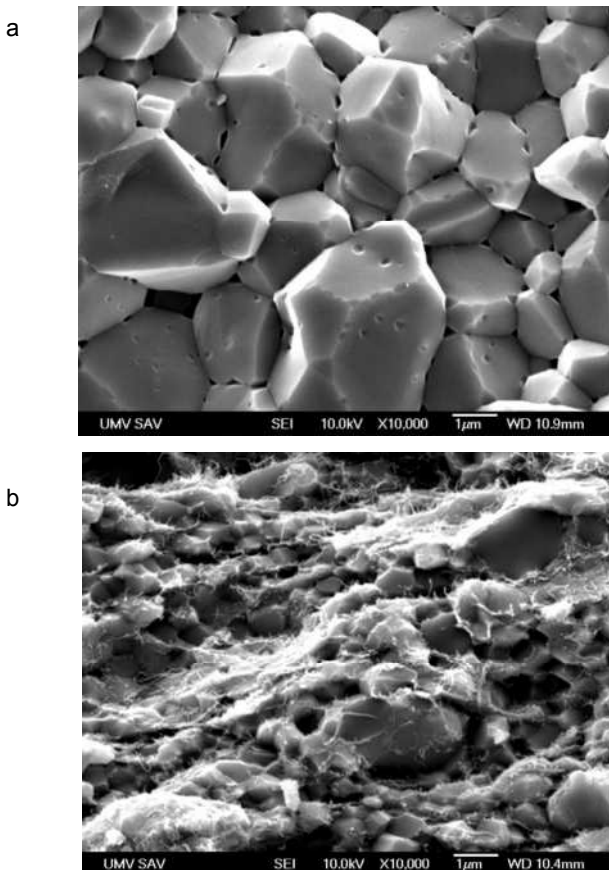


Fig. 2. Fracture surfaces of monolithic  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sintered at  $1800\text{ }^\circ\text{C}$  for 3 min under a pressure of 100 MPa (a) and alumina–3.5 wt.% CNT nanocomposite sintered at  $1800\text{ }^\circ\text{C}$  for 3 min under a pressure of 100 MPa (b)

In Tab. I the room-temperature electrical conductivity of the investigated materials is illustrated. The electrical conductivity increased significantly from a very low value (the exact value of the monolithic alumina was not possible to measure because of the limitations of our measurement equipment) to the maximum value of 140 S/m for the composite with 10 wt.% of CNTs. The electrical conductivity of the composites with CNTs in all cases is higher compared to that of the materials with carbon black. It was found that the size and shape of the mixed carbon black additives resulted in a very limited graphite particle connection in the matrix, which resulted in the low electrical conductivity, Fig. 3. So the aim of the next experiments is the formation of chains of conducting carbon black at the grain boundaries, which increases the electrical conductivity of the composite, thanks to the percolation threshold.

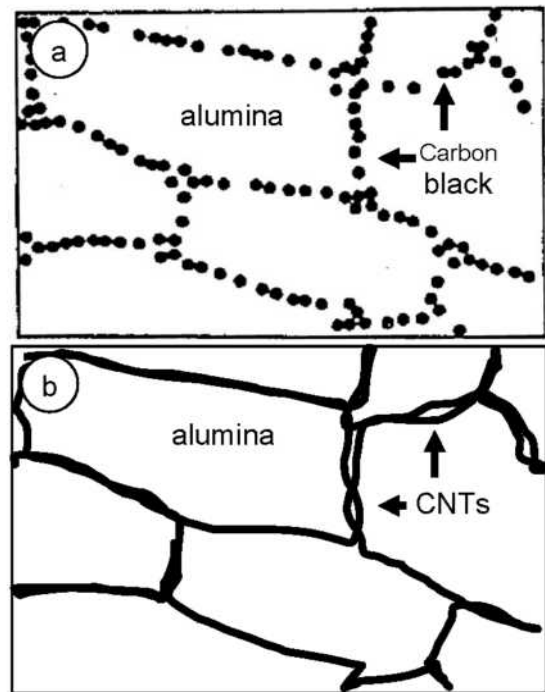


Fig. 3. Scheme of the microstructure of ceramic composite with carbon black (a) and CNTs (b)

Inam et al.<sup>5</sup> measured the electrical conductivity of the same materials as in the present contribution and found higher values in comparison to our results. It seems that the results of the electrical conductivity strongly depends on used measurements methods. The used cooper plates  $3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$  electrodes in our experiment in comparison with the used silvered samples by Inam et al. results in significant differences<sup>5</sup>.

Well-dispersed CNT-reinforced  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocomposites have been recently prepared with reasonably high density using hot pressing<sup>6</sup>. According to the results 2 wt.% of CNT addition increased the hardness, flexural strength and fracture toughness of nanocomposites (from 3 to  $4.3 \text{ MPa m}^{1/2}$ ), however further CNT addition up to 5 wt.% slightly decreased the

Table I  
Indentation toughness, grain size and electrical conductivity of investigated materials

Sample	Grain size [nm]	$K_{IC}$ [MPa m <sup>1/2</sup> ]	El. conduct. [S/m]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1802±339	3.24 ± 0.15	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2%CNT	–	–	27,2±0,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +3,5%CNT	–	–	73,9±4,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +5%CNT	383±45	4.14 ± 0.62	90,5±4,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +10%CNT	–	–	139,6±20,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2%CB	1065±120	3.84 ± 0.5	3,8±0,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +5%CB	536±61	3.44 ± 0.25	8,5±0,1

hardness, reduced the flexural strength but improved the toughness up to 4.5 MPa m<sup>1/2</sup>. The increase in toughness is believed to be associated with the strong interface connections between the CNT and the matrix, resulting in pullout resistance, bridged the crack gaps and hindered the crack propagation by exploiting CNTs elasticity, leading to improved fracture toughness.

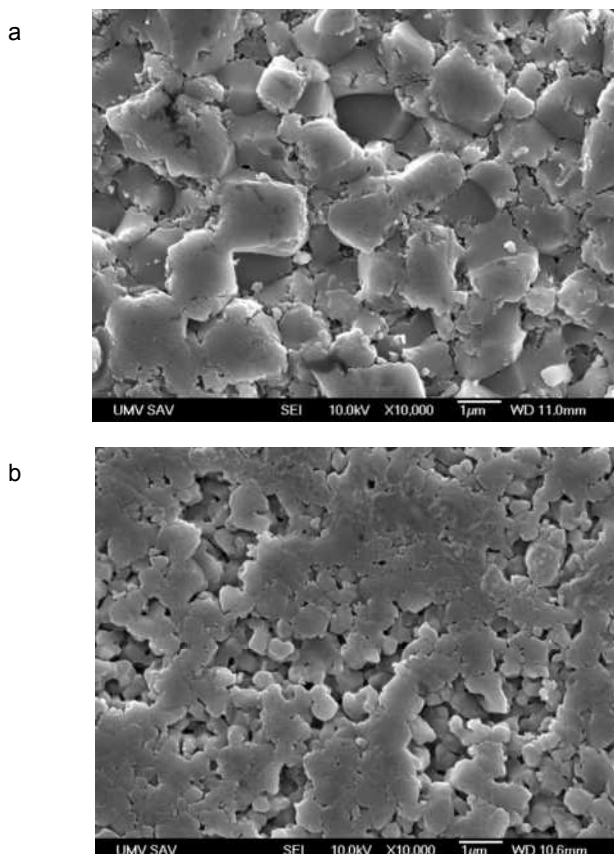


Fig. 4. SEM images of polished surfaces of alumina–2 wt.% carbon black nanocomposite (a) and of alumina–5 wt.% carbon black nanocomposite. Polishing plucked out agglomerates of carbon black from the surfaces (b)

Fractography of the fracture surfaces of the composites revealed carbon based “bridges” between the alumina grains, which probably in the case of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CNT composite are strong enough to increase the resistance against the crack propagation. These results are in good agreement with the results of recent investigations<sup>6</sup>.

#### 4. Conclusion

The effect of addition of carbon nanotubes and carbon black on the mechanical and electrical properties of alumina-CNT and alumina-carbon black nanocomposites has been investigated.

The addition of 5 % CNTs increased the indentation toughness from 3.24 MPa m<sup>1/2</sup> to 4.14 MPa m<sup>1/2</sup>. The slightly increased fracture toughness is probably connected with the interfacial bonding between the CNTs and the matrix. This bond, however, was not strong enough to increase the fracture toughness more significantly.

The electrical conductivity of alumina-CNT nanocomposites is approximately ten times higher in comparison to the alumina-carbon black nanocomposites due to the fibrous nature and high aspect ratio of CNTs. Electrical conductivity increases with the increase of the CNT content. Introduction of carbon nanotubes also leads to refinement of grain size. The significant enhancement of electrical conductivity can be attributed to the percolation phenomena between CNTs or CNT bundles in the alumina matrix of the composite.

