



VYSOKOTEPLTNÍ OXIDAČNÍ CHOVÁNÍ ALUMINIDŮ ŽELEZA NA BÁZI Fe_3Al LEGOVANÝCH NIOBEM

Bakalářská práce

Studijní program: B2301 – Strojní inženýrství

Studijní obor: 3911 R 018 – Materiály a technologie

Autor práce: **Jakub Flek**

Vedoucí práce: Ing. Adam Hotář Ph.D.





HIGH TEMPERATURE OXIDATION BEHAVIOR OF ALUMINIDES BASED ON ALUMINUM Fe₃Al ALLOYING OF NIOB

Bachelor thesis

Study programme: B2301 – Mechanical engineering
Study branch: 3911 R 018 – Material and technologies
Author: **Jakub Flek**
Supervisor: Ing. Adam Hotář Ph.D.



Tento list nahradte
originálem zadání.

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

Poděkování

Chtěl bych poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce panu Ing. Adamu Hotáři Ph.D. za odbornou pomoc při zpracování této práce, ochotu a množství poskytnutých rad, které mi pomohly zcela pochopit problematiku mé bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat panu Ing. Martinovi Švecovi, Ph.D. za umožnění přístupu k zařízením a metodám potřebným pro zpracování dat v praktické části práce.

Abstrakt

Předmětem této bakalářské práce je stanovení vysokoteplotní oxidace a chování aluminidů železa na bázi Fe_3Al s legurou niobu. Teoretická část obecně pojednává o aluminidech železa od krystalické struktury až po korozní odolnost. Experimentální část popisuje způsob testování vzorků, vyhodnocení vysokoteplotní oxidace při konstantní teplotě a porovnání výsledků. To bylo realizováno prostřednictvím EDX analýzy a parabolické rychlostní konstanty. Dále byly jednotlivé vzorky zkoumány pomocí optického a elektronového mikroskopu. Z uvedených dat byla vyhodnocena míra oxidační odolnosti slitin FA5Nb a FA5Nb-C v závislosti na legurách.

Klíčová slova:

vysokoteplotní oxidace, aluminid železa, niob, EDX analýza

Abstract

The subject of this bachelor thesis is the termination of high-temperature oxidation and behavior of iron aluminides on the basis of Fe_3Al with niobium. The theoretical part generally deals with iron aluminides from crystalline structure to corrosion resistance. The experimental part describes the method of testing samples, evaluating high temperature oxidation at constant temperature and comparing the results. That was done using EDX analysis and parabolic speed constant. Available samples were also investigated using optical and electron microscopy. From acquired data the degree of oxidation resistance of alloys FA5Nb and FA5Nb-C with dependence on alloy was evaluated.

Keywords:

high temperature oxidation, iron aluminide, niobium, EDX analysis

Obsah

Úvod	13
1 Obecná charakteristika intermetalických fází	14
1.1 Rozdělení intermetalik	15
1.1.1 Lavesovy fáze	15
1.1.2 Heuslerovy fáze	15
1.1.3 Intersticiální sloučeniny	16
2 Aluminidy železa na bázi $\text{Fe}_3\text{Al}(\text{D0}_3)$ a $\text{FeAl}(\text{B2})$	17
2.1 Fázový diagram Fe-Al	17
2.2 Vlastnosti aluminidů železa	19
2.2.1 Vliv legur	21
2.2.2 Legování niobem	22
2.3 Vysokoteplotní korozní odolnost aluminidů železa	23
2.3.1 Stanovení oxidačního chování	24
2.3.2 Vliv niobu na oxidační chování Fe_3Al	26
3 Experimentální část práce	27
3.1 Slitiny	27
3.1.1 Struktura slitiny FA5Nb v litém stavu	28
3.1.2 Struktura slitiny FA5Nb po žíhání při teplotě 1000 °C/50h	29
3.1.3 Struktura slitiny FA5Nb-C v litém stavu	30
3.1.4 Struktura slitiny FA5Nb-C po žíhání při teplotě 1000 °C/50h	31
3.2 Metodika experimentu	32
3.3 Vyhodnocení oxidačního chování slitin FA5Nb a FA5Nb-C	33
3.3.1 Analýza oxidačního napadení slitin FA5Nb a FA5Nb-C	36
4 Diskuse	41
4.1 Porovnání oxidačního chování slitin FA5Nb, FA5Nb-C a jiných slitin	41
4.2 Porovnání struktur slitin FA5Nb a FA5Nb-C	42
5 Závěr	44
A Obsah příloženého CD	48

Seznam obrázků

1.1	Ukázka některých struktur intermetalik [15]	14
1.2	Struktura lavesových fází, (a) - C14, (b) - C15, (c) - C36. [18]	16
1.3	Struktura $L2_1$ X_2YZ (full-Heuslers), modrý - atom molybdenu, červený - atom železa, zelený - atom křemíku. [1]	16
1.4	Struktura $C1_b$ XYZ (half-Heuslers), modrý - atom molybdenu, červený - atom železa, zelený - atom křemíku. [1]	16
1.5	Elementární buňka karbidu uhlíku(cementit), černá - uhlík, modrá - železo. [3]	16
2.1	Schéma fázového diagramu FeAl [14]	18
2.2	Krystalická struktura B2 a $D0_3$ a) základní mřížka B2 (FeAl) b) nadmřížka B2 c) nadmřížka $D0_3$ (Fe_3Al) [2]	19
2.3	Průběh meze kluzu v závislosti na obsahu hliníku ve slitině [10]	20
2.4	Závislost smluvní hodnoty meze kluzu na obsahu Al v binární diagramu Fe-Al [13]	20
2.5	Schéma křivky tečení tečení kovů (creep). Závislost poměrného prodloužení ϵ a času t . [9]	21
2.6	TTT (time-temperature-transformation) diagram materiálu Fe-25Al-2Nb, ukazuje oblast existenci $L2_1$ fáze a C14 Lavesovy fáze v závislosti na teplotě [12]	23
2.7	Závislost váhové přírůstku na čase při konstantní teplotě 750 °C a 900 °C, [6].	25
3.1	Struktura materiálu FA5Nb v litém stavu, LOM-DIC [19]	28
3.2	Struktura materiálu FA5Nb v litém stavu, SEM-BSE, matrice, šedá - Lavesova fáze, [19]	28
3.3	Struktura materiálu FA5Nb po žihání při teplotě 1000 °C/50h, SEM-BSE, tmavě šedá - matrice, světle šedá - Lavesova fáze [19]	29
3.4	Struktura materiálu FA5Nb-C v litém stavu, [19]	30
3.5	Struktura materiálu FA5Nb-C v litém stavu po žihání při teplotě 1000 °C/50h, SEM-BSE, tmavší šedá - matrice, světlejší šedá - Lavesova fáze, bílošedé částice - NbC, [19]	31
3.6	Závislost váhového přírůstku na čase při konstantní teplotě 900 °C.	35

3.7	Zisk čtvercové hmotnosti jako funkce času pro cyklickou oxidaci slitin FA5Nb a FA5Nb-C při konstantní teplotě 900 ° C.	35
3.8	Slitina FA5Nb po oxidačním testu, sledováno pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (BSE).	37
3.9	Slitina FA5Nb-C po oxidačním testu, sledováno pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (BSE).	37
3.10	Slitina FA5Nb po oxidačním testu sledováno EDX anylózou.	38
3.11	Slitina FA5Nb po oxidačním testu sledováno EDX anylózou, Fe - červená, Al - zelená, Nb - oranžová, O - modrá.	38
3.12	Slitina FA5Nb-C po oxidačním testu sledováno EDX anylózou.	38
3.13	Slitina FA5Nb-C po oxidačním testu sledováno EDX anylózou, Fe - červená, Al - zelená, Nb - oranžová, O - modrá.	38
3.14	Slitina FA5Nb-C po oxidačním testu sledováno liniovou EDX anylózou, O - červená, Fe - zelená, Nb - modrá, Al - ružová, C - uhlík	39
3.15	Bodové měření slitiny FA5Nb 500h/900 ° C pomocí EDX analýzy.	40
3.16	Bodové měření slitiny FA5Nb-C 500h/900 ° C pomocí EDX analýzy.	40
4.1	Struktura materiálu FA5Nb po cyklicém oxidačním testu při teplotě 900 ° C/500h,(BSE).	43
4.2	Struktura materiálu FA5Nb po žíhání při teplotě 1000 ° C/50h, SEM-BSE.	43
4.3	Struktura materiálu FA5Nb-C po cyklicém oxidačním testu při teplotě 900 ° C/500h,(BSE).	43
4.4	Struktura materiálu FA5Nb-C po žíhání při teplotě 1000 ° C/50h, SEM-BSE.	43

Seznam tabulek

1.1	Základní vlastnosti aluminidů niklu, železa a titanu [8]	15
2.1	Parabolické rychlostní konstanty k_p slitin (dle vzorků) při teplotě 900 °C/500h a 550h.	25
3.1	Přehled zkoumaných vzorků	27
3.2	Přehled vzorků před oxidačním testem	32
3.3	Parametry přípravy metalografického výbrusu	33
3.4	Oxidační test při 900 °C	34
3.5	Výpočet parabolické rychlosti slitiny FA5Nb a FA5Nb-C	34
3.6	Hloubka oxidační vrstvy při 900 °C	36
3.7	Přehled chemického složení slitiny FA5Nb pomocí EDX analýzy viz obrázek 3.15	40
3.8	Přehled chemického složení slitiny FA5Nb-C pomocí EDX analýzy viz obrázek 3.16	40
4.1	Parabolická rychlostní konstanta slitin FA5Nb a FA5Nb-C a dalších slitin při teplotě 900 °C/500h.	42

Seznam zkratek

Tc - kritická (přechodová) teplota [K]

at.% - atomová procenta

FCC - kubická plošně středěná mřížka (Face centered cubic)

BCC - kubická prostorově středěná mřížka (Body centered cubic)

TTT - diagram - Time – Temperature – Transition diagram

SEM - rastrovací elektronová mikroskopie (scanning electron microscopy)

EDX - energiově – disperzní analýza (energy disperzive X-ray spectroscopy)

SE - sekundární elektrony (secondary electrons)

BSE - zpětně odražené elektrony (back – scattered electrons)

Úvod

Aluminidy na bázi železa již byly zkoumány ve 30. letech minulého století, kvůli jejich výborné odolnosti proti oxidaci, sulfidaci a dále také kvůli nízké hustotě a relativně nízké ceně materiálu. V té době se však nepodařilo odstranit nedostatky těchto intermetalik. V 50. letech minulého století byl tento výzkum znovu obnoven, ale stále se nepodařilo překonat jejich křehkost. A proto byl tento výzkum znovu přerušen. Až v 70. letech minulého století byly publikovány výsledky, které umožňují zlepšit tvárnost a zpracovatelnost intermetalik pomocí fyzikální metalurgie. Zájem o tento druh fází náhle vzrostl a byly založeny nové výzkumné programy s úkolem zcela pochopit tento druh fází. [8]

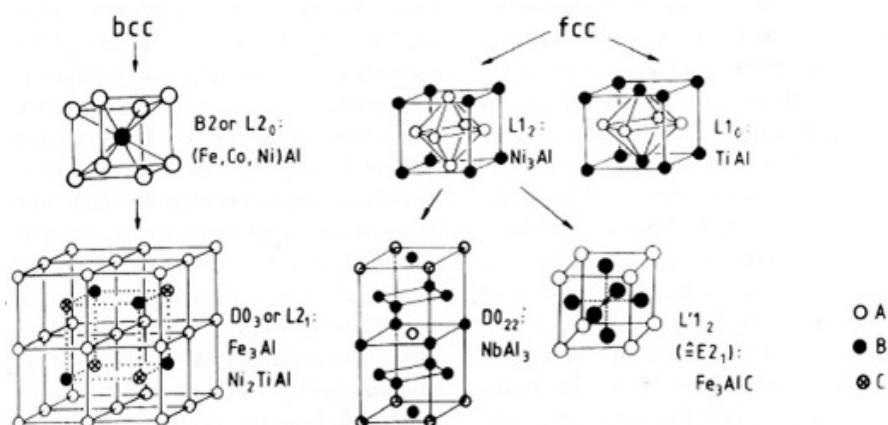
Dnes už máme dostatečné znalosti k pochopení tohoto typu materiálu a dokážeme lépe využít jeho vlastností. Díky legování, tepelnému zpracování a termomechanickému zpracování bylo docíleno tažnosti až 10%-15% při pokojové teplotě a zlepšení vysokoteplotní pevnosti slitin na bázi Fe_3Al .

Tato práce se zabývá vlivem niobu na oxidační chování aluminidů železa. V práci bude také porovnána oxidační odolnost testovaných aluminidů železa s aluminidy železa legovanými jinými prvky.

