

# HODNOCENÍ MĚDĚNÉHO NÁSTŘIKU NANESENÉHO METODOU COLD SPRAY NA OCEL PRO NÁVRH OBALOVÉHO SOUBORU HLUBINNÉHO ÚLOŽIŠTĚ

## TESTING OF COPPER COATING COLD SPRAYED ON STEEL SUBSTRATE FOR THE DESIGN OF A DEEP STORAGE NUCLEAR WASTE CONTAINER

Zbyněk Veselka, Dana Tonarová a Petr Brabec

ÚJV Řež, a. s.

### Abstrakt

Cílem hodnocení vzorku měděného nástřiku bylo prověření jeho materiálových vlastností pro alternativní návrh konstrukce obalového souboru pro hlubinné úložiště. Charakterizace vzorku byla zaměřena na ověření chemického složení podkladové oceli, měření drsnosti povrchu nanesené mědi a na mikroskopické pozorování vzorku, a to z povrchu, v řezu a na lomových plochách. Pro hodnocení mechanických vlastností byly provedeny zkoušky mikrotvrdosti měděné vrstvy v řezu, odtrhové zkoušky a zkoušky ohybové. Při hodnocení byla lokálně zjištěna nedokonalá vazba mezi jednotlivými splaty v měděné vrstvě a neuspokojivé mechanické vlastnosti této vrstvy. Příčinou nedokonalého spojení splatů byla pravděpodobně oxidická vrstva na jejich hranicích. Vzhledem k výsledkům hodnocení nelze posuzovaný nástřik považovat za spolehlivou bariéru vůči okolnímu prostředí. Pro další experimenty byla upravena technologie nástřiku, včetně následného žíhání, tak, aby se zamezilo výskytu oxidické vrstvy mezi splaty.

### Abstract

The aim of the cold sprayed sample evaluation was to test material properties required for an alternative design of deep storage nuclear waste container. The characterization of the sample was focused on verification of steel substrate chemical composition, measurement of copper coating surface roughness and microscopic observation of sample surface, cross-section and fracture surfaces. To evaluate the mechanical properties, microhardness test of the copper layer in cross-section, pull-off test and bending test were performed. During the evaluation, locally imperfect connection between splats in the copper layer and unsatisfactory mechanical properties of this layer were found. The cause of the imperfect connection between splats was probably the oxide layer at their boundaries. Due to the results of the characterisation, the evaluated cold sprayed coating cannot be considered as a reliable barrier to the environment. For further experiments, the spraying technology, including subsequent annealing were modified to prevent the occurrence of an oxide layer between the splats.

### Úvod

Technologie Cold Spray patří mezi metody žárového nástřiku. Od ostatních metod se liší nízkou teplotou a vysokou rychlostí nanášených částic. V této práci byl hodnocen nástřik mědi nanesený na uhlíkovou ocel S355J2H. Tento dvouvrstvý materiál byl testován jako alternativní konstrukční varianta ukládacího obalového souboru vyhořelého paliva JE pro hlubinné úložiště. V posuzovaném návrhu by vnější vrstva měděného nástřiku plnila funkci korozní bariéry a vnitřní vrstva uhlíkové oceli by zajišťovala funkci mechanickou. Hodnoceny byly strukturní a mechanické vlastnosti dvouvrstvého materiálu.

### Experiment

Nástřik Cu byl proveden v ARL Penn, USA. Při nástřiku prvotního vazebného povlaku bylo jako nosný plyn použito He při tlaku 3,10 MPa a teplotě 350 °C. Pro nástřik samotného povlaku

byl použit N<sub>2</sub> při tlaku 3,45 MPa a teplotě 400 °C. Vzorek byl poté vyžehán na vzduchu v elektrické odporové peci při teplotě 350 °C po dobu 1 h.

Ve Zkušební laboratoři oddělení Podpora provozu energetických zařízení ÚJV Řež byly z dvouvrstvého materiálu připraveny metalografické vzorky pro charakterizaci měděného nástřiku v příčném řezu. Leštěné výbrusy příčného řezu vzorku byly připraveny mechanickým broušením na metalografických papírech o zrnitosti 220–2400 a leštěním pomocí diamantové pasty (zrnitost D 3 a D 1). Během přípravy výbrusů byl jako smáčedlo použit ethanol místo vody, aby nedocházelo ke galvanické korozi uhlíkové oceli. Fraktografie lomových ploch Cu vrstvy byla hodnocena na neúspěšně připravených zkušebních tělesech pro zkoušky v tahu (při obrábění docházelo k poškozování Cu vrstvy, zkoušky v tahu proto byly nahrazeny odtrhovou zkouškou).