*This work was partly supported by APVV LPP-0174-07, APVV-0034-07, VEGA No. 2/0088/08 and MNT-ERA.NET HANCOG.*

#### REFERENCES

- Hirota K., Takaura Y., Kato M. and Miyamoto Y.: *J. Mater. Sci.* 42, 4792 (2007).
- Padture N.P.: *Adv. Mater.* 21, 1767 (2009).
- Kumari L., Zhang T., Du G. H., Li W. Z., Wang Q. W., Datye A., Wu K. H.: *Ceram. Int.* 35, 1775 (2009).
- Zhan G. D., Mukherjee A. K.: *J. Appl. Ceram. Technol.* 1, 161 (2004).
- Inam F., Yan H., Jayaseelan D. D., Peijs T., Reece M. J.: *J. Eur. Ceram. Soc.* 30, 153 (2010).
- Ahmad, Unwin M., Cao H., Chen H., Zhao H., Kennedy A., Zhu Y.Q.: *Comp. Sci. Technol.* 70, 1199 (2010).

V. Puchý<sup>a</sup>, J. Dusza<sup>a</sup>, P. Hvizdoš<sup>a</sup>, F. Inam<sup>b</sup>, M. J. Reece<sup>b</sup> (<sup>a</sup> IMR SAS Košice, Slovakia, <sup>b</sup> CMR and SEMS University of London, UK): **Mechanical and Electrical Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNT Nanocomposites**

This work describes the microstructure, indentation toughness and electrical conductivity of alumina-carbon black and alumina-carbon nanotubes nanocomposites prepared by spark plasma sintering. Materials have been studied by SEM, Vickers indentation technique and two-point electrical conductivity measurement. The addition of 5 % CNTs increased the indentation toughness from 3.24 MPa m<sup>1/2</sup> to 4.14 MPa m<sup>1/2</sup>. The electrical conductivity of alumina-CNT nanocomposites is approximately ten times higher in comparison to the alumina-carbon black nanocomposites due to the fibrous nature and high aspect ratio of CNTs.

## ANALÝZA VPLYVU MATERIÁLU PLOCHÝCH PRUŽÍN NA ICH ŽIVOTNOSŤ

FRANTIŠEK TREBUŇA<sup>a</sup>, FRANTIŠEK ŠIMČÁK<sup>a</sup>, MARIÁN BURŠÁK<sup>b</sup>, MIROSLAV PÁSTOR<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Katedra aplikovanej mechaniky a mechatroniky, Strojnícka fakulta, <sup>b</sup> Katedra náuky o materiáloch, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika  
frantisek.trebuna@tuke.sk

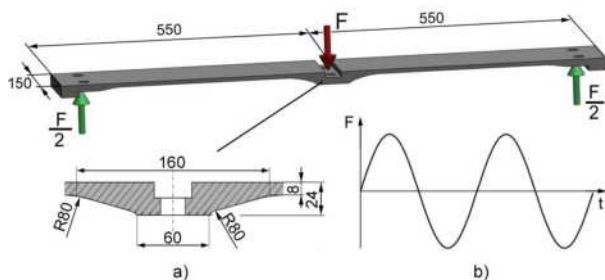
Kľúčové slová: ploché pružiny, lomy, materiálové vlastnosti

## 1. Úvod

Kontinuálna výroba brám je v súčasnosti najpoužívanejšou metódou, pri ktorej tuhnutím ocele dochádza k výrobe dlhých oceľových produktov. Základný princíp kontinuita spočíva v tom, že tekutá oceľ sa na začiatku naleje z panvy do medzipanvy a potom je distribuovaná cez určitý počet vtokov vo vertikálnom smere do medených foriem chladených vodou. Teplo sa odvádza cez meď do vody, čím dochádza k tuhnutiu tenkej povrchovej vrstvy tekutej ocele. Aby sa zabránilo prilipnutiu tuhnucej vrstvy na medené platne, je nevyhnutné mazanie a kmitanie kryštalizátora, ktoré je pri jednotlivých rýchlostiach liatia riadené počítačom. Frekvencia kmitov je viazaná s rýchlosťou liatia a výškou zdvihu a môže sa meniť v rozmedzí cca  $1 \text{ s}^{-1}$  až  $5 \text{ s}^{-1}$ .

Mechanizmus kmitania obsahuje ploché pružiny (obr. 1a), ktoré prenášajú časovo premennú silu  $F$  (obr. 1b) medzi pevnými a pohyblivými časťami mechanizmu<sup>1</sup>.

Pretože počas prevádzky kryštalizátora dochádzalo k častému predčasnému porušovaniu pružín lomom bola realizovaná rozsiahla analýza možných príčin týchto porúch. V príspevku je prezentovaná analýza materiálu pružín v kontexte hodnotenia ich únavovej životnosti.



Obr. 1. Plochá pružina. a) tvar a základné rozmery, b) časový priebeh zaťažujúcej sily

## 2. Materiál pružín a jeho vlastnosti

Podľa dokumentácie prevádzkovateľa pružiny boli vyrobené z ocele X4 CrNiMo 16-5V (Cr-Ni-Mo martenzitická korozivzdorná oceľ), pričom podľa Fűrbachera<sup>2</sup> je ekvivalentom tejto ocele akost' X4 CrNiMo 16-5-1 (číslo materiálu 1.4418), zušľachtená QT900.

V priebehu riešenia uvedeného problému boli analyzované materiály viacerých plochých pružín<sup>1,3,4</sup>. V tab. I a II sú pre ilustráciu uvedené požadované hodnoty chemického zloženia a mechanických vlastností ako aj typické vybrané hodnoty chemického zloženia a mechanických vlastností získané analýzou materiálov pružín.

Ako vyplýva z tab. I, nie všetky pružiny boli vyrobené z materiálu spĺňajúceho požadované chemické zloženie (nižší obsah Cr, Mo, Ni, vyšší obsah P). Rovnako mechanické vlastnosti materiálu pružín mali pomerne veľký rozptyl, pričom sa vyskytli prípady keď pevnosť materiálu bola nižšia ako požadovaná hodnota (tab. II).

Z analýzy lomových plôch pružín vyplynulo, že sa jednalo o krehké lomy najčastejšie situované v strednej časti v mieste ukončenia prechodu zo strednej hrubšej časti pružiny (24 mm) do jej tenšej časti (8 mm) – pozri obr. 1a.

Mikroštruktúra materiálu pružín (obr. 2) je ihlicovitá, pričom sa v nej vyskytujú hrubšie popustené ihlice martenzitu, ktoré môžu ovplyvniť pevnosť materiálu. Táto štruktúra odpovedá štruktúre nízkouhlíkového martenzitu.



Obr. 2. Mikroštruktúra materiálu pružiny

## 3. Skúšky životnosti plochých pružín

Pre skúšky životnosti boli zvolené postupy využívajúce skúšobné zariadenie PWY od firmy SCHENCK. Pretože plochá pružina je pri správnom nastavení zaťažovaná striedavo súmerným ohybom (obr. 1b), bol tento spôsob namáhania zvolený aj pri skúškach životnosti<sup>5</sup>. Tvar a rozmery vzoriek hrúbky 8 mm sú na obr. 3.

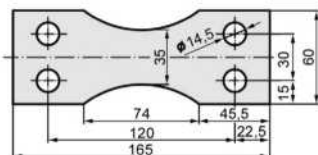


Tabuľka I  
Hodnoty chemického zloženia, oceľ X4 CrNiMo 16-5V

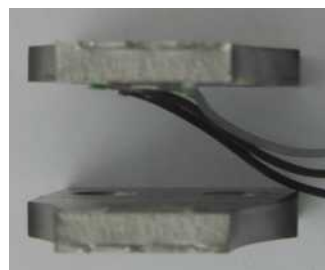
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	N
Požadované		max. 0,080	max. 1,00	max. 1,50	max. 0,035	max. 0,015	15,0- 17,0	0,80- 1,30	4,50- 5,50	min.0,020
Získané	č.1	0,017	0,398	0,784	0,012	0,004	14,24	0,707	4,475	0,035
meraním	č.2	0,050	0,400	0,871	0,060	0,003	14,73	1,102	5,003	0,028

Tabuľka II  
Hodnoty mechanických vlastností, oceľ X4 CrNiMo 16-5V

		R <sub>p0,2</sub> [MPa]	R <sub>m</sub> [MPa]	A <sub>5</sub> [%]	Z [%]
Požadované		min 700	900–1050	min 16	–
Získané	č.1	726	898	20,5	58,0
meraním	č.2	849	923	22,7	53,3
	č.3	836	995	21,7	62,1



Obr. 3. Tvar a rozmery vzorky pre plochý ohyb



Obr. 4. Lomové plochy vzorky

Skúšky životnosti listovej pružiny boli postavené na téze, že medza únavy materiálu pružiny podľa Štátneho výskumného ústavu materiálov v Prahe<sup>6,7</sup> pri namáhaní na ohyb striedavo súmerným cyklom je  $\sigma_{c,0} = 0,43 \cdot R_m$ . Vychádzajúc z údajov o mechanických vlastnostiach materiálu pružín opísaných v predchádzajúcej časti, maximálna požadovaná pevnosť materiálu pružiny dosahuje hodnotu  $R_m = 1050$  MPa a tomu odpovedajúca medza únavy je  $\sigma_{c,0} = 0,43 \cdot 1050 = 452$  MPa. Uvedená hodnota medze únavy platí za predpokladu, že povrch vzorky je leštený. Pri skúškach bol povrch vzoriek jemne brúsený. Vzorky boli odoberané z rôznych miest listových pružín, vrátane z oblastí koncentrátorov napätí.