1 Obecná charakteristika intermetalických fází

Intermetalické fáze nebo-li intermediální fáze jsou tuhé roztoky či chemické sloučeniny s vlastní krystalickou strukturou, ve které se atomy uspořádávají na dlouhou vzdálenost. Všechny intermetalické fáze se vyznačují tím, že na rozdíl od primárních tuhých roztoků nenavazují v rovnovážném diagramu na čisté složky. Mají samostatnou krystalickou strukturu a od čistých složek a tuhých roztoků se liší mechanickými i fyzikálními vlastnostmi. V intermetalikách se můžou vyskytovat dvě vazby. Vazba kovová a vazba kovalentní. Kovalentní vazba je spojena s vysokým elektrickým odporem. Na rozdíl od kovové vazby, kde všechny atomy kovového tělesa mezi sebou společně sdílí volné elektrony, které se mezi nimi pohybují. [9]

Intermetalika mají svou specifickou uspořádanou krystalickou mřížku. Příklady elementárních buněk můžeme vidět na obrázku 1.1. Vazby v intermetalikách jsou pevnější než vazby čistých prvků. [15]



Obrázek 1.1: Ukázka některých struktur intermetalik [15]

V současné době jsou nejvíce studované a používané v praxi silicidy a aluminidy železa, niklu, titanu a niobu. Silicidy jsou sloučeniny křemíku s elektropozitivnějšími prvky. Některé základní vlastnosti těchto aluminidů můžeme vidět v tabulce 1.1.

Tabulka 1.1: Základní vlastnosti aluminidů niklu, železa a titanu [8]

Slitina	Krystalová struktura	Tc	Tm	(g.mm ⁻³)	E(GPa)
Ni ₃ Al	L1 ₂	1390	1390	7,50	179
NiAl	B2	1640	1640	5,86	294
Fe ₃ Al	DO ₃	540	1540	6,72	141
FeAl	B2	1250	1250	5,56	261
Ti ₃ Al	DO ₁₉	1600	1100	4,20	145
TiAl	L1 ₀	1460	1460	3,91	176
TiAl ₃	DO ₂₂	1350	1350	3,40	

Z tabulky je patrné, že některá intermetalika si udržují uspořádanou strukturu na dlouhou vzdálenost až do teploty tání. U jiných intermetalik, jako je například Fe₃Al dochází k přechodu do neuspořádaného stavu při nižší teplotě.

1.1 Rozdělení intermetalik

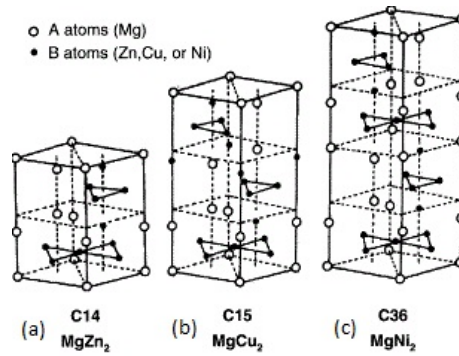
Intermetalika lze rozdělit do jednotlivých skupin: a) elektrochemické (valenční) sloučeniny, b) Hume-Rotherovy fáze (elektronové sloučeniny), c) dle rozdílného rozměru atomu - Lavesovy fáze a Intersticiální sloučeniny, d) fáze ve slitinách s přechodovými kovy [9], [8]. V této bakalářské práci se setkáme pouze s fází Lavesovou, Heuslerovou a Intersticiálními sloučeninami.

1.1.1 Lavesovy fáze

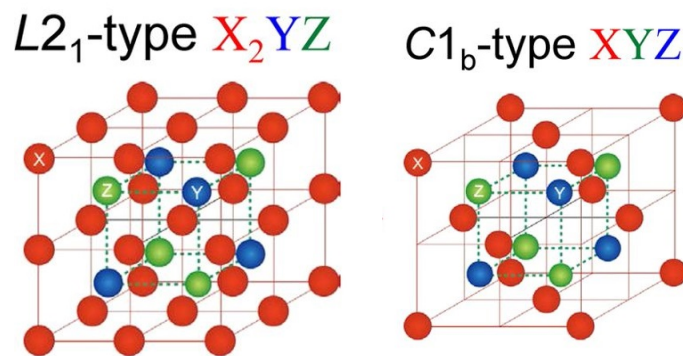
Lavesovy fáze tvoří početnou skupinu intermetalik, které jsou dány vhodným vzájemným poměrem velikostí atomů v krystalické mřížce. Krystalizují v uzavřené hexagonální struktuře C14, kubické struktuře C15 nebo hexagonální struktuře C36, viz obrázek 1.2. Tyto krystalické struktury jsou dány vysokou symetrií, vysokým koordinačním číslem atomů a vysokou specifickou hustotou.[15] [17]

1.1.2 Heuslerovy fáze

Heuslerovy fáze patří mezi magnetické intermetlické sloučeniny s plošně centrovanou kubickou mřížkou (FCC). Heuslerovy fáze jsou definovány, jako ternární intermetalické sloučeniny. Krystalizují ve struktuře L2₁ a C1_b, viz obrázek 1.3 a 1.4. [15]



Obrázek 1.2: Struktura lavesových fází, (a) - C14, (b) - C15, (c) - C36. [18]

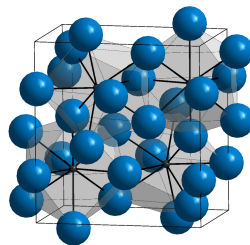


Obrázek 1.3: Struktura L2₁ X₂YZ (full-Heuslers), modrý - atom molybdenu, červený - atom železa, zelený - atom křemíku. [1]

Obrázek 1.4: Struktura C1_b XYZ (half-Heuslers), modrý - atom molybdenu, červený - atom železa, zelený - atom křemíku. [1]

1.1.3 Intersticiální sloučeniny

Pro jejich vznik je rozhodující velikostní faktor atomů. Atomy nekovového prvku jsou umístěny intersticiálně v mřížce, která je často těsně uspořádaná. Tyto slitiny mají kovový charakter. Patří sem například Fe₃C (cementit), který lze vidět na obrázku 1.5. Vedle karbidů jsou také intersticiální sloučeniny nitridy, hybridy, boridy. [9]



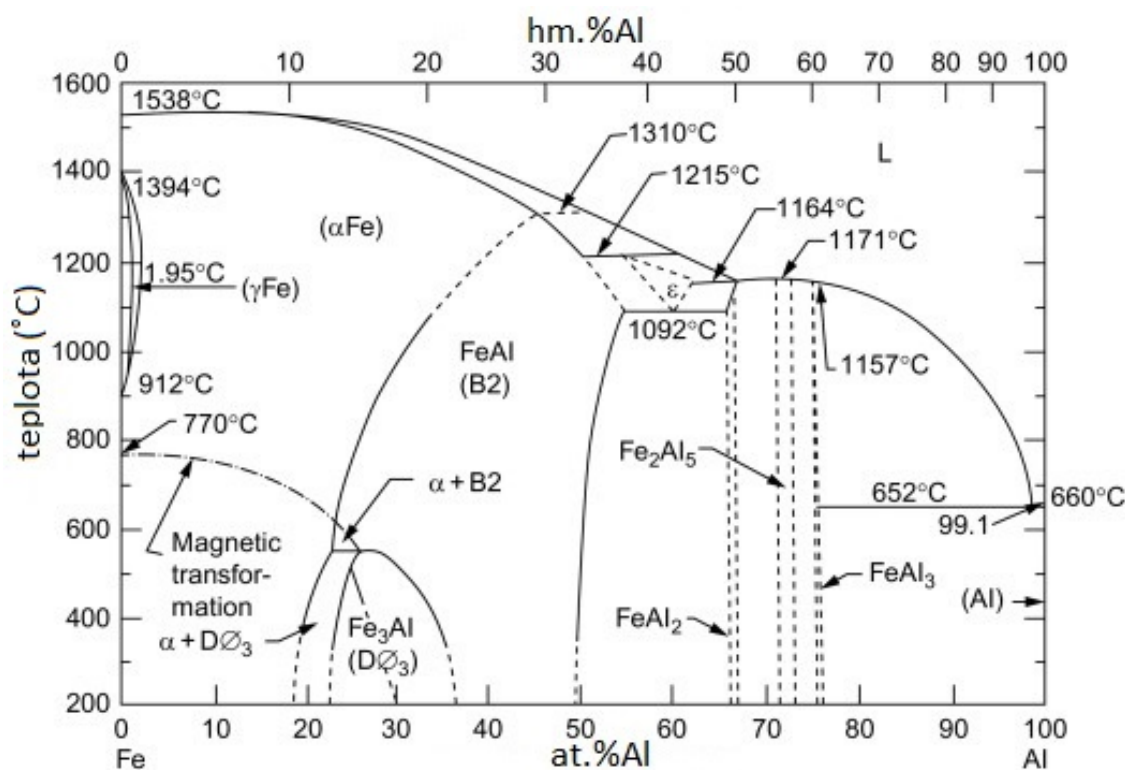
Obrázek 1.5: Elementární buňka karbidu uhlíku(cementit), černá - uhlík, modrá - železo. [3]

2 Aluminidy železa na bázi $\text{Fe}_3\text{Al}(\text{D0}_3)$ a $\text{FeAl}(\text{B2})$

Aluminidy železa tvoří velkou část intermetalik, které mají velký potenciál pro konstrukční účely. Vzhledem k jejich vysokoteplotní odolnosti proti oxidaci, nízké hustotě, nízké ceně materiálu a energií k jejich zpracování. Bod tavení této slitiny se udává v intervalu od 1200°C až 1400°C v závislosti na chemickém složení sloučeniny. Díky této vlastnosti dokážeme využít tento materiál až do teploty 1100°C. Negativní vlastnosti slitiny Fe-Al je nedostatečná pevnost a odolnost proti tečení. Pro aplikace v konstrukci je nejdůležitější mez kluzu a mez pevnosti. [10]

2.1 Fázový diagram Fe-Al

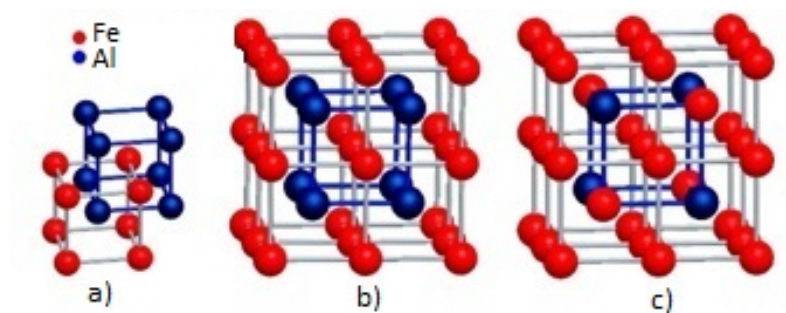
Ve fázovém diagramu Fe-Al 2.1 se nachází 5 hlavních intermetalických fází Fe_3Al , FeAl , FeAl_2 , Fe_2Al_5 , FeAl_3 . Dále zde jsou tuhé roztoky $\gamma\text{-Fe}$ a $\alpha\text{-Fe}$, kde tuhý roztok $\gamma\text{-Fe}$ má krystalickou mřížku plošně centrovanou kubickou (FCC) a její maximální rozpustnost je 1,3 at.% Al. Tuhý roztok $\alpha\text{-Fe}$ (α_2) s krystalickou mřížkou kubicky prostorově středěnou (BCC) má maximální rozpustnost přibližně do 45 at.%. Z praktického hlediska jsou nejvýznamnější intermetalické fáze na bázi Fe_3Al (D0_3) a FeAl (B2).



Obrázek 2.1: Schéma fázového diagramu FeAl [14]

Slitina na bázi FeAl s uspořádanou strukturou B2, která je stabilní v intervalu 23 až 49 at.% Al při vyšších teplotách. A v úzkém intervalu cca 38 až 49 at.% Al při pokojové teplotě. Při klesajícím obsahu hliníku se mění uspořádaná slitina FeAl na nedokonale uspořádanou slitinu, ve které se vyskytují poruchy krystalové stavby. Nadmřížka B2 vznikla proniknutím dvou primitivních kubických mřížek (cP), kde cP mřížka hliníku je posunuta ve všech třech směrem o $1/2$ mřížkového parametru do cP mřížky železa a pak rohový atom hliníku tvoří středový atom v elementární buňce B2, je to zřejmé z obrázku 2.2.

Slitina na bázi Fe_3Al s uspořádanou strukturou D0_3 , která je stabilní v intervalu 23 až 37 at.% Al pod teplotou 552°C . Po překročení kritické teploty T_c v intervalu 27 až 37 at.% Al se mění uspořádanost ze struktury D0_3 na strukturu B2. Elementární buňka D0_3 je složena z 8 elementárních buňek B2 viz obrázek 2.2, které však nemají ve svých středových polohách pouze atomy hliníku, ale dochází k pravidelnému střídání atomů hliníku a železa tak, aby se maximalizovala vzdálenost mezi atomy hliníku, díky tomu dojde mezi nimi k poklesu energie.

