



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

**STUDIUM STRUKTURY MATERIÁLŮ VYROBENÝCH
TECHNIKOU SPS Z BINÁRNÍCH SMĚSÍ PRÁŠKŮ**

MICROSTRUCTURE STUDY OF SPS COMPACTED METALLIC BINARY MATERIALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Tomáš Mikuš

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Vít Jan, Ph.D.

BRNO 2016

Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Student:	Tomáš Mikuš
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Materiálové inženýrství
Vedoucí práce:	doc. Ing. Vít Jan, Ph.D.
Akademický rok:	2015/16

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

Studium struktury materiálů vyrobených technikou SPS z binárních směsí prášků

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Analyzujte mikrostrukturu bezprostředně po kompaktaci metodou SPS a navrhnete další