Únavové skúšky striedavým súmerným ohybom vzoriek podľa obr. 3 zo všetkých skúmaných pružín preukázali, že medza únavy materiálu prevyšuje hore uvedenú hodnotu napätia. Na obr. 4 je pre ilustráciu uvedená lomová plocha vybranej vzorky po jej porušení vyššou amplitúdou napätia ako medza únavy materiálu pružiny.

Z analýz lomových plôch vzoriek vyplynulo, že sa v nich nachádzajú vmestky, ktoré vznikli s najväčšou pravdepodobnosťou nesprávnou technológiou výroby, pričom nerovnorodá štruktúra sa vyskytovala vo viacerých miestach lomových plôch.

Skutočná medza únavy materiálu pružiny vo všetkých prípadoch prevýšila teoreticky určenú hodnotu 452 MPa aj napriek tomu, že povrch vzorky bol jemne brúsený a nie leštený. Na únavovú pevnosť pružiny okrem mechanických

vlastností materiálu však vplyvajú aj ďalšie parametre. Medzi ne patria koncentrátoři napätia (zmeny hrúbky pružiny, geometria hrán podložiek zabezpečujúcich väzby, polomery prechodov) ktorých vplyv je vyjadrovaný tzv. tvarovým súčiniteľom závislým od druhu namáhania (ohyb, ťah), veľkosť súčiastky (v závislosti od druhu namáhania), akosť opracovania povrchu ako aj citlivosť materiálu pružiny na vruby. V rámci analýzy boli kvantifikované tiež zvyškové napätia v pružinách, pričom ich hodnota nepresiahla 40 MPa. So zreteľom na to, že časové zmeny napätí v pružinách pri prevádzke majú striedavo súmerný harmonický priebeh, vplyv zvyškových napätí uvedenej veľkosti sa na únavovom poškodení výraznejšie neprejaví.

Z experimentov vyplynulo, že za podmienok pri ktorých boli realizované analýzy vplyvu materiálu pružín (v rozsahu hodnôt mechanických vlastností podľa Tab. I, nemohlo dôjsť k ich porušeniu. Lomy mohli byť teda vyvolané len inými vplyvmi, súvisiacimi s neštandardnou prevádzkou mechanizmu kmitania.

#### 4. Záver

Analýzou dosiahnutých výsledkov, ktoré vyplynuli z analytických, numerických a experimentálnych postupov bolo zistené, že ploché pružiny v mechanizme kmitania sú z hľadiska bezpečného prevádzkovania pri bežných pracovných režimoch vyrobené z vyhovujúceho materiálu a ich roz-

mery a uloženie by mali v plnom rozsahu zabezpečovať správnu činnosť mechanizmu kmitania. Poruchy – lomy týchto pružín dokumentujú, že stavy pri ktorých dochádza k týmto javom nie sú bežnými prevádzkovými stavmi a preto nie je potrebné meniť rozmery a materiál pružín ani spôsob ich uloženia, ale odstrániť príčiny ktoré vyvolávajú nadmerné zaťaženia, predovšetkým v okamihu spúšťania mechanizmu kmitania, resp. pri havarijných prevádzkových stavoch.

*Táto práca vznikla realizáciou projektu „Centrum výskumu riadenia technických, environmentálnych a humánnych rizík pre trvalý rozvoj produkcie a výrobkov v strojárstve“ ITMS:26220120060, na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.*

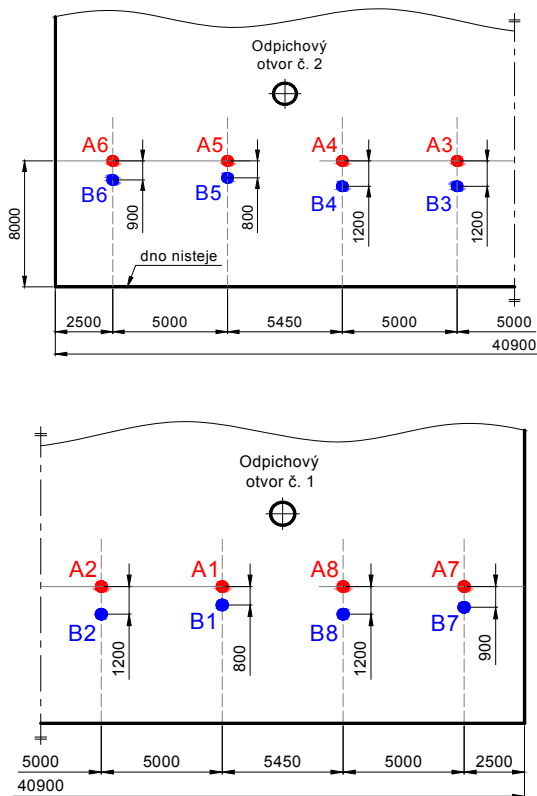
#### LITERATÚRA

1. Trebuňa F. a kol.: *Riešenie problematiky praskania plochých pružín rámov kmitania ZPO*. TU v Košiciach 2008.
2. Fürbacher I., Macek K., Steidl J. a kol.: *Lexikon technických materiálov*. Verlag Dashöfer, Praha 2005.
3. *Analýza príčin poškodenia nastavovacieho pera rámu kryštalizátora ZPO1*. Útvar GM VV, U.S. Steel Košice 2007.
4. Trebuňa F., a kol.: *Zistenie príčin praskania listových nastavovacích pružín*. TU Košice 1996.
5. Trebuňa F., Šimčák F.: *Priručka experimentálnej mechaniky*. Typopress, Košice 2007.
6. Trebuňa F., Šimčák F.: *Odolnosť prvkov mechanických sústav*. Emilena, Košice 2004.
7. Skočovský P., Palček P., Konečná R., Varkoly L.: *Konstruktívne materiály*. ŽU, Žilina 2005.

**F. Trebuňa<sup>a</sup>, F. Šimčák<sup>a</sup>, M. Buršák<sup>b</sup>, M. Pástor<sup>a</sup>**  
<sup>a</sup> Department of Applied Mechanics and Mechatronics, Faculty of Mechanical Engineering, <sup>b</sup> Department of Materials Science, Faculty of Metallurgy, Technical University in Košice, Slovakia): **Analysis of Influences of Flat Springs Material to Their Lifespan**

During vibration of crystallizer the flat springs that transfer time-dependent force between fixed and movable parts of vibration mechanism were prematurely damaged. The paper is oriented to analysis of spring material in the context of evaluation of their lifetime.





Obr. 2. Rozmiestnenie snímačov na rozvinutom plášti pece

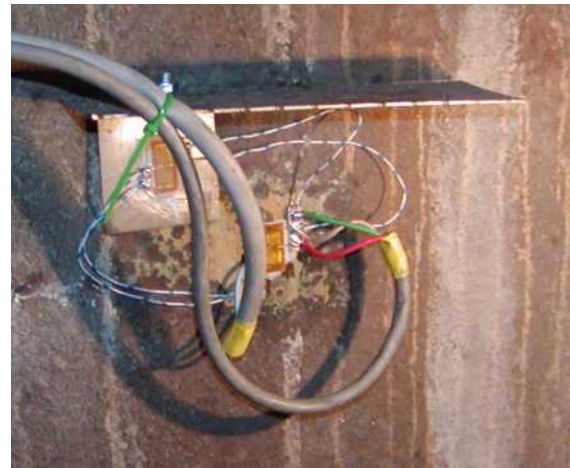
prostredníctvom dvojzložkového tenzometrického lepidla X 60. Izolácia tenzometrov voči vonkajším vplyvom sa robila pre tenzometrické snímače umiestnené na plášti pece pomocou silikonového tmelu s hliníkovou fóliou ABM 75 a pre kompenzačné tenzometre prostredníctvom silikonovej gúmy SG 250. Prenos signálu od snímača ku meracej aparátúre bol realizovaný pomocou tienených prívodných káblov. Meracia aparátúra bola tvorená 4 modulárnymi meracími zosilovačmi s A/D prevodníkmi SPIDER 8. Na zber, spracovanie a vyhodnocovanie nameraných údajov bol použitý softvér CATMAN od firmy HBM (cit.<sup>1</sup>).