Chemické složení podkladové oceli bylo ověřeno optickým emisním spektrometrem Q4 Tasman. Drsnost povrchu Cu nástřiku byla změřena drsnoměrem Mitutoyo SJ-210 v pěti lokacích v podélném i příčném směru. Při mikroskopickém hodnocení vzorku byl využit stereomikroskop Nikon SMZ 745T, odrazový světelný mikroskop Nikon ECLIPSE MA200 a skenovací elektronový mikroskop VEGA TS 5130 XM vybavený energiově disperzním spektrometrem INCA Energy 350. Pro měření tvrdosti Cu vrstvy v řezu byl použit tvrdoměr Durascan 70. Měření bylo provedeno metodou Vickers se zatížením 10 g podle normy ČSN EN ISO 6507-1 [1]. Odtrhové zkoušky (zkoušky přilnavosti) byly provedeny ve VZÚ Plzeň podle normy ČSN EN ISO 14916 [2]. Zkoušky v ohybu byly provedeny na Fyzikálním ústavu AV ČR na přístroji Instron 5882. Při zatěžování byla Cu vrstva vizuálně monitorována a v momentě, kdy se na vnějším povrchu Cu vrstvy objevila trhlinka, byla odečtena dráha ohýbacího trnu (odpovídající průhybu vzorku) a vypočten úhel ohybu.

## Výsledky

### Chemické složení podkladové oceli

Průměrné hodnoty obsahu prvků splňovaly předepsané chemické složení oceli S355J2H dle materiálového listu (tab. 1).

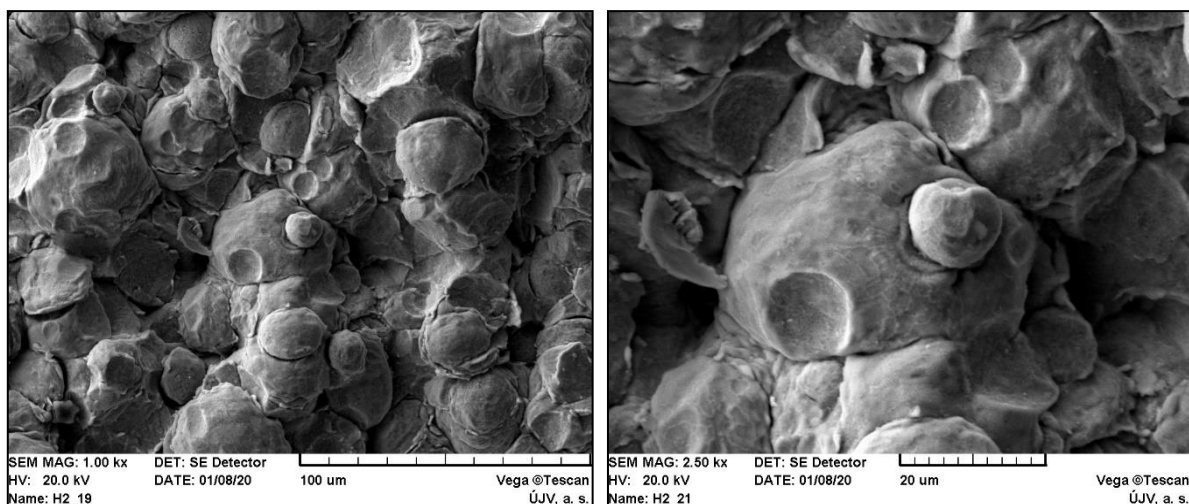
Tab. 1: Požadované a naměřené chemické složení podkladové oceli

	C [hm. %]	Si [hm. %]	Mn [hm. %]	P [hm. %]	S [hm. %]	
dle materiálového listu	≤ 0,22	≤ 0,55	≤ 1,60	≤ 0,030	≤ 0,030	
měřeno	průměr	0,13	0,48	1,13	0,017	0,009
	výběrová sm. odch.	0,04	0,08	0,10	0,001	0,002

### Charakterizace povrchu Cu vrstvy

Drsnost povrchu byla velmi podobná pro všechny lokace a oba směry a lišila se pouze v rámci směrodatné odchylky. Průměrná hodnota R<sub>a</sub> byla (19,7 ± 2,3).