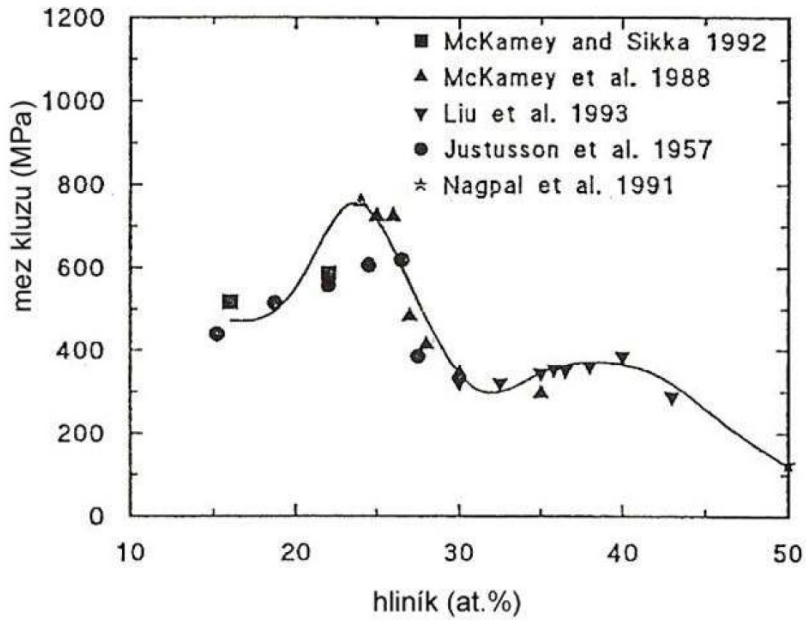


Obrázek 2.2: Krystalická struktura B2 a D0₃ a) základní mřížka B2 (FeAl) b) nadmřížka B2 c) nadmřížka D0₃ (Fe₃Al) [2]

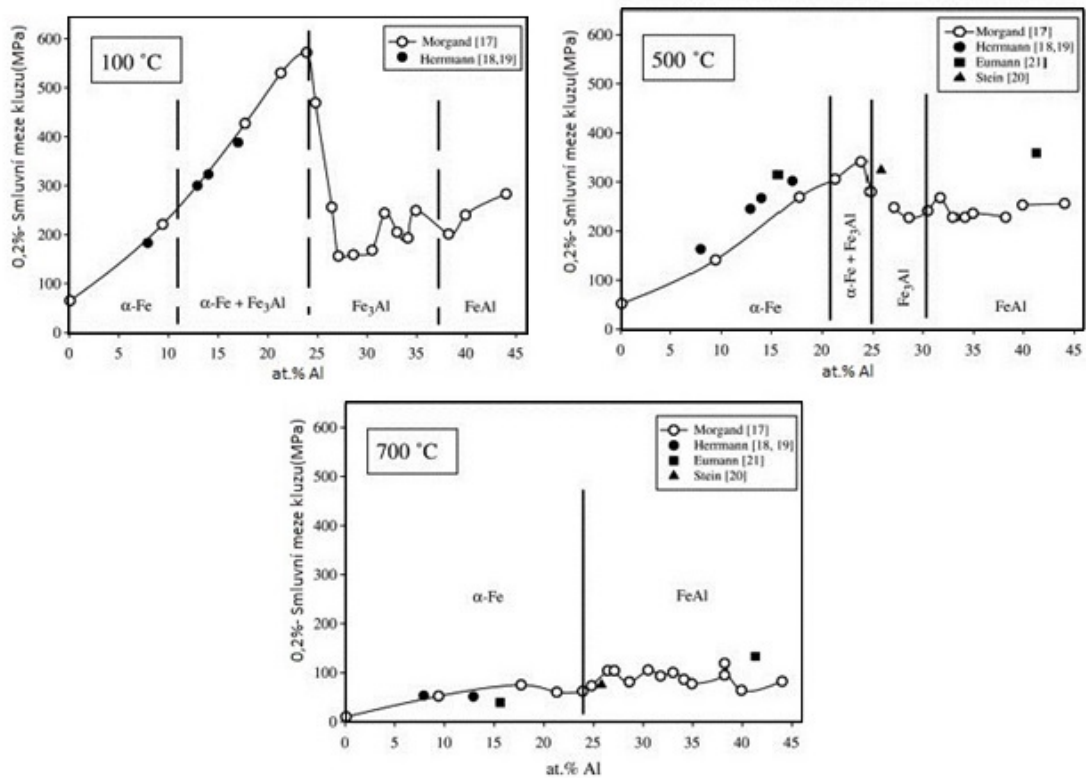
2.2 Vlastnosti aluminidů železa

Mechanické vlastnosti aluminidů železa jsou závislé na mnoha faktorech. Jedním z hlavních faktorů je množství obsahu hliníku ve slitině, typ a množství legur, tepelné zpracování a strukturní uspořádání. Jak už bylo zmíněno výše, důležitým faktorem je obsah hliníku ve slitině. Tento faktor můžeme vidět na grafu, který nám znázorňuje mez kluzu v závislosti na obsahu hliníku ve slitině při pokojové teplotě, viz obrázek 2.3. Z grafu lze vidět, že při obsahu hliníku ve slitině s cca 23 at.%Al je mez kluzu největší. U aluminidů železa lze také pozorovat tzv. anomálii meze kluzu, tato anomálie se vyznačuje tím, že při zvýšené teplotě se zvyšuje pevnost na mezi kluzu. Anomálie je nejvýraznější při teplotě 100 °C až 600 °C, viz obrázek 2.4. Zlepšením této anomálie nám také na pomáhají legury například zirkonium nebo molybden. Většina intermetalik je za běžné teploty křehká, což ovlivňuje jejich výrobu a konstrukční aplikaci. U aluminidů železa roste mez kluzu a současně tvrdost s rostoucím obsahem hliníku do 25%. Důvodem nárůstu pevnosti při nízkých teplotách je vysoká míra uspořádanosti Fe₃Al struktury a existence velkého množství malých antifázových oblastí. Hranice antifázových oblastí pak působí jako překážky pro pohyb dislokací. [10] [19] [13]

Creepová deformace kovů je definována jako pomalá plastická deformace materiálu vyvolaná dlouhodobým působením konstantního napětí a stálé teploty. Dochází k ní při dosažení určitého napětí, které je nižší než mez kluzu v tahu při dané teplotě. Obecně platí vztah $T > 0,5T_m$, kde T_m je teplota tání daného kovu [2]. Ve [9] se udává $T > 0,4T_m$. Křivka tečení je na obrázku 2.5. Křivka se rozděluje na primární, sekundární a terciální oblasti. V primárním přechodovém stadiu dochází k deformačnímu zpěvňování, z toho vyplývá pokles rychlosti tečení. Dislokace se dávají do pohybu a jsou postupně blokovány překážkami. Zrna se deformují tzv.

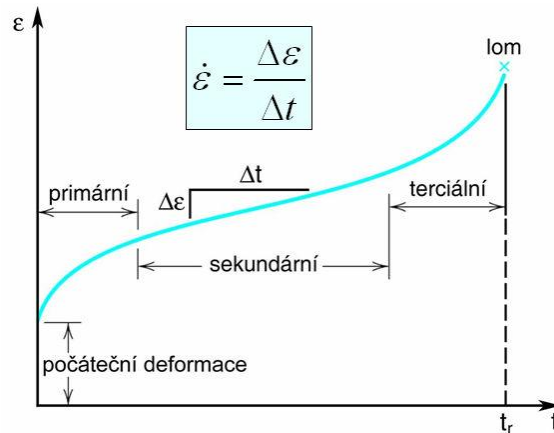


Obrázek 2.3: Průběh meze kluzu v závislosti na obsahu hliníku ve slitině [10]



Obrázek 2.4: Závislost smluvní hodnoty meze kluzu na obsahu Al v binární diagramu Fe-Al [13]

hrubým podkluzem. V sekundárním stadiu tzv. ustáleném creepu se určuje rychlost creepu viz 2.5. Zrna materiálu se natačí a dochází k jejich zjevným posuvům. V terciálním stadiu dochází k tzv. nestabilnímu creepu, který má za následek porušení soudružnosti materiálu na hranicích zrn.



Obrázek 2.5: Schéma křivky tečení tečení kovů (creep). Závislost poměrného prodloužení ϵ a času t . [9]

U aluminidů na bázi Fe_3Al s nadmřížkou D0_3 dochází k průtkému zvýšení creepové rychlosti při teplotě cca $600\text{ }^\circ\text{C}$ a poté ke křehkému interkrystalickému porušení. Slitina FeAl má podobnou odolnost proti creepu, jako kovy s kubickou prostorově středěnou mřížkou. [19]

Zlepšení těchto vlastností se dá docílit práškovou metalurgií, například aluminidy zpěvněné dispergovanými oxidy. Nejvíce dostupné aditivum pro zvýšení creepové pevnosti v oblasti $500\text{ }^\circ\text{C}$ až $600\text{ }^\circ\text{C}$ je uhlík. Zlepšení creepové odolnosti je dosaženo díky karbidickým precipitátům. Creepové vlastnosti lze významně zlepšit vysokoteplotním žíháním na teplotu $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Žíhání vede k snížení creepové rychlosti a prodloužení doby lomu. [2]

2.2.1 Vliv legur

Nežádoucí vlastnosti aluminidů železa lze eliminovat legurami. Legury napomáhají zvýšit tažnost při pokojové teplotě, pevnost v mezi kluzu a odolnosti proti kavitáčním vlivům. Zlepšení mechanických vlastností aluminidů železa lze docílit také odklonem od stechiometrie, což je změna obsahu hliníku ve slitině. Legury také pomáhají zvýšit oxidační a korozní odolnost.[19]

Chrom výrazně zvyšuje tažnost slitin na bázi Fe_3Al při pokojové teplotě, ale současně snižuje mez kluzu. Chrom pravděpodobně potlačuje charakter D0_3 mřížky a stabilizuje strukturu B2. Zlepšuje také creepovou odolnost, zvyšuje teploty fázových přechodů z B2 do D0_3 . [2]

Zirkonium pozitivně působí na zlepšování pevnosti FeAl při pokojové teplotě a vysokoteplotní creepové odolnosti aluminidů železa, zlepšuje rovněž tažnost a odolnost proti vzniku únavových trhlin. Zirkonium v porovnání s ostatními aditivy (Mo, Nb, Mo) má při stejném poměru větší vliv na zvýšení meze kluzu slitiny FeAl. Mohou také vznikat Lavesovy fáze $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Al})_2$, které u slitiny Fe-40.5Al-0.8Zr zapříčiní anomální zvýšení meze kluzu při 450 °C. [2]

Cér zvyšuje tažnost slitiny a to se vysvětluje rychlejší tvorbou vrstvy Al_2O_3 a Cr_2O_3 . Tím je zabráněno difuzi vodíku do slitiny a vzniku vodíkové křehkosti. Vytváří precipitáty a zjemňuje zrno.