Reálne zapojenie snímačov pre jedno meracie miesto na plášti vysokej pece spolu s kompenzačnými tenzometrami je zobrazené na obr. 3.

Zapojenie modulárnej aparátúry pre 32 kanálové meranie v meracej miestnosti, ktorá bola špeciálne izolovaná proti čiastočkám poletujúceho grafitu z vysokej pece je zobrazené na obr. 4.

#### 4. Záver

Meranie prírastkov napätí v 16 meracích miestach aplikácií snímačov podľa obr. 2 bolo vykonané počas 26 dní. Pri meraní bolo použitých 32 aktívnych snímačov (pre meranie meridiánových a obvodových prírastkov napätí) a 32 tepelne



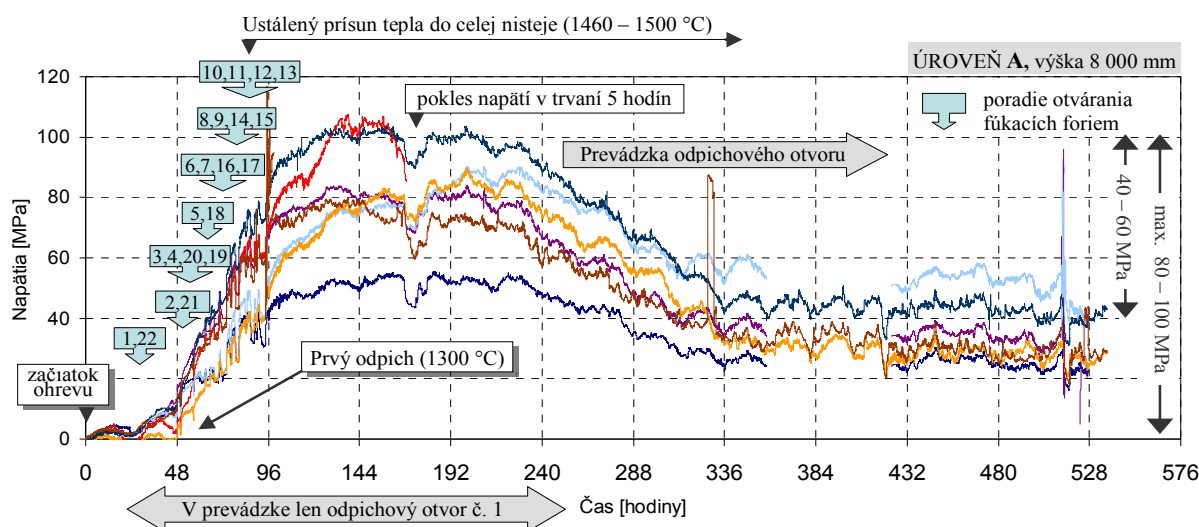
Obr. 3. Fotodokumentácia zapojenia snímačov



Obr. 4. Meracie stanovište

kompenzačných snímačov (pre tepelnú kompenzáciu meridiánových a obvodových prírastkov napätí). Počas uvedenej doby merania došlo k poškodeniu 5 snímačov čo zabránilo snímaniu za čas merania 5 meridiánových alebo obvodových prírastkov napätí z celkového počtu 32 prírastkov napätí na plášti pece. Vzhľadom na spoľahlivosť dosiahnutých výsledkov je tento počet zanedbateľný a nemá významný vplyv na celkový sledovaný časový vývoj meridiánových a obvodových prírastkov napätí na plášti pece. Príčinou zlyhania snímačov sú elektický skrat, lokálne zvýšená teplota (možný dopad častice tekutého železa do odľahlosti snímača, alebo kábla), mechanické poškodenie kábla údržbárom, alebo iným zásahom a pod. Na základe pravidelných meraní teploty vo vybraných miestach plášťa pece prístrojom FLUKE 561 je možné konštatovať, že povrchová teplota plášťa neprekročila hodnotu 50 °C.

Súhrnný časový priebeh prírastkov obvodových napätí počas 26dňového merania v meraných miestach 1–8 na úrovni A (podľa obr. 2) je uvedený na obr. 5. Na ľavej strane tohto obrázku je uvedený čas začiatku horenia a časový sled zapi-



Obr. 5. Súhrnný časový priebeh prírastkov obvodových napätí na úrovni A

nania fúkacích foriem 1–22. Naznačený pokles prírastku obvodových napätí v priebehu času cca 5 hodín bolo v dôsledku krátkodobej technickej odstávky. Na obrázku je naznačená prevádzka odpichového otvoru č. 1 ako aj nábeh prevádzky odpichového otvoru č. 2. Z grafu je vidieť celkový pokles všetkých prírastkov obvodových napätí po cca 14 dňoch prevádzky vysokej pece. Dôsledkom tohto poklesu napätí je uvoľnenie pnutia výmurovky a tým aj uvoľnenie deformácie oceľového plášťa pece.

Vyššie uvedené analogicky platí aj pre úroveň B podľa obr. 1.

Z meraní je zrejme, že maximálne prírastky obvodových napätí ako na úrovni A tak aj na úrovni B neprekročili hodnotu 135 MPa. Z ostatných priebehov prírastkov obvodových napätí v miestach merania možno konštatovať, že ich úroveň je do cca 100 MPa. Pri uvažovaní pretlaku v peci 0,24 MPa spolu s 1,7 m výšky 50 % Fe a 50 % trosky, celkový tlak predpätia neprekročí hodnotu 140 MPa. Obvodové napätie v najnepriaznivejšom prípade neprekročí hodnotu cca 300 MPa, pričom medza klzu materiálu plášťa pece dosahuje hodnotu 363 MPa. Pre potreby prevádzky bol vypracovaný návrh kritických úrovni prírastkov<sup>2</sup> predovšetkým obvodových napätí a predĺžení v obvodovom smere, ktoré sú uvedené v tab. I.

Tabuľka I  
Návrh kritických úrovni

	I.	II.	III.
Prírastok obvodového napätia [MPa]	< 165	165–220	> 220
Predĺženie v obvodovom smere [mm]	< 32	32–43	> 43

Uvedené kritické úrovne I., II. a III. z tab. I sú charakterizované nasledovne:

- I. – nevyžaduje sa žiadny zásah
- II. – zvýšenie dôslednosti kontroly a sledovanie trendu prírastku napätia
- III. – redukcia produkcie surového železa cez redukciu prietoku a tlaku vháňaného vzduchu

Na základe údajov z tab. I a priebehov prírastkov obvodových napätí podľa obr. 5 možno konštatovať, že sú splnené kritériá nachádzajúce sa v poli I.

Vzhľadom k tomu, že nistej bola pred štartom pece vyprázdnená a ostávajúci zliatok bol po obvod nisteje obkovaný a vysypaný prachovým koksom, je možné urobiť záver, že nahrievanie nistejovej keramiky je zodpovedné za nárast napätí na plášti pece. Relaxácia napätí nastala cca po 14 dňoch prevádzky pece, po ustálení teplôt v nistejovej výmurovke. Toto zistenie je v súlade a podporuje názor prezentovaný<sup>2</sup>, že napätia v nisteji počas štartu pece pochádzajú z výmurovky nisteje a existujú nástroje na riadenie ich úrovne.

*Tento článok bol vytvorený v rámci realizácie projektov ITMS číslo 26220120060 financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja ako aj projektu VEGA 1/0356/11.*

#### LITERATÚRA

1. Bigoš P. a kol.: Installation of strain gauge detector on blast furnace No.1, Košice, 53,2009.
2. R. van Oudenallen, D. Corus BV.: Expansion phenomena in a blast furnace hearth after blow, MILLENNIUM Steel 2008, 42 (2008).
3. Trebuňa F., Šimčák F.: Odolnosť prvkov mechanických sústav. EMILENA, Košice 2008.
4. Trebuňa F., Šimčák F.: Príručka experimentálnej mecha-

niky. Edícia vedeckej a odbornej literatúry, Košice 2007.

5. Sinay J., Bigoš P., Bugár T.: Experimentálne metódy a skúšanie strojov. Alfa, Bratislava 1989.

**P. Bigoš<sup>a</sup>, J. Kuřka<sup>a</sup>, M. Mantič<sup>a</sup>, J. Čurilla<sup>b</sup>**  
(<sup>a</sup> *Katedra konštruovania, dopravy a logistiky, Strojnícka fakulta, Technická univerzita Košice*, <sup>b</sup> *U.S.Steel, s.r.o. Košice, Slovakia*): **Impact of Chemical-Technological Process on Loading of Blast Furnace Steel Shell**

During blast furnace life time it is necessary to realize also down time periods and afterwards is the blast furnace started again. After the down time period remains a frozen mixture of pig iron and coke on the blast furnace bottom. During the start-up process temperature inside the hearth upis increasing to level 1500–1600 °C as a consequence of running chemical – technological processes. This temperature increase causes an expansion of the carbon bricks refractory, as well as expansion of the cooled steel shell of the hearth. Deformation of the shell cannot be expressed explicitly and from this reason an experimental measuring of hearth shell tension was applied by means of resistance strain gauge method. Results of the experimental measurement confirmed a fact that circumferential deformation and stress of the blast furnace shell did not exceed the upper control limit value. Hearth ceramic is primary responsible for creation of measured hearth shell tension, and there is a possibility for tension level control.