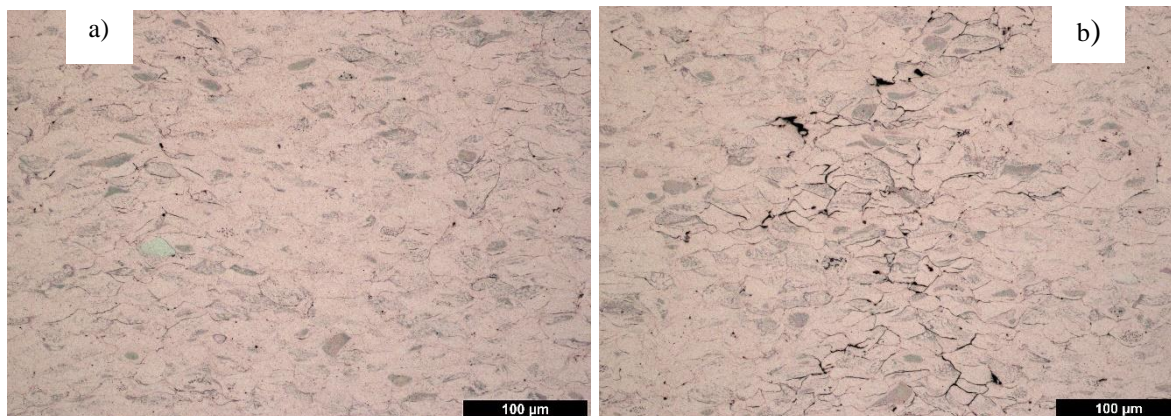
Na povrchu Cu vrstvy bylo možné při pozorování v SEM (obr. 1) rozlišit jednotlivé Cu částice tzv. splaty, které byly deformované dopadem na již nanesenou vrstvu nástřiku (zploštění Cu splatů ve směru nanášení) a dopadem dalších Cu částic (krátery na povrchu některých splatů).



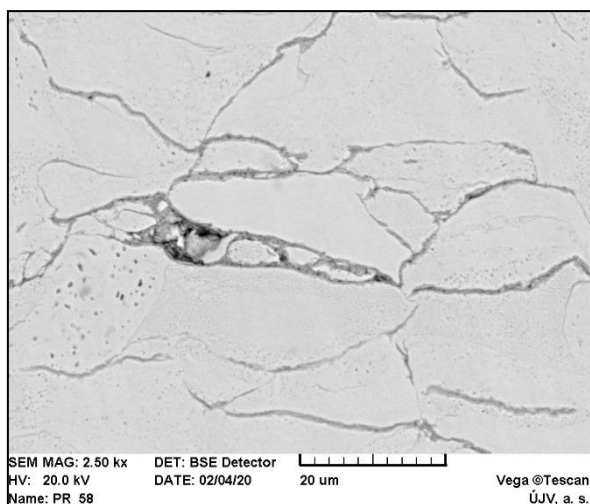
Obr. 1: Snímky povrchu Cu nástřiku, SEM – režim SE

### Charakterizace Cu vrstvy v řezu

V příčném řezu se tloušťka Cu vrstvy pohybovala od 3,2 do 3,3 mm. Ve vrstvě byly patrné dvě charakteristické oblasti. Kompaktní místa, bez výskytu dutin (obr. 2a) a oblasti s úzkými póry mezi jednotlivými Cu splaty (obr. 2b). Póry se v Cu vrstvě vyskytovaly ve svislých pásech nad sebou. V pórech, zejména v těch u povrchu vzorku, byla v SEM pozorována výplň (obr. 3). Bodovými analýzami chemického složení výplně byl zjištěn zvýšený obsah kyslíku. Póry mezi Cu splaty tedy pravděpodobně byly vyplněny oxidem Cu. Zřetelné dutiny se objevovaly po leštění a se zvyšujícím se přítlakem leštičky docházelo k jejich zvětšování. Hranice mezi splaty však bylo možné rozlišit už po broušení. Splaty pravděpodobně nebyly při nanášení nástřiku dobře spojeny a při leštění pak docházelo k rozevírání pórů na jejich hranicích.