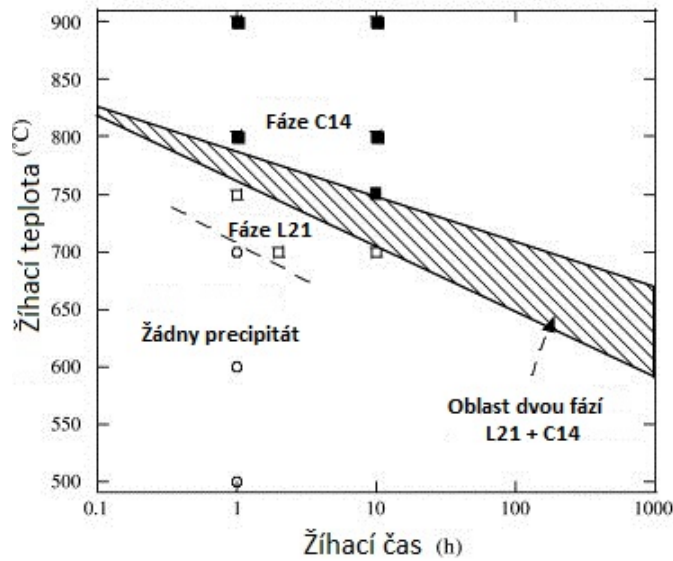
Bor příznivě ovlivňuje tažnost slitin FeAl prostřednictvím zpevnění hranic zrn. Způsobuje také zpevnění uvnitř zrn vlivem růstu mřížkového parametru a tím i vnitřní napětí v mřížce. [2]

Molybden vytváří tuhé roztoky, také zvyšuje vysokoteplotní pevnost a pevnost v tahu. [2]

Vanad vytváří tuhý roztok, zvyšuje vysokoteplotní creepovou odolnost. [2]

2.2.2 Legování niobem

Niob zvyšuje odolnost proti creepu a současně způsobuje pokles tažnosti při pokojové teplotě [2], [10]. Rozpustnost niobu v matrici Fe-Al je velmi nízká kolem 2% . To má za následek tvorbu precipitátů Nb. V důsledku precipitace vznikají částice hexagonální C14 Lavesovy fáze $(\text{Fe},\text{Al})_2\text{Nb}$ a koheretní Heuslerova fáze L21 ve formě tenkých jehliček 2.6. Niob je karbidotvorný prvek, proto legováním slitiny niobem a uhlíkem současně vzniká karbid niobu (NbC). Karbid niobu má pozitivní vliv na vysokoteplotní creepovou pevnost a teplotu tání má 3490 °C. Karbidy niobů způsobují precipitační zpevnění. Částice karbidu niobu zabraňují pohybu dislokací a fixují hranice zrn. Niob také zvyšuje teplotu přechodu ze struktury D0_3 a B2. [12]



Obrázek 2.6: TTT (time-temperature-transformation) diagram materiálu Fe-25Al-2Nb, ukazuje oblast existenci $L2_1$ fáze a C14 Lavesovy fáze v závislosti na teplotě [12]

2.3 Vysokoteplotní korozní odolnost aluminidů železa

Hlavní výhodou aluminidů železa na bázi Fe_3Al ($D0_3$) a $FeAl$ ($B2$) je schopnost tvořit na svém povrchu souvislou vrstvu oxidu hlinitého, která zajišťuje jejich výbornou oxidační odolnost a také odolnost proti nauhličování při teplotách vyšších než 1000 °C.

Aluminidy železa na bázi Fe_3Al a $FeAl$ se vyznačují velmi dobrou korozní odolností v různých agresivních prostředí, nejvíce v oxidačních a sulfidačních atmosférách. Velmi dobrá korozní odolnost v oxidačním prostředí, například ve vzduchu, je způsobena vznikem ochranné a přilnavé vrstvy oxidu hlinitého (Al_2O_3), která vytváří bariéru mezi slitinou a okolním prostředím. Tato ochranná vrstva je závislá na teplotě a chemickém složení aluminidů železa. Vznikají různé modifikace Al_2O_3 ($\gamma, \delta, \theta, \alpha$). V termodynamickém systému Al-O jsou tyto strukturní formy stabilní při různých teplotách. Pod teplotou 750 °C vzniká modifikace $\gamma-Al_2O_3$, po překročení teploty 750 °C a až do teploty 900 °C se vyskytuje modifikace $\delta-Al_2O_3$, v intervalu od 900 °C do 1000 °C je pozorována modifikace $\theta-Al_2O_3$ a překročení 1000 °C se na povrchu aluminidů železa vytváří modifikace $\alpha-Al_2O_3$. Modifikace $\gamma, \delta, \theta-Al_2O_3$ rostou rychleji a jsou mnohem pórovitější, objemnější a méně ochranné než modifikace α .

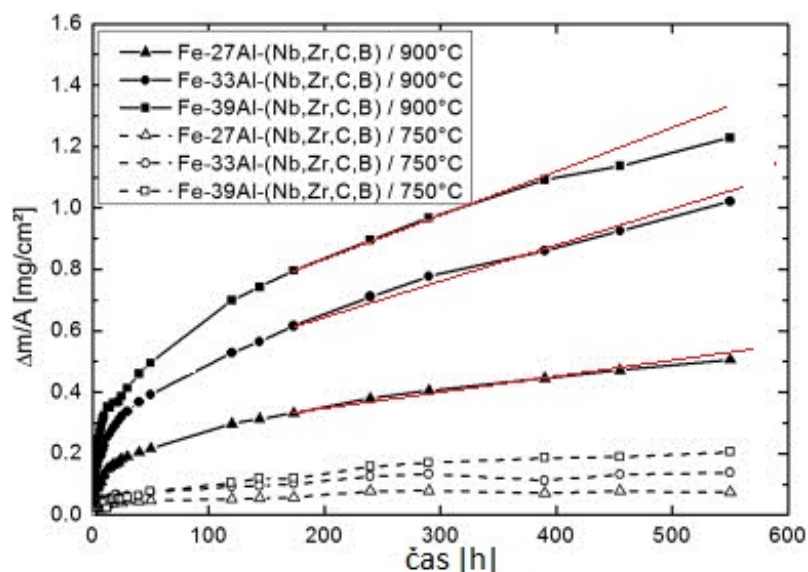
Ochranný účinek oxidu hlinitého na povrchu slitin Fe-Al je omezen na určitou dobu (tzv. oxidační životnost). Oxidační životnost je pro tyto slitiny definována jako čas, po který oxidická vrstva poskytuje ochranu materiálu. Toto období je charakterizováno pomalým růstem vrstvy oxidu hlinitého podle parabolického zákona. Pouze počáteční oxidace probíhá zrychleně vlivem tvorby méně ochranných a objemnějších oxidů hliníku a oxidů železa. Tvorbou a obnovováním v důsledku odlupování a praskání spojitě vrstvy Al_2O_3 dochází postupně k poklesu hliníku nejprve pod povrchem a pak i v celém průřezu. Jakmile poklesne obsah hliníku pod hranici potřebnou k tvorbě účinné ochranné bariéry tvořenou vrstvou Al_2O_3 , nastává zrychlená oxidace (breakway oxidation). Zrychlená oxidace je charakteristická tvorbou především málo ochranných oxidů železa. [2], [13]

2.3.1 Stanovení oxidačního chování

Korozní odolnost lze měřit či zkoumat pomocí termických analýz. Termické analýzy jsou experimentální metodikou při níž jsou studovány vlastnosti systému při tepelném zatížení. Tepelné zatížení vzorku může být cyklické (dynamické), kde je vzorek ohříván nebo ochlazován a tepelné zatížení statické, kde je vzorek zatěžován konstantní teplotou. Metody termické analýzy se rozdělují na Termogravimetrickou analýzu (TG), Diferenční termickou analýzu (DTA), Diferenční skenovací kalometrii (DSC), Termomechanická analýza (TMA), Termooptometrie (TOA) a Termoakustickou analýzu.[16]

Nejrozšířenější je Termogravimetrie. Termogravimetrie (TG) patří mezi základní termické analýzy. Tato metoda studuje hmotnostní změny, které probíhají v měřeném systému v závislosti na teplotě. Termogravimetrická metoda je ovlivněna řadou faktorů. Přípravou vzorků (navážka, homogenita), tvar a velikost nosiče (kelímek), pecní atmosféra, pecní tlak a vlhkost a teplotní režim. Výsledkem této analýzy je termogravimetrická křivka, která je závislá na hmotnosti a čase. Tato metoda se používá při sušení, dehydroxylaci, tepelnému rozkladu, tepelné oxidaci, reakce pevné a plynné fáze (koroze, oxidace, redukce). Váhový přírůstek hmotnosti po cyklickém oxidačním testu lze vidět na obrázku 2.7. Odvozenou metodou je derivační termogravimetrie (DTG), kde křivka zobrazuje rychlost hmotnostní změny na teplotě. [6] [16]

$$(\Delta m/A)^2 = k_p t \quad (2.1)$$



Obrázek 2.7: Závislost váhové přírůstku na čase při konstantní teplotě 750 °C a 900 °C, [6].

Pro porovnání oxidačního chování slitin lze stanovit tzv. parabolickou rychlostní konstantu k_p , která je dána vztahem 2.1, kde Δm je hmotnostní přírůstek, A je plocha vzorku a t je čas. Díky této rovnici, lze porovnat rychlosti oxidace zkoumaných slitin. Výsledkem této rovnice je konstanta, která má jednotku $[g^2/cm^4s^1]$. U této konstanty platí, že čím menší hodnota, tím bude méně narůstat přírůstek hmotnosti za jednotku času. Například na obrázku 2.7 můžeme vidět slitiny Fe-27Al-(Nb, Zr, C, B) což je Fe-26.6Al-0.4Nb-0.2Zr-0.4C-0.007B a Fe-33Al-(Nb, Zr, C, B) Fe-33,4Al-0.4Nb-0.2Zr-0.4C-0.007B.[6]

Tabulka 2.1: Parabolické rychlostní konstanty k_p slitin (dle vzorků) při teplotě 900 °C/500h a 550h.

Odkaz	Vzorek	Konstanta k_p [g^2/cm^4s^1]
[4]	Fe-25.7Al-0.3Zr	$2,8 \cdot 10^{-14}$
[4]	Fe-29.7Al-3.8Cr-0.3Zr-0.2C	$8,3 \cdot 10^{-14}$
[4]	Fe-26.4Al-2.8Cr-0.2Zr-0.6C	$1,1 \cdot 10^{-13}$
[6]	Fe-33.4Al-0.4Nb-0.2Zr-0.4C-0.007B	$5,0 \cdot 10^{-13}$
[6]	Fe-26.6Al-0.4Nb-0.2Zr-0.4C-0.007B	$1,1 \cdot 10^{-13}$

V rámci zkoumání oxidace při vysokých teplotách byly sledovány slitiny na bázi Fe-Al s odlišnou atomovou hmotností hliníku ve slitině s legurami niobu, zirkonia, uhlíku a chromu. Jedná se o slitiny Fe-25.7Al-0.3Zr, Fe-29.7Al-3.8Cr-0.3Zr-0.2C, Fe-26.4Al-2.8Cr-0.2Zr-0.6C, Fe-33.4Al-0.4Nb-0.2Zr-0.4C-0.007B, Fe-26.6Al-0.4Nb-0.2Zr-0.4C-0.007B. Pro každou slinu je vyobrazena konstanta k_p v tabulce 2.1. [4] [6]

2.3.2 Vliv niobu na oxidační chování Fe_3Al

Binární slitina Fe_3Al má sama o sobě dobrou oxidační odolnost. Přidáním legury niobu do slitiny, zhoršuje oxidační vlastnosti binární slitiny Fe_3Al . Slitina $Fe_3(Al, Cr)$ byla vystavena cyklickému oxidačnímu testu při 1000 °C/350h a ve slitině se nacházela legura niobu při 0,5 at.% Nb. Přidáním niobu do slitiny se zhoršila oxidační odolnost slitiny $Fe_3(Al, Cr)$ [7]. Slitina Fe-26Al-9.5Nb po creepovém testu byla žíhana na teplotu 850 °C po dobu 485 hodin. Tato slitina vykazuje dobré oxidační vlastnosti a její rychlostní parabolická konstanta k_p je $1,1 \cdot 10^{-13} \text{ g}^2/\text{cm}^4\text{s}^1$ oproti binární slitině Fe_3Al kde její rychlostní parabolická konstanta k_p je $1,0 \cdot 10^{-13}$ [11].

3 Experimentální část práce

3.1 Slitiny

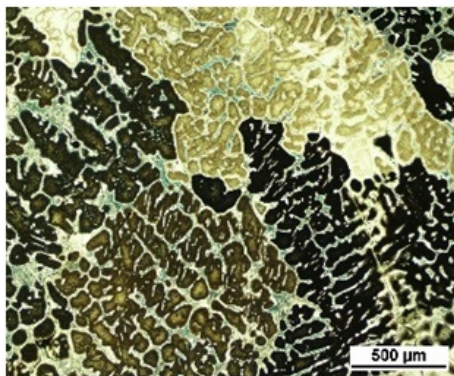
V rámci bakalářské práce byly zkoumány aluminidy železa legované ničem s odlišným obsahem uhlíku. Chemického složení je uvedeno v tabulce 3.1. Všechny slitiny byly zkoumány v základním stavu po odlití. Materiál FA5Nb byl odlit ve Velké Bíteši. Slitina FA5Nb-C byla odlita v německém ústavu Max-Planck Institut Für Eisenforschung GmbH v Düsseldorfu. Chemické složení bylo stanoveno pomocí klasické chemické analýzy. Materiál FA5Nb-C byl analyzován v laboratoři Max-Planck Institutu für Eisenforschung a chemické složení slitiny FA5Nb v laboratořích Škoda výzkum v Plzni.