## HODNOTENIE SUBŠTRUKTÚRY TITÁNU PO ŤAHANÍ ZA STUDENA A ECAP

**IZABELA BERNÁTHOVÁ, ONDREJ MILKOVÍČ**

*Katedra náuky o materiáloch, Hutnícka fakulta,  
Technická Univerzita Košice, Letná 9, 042 00 Košice,  
Slovenská republika  
izabela.bernathova@tuke.sk*

Kľúčové slová: UFG Ti, ťahanie za studena, ECAP

### 1. Úvod

Výskum v oblasti biomateriálov v prevažnej miere rieši problémy biokompatibility. Titán o čistote 99,9 % je preferovaným materiálom pre aplikáciu v medicíne. Životnosť aplikovaných materiálov v praxi je do veľkej miery závislá od znalosti podmienok namáhania, druhu prostredia v ktorom daný materiál bude pracovať, vhodného konštrukčného riešenia a pod. Z toho titulu sú hľadané materiály so zvýšenými mechanickými vlastnosťami a nízkym modulom pružnosti do 100 GPa.

V súčasnosti je objemový nanoštruktúrny titán nTi s ultrajemnou štruktúrou perspektívnym materiálom pre použitie v dentálnej implantológii. Je to materiál s veľmi jemným zrnom rádovo 1–100 nm. Tieto stavy štruktúry sú pripravované uhlovým pretláčaním<sup>1,4</sup> Equal Chanel Angular Pressing (uhlové pretláčanie kanálom rovnakého prierezu ECAP). Pri tomto technologickom procese dochádza k zmene štruktúry materiálu, t.j. k zmenšeniu štruktúrnych zrn v celom objeme a taktiež k zmene mechanických vlastností.

Nanoštruktúrny titán má 2–3krát väčšiu pevnosť než komerčne čistý titán, medzi pevnosti okolo 1310 MPa, tvrdosť 330 HV. Na základe testov bolo zistené, že na povrchu nanotitánu dochádza k lepšej adhezii bielkovinových buniek o viac než 30 % oproti bežnému titánu rovnakej čistoty<sup>2</sup>. Oblasť použitia implantátov je charakterizovaná prísnymi požiadavkami aj na neškodnosť, netoxicitu, kvalitu použitého materiálu, resp. znalosť vlastností materiálov pri extrémnych spôsoboch zaťaženia, ktoré organizmus pri jeho funkcii počas ľudského života môže vytvoriť.

### 2. Materiál a metodika experimentu

Ako experimentálny materiál bol použitý titán s nanoštruktúrou nTi o priemere 7,56 mm pripravený technológiou ECAP – Equal Chanel Angular Pressing (uhlové pretláčanie kanálom rovnakého prierezu). NanoTi bol porovnávaný s komerčne čistým Ti (cpTi). Pri technologickom procese ECAP dochádza k zmene štruktúry materiálu, t.j. zmenšeniu štruktúrnych zrn a taktiež k zmene mechanických vlastností, ktoré sú podstatne vyššie ako u cpTi.

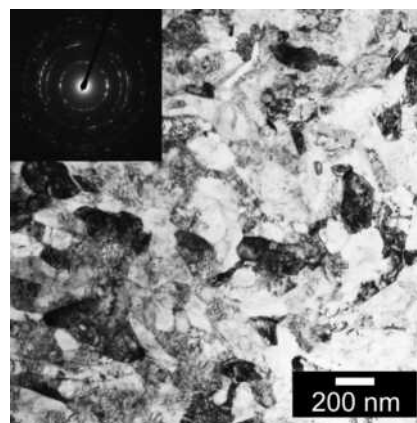
Štúdium subštruktúry v tenkých fóliách bolo realizované pomocou transmisného elektrónového mikroskopu (TEM) JEOL JEM 2000 FX pri použití urýchľovacom napätí

200 kV. Tenké fólie boli pripravené elektrolytickým leštením v prúde elektrolytu (HClO<sub>4</sub>: metanol: butylalkohol = 6:59:35) pri napätí 11 V.

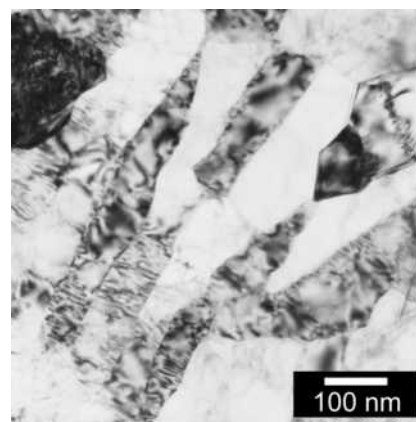
### 3. Experimentálne výsledky a ich rozbor

Na obr. 1–3 je zdokumentovaná subštruktúra nTi pripraveného metódou ECAP. V priečnom reze vzorky (obr. 1) je možné pozorovať subzrná ako viac-menej rovnoosé, pričom sa lokálne nachádzajú aj subzrná s pretiahlou morfológiou (obr. 2). V pozdĺžnom reze vzorky nTi (obr. 3) sa nachádzajú výlučne pretiahle subzrná v smere ECAP-u. Tento stav je charakteristický vysokou hustotou dislokácií a zjemnenou subštruktúrou.

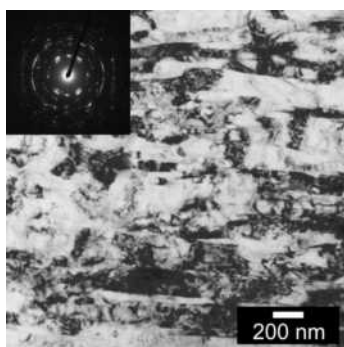
Rozloženie bodov na difrakčnom spektre priečného rezu nTi materiálu je náhodné, čo odpovedá náhodnej orientácii bez známky vzniku textúry. V difrakčnom spektre



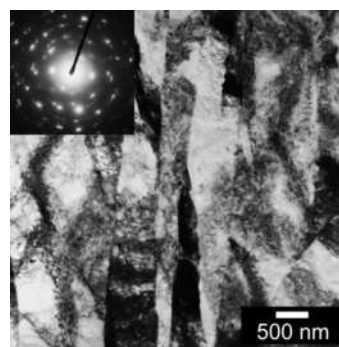
Obr. 1. Subštruktúra priečného rezu nTi



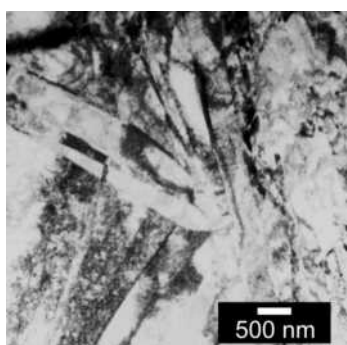
Obr. 2. Subštruktúra priečného rezu nTi



Obr. 3. Subštruktúra pozdĺžneho rezu nTi



Obr. 5. Subštruktúra pozdĺžneho rezu cpTi



Obr. 4. Subštruktúra priečného rezu cpTi

z pozdĺžneho rezu nTi je možné pozorovať tvorbu prednostnej orientácie v smere ECAP-u. Materiál cpTi bol pred ťahaním za studena podrobený zonálnej rafinácii, počas ktorej vznikli zrná s tvarom ihlic s typickou Widmanstättenovou morfológiou (zdokumentované na obr. 4 a 5). Táto morfológia bola pozorovaná ako v pozdĺžnom reze, tak aj v priečnom reze vzorky. Plastická deformácia za studena po zonálnej rafinácii zvýšila hustotu dislokácií v matici, avšak nedošlo až k tvorbe typickej bunečnej subštruktúry. V niektorých zrnách je možné pozorovať oblasti s rozdielnym difrakčným kontrastom typickým pre rôzne natočenie kryštalografickej mriežky, čo odoveda formovaniu bunečnej subštruktúry.

Z difrakčného spektra cpTi materiálu je možné pozorovať prítomnosť značnej prednostnej orientácie subštruktúry. V práci 3 boli hodnotené mechanické vlastnosti (tab. I) týchto materiálov, ktoré sú v zhode s pozorovanou subštruktúrou.