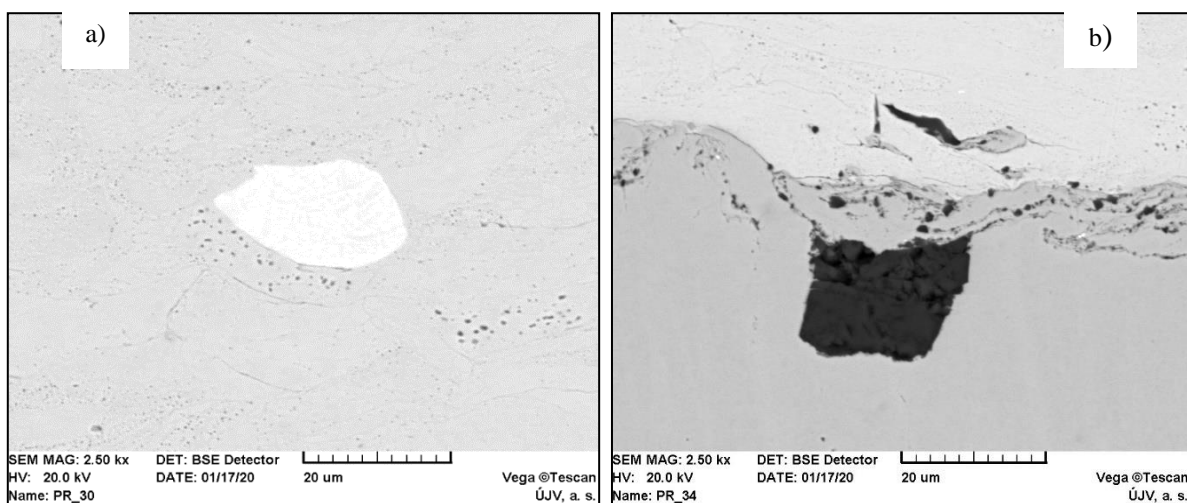


Obr. 2: Snímky Cu vrstvy v řezu, LOM: a) kompaktní oblast b) porézní oblast



Obr. 3: Póry mezi Cu splaty, SEM – režim BSE

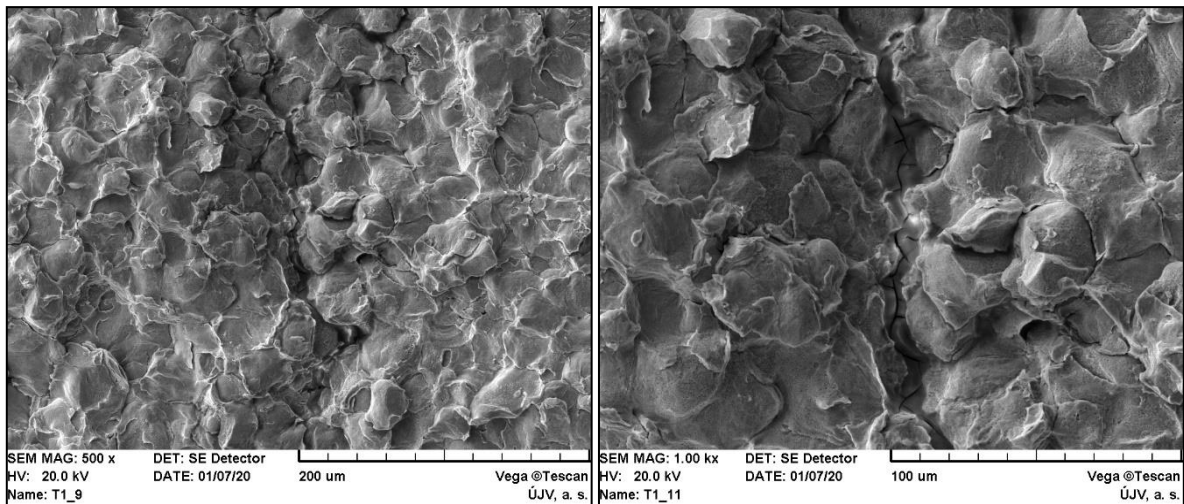
Kromě pórů se v nástřikové vrstvě ojediněle vyskytovaly částice (obr. 4a) s přítomností Sn (11,3 hm. %) a P (0,4 hm. %). Při rozhraní podkladu a nástřiku se v oceli vyskytovaly tmavě šedé nečistoty (obr. 4b), které chemickým složením odpovídaly  $Al_2O_3$ . Povrch oceli určený pro nanesení vrstvy Cu byl pravděpodobně před samotným nástřikem pískován pro lepší adhezi Cu vrstvy na podkladovou ocel.