Tabulka 3.1: Přehled zkoumaných vzorků

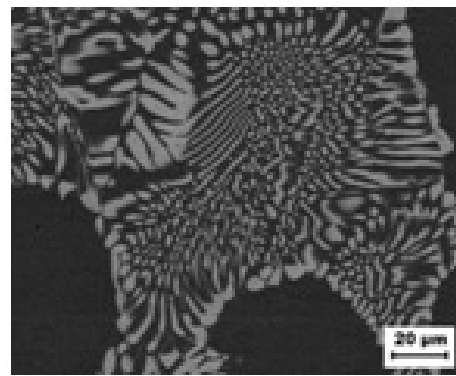
Označení vzorků	Chemické složení (at.%)			
	Fe	Al	Nb	C
FA5Nb	zbytek	27,30	4,8	0,05
FA5Nb-C	zbytek	26,10	4,94	1,42

3.1.1 Struktura slitiny FA5Nb v litém stavu

Struktura FA5Nb byla pozorována pomocí optického mikroskopu (LOM) s využitím DIC na obrázku 3.1 a také pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) na obrázku 3.2. Zrna měla nepravidelný tvar a jejich velikost se pohybovala v řádech stovek mikrometrů. Vlivem vysokého obsahu niobu ve slitině FA5Nb v litém stavu vznikala ve struktuře eutektika, která jsou tvořena precipitáty Lavesovy fáze a Fe-Al matrice. Eutektikum je zde složeno z Lavesovy fáze. Tvar precipitátů je z pravidla oválný, v některých místech však došlo k výraznému jehlicovitému prodloužení částic. [19]



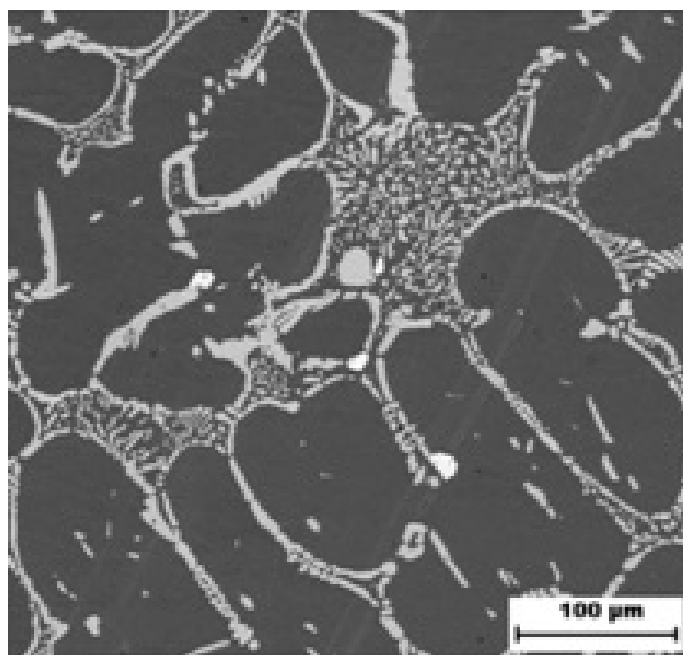
Obrázek 3.1: Struktura materiálu FA5Nb v litém stavu, LOM-DIC [19]



Obrázek 3.2: Struktura materiálu FA5Nb v litém stavu, SEM-BSE, matrice, šedá - Lavesova fáze, [19]

3.1.2 Struktura slitiny FA5Nb po žíhání při teplotě 1000 °C/50h

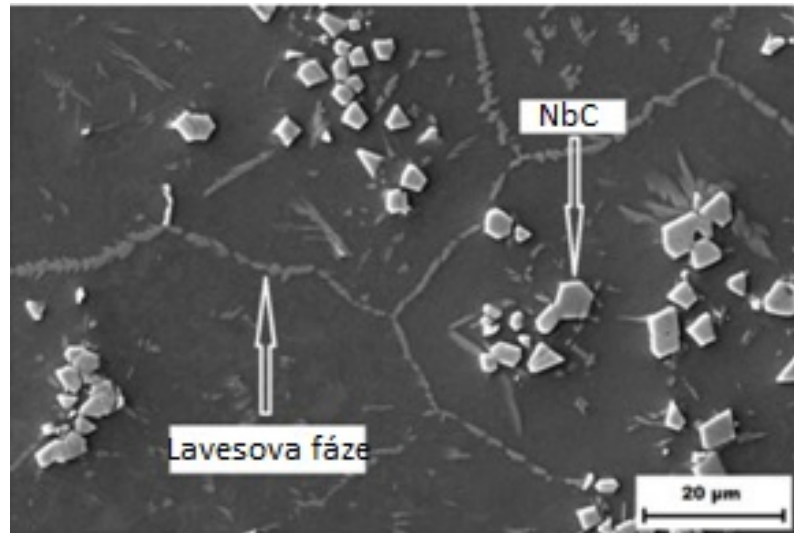
Vzorek FA5Nb byl žíhán při teplotě 1000 °C po dobu 50 hodin. Během žíhání se začaly spojovat precipitáty na okrajích eutektických oblastí, a tím vytvořily ohraničení oblastí mezi eutektikem a matricí, což je patrné z obrázku 3.3. EDX analýza potvrdila, že chemické složení matrice se po žíhání nezměnilo. Byly však nalezeny částice s obsahem niobu 25 at.% a také částice s zvýšeným obsahem niobu až 50 at.%, jejich výskyt nebyl tak častý, jako v případě s obsahem niobu 25 at.%. Částice s obsahem niobu až 50 at.% byly identifikovány jako μ - fáze se stechiometrickým vzorcem $\text{Nb}_{10}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{21}$ a obsahovaly průměrně 22,1 at.% až 24,1 at.% Al a 49,2 at.% až 50,1 at.% Nb. Za to částice s obsahem niobu 25 at.% odpovídají svým chemickým složením Lavesově fázi, která lze popsat pomocí stechiometrického vzorce $(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{Nb}$ a obsahuje přibližně 16,1 až 18,8 at.% Al a 25,1 at.% až 26,6 at.% Nb.[19]



Obrázek 3.3: Struktura materiálu FA5Nb po žíhání při teplotě 1000 °C/50h, SEM-BSE, tmavě šedá - matrice, světle šedá - Lavesova fáze [19]

3.1.3 Struktura slitiny FA5Nb-C v litém stavu

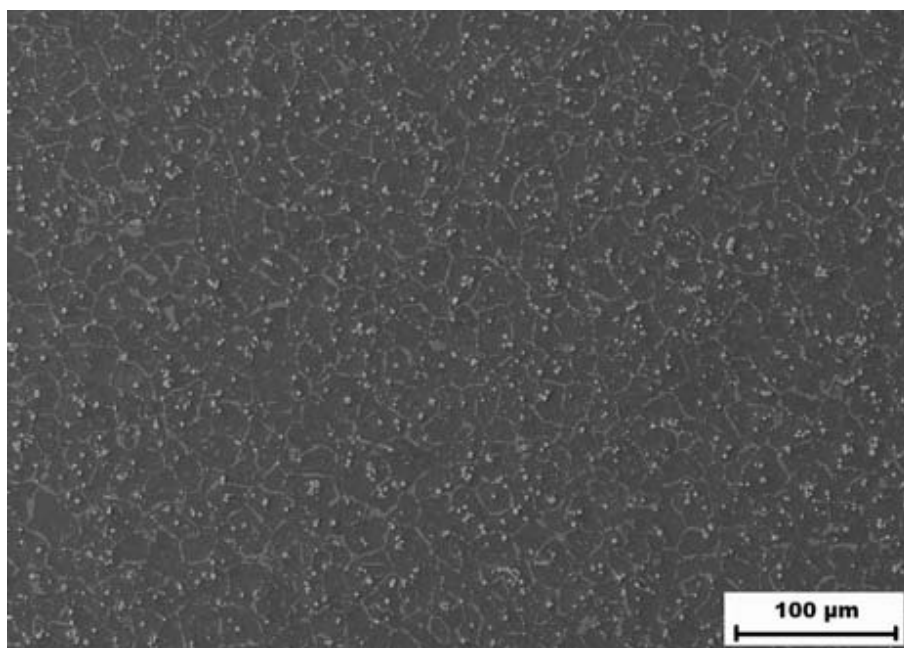
Struktura FA5Nb-C ve stavu po odlití je znázorněna na obrázku 3.4. Ve struktuře byly pomocí EDX analýzy identifikovány karbidy Nb a Lavesovy fáze, které precipitovaly v ploše zrn a jejich rozmístění bylo v litém stavu značně nerovnoměrné. Po spotřebování nedostatkového uhlíku se niob slučoval se železem a hliníkem za vzniku Lavesovy fáze $(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{Nb}$. Lavesova fáze byla pozorována především na hranicích zrn.[19]



Obrázek 3.4: Struktura materiálu FA5Nb-C v litém stavu, [19]

3.1.4 Struktura slitiny FA5Nb-C po žíhání při teplotě 1000 °C/50h

Slitina FA5Nb-C po odlití, byla žíhána při teplotě 1000 °C po dobu 50 hodin. Když porovnáme vzorek v litém stavu bez žíhání a vzorek po žíhání, lze vidět, že tepelné zpracování výrazně ovlivnilo distribuci karbidů niobu (NbC). Po žíhání jsou částice NbC rovnoměrně rozloženy po celé ploše materiálu. Po žíhání došlo nejen k přerozdělení karbidických částic, ale i k jejich částečnému zjemnění a rozpouštění. U Lavesovy fáze naopak docházelo k rychlému hrubnutí částic a jednotlivé drobné precipitáty se začaly shlukovat.[19]



Obrázek 3.5: Struktura materiálu FA5Nb-C v litém stavu po žíhání při teplotě 1000 °C/50h, SEM-BSE, tmavší šedá - matrice, světlejší šedá - Lavesova fáze, bílošedé částice - NbC, [19]

3.2 Metodika experimentu

Z polotovaru po odlití byly vzorky nařezány pomocí elektroerozivní technologie do formě válečku o přibližných rozměrech 7x20 mm. Z každé slitiny byly takto připraveny 2 vzorky. Následně byly vzorky broušeny ručně, pomocí brusného papíru. Jako brusné papíry byly použity P240 až P1200. Poté byly vzorky změřeny viz tabulka 3.2. Cyklický oxidační test byl proveden v keramické (Muflonové) peci MP4-HtCeramic na katedře materiálu na Technické univerzitě v Liberci. Korundové kelímky byly samostatně vyžihány na teplotu 1000 °C po dobu 2 hodin. Vyžihání kelímků bylo nutné kvůli stabilitě rozměrů, ustálení váhy a spálení nečistot. Vzorky byly vloženy do korundových kelímků, i s kelímky zváženy a pak vloženy do pece. Po zapnutí pece a dosažení teploty 900 °C, byla měřena doba oxidace. Po uplynutí daného časového intervalu byly vzorky ochlazeny v peci až na pokojovou teplotu přibližně 22 °C. Po každém oxidačním časovém intervalu byly vzorky slitin FA5Nb a FA5Nb-C váženy i s korundovými kelímky na váze KERN PNS 600-3 a výsledné číselné hodnoty psány do programu Microsoft excel.

Tabulka 3.2: Přehled vzorků před oxidačním testem

Materiál	plocha vzorku [mm²]	váha vzorku + kelímek před korozním testem [g]
FA5Nb-1	557,5871	55,3041
FA5Nb-C-1	454,9671	56,5142
FA5Nb-2	439,5689	56,8812
FA5Nb-C-2	551,4532	57,4514

Hmotnostní přírůstky byly zaneseny do tabulky a přepočteny na jednotku plochy mg/cm^2 . Pro zjištění oxidačního napadení byly vzorky rozříznuty pilou Delta Abrasimet cutter přibližně na polovinu. Následně se rozříznutá plocha vzorků vybrousila do roviny na brusce Phoenix Beta. Po zbroušení byly vzorky zapouzdřeny v lisu Buehler Simplimet 1000. Poté byly vzorky broušeny a leštěny na brusce Phoenix Beta. Postup broušení a leštění je vidět v tabulce 3.3. Povrch byl následně očištěn technickým lihem.