Tabuľka I

Mechanické vlastnosti cpTi a nTi

Materiál	Rp <sub>0,2</sub> [MPa]	Rm [MPa]	A <sub>5</sub> [%]	Z [%]	HV
cpTi	645	665	17,0	66,5	203–214
nTi	1290	1310	10	51	321–333

Značné deformačné spevnenie nTi subštruktúry s vysokou hustotou dislokácií v ultra jemnej štruktúre vedie k zníženiu ťažnosti materiálu a zvýšeniu medze klzu a pevnosti. Materiál cpTi dosahuje vyššiu hodnotu ťažnosti a nižšie pevnostné charakteristiky z dôvodu existencie hrubej Widmanstättenovej morfológie zrn, v ktorých nebola vyčerpaná schopnosť plastickej deformácie.

#### 4. Záver

Pozorovanie subštruktúr rôzne pripravených titánových zliatin poukázalo na značné rozdiely. Materiál nTi pripravovaný ECAP procesom vykazuje ultra jemnú štruktúru s vysokou hustotou dislokácií a pozorovanou prednostnou orientáciou subštruktúry v pozdĺžnom smere. V materiáli cpTi bola pozorovaná Widmanstättenova morfológia zrn s počiatočným štádiom formovania bunečnej subštruktúry.

#### LITERATÚRA

1. Cavaliere P.: *Int. J. Fatigue* 31, 1476 (2009).
2. Greger M., Kocich R., Černý M., Kander L.: *Proc. Metal 2009, 19.- 21. 5 2009, Hradec nad Moravici*, 2009.
3. Bernátova I.: *Metallography* 1, 561 (2010).
4. Kvačkaj T., Fujda M., Milkovič O., Besterci M.: *High Temp. Mater. Processes* 27, 193 (2008).

**I. Bernáthová, O. Milkovič** (*Department of Materials Science, Faculty of Metallurgy, TU of Košice, Slovakia*): **Evaluation of Substructures of Titanium After Cold Drawing and Ecap**

This paper deals about the study of two different substructure of titanium alloy. Ultra fine grained structure with high density of dislocation and low preferred orientation have been prepared by equal channel angular pressing process. Widmanstätten like structure with high density of dislocation without cell substructure have been prepared by zone refinement and subsequent cold drawing.

---

**CONTENTS**


---

**Perspektívne materiály ich chemická koncepcia a vlastnosti**

<i>Ján Dutkiewicz, Wojciech Maziarz, Lidia Lityńska-Dobrzyńska, Lukasz Rogal, Anna Góral, Jana Bidulská, Andrea Kováčová</i>	Structure of silver base composite for electric contact materials	s420
<i>Helena Bruncková, Lubomír Medvecký, Juraj Ďurišin</i>	Vývoj mikroštruktúry a fázová transformácia sol –gel prekurzorov bezolovnatých feroelektrických (K, Na)NbO <sub>3</sub> tenkých filmov	s424
<i>Tibor Sopčák, Radovan Bureš, Magdaléna Strečková, Mária Fáberová</i>	Príprava magneticky mäkkých kompozitov na báze fenol – formaldehydových živíc	s427
<i>Alena Pribulová, Jozef Babic, Dana Baricová</i>	Influence of hadfield's steel chemical composition on its mechanical properties	s430
<i>Pavol Hvizdoš, Michal Besterčí, Priit Kulu</i>	Tribological properties of Cu-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> composites at elevated temperatures	s433
<i>František Kováč, Ivan Petryshynets, Vladimír Stoyka, Petra Gavendová</i>	Izotropné elektrotechnické ocele s nízkymi wattovými stratami	s436
<i>Tomasz Czeppe, Anna Sypień, Zbigniew Świątek, Marek Michalec, Anna Wierzbicka-Miernik, Andrea Kováčová, Jana Bidulská</i>	Phase structure and metastability of NiAlVTi alloys prepared by levitation	s439
<i>Milan Ferdinandy, František Lofaj, Ján Dusza, Daniel Kottfer</i>	Príprava nano – kryštalických povlakov WC rozkladom W(CO) <sub>6</sub> metódou PE CVD	s442
<i>Anna Sedláková, Mohamad Al Ali</i>	Kompozitné materiály na báze ľahčených betónov	s445
<i>Erika Csehová, Ján Dusza, Pavol Hvizdoš, Jaroslav Sedláček</i>	Wear properties of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiC <sub>(p)</sub> composites	s448

**Technológie a vlastnosti materiálov**

<i>Anna Výrostková, Milan Svoboda, Viera Homolová, Ladislav Falat, Ján Kepič</i>	Microstructure and phase analysis of 0.5Cr-0.5Mo-0.25V creep-resistant steels after long-term service	s452
<i>Branislav Hadzima, Michal Bukovina, Lenka Škublová, Janette Brezinová</i>	Vplyv tryskania na elektrochemické charakteristiky povrchu horčíkovej zliatiny AE21	s455
<i>Anton Panda, Jozef Jurko, Miroslav Džupon, Iveta Pandová</i>	Optimalizácia tepelného spracovania ložiskových krúžkov s cieľom eliminovať deformácie materiálu	s459
<i>Mária Molnárová, Tibor Kvačkaj, František Kováč, Róbert Kočiško</i>	On the rolling conditions of 1.5 Mn-1.8 Si steel	s462
<i>Emil Evin, Mária Kollárová</i>	Tribologické vlastnosti pozinkovaných plechov pre karosérie áut	s465
<i>Zdeňka Jeníková</i>	Diagnostika vlivu tepelného zpracování na strukturu semi-kryštalického polymeru PETP POLY (ETHYLENTEREFTALATU)	s468
<i>Jana Bidulská, Tibor Kvačkaj, Róbert Bidulský, Marco Actis Grande, Lidia Lityńska-Dobrzyńska, Ján Dutkiewicz</i>	The densification phenomena in powder metallurgy aluminium alloy Al-Zn-Mg-Cu.	s471
<i>Lucia Čiripová, Eva Dudrová</i>	Vplyv mikroštruktúry na lomovú húževnatosť Fe-Cr-Mo spekanej ocele	s474
<i>Monika Hrubovčáková, Eva Dudrová</i>	Vplyv podmienok spekania práškovej ocele Fe-Cr-Mo-C na redukčné procesy	s477

<i>Alena Pribulová, Dana Baricová</i>	Možnosti skusovenia prachového odpadu s vysokým obsahom železa	s480
<i>Juraj Ďurišin, Alena Pietriková, Jozef Bednarčík</i>	Vplyv teploty na fázové transformácie spájkovacích zliatin	s482
<i>Emil Spišák, Ján Slota, Jana Majerníková</i>	Analýza priebehu deformácie jednoducho a dvakrát redukovaných obalových plechov	s485
<i>Emil Spišák, Luboš Kaščák, Ján Viňáš</i>	Research into properties of joints of combined materials made by resistance spot welding	s488
<i>Peter Tatarko, Monika Kašiarová, Ján Dusza, Pavol Šajgalík</i>	Effect of different sintering additives on the room temperature tribological behaviour of Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> micro/nano composites	s491
<i>František Nový, Otakar Bokůvka, Viktor Škorík</i>	Vplyv trieskového obrábania a tryskania povrchu balotinou na únavovú odolnosť hliníkovej zliatiny AW-6082-T6	s494
<i>Vladimír Stoyka, František Kováč, Ivan Petryshynets, Mária Molnárová, Alexander Gomonnai</i>	Study of deformation state in temper rolled electrotechnical steels by EBSD method	s497
<i>Andrea Mišková, Margita Kabátová, Eva Dudrová</i>	Vlastnosti a lisovateľnosť kompozitných povlakovaných Fe/SiO <sub>2</sub> práškov	s500
<i>Ladislav Falat, Ján Kepič, Anna Výrostková, Milan Svoboda, Peter Brziak</i>	Štruktúra a žiarupevnosť rovnorodých a nerovnorodých zvarových spojov ocele T92	s503
<i>Róbert Bidulský, Marco Actis Grande, Jana Bidulská</i>	Microstructures and fracture investigations of low alloyed vacuum treated sintered steel	s506
<i>Tibor Kvačkaj, Július Bacsó, Jana Bidulská, Miloslav Lupták, Imrich Pokorný, Michal Kvačkaj, Martin Vlado</i>	Forces parameters in cryo and classic rolling conditions of C-Si steel	s510
<i>Tibor Kvačkaj, Róbert Kočiško, Jana Bidulská, Róbert Bidulský, Ján Dutkiewicz</i>	Properties and structural developments of high purity Al processed by ECAP	s514
<i>Anna Výrostková, Lucia Čiripová, Viera Homolová</i>	Difficulties we met with at the production of Fe-B-V model alloys and sample preparation	s517
<i>Lucia Hegedúsová, Ladislav Ceniga, Ján Dusza</i>	Contact strength and crack formation in laminar ceramics	s520
<i>Andrea Kováčová, Tibor Kvačkaj, Lidia Lityňska-Dobrzyńska, Ján Dutkiewicz</i>	The influence of severe plastic deformation on the formation of nanostructures in OFHC copper	s523
<i>Róbert Kočiško, Petra Gavendová, Jana Bidulská, Martin Vlado, Július Bacsó, Andrea Kováčová, Lenka Némethová</i>	Heterogenity plastickej deformácie pri valcovaní neorientovaných elektrotechnických ocelí	s526
<i>Alexandra Kovalčíková, Ján Dusza, Pavol Šajgalík</i>	Influence of heat treatment on wear resistance of SiC based ceramics	s529
<i>Annamária Duszová, Peter Horňák, Pavol Hvizdoš, František Lofaj, Ján Dusza</i>	Hardness and fracture toughness of cemented carbides	s532
<i>Eva Kormaníková, Kamila Kotrasová</i>	Resonant frequencies and mode shapes of rectangular sandwich plate	s535
<i>Peter Palček, Rastislav Mintách, František Nový, Mária Chalupová, Milán Marónek</i>	Zmena únavových charakteristík hlbokot'ažných plechov nitrooxidáciou	s539