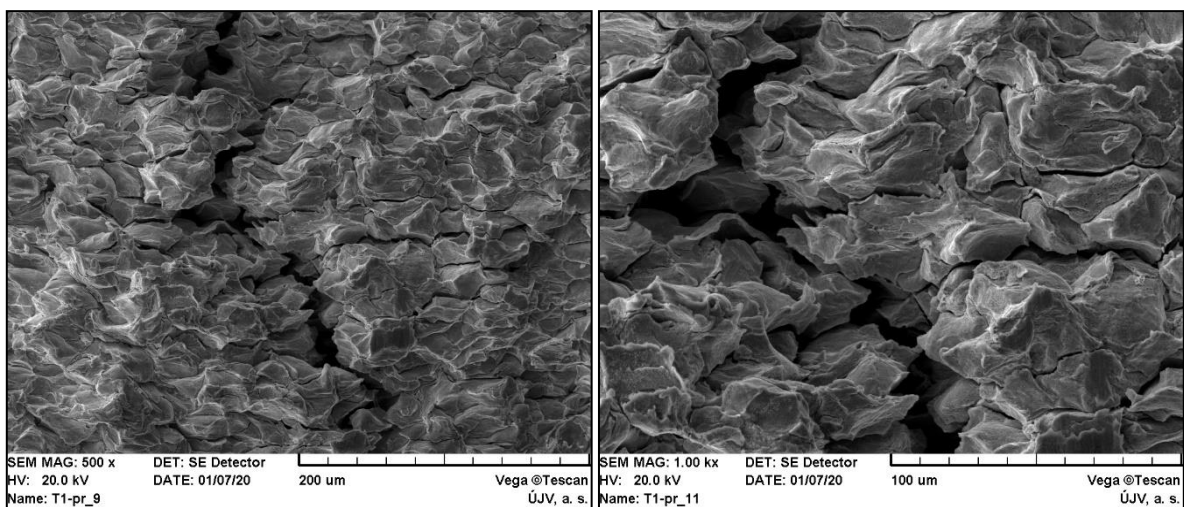
Obr. 4: Snímky Cu vrstvy v řezu, SEM – režim BSE: a) částice Cu-Sn-P b) částice  $Al_2O_3$

### Fraktografie lomových ploch

Lomy se na poškozených zkušebních tělesech pro zkoušky v tahu vyskytovaly v příčném i podélném směru (vůči rohraní). V podélném směru k lomu docházelo na straně přiléhající k oceli, a to přímo na rozhraní Cu vrstva – ocel i v Cu vrstvě. Morfologie podélné lomové plochy procházející Cu vrstvou byla podobná charakteru povrchu nástřiku (obr. 5). Příčná lomová plocha byla členitější (obr. 6). Na obou lomových plochách byly dobře rozeznatelné jednotlivé splaty, lomy se tedy zřejmě šířily mezi nimi. Na obou plochách byly pozorovány sekundární trhliny.



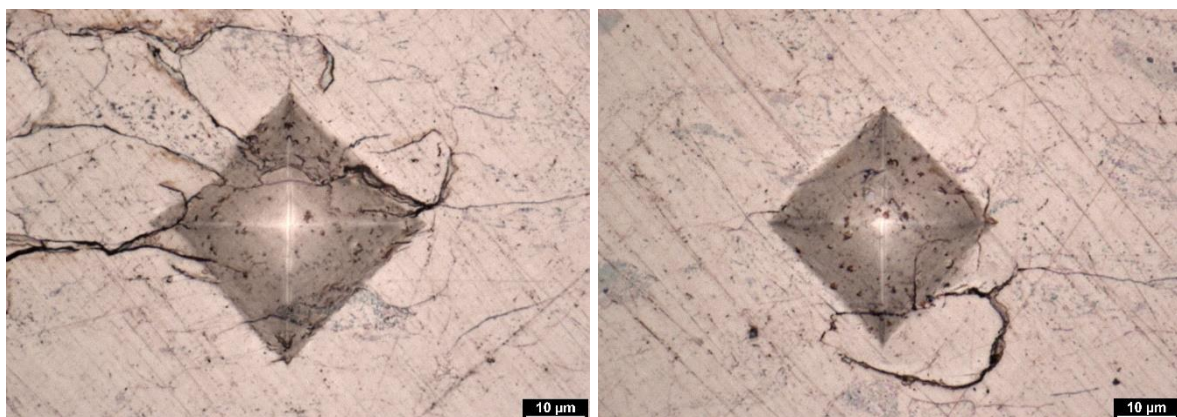
Obr. 5: Snímky podélné lomové plochy, SEM – režim SE