Tabulka 3.3: Parametry přípravy metalografického výbrusu

Krok	typ brusiva	čas broušení / leštění (min)	zatížení vzorků [N]	otáčky brusky (min ⁻¹)
1	brusný papír P320	3	15	200 souběžně
2	brusný papír P1200(15μm)	3	15	200 souběžně
3	suspenze Metadi Supreme 9μm	6	15	150 souběžně
4	suspenze Metadi Supreme 3μm	5	15	150 souběžně
5	suspenze Metadi Supreme 1μm	4	15	120 souběžně

3.3 Vyhodnocení oxidačního chování slitin FA5Nb a FA5Nb-C

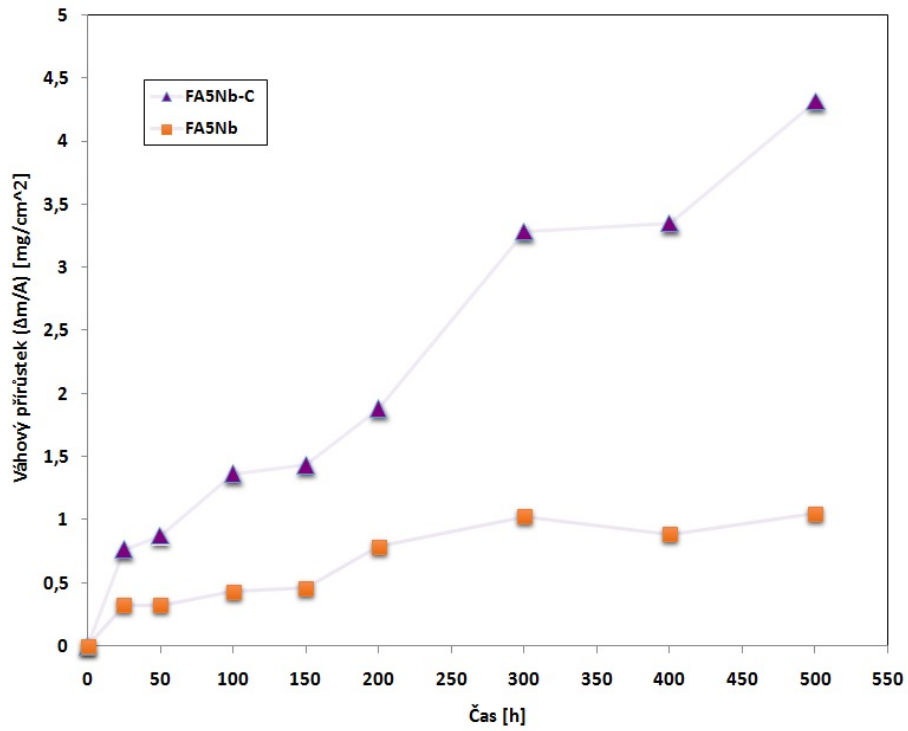
Výsledky oxidačního testu aluminidů železa FA5Nb a FA5Nb-C, jsou shrnuty v tabulce 3.4 a na grafu 3.6. U slitin FA5Nb a FA5Nb-C je patrný rychlý nárůst hmotnosti oxidační vrstvy už po 20 hodinách při konstantní teplotě 900 °C. Tento rychlý nárůst se připisuje k vzniku méně ochranným oxidům. Nejspíše se jedná o strukturní formy Al₂O₃, ale mohou se zde vyskytovat i oxidy niobu či železa. Z grafu 3.6, lze také vypořádat značný rozdíl přírůstku hmotnosti mezi slitinou FA5Nb a FA5Nb-C. Tvorba oxidického filmu byla u slitiny FA5Nb méně výrazná než u slitiny FA5Nb-C, kde tento rozdíl připisují přítomnosti uhlíku ve slitině. Pro porovnání oxidačního chování slitin, lze stanovit parabolickou rychlostní konstantu k_p . Konstantu k_p , lze vypořádat pomocí vzorce 2.1, který je uveden v kapitole 2.3. Výsledné rychlostní konstanty k_p jsou vyobrazeny v tabulce 3.5 a číselné zisky čtvercových hmotností jsou vyobrazeny v grafu 3.7.

Tabulka 3.4: Oxidační test při 900 °C

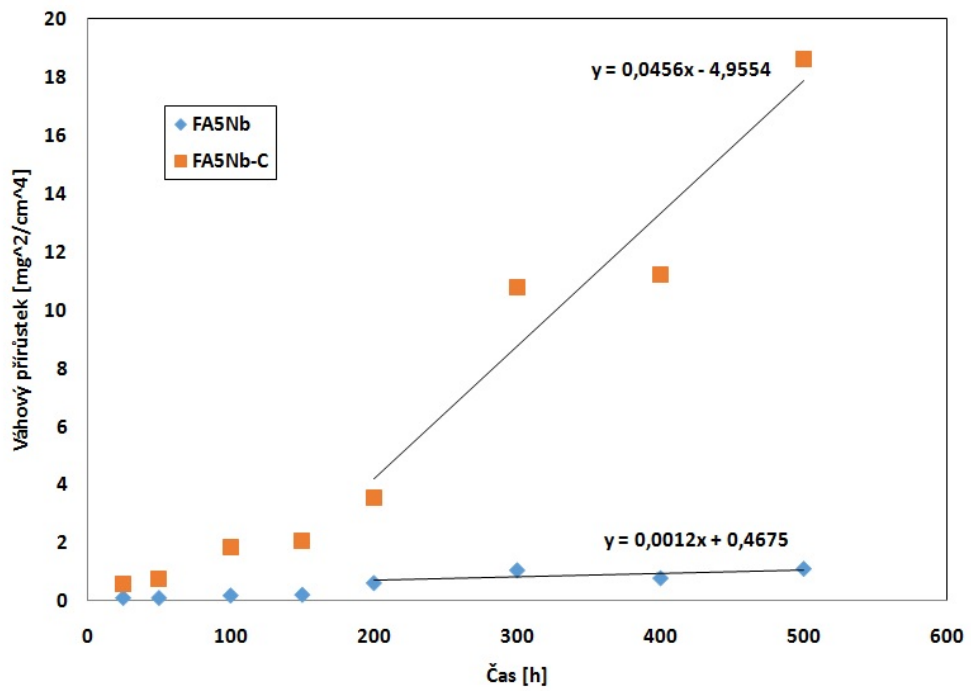
Čas [h]	Materiál	Hmotnost po korozním testu s kelímkem [g]	Váhový přírůstek [mg/cm ²]	Průměr [mg/cm ²]
25	FA5Nb-C-1	45,8881	0,7619	0,7483
	FA5Nb-C-2	45,8880	0,7346	
	FA5Nb-1	45,7357	0,3534	0,3196
	FA5Nb-2	45,7354	0,2857	
50	FA5Nb-C-1	45,8899	0,8967	0,8708
	FA5Nb-C-2	45,8886	0,8448	
	FA5Nb-1	45,7357	0,3534	0,3196
	FA5Nb-2	45,7354	0,2857	
100	FA5Nb-C-1	45,8913	1,3092	1,3617
	FA5Nb-C-2	45,8917	1,4142	
	FA5Nb-1	45,7361	0,4417	0,4297
	FA5Nb-2	45,736	0,4176	
150	FA5Nb-C-1	45,8916	1,3958	1,4304
	FA5Nb-C-2	45,8922	1,4649	
	FA5Nb-1	45,7361	0,4401	0,4580
	FA5Nb-2	45,7374	0,4758	
200	FA5Nb-C-1	45,8941	1,8111	1,8791
	FA5Nb-C-2	45,8946	1,9471	
	FA5Nb-1	45,7384	0,9501	0,7826
	FA5Nb-2	45,7371	0,6151	
300	FA5Nb-C-1	45,9010	2,9591	3,2796
	FA5Nb-C-2	45,9040	3,6001	
	FA5Nb-1	45,7391	1,1481	1,0246
	FA5Nb-2	45,7381	0,9011	
400	FA5Nb-C-1	45,9000	2,8871	3,3461
	FA5Nb-C-2	45,9050	3,8051	
	FA5Nb-1	45,7382	0,9054	0,8828
	FA5Nb-2	45,7388	0,8602	
500	FA5Nb-C-1	45,9040	3,5692	4,3127
	FA5Nb-C-2	45,9120	5,0561	
	FA5Nb-1	45,7392	1,1231	1,0492
	FA5Nb-2	45,7385	0,9752	

Tabulka 3.5: Výpočet parabolické rychlosti slitiny FA5Nb a FA5Nb-C

Odkaz	Vzorek	Konstanta k_p [g ² /cm ⁴ s ¹]
Tato práce	FA5Nb-C	1, 8.10 ⁻¹¹
Tato práce	FA5Nb	3, 3.10 ⁻¹³



Obrázek 3.6: Závislost váhového přírůstku na čase při konstantní teplotě 900 °C.



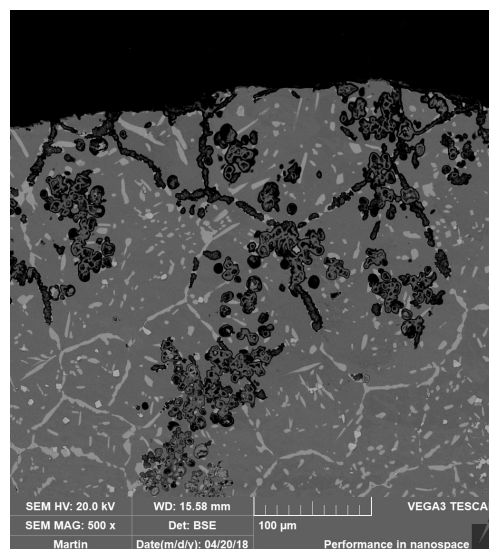
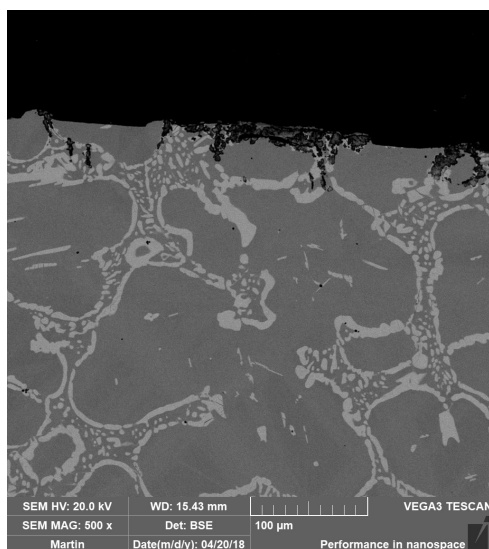
Obrázek 3.7: Zisk čtvercové hmotnosti jako funkce času pro cyklickou oxidaci slitin FA5Nb a FA5Nb-C při konstantní teplotě 900 °C.

3.3.1 Analýza oxidačního napadení slitin FA5Nb a FA5Nb-C

Oxidace vstupuje do slitin selektivně podél fází a precipitátů bohatých na niob, viz obrázek 3.8 a 3.9. Hloubka do které oxidace pronikla byla měřena pomocí optického mikroskopu viz tabulka 3.6. Z tabulky lze vidět, že u slitiny FA5Nb je průměrná hloubka vniknutí oxidů do struktury 29,3 μm narozdíl od slitiny FA5Nb-C, kde průměrná hloubka vniknutí oxidů do struktury je téměř 10x větší než u slitiny FA5Nb tj. 270,1 μm . U slitiny FA5Nb-C, lze vyzorovat velké výkyvy průniků oxidů do struktury slitiny, které jsou zřejmé z obrázku 3.9 a také z tabulky 3.6 .

Tabulka 3.6: Hloubka oxidační vrstvy při 900 °C

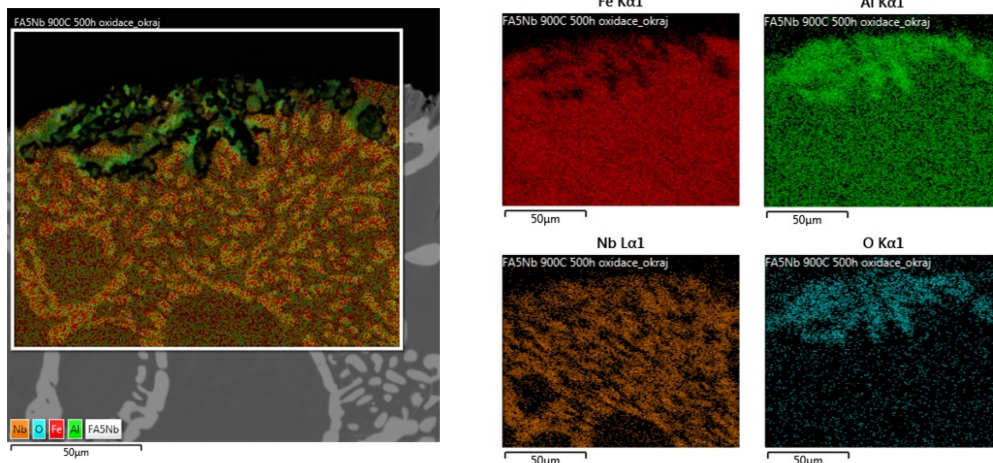
Označení měření	Hloubka vniknutí [μm]	
	FA5Nb	FA5Nb-C
1	55,5	371,9
2	31,5	231,6
3	41,7	150,7
4	26,9	76,8
5	10,8	252,9
6	15,4	356,8
7	47,5	392,3
8	19,3	196,2
9	29,7	289,2
10	14,7	382,4
Průměr	29,3	270,1
σ	14,3	112,2



Obrázek 3.8: Slitina FA5Nb po oxidačním testu, sledováno pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (BSE). Obrázek 3.9: Slitina FA5Nb-C po oxidačním testu, sledováno pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (BSE).