**Metódy a metodické skúšania a predikcia vlastností materiálov**

<i>Daniel Jankura, Dagmar Draganovská, Janette Brezinová</i>	Analýza štruktúrnej stavby a adhézných vlastností keramických a kompozitných povlakov	s542
<i>Elena Čižmarová, Mária Mihaliková, Miroslav Nemet</i>	Vplyv rýchlosti deformácie na zmenu mechanických vlastností mikrolegovaných ocelí	s546
<i>Miroslav Nemet, Mária Mihaliková, Ilija Mamuzič</i>	Porovnanie pevnostných a deformačných charakteristík plechov používaných v automobilovom priemysle	s549
<i>Ivan Pernis, Jozef Kasala, Rudolf Pernis, Izabela Bernáthová</i>	Kritérium lisovateľnosti alfa - mosadze za tepla	s552
<i>Mária Mihaliková, Miroslav Nemet, Marek Vojtko, Pavol Zubko</i>	Vplyv rýchlosti deformácie na porušovanie ocele H 340LAD	s555
<i>Izabela Bernáthová, Maroš Halama, Martin Fujda, Ivan Staško</i>	Korózne vlastnosti biomateriálov nTi, cpTi a Ti <sub>6</sub> Al <sub>4</sub> V v podmienkach simulovanej telesnej tekutiny	s558
<i>Mária Hagarová, Dagmar Jakubéczyová, Milan Vnouček</i>	Využitie moderných metód na stanovenie vlastností tenkých vrstiev	s561
<i>František Šimčák, Michaela Štamborská, Róbert Huňady</i>	Analýza plastickej deformácie materiálov využitím digitálnej obrazovej korelácie	s564
<i>Gejza Rosenberg, Marek Gaško, Iveta Sinaiová, Maroš Halama</i>	Analýza Fe - Al medzifázovej vrstvy v Zn – povlaku ocele HX180YD	s568
<i>Stanislav Slosarčík, Reinhard Bauer, Pavol Cabúk, Michal Jurčišin</i>	Aplikácia nízkoteplotne vypaľovanej keramiky v 3D integrácii systémov	s571
<i>Janette Brezinová, Ján Viňáš, Anna Guzanová</i>	Hodnotenie kvality keramických povlakov v podmienkach tribologického a cyklického tepelného zaťaženia	s574
<i>Stanislava Hlebová, Ladislav Pešek, Tomáš Kandra</i>	Comparison of deformation characteristics of the steel sheet in local and global area by the static loading using videoextensometry	s577
<i>Monika Kašiarová, Peter Tatarko, Ján Dusza, Miroslav Hnatko</i>	Thermal shock resistance of Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -SiC measured by indentation technique	s580
<i>Pawel Rokicki, Zdenek Spotz, Lenka Fusova, Karel Saksl, Carsten Siemers</i>	Chip formation process description based on hard to machine alloys (Ti-β and Ni based)	s583
<i>Zdenek Spotz, Tonu Leemet, Pawel Rokicki, Lenka Fusova, Karel Saksl, Veli-Tapani Kuokkala, Carsten Siemers</i>	Analysis of microstructure of annealed alloy Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al after deformation	s586
<i>Michaela Vyroubalová</i>	Fracture surface analysis of selective laser sintered polyamide	s589
<i>Františka Pešlová, Evgeniy Anisimov, Miroslava Obuchová</i>	Mezní stavy porušování vložky valce motoru	s591
<i>Izabela Bernáthová, Martin Sopko</i>	Vznik trhliny a charakter lomových plôch u titánu s nanoštruktúrou pri namáhaní v krute	s593

**Využitie poznatkov fyzikálnej metalurgie v praxi**

<i>Tomáš Vaško</i>	Analýza kvality zvarových spojov plynovodného potrubia	s596
<i>Jozef Jurko, Miroslav Džupon, Anton Panda, Mário Gajdoš, Iveta Pandová</i>	Deformácia materiálu pod obrobeným povrchom pri výrobe dier vrtaním do austenitickej nehrdzavejúcej ocele	s600
<i>Pavčina Hájková, Jiří Janovec, Ján Siegl, Bohumil Smola</i>	Iniciace a šíření únavy v chromových turbínových ocelích	s603

<i>Miroslav Džupon, Mário Gajdoš, Jozef Jurko, Milan Ferdinandy, Dagmar Jakubeczyová</i>	Plastická deformácia v okolí vŕtaných dier austenitickej ocele 1.4301	s606
<i>Iveta Pandová, Anton Panda, Jozef Jurko</i>	Testovanie klinoptilolitu ako sorbenta oxidov dusíka z výfukových plynov spaľovacích motorov	s609
<i>Michal Kapušňák, Ludovít Kupča, Martin Březina</i>	Program overovacích vzoriek pre 3. a 4. blok tlakovej nádoby reaktora jadrovej elektrárne Mochovce	s612
<i>Evgeniy Anisimov, Františka Pešlová, Luba Hajduchová</i>	Korozní napadnutí potrubí pro rozvod topného media	s616
<i>Dagmar Jakubeczyová, Pavol Hvizdoš, Mária Hagarová, Miroslav Džupon</i>	Testovania tenkých PVD povlakov deponovaných na PM rýchloreznú oceľ	s618
<i>Marián Buršák, Ján Michel, Jozef Janek, Marek Vojtko</i>	Príspevok k posudzovaniu zvyškovej životnosti žiarupevných nízkolegovaných ocelí	s621
<i>Otakar Bokůvka, František Nový, Mario Guagliano, Katarína Miková</i>	Vysokocyklová a ultravysokocyklová únava koróziivzdorných ocelí AISI 316L a AISI 316Ti	s624
<i>Jozef Kasala, Rudolf Pernis, Ivan Pernis, Mária Ličková</i>	Vplyv množstva železa a mangánu na úroveň pórovitosti v zlievarenskej zliatine Al-Si-Cu	s627
<i>Alena Pietriková, Michal Kravčík</i>	Reologické vlastnosti ne-newtonovských kvapalín	s630
<i>Viktor Zábavník</i>	Výhody a nevýhody spracovania povrchu ocelí teniferovaním a nitridáciou v plynoch	s633
<i>Viktor Puchý, Ján Dusza, Pavol Hvizdoš, Fawad Inam, Michael J. Reece</i>	Mechanical and electrical properties of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CNT nanocomposites	s635
<i>František Trebuňa, František Šimčák, Marián Buršák, Miroslav Pástor</i>	Analýza vplyvu materiálu plochých pružín na ich životnosť	s638
<i>Peter Bigoš, Jozef Kulka, Martin Mantič, Jaroslav Čurilla</i>	Vplyv chemicko-technologického procesu na namáhanie oceľového plášťa vysokej pece	s641
<i>Izabela Bernáthová, Ondrej Milkovič</i>	Hodnotenie subštruktúry titánu po ťahaní za studena a ECAPE	s645