Obr. 6: Snímky příčné lomové plochy, SEM – režim SE

### Mikrotvrdoost Cu vrstvy

Při měření mikrotvrdoosti se zatížením 100 g docházelo ke vzniku trhlin mezi Cu sploty (obr. 7). Porušení Cu vrstvy naznačovalo malou kohezní sílu mezi Cu sploty. Mikrotvrdoost Cu vrstvy proto byla měřena při zatížení 10 g, při němž ke vzniku trhlin došlo u cca poloviny vpichů, přičemž vpichy, které vedly k trhlinám mezi Cu sploty nebyly zahrnuty do výsledků měření. Výsledná tvrdost Cu vrstvy byla  $(121 \pm 12)$  HV<sub>0,01</sub>.



Obr. 7: Vznik trhlin mezi Cu částicemi při HV<sub>0,1</sub>

## Odtrhové zkoušky

Při odtrhových zkouškách byla zjištěna menší kohezní síla mezi Cu splaty, než je adhezní síla mezi Cu vrstvou a povlakem (k odtržení docházelo v Cu vrstvě, nikoliv na rozhraní Cu vrstva – ocel). Minimální kohezní síla, která byla při odtrhových zkouškách naměřena, byla 28,4 MPa.

## Zkoušky v ohybu

Trhlina se na povrchu Cu nástřiku všech vzorků objevila ještě před dosažením meze kluzu oceli při průhybu cca 0,6 mm, což odpovídá úhlu ohybu 2°. Vzorky byly dále zatěžovány až do chvíle, kdy byla trhlina zpozorována u rozhraní Cu vrstva – ocel. Trhlina se ve všech případech u rozhraní objevovala při průhybu cca 1,5 mm, což odpovídá úhlu ohybu 6°.

## Závěr

Na základě hodnocení byla lokálně zjištěna nedokonalá vazba mezi Cu splaty (viditelné hranice mezi splaty po broušení, tvorba propojených dutin při leštění). Netěsné vzájemné navázání sousedících splatů je pravděpodobně příčinou vzniku trhlinek v okolí vpichů při měření mikrotvrdosti, nízké kohezní síly zjištěné při odtrhových zkouškách a praskání Cu vrstvy při nízkém úhlu ohybu během ohybových zkoušek.

Příčinou nedokonalého spojení Cu splatů je pravděpodobně oxidická vrstva na jejich hranicích, která by mohla mít původ v nanášení už zoxidovaného prášku Cu, oxidací prášku při nanášení či oxidací částic při žihání (byla-li Cu vrstva před žiháním porézní).

Kvalita Cu povlaku posuzovaného vzorku nebyla pro zamýšlené využití vyhovující. Povlak na vzorku nebyl dostatečně kompaktní, aby jej bylo možné považovat za spolehlivou bariéru vůči uvažovanému okolnímu prostředí s ochrannou funkcí pro podkladovou ocel. Mechanické testy prokázaly, že mírná deformace vrstvy účinkem vnějších vlivů způsobí její praskání v celém profilu a v konečném důsledku by tak došlo k obnažení podkladového materiálu oceli účinkům okolního prostředí. Vzhledem k výsledkům hodnocení by bylo vhodné upravit technologii výroby Cu nástřiku (včetně žihání) tak, aby mezi Cu splaty nevznikaly propojené póry a oxidické povlaky.

V návaznosti na zde získané prvotní výsledky byl dále rozpracován další experimentální program, kdy byly použity reálné podkladové materiály a byly upraveny podmínky nanášení.

## Literatura

- [1] ČNI (1999): *ČSN EN ISO 6507-1 (420374), Kovové materiály – Zkouška tvrdosti podle Vickerse – Část 1: Zkušební metoda*. Technická norma, Český normalizační institut, Praha.
- [2] ČNI (2017): *ČSN EN ISO 14916 (038720), Žárové stříkání – Stanovení přilnavosti v tahu*. Technická norma, Český normalizační institut, Praha.