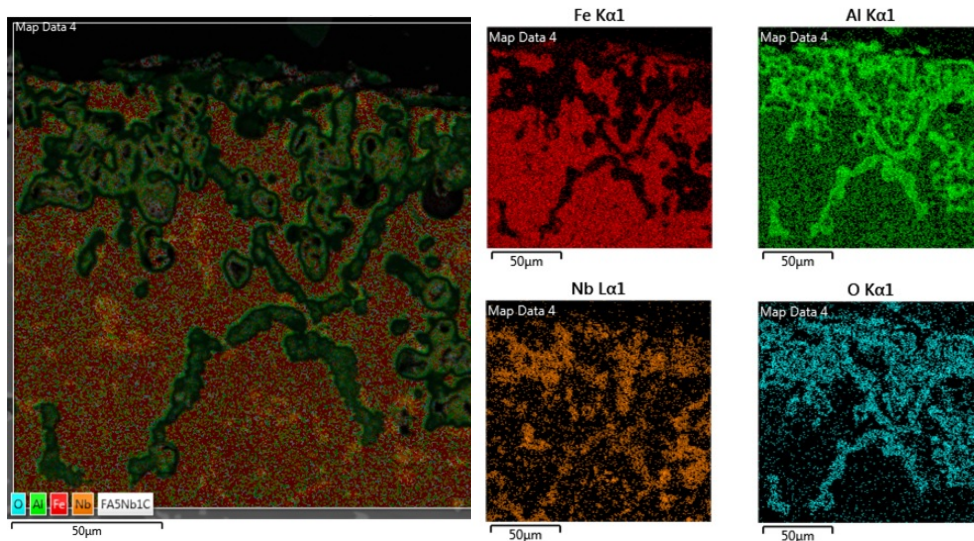
Na slitiny FA5Nb a FANb-C byla aplikovaná EDX analýza, aby bylo zjištěno rozložení chemických prvků a složení oxidů ve struktuře testovaných slitin. Detail povrchu slitiny FA5Nb můžeme vidět na obrázku 3.10 a zastoupení prvků, které se v měřené oblasti vyskytují a jsou barevně odlišeny na obrázku 3.11. Z obrázků lze vypočítat, že největší zastoupení v matrici má železo a hliník. V oxidické vrstvě má největší zastoupení hliník, kyslík a méně je tu zastoupen niob. Proto se lze domnívat, že okraje jsou složeny převážně z oxidů hlinitého a malého množství oxidů niobu. Na obrázku 3.12 vidíme EDX analýzu pro slitinu FA5Nb-C, a prvky které jsou zastoupeny v měřené oblasti můžeme vidět na obrázku 3.13. Zastoupení prvků ve struktuře se nějak výrazně neliší od slitiny FA5Nb. Oxidy jsou zde tvořeny převážně prvky hliníku, kyslíku a méně zastoupen je zde niob. Jako u slitiny FA5Nb se můžeme domnívat, že oxidy jsou zde tvořeny oxidem hlinitým Al_2O_3 , oxidy niobu či oxidy železa.

Rozložení oxidů ve slitině FA5Nb-C bylo analyzováno také pomocí liniové EDX analýzy, která je schopná identifikovat složení podél určité linie, viz obrázek 3.14. Z obrázku 3.14 je zřejmé že, na délce 15 až 19 μm (oxid světlý) je vysoké zastoupení kyslíku s hliníkem, tudíž se můžeme domnívat, že se jedná o oxid hlinitý. Na délce 20 až 30 μm (oxid tmavý) se nejspíše bude jednat o oxid niobu. A v intervalech od 0-10 μm , 30-35 μm a 55-67 μm se vyskytuje velké procento železa a hliníku a jedná se o matrici. Také si můžeme povšimnout, že na linii v intervalu od 35 do 40 μm ,



Obrázek 3.10: Slitina FA5Nb po oxidačním testu sledováno EDX anlyzou.

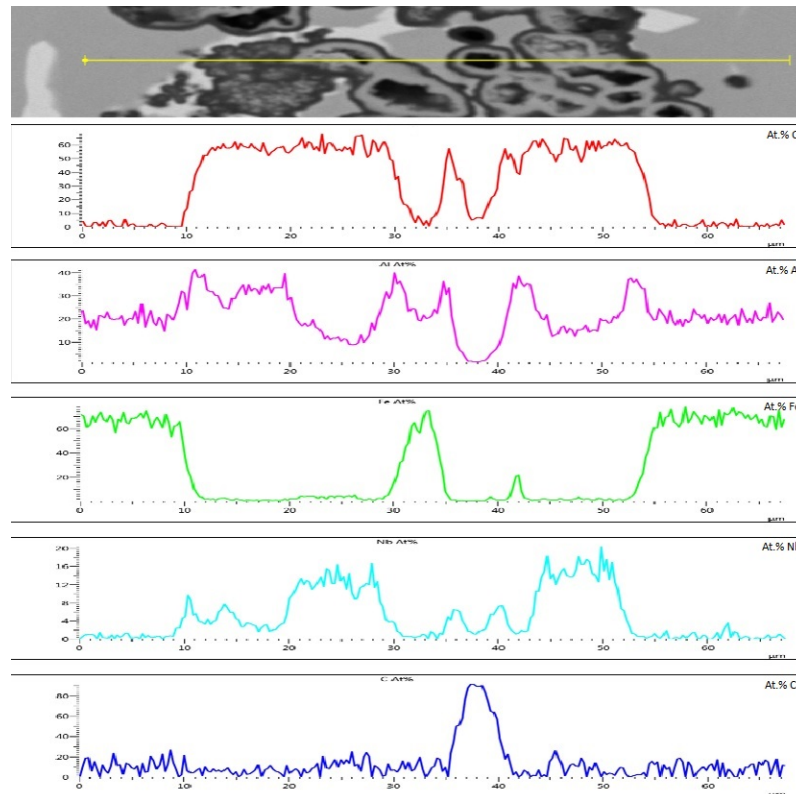
Obrázek 3.11: Slitina FA5Nb po oxidačním testu sledováno EDX anlyzou, Fe - červená, Al - zelená, Nb - oranžová, O - modrá.



Obrázek 3.12: Slitina FA5Nb-C po oxidačním testu sledováno EDX anlyzou.

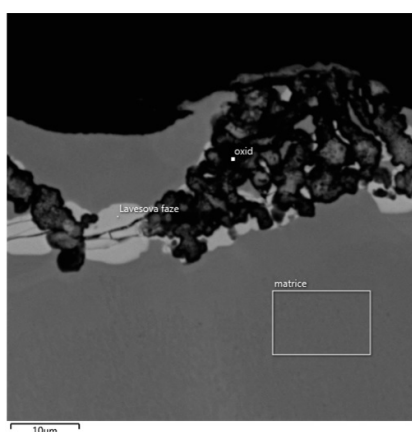
Obrázek 3.13: Slitina FA5Nb-C po oxidačním testu sledováno EDX anlyzou, Fe - červená, Al - zelená, Nb - oranžová, O - modrá.

zde převažuje pouze uhlík, z tohoto poznatku se nejspíše jedná o poruchu (dutinu) ve sledované struktuře.

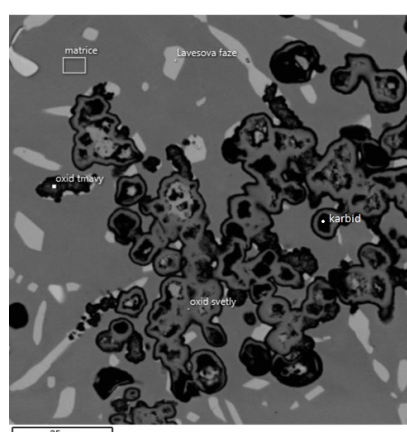


Obrázek 3.14: Slitina FA5Nb-C po oxidačním testu sledováno liniovou EDX anlyzou, O - červená, Fe - zelená, Nb - modrá, Al - ružová, C - uhlík .

Pro lepší identifikaci fází v povrchu byla také použita bodová EDX analýza a výsledky můžeme vidět na obrázku 3.15 a přehled chemického složení v tabulce 3.7 pro slitinu FA5Nb. A EDX analýzu pro slitinu FA5Nb-C můžeme vidět na obrázku 3.16 a chemické složení prvků v tabulce 3.8. U slitiny FA5Nb-C je značný rozdíl mezi oxidem tmavým a oxidem světlým a to v rozdílu množství železa, niobu a kyslíku ve slitině viz tabulka 3.8. Matrice u slitiny FA5Nb-C se nějak výrazně neliší od slitiny FA5Nb. Ale na rozdíl od slitiny FA5Nb je zde hojně zastoupen i uhlík. Uhlík díky své afinitě k niobu tvoří ve slitině karbidy niobu (NbC).



Obrázek 3.15: Bodové měření slitiny FA5Nb 500h/900 ° C pomocí EDX analýzy.



Obrázek 3.16: Bodové měření slitiny FA5Nb-C 500h/900 ° C pomocí EDX analýzy.

Tabulka 3.7: Přehled chemického složení slitiny FA5Nb pomocí EDX analýzy viz obrázek 3.15

Označení oblastí	Chemické složení (at.%)			
	Fe	Al	Nb	O
oxid	25,9	38,5	6,3	29,3
matrice	72,1	26,8	1,1	0
Lavesova fáze	54,8	18,9	26,3	0

Tabulka 3.8: Přehled chemického složení slitiny FA5Nb-C pomocí EDX analýzy viz obrázek 3.16

Označení oblastí	Chemické složení (at.%)				
	Fe	Al	Nb	O	C
oxid světlý	6,9	27,0	8,1	57,9	0
oxid tmavý	59,7	26,10	0,4	13,8	0
matrice	76,1	23,3	0,6	0	0
karbid	5,9	1,3	35,0	1,42	57,9
Lavesova fáze	65,0	18,2	16,8	0	0

4 Diskuse

Má bakalářská práce se zabývá vysokoteplotním oxidačním chováním aluminidů železa na bázi Fe_3Al legovaných niobem. Cílem mé bakalářské práce je prozkoumat vliv niobu a uhlíku na oxidační chování aluminidů železa.

4.1 Porovnání oxidačního chování slitin FA5Nb, FA5Nb-C a jiných slitin

Oxidační odolnost binární slitiny na bázi Fe_3Al je velmi dobrá. Proto legování může způsobit zhoršení oxidační odolnosti výsledné slitiny, viz tabulka 4.1. V případě legování 5 at.% Nb dochází přibližně k trojnásobnému zvýšení parabolické rychlostní konstanty k_p oproti binární slitině Fe_3Al . Oxidační odolnost slitiny FA5Nb je však stále velmi vysoká.

K výraznému snížení oxidační odolnosti slitiny FA5Nb, nastává přidáním uhlíku 1,42 at.% C. Výsledný přírůstek hmotnosti slitiny FA5Nb-C je přibližně čtyřikrát větší než u slitiny FA5Nb, viz tabulka 3.4 a rychlostní parabolická konstanta je přibližně o dva řády vyšší než u slitiny FA5Nb, viz tabulka 4.1. Oxidy u slitiny FA5Nb-C vstupují až do průměrné hloubky 270,1 μm , oproti slitině FA5Nb, kde průměrná hloubka vniknutí oxidů do struktury je 29,3 μm viz podkapitola 3.3.1. Výzkum oxidů na povrchu a v řezu slitin pomocí optické mikroskopie a SEM, odhalil že okuje se skládají převážně z oxidu hlinitého, dále pak z oxidu niobu a železa. To je dáno přednostní oxidací precipitátu bohatých na niob. Složení okujů u obou testovaných slitin je obdobné.

V tabulce 4.1 jsou uvedeny odlišné slitiny aluminidů železa s jinými legurami nebo s jiným obsahem stejných legur. Z tabulky je viditelné, že nejlepší korozní odolnost při 900 °C má slitina Fe-25.7Al-0.3Zr, která obsahuje pouze leguru zirkonia. A slitina Fe-29.7Al-3.8Cr-0.3Zr-0.2C, která obsahuje chrom, zirkonium a malé množství uhlíku.

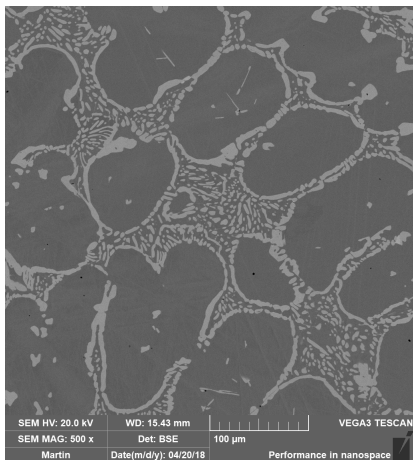
Tabulka 4.1: Parabolická rychlostní konstanta slitin FA5Nb a FA5Nb-C a dalších slitin při teplotě 900 °C/500h.