---

**AUTHOR INDEX**


---

- Actis Grande M. s471, s506  
 Al Ali M. s445  
 Anisimov E. s591, s616  
 Babic J. s430  
 Bacsó J. s510, s526  
 Baricová D. s430, s480  
 Bauer R. s571  
 Bednarčík J. s482  
 Bernáthová I. s552, s558, s593, s645  
 Besterci M. s433  
 Bidulská J. s420, s439, s471, s506, s510, s514, s526  
 Bidulský R. s471, s506, s514  
 Bigoš P. s641  
 Bokůvka O. s494, s624  
 Brezinová J. s455, s542, s574  
 Bruncková H. s424  
 Brziak P. s503  
 Březina M. s612  
 Bukovina M. s455  
 Bureš R. s427  
 Buršák M. s621, s638  
 Cabúk P. s571  
 Ceniga L. s520  
 Csehová E. s448  
 Czepe T. s439  
 Čiripová L. s474, s517  
 Čižmarová E. s546  
 Čurilla J. s641  
 Draganovská D. s542  
 Dudrová E. s474, s477, s500  
 Ďurišin J. s424, s482  
 Dusza J. s442, s448, s491, s520, s529, s532, s580, s635  
 Duszová A. s532  
 Dutkiewicz J. s420, s471, s514, s523  
 Džupon M. s459, s600, s606, s618  
 Evin E. s465  
 Fáberová M. s427  
 Falat L. s452, s503  
 Ferdinandy M. s442, s606  
 Fujda M. s558  
 Fusova L. s583, s586  
 Gajdoš M. s600, s606  
 Gaško M. s568  
 Gavendová P. s436, s526  
 Gomonnai A. s497  
 Góral A. s420  
 Guagliano M. s624  
 Guzanová A. s574  
 Hadzima B. s455  
 Hagarová M. s561, s618  
 Hajduchová L. s616  
 Hájková P. s603  
 Halama M. s558, s568  
 Hegedúsová L. s520  
 Hlebová S. s577  
 Hnatko M. s580  
 Homolová V. s452, s517  
 Horňák P. s532  
 Hrubovčáková M. s477  
 Huňady R. s564  
 Hvizdoš P. s433, s448, s532, s618, s635  
 Chalupová M. s539  
 Inam F. s635  
 Jakubéczyová D. s561, s606, s618  
 Janek J. s621  
 Jankura D. s542  
 Janovec J. s603  
 Jeníková Z. s468  
 Jurčíšin M. s571  
 Jurko J. s459, s600, s606, s609  
 Kabátová M. s500  
 Kandra T. s577  
 Kapušňák M. s612  
 Kasala J. s552, s627  
 Kaščák L. s488  
 Kašiarová M. s491, s580  
 Kepič J. s452, s503  
 Kočíško R. s462, s514, s526  
 Kollárová M. s465  
 Kormaníková E. s535  
 Kotrasová K. s535  
 Kottfer D. s442  
 Kováč F. s436, s462, s497  
 Kováčová A. s420, s439, s523, s526  
 Kovalčíková A. s529  
 Kravčík M. s630  
 Kulka J. s641  
 Kulu P. s433  
 Kuokkala V.-T. s586  
 Kupča L. s612  
 Kvačkaj M. s510  
 Kvačkaj T. s462, s471, s510, s514, s523  
 Leemet T. s586  
 Ličková M. s627  
 Lityňska-Dobrzyńska L. s420, s471, s523  
 Loňaj F. s442, s532  
 Lupták M. s510  
 Majerníková J. s485  
 Mamuzić I. s549  
 Mantič M. s641  
 Marónek M. s539  
 Maziarz W. s420  
 Medvecký L. s424  
 Mihalíková M. s546, s549, s555  
 Michalec M. s439  
 Michel J. s621  
 Miková K. s624  
 Milkovič O. s645  
 Mintách R. s539  
 Mišková A. s500  
 Molnárová M. s462, s497  
 Német M. s546, s549, s555  
 Némethová L. s526  
 Nový F. s494, s539, s624  
 Obuchová M. s591  
 Palček P. s539  
 Panda A. s459, s600, s609  
 Pandová I. s459, s600, s609  
 Pástor M. s638  
 Pernis I. s552, s627  
 Pernis R. s552, s627  
 Pešek L. s577  
 Pešlová F. s591, s616  
 Petryshynets I. s436, s497  
 Pietriková A. s482, s630  
 Pokorný I. s510  
 Pribulová A. s430, s480  
 Puchý V. s635  
 Reece M. J. s635  
 Rogal L. s420  
 Rokicki P. s583, s586  
 Rosenberg G. s568  
 Saksl K. s583, s586  
 Sedláček J. s448  
 Sedláková A. s445  
 Siegl J. s603  
 Siemens C. s583, s586  
 Sinaiová I. s568  
 Slosarčík S. s571  
 Slota J. s485  
 Smola B. s603  
 Sopčák T. s427  
 Sopko M. s593  
 Spišák E. s485, s488  
 Spotz Z. s583, s586  
 Staško I. s558  
 Stoyka V. s436, s497  
 Strečková M. s427  
 Svoboda M. s452, s503  
 Świątek Z. s439  
 Sypień A. s439  
 Šajgalík P. s491, s529  
 Šimčák F. s564, s638  
 Škorík V. s494  
 Škublová L. s455  
 Štamborská M. s564  
 Tatarko P. s491, s580  
 Trebuňa F. s638  
 Vaško T. s596  
 Viňáš J. s574, s488  
 Vlado M. s510, s526  
 Vnouček M. s561  
 Vojtko M. s555, s621  
 Výrostková A. s452, s503, s517  
 Vyroubalová M. s589  
 Wierzbicka-Miernik A. s439  
 Zábavník V. s633  
 Zubko P. s555

**CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 105 (S), čís./no. Symposia • LISTY CHEMICKÉ roč./vol. 135, ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ, roč./vol. 121 • ISSN 0009-2770, ISSN 1213-7103 (e-verze), ISSN 1803-2389 (CD verze) • evidenční číslo MK ČR E 321 • Vydává Česká společnost chemická jako časopis Asociace českých chemických společností ve spolupráci s VŠCHT Praha, s ČSPCH a ÚOCHB AV ČR za finanční podpory Nadace Český literární fond a kolektivních členů ČSCH • IČO 444715 • Published by the Czech Chemical Society • VEDOUCÍ REDAKTOR/EDITOR-IN-CHIEF: B. Kratochvíl • REDAKTORI/ EDITORS: J. Barek, Z. Bělohlav, P. Drašar, J. Hetflejš, P. Holý, J. Horák, P. Chuchvalec, J. Podešva, P. Rauch, J. Volke; Bulletin: I. Valterová; Webové stránky: R. Líboska, P. Zámstný • ZAHRANIČNÍ A OBLASTNÍ REDAKTORI/FOREIGN AND REGIONAL EDITORS: F. Švec (USA), Z. Kolská (Ústí nad Labem) • KONZULTANT/CONSULTANT: J. Kahovec • TECHNICKÁ REDAKTORKA/EDITORIAL ASSISTANT: R. Řápková • REDAKČNÍ RADA/ADVISORY BOARD: K. Bláha, L. Červený, E. Dibuszová, J. Hanika, Z. Havlas, J. Káš, M. Koman, J. Koubek, T. Míšek, V. Pačes, O. Paleta, V. Růžička, I. Stibor, V. Šimánek, R. Zahradník • ADRESA PRO ZASÍLÁNÍ PŘÍSPĚVKŮ/MANUSCRIPTS IN CZECH, SLOVAK OR ENGLISH CAN BE SENT TO: Chemické listy, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel./phone +420 221 082 370, +420 222 220 184, e-mail: chem.listy@csvts.cz • INFORMACE O PŘEDPLATNÉM, OBJEDNÁVKY, PRODEJ JEDNOTLIVÝCH ČÍSEL A INZERCE/INFORMATION ADS: Sekretariát ČSCH, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel. +420 222 220 184, e-mail: chem.spol@csvts.cz, chem.ekonom@csvts.cz • PLNÁ VERZE NA INTERNETU/FULL VERSION ON URL: <http://www.chemicke-listy.cz> • TISK: Rodomax s.r.o., Rezecká 1164, 549 01 Nové Město nad Metují • Redakce čísla Symposia (ISSUE EDITOR): M. Mihalíková • SAZBA, ZLOM: ČSCH, Chemické listy • Copyright © 2011 Chemické listy/Česká společnost chemická • Cena výtisku 170 Kč, roční plně předplatné 2011 (12 čísel) 1730 Kč, individuální členské předplatné pro členy ČSCH 865 Kč. Roční předplatné ve Slovenské republice 92 EUR (doručování via SCHS), individuální členské předplatné pro členy ČSCH 70 EUR (doručování via SCHS), 258 EUR (individuální doručování), ceny jsou uvedeny včetně DPH • DISTRIBUTION ABROAD: KUBON & SAGNER, POB 34 01 08, D-80328 Munich, FRG; Annual subscription for 2011 (12 issues) 225 EUR • This journal has been registered with the Copyright Clearance Center, 2322 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, USA, where the consent and conditions can be obtained for copying the articles for personal or internal use • Pokyny pro autory najdete na <http://www.chemicke-listy.cz>, zkratky časopisů podle Chemical Abstract Service Source Index (viz <http://cassi.cas.org/search.jsp>) • Chemické listy obsahující Bulletin jsou zaslány zdarma všem individuálním a kolektivním členům ČSCH a ČSPCH v ČR i zahraničí, do všech relevantních knihoven v ČR a významným představitelům české chemie a chemického průmyslu; v rámci dohod o spolupráci i členům dalších odborných společností • Molekulární námět na obálce: P. Holý • Dáno do tisku 6.4.2011.**