Odkaz	Vzorek	Konstanta k_p [g^2/cm^4s^1]
Tato práce	FA5Nb-C(Fe-27.3Al-4.9Nb-1.4C)	1, 8.10 ⁻¹¹
Tato práce	FA5Nb(Fe-27.3Al-4.8Nb)	3, 3.10 ⁻¹³
[11]	Fe ₃ Al (Fe-25Al)	1, 0.10 ⁻¹³
[4]	Fe-25.7Al-0.3Zr	2, 8.10 ⁻¹⁴
[5]	Fe-29.7Al-3.8Cr-0.3Zr-0.2C	8, 3.10 ⁻¹⁴
[5]	Fe-26.4Al-2.8Cr-0.2Zr-0.6C	1, 1.10 ⁻¹³
[6]	Fe-33.4Al-0.4Nb-0.2Zr-0.4C-0.007B	5, 0.10 ⁻¹³
[6]	Fe-26.6Al-0.4Nb-0.2Zr-0.4C-0.007B	1, 1.10 ⁻¹³

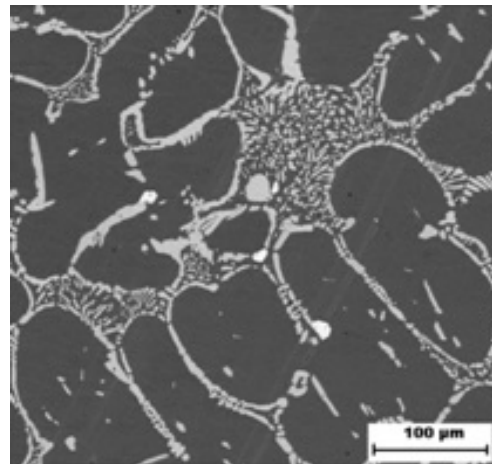
4.2 Porovnání struktur slitin FA5Nb a FA5Nb-C

V průběhu oxidačních testů se také mění vnitřní struktura slitin. Porovnáním struktury slitin FA5Nb po odlití (as cast) a strukturou FA5Nb po cyklickém oxidačním testu při 900 °C/500h, se liší co do tvaru a velikosti precipitátu Lavesovy fáze, tak ohraničením oblastí mezi eutektikem a matricí. Komparace struktur slitin FA5Nb-C po odlití a FA5Nb-C při 900 °C/500h jsou odlišné v distribuci karbidických částic a u Lavesovy fáze se drobné precipitáty začaly shlukovat.

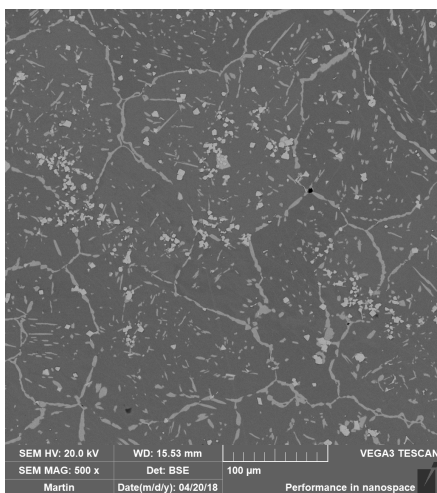
U slitiny FA5Nb a FA5Nb-C můžeme porovnat struktury, a to po žíhání při teplotě 1000 °C/50h a cyklickém oxidačním testu 900 °C/500h. Strukturu slitiny FA5Nb po cyklickém oxidačním testu 900 °C/500h můžeme vidět na obrázku 4.1 a strukturu po žíhání při teplotě 1000 °C/50h vidíme na obrázku 4.2. U struktury FA5Nb si můžeme povšimnout, že precipitáty Lavesovy fáze se nějak výrazně neliší ve velikosti útvarů a charakteru rozložení. Podobně také můžeme porovnat slitinu FA5Nb-C, která taktéž byla žíhána při teplotě 1000 °C/50h a vystavena cyklickému oxidačnímu testu při 900 °C/500h, jak už bylo zmíněno výše, tak zásadní rozdíl byl v obsahu uhlíku ve slitině. Struktura slitiny FA5Nb-C vykazovala tvorbu částic karbidů NbC už ve stavu pod odlití, viz podkapitola 3.1.3. Slitina FA5Nb-C po žíhání při teplotě 1000 °C/50h vykazovala rovnoměrné rozložení částic karbidu niobu po celé ploše materiálu, viz obrázky 4.3 a 4.4. Strukturální rozdíl mezi slitinou FA5Nb a FA5Nb-C je ve frakčním podílu lavesových fází, kde u slitiny FA5Nb se produkovalo eutektikum, tvořené shluky precipitátů. Jejich tvar byl zpravidla "kruhový". Narozdíl u slitiny FA5Nb-C se precipitáty lavesovy fáze srážely do tvaru "jehliček" a zbytkový niob se začal vázat na uhlík. To způsobilo tvorbu karbidických částic.



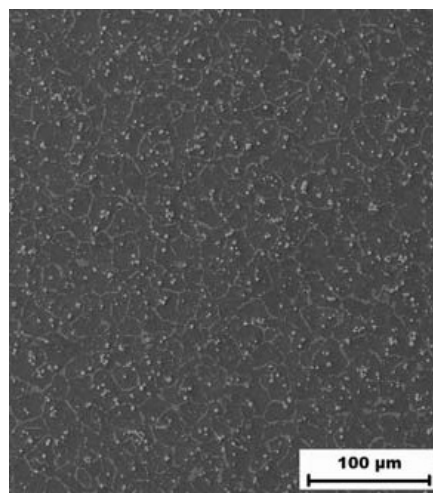
Obrázek 4.1: Struktura materiálu FA5Nb po cyklickém oxidačním testu při teplotě 900 ° C/500h,(BSE).



Obrázek 4.2: Struktura materiálu FA5Nb po žíhání při teplotě 1000 ° C/50h, SEM-BSE.



Obrázek 4.3: Struktura materiálu FA5Nb-C po cyklickém oxidačním testu při teplotě 900 ° C/500h,(BSE).



Obrázek 4.4: Struktura materiálu FA5Nb-C po žíhání při teplotě 1000 ° C/50h, SEM-BSE.

5 Závěr

V rámci bakalářské práce byly provedeny oxidační testy slitin FA5Nb a FA5Nb-C při 900 °C/500h a výsledky lze shrnout takto:

Přítomnost 5 at.% Nb ve slitině Fe₃Al (slitina FA5Nb) způsobuje zhoršení oxidačního odolnosti při porovnání s binární slitinou, přesto si zachovává velmi dobrou oxidační odolnost při teplotě 900 °C.

Přidáním uhlíku do slitina FA5Nb dochází k razantnímu zvýšení parabolické rychlostní konstanty k_p (zhruba o dva řády) a tím dochází ke snížení oxidační odolnosti. Oxidace také vstupuje do větších hloubek materiálu.

Struktura slitiny FA5Nb se mění vlivem dlouhodobého žíhání při 900 °C/500h minimálně, dochází ke spojování Lavesových částic na okrajích eutektických oblastí, podobně jako po žíhání 1000 °C/50h.

U slitiny FA5Nb-C vlivem žíhání při teplotě 900 °C/500h nedošlo k výrazným změnám ve struktuře, liší se pouze v rozmístění karbidických částic oproti slitině FA5Nb-C při teplotě 1000 °C/50h.

Literatura

- [1] Fully epitaxial C1b-type NiMnSb half-Heusler alloy films for current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance devices with a Ag spacer. EU, 17 December 2015.
Dostupné z: <https://www.nature.com/articles/srep18387>
- [2] *Moderní materiály*, první. Liberec: Vysokoškolský podnik liberec, 2014. ISBN 978-80-7494-154-2.
- [3] Kristallstruktur Zementit. Germany, 6 August 2009.
Dostupné z: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Kristallstruktur_Zementit.png
- [4] A. Hotař and P. Kejzlar and M. Palm and J. Mlnářík. The effect of Zr on high-temperature oxidation behaviour of Fe₃Al-based alloys. *Corrosion Science*, ročník 100, 2015: s. 147 – 157, ISSN 0010-938X, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.07.016>.
Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X15300135>
- [5] A. Hotař and M. Palm and P. Kratochvíl and V. Vodičková and S. Daniš. High-temperature oxidation behaviour of Zr alloyed Fe₃Al-type iron aluminide. *Corrosion Science*, ročník 63, 2012: s. 71 – 81, ISSN 0010-938X, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.05.027>.
Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X12002739>
- [6] D. Janda and H. Fietzek and M. Galetz and M. Heilmaier. The effect of micro-alloying with Zr and Nb on the oxidation behavior of Fe₃Al and FeAl alloys. *Intermetallics*, ročník 41, 2013: s. 51 – 57, ISSN 0966-9795, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.04.016>.
Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0966979513001313>
- [7] Ni Jiansen and Wan Xiaojing and Wang Qing and Cheng Xiaoying and Liu Weimin and Zhang Xingyao. The cyclic oxidation behaviors of Fe₃(Al, Cr, Zr) and Fe₃(Al, Cr, Nb) intermetallic compound at high temperature. *Journal*

- of Shanghai University (English Edition)*, ročník 1, č. 1, 1997: s. 79–82, ISSN 1007-6417, DOI:10.1007/s11741-997-0049-6.
Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11741-997-0049-6>
- [8] Petr Kratochvíl and Pavel Lukáč and Boris Sprušil. *Úvod do fyziky kovů*, Vyd. 1. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1984.
- [9] Jiří Machuta and Iva Nová. *Fyzikální metalurgie*, Vydání první. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2015. ISBN 978-80-7494-197-9.
- [10] McKamey, C.G. and DeVan, J.H. and Tortorelli, P.F. and Sikka, V.K.. A review of recent developments in Fe₃Al-based alloys. *Journal of Materials Research*, ročník 6, č. 8, 1991: str. 1779–1805, DOI:10.1557/JMR.1991.1779.
- [11] Srdjan Milenkovic and Martin Palm. Microstructure and mechanical properties of directionally solidified Fe–Al–Nb eutectic. *Intermetallics*, ročník 16, č. 10, 2008: s. 1212 – 1218, ISSN 0966-9795, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2008.07.007>.
Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0966979508001544>
- [12] D.G. Morris and L.M. Requejo and M.A. Muñoz-Morris. A study of precipitation in DO₃ ordered Fe–Al–Nb alloy. *Intermetallics*, ročník 13, č. 8, 2005: s. 862 – 871, ISSN 0966-9795, DOI:<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2005.01.008>.
Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0966979505000361>
- [13] M. Palm. Concepts derived from phase diagram studies for the strengthening of Fe–Al-based alloys. *Intermetallics*, ročník vol. 13, č. issue 12, 2005: s. 1286–1295, ISSN 09669795, DOI:10.1016/j.intermet.2004.10.015.
Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0966979505000737>
- [14] U. Prakash. 2 - Intermetallic matrix composites based on iron aluminides. In: *Intermetallic Matrix Composites*, editace R. Mitra, Woodhead Publishing, 2018, ISBN 978-0-85709-346-2, s. 21 – 35, DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-346-2.00002-9>.
Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857093462000029>
- [15] G. Sauthoff. *Intermetallics*, 1995. New York: VCH, c1995. ISBN 9783527293209.

- [16] Petr Slobodian. *Termická analýza materiálů*, Vyd. 1. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2014. ISBN isbn978-80-7454-403-3.
- [17] F Stein and M Palm and G Sauthoff. Structure and stability of Laves phases. Part I. Critical assessment of factors controlling Laves phase stability. *Intermetallics*, ročník 12, č. 7, 2004: s. 713 – 720, ISSN 0966-9795, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2004.02.010>, intermetallic and Advanced Metallic Materials - A Symposium Dedicated to Dr. C.T. Liu, 3-6 March 2003, San Diego, CA, USA.
Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0966979504000500>
- [18] F. Stein and M. Palm and G. Sauthoff. Mechanical properties and oxidation behaviour of two-phase iron aluminium alloys with $Zr(Fe,Al)_2$ Laves phase or $Zr(Fe,Al)_{12-1}$ phase. *Intermetallics*, ročník 13, č. 12, 2005: s. 1275 – 1285, ISSN 0966-9795, DOI:<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2004.08.013>, discussion Meeting on the Development of Innovative Iron Aluminium Alloys.
Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0966979505000725>
- [19] Martin Švec. *Struktura a vysokoteplotní mechanické vlastnosti aluminidů železa s karbidotvornými příměsemi niobem a zirkoniem*. Katedra materiálů na TUL, 2016. Disertační práce. Technická univerzita v Liberci.

A Obsah přiloženého CD

Přiložené CD obsahuje:

- text bakalářské práce
 - bakalarska_prace_2019_jakub_flek.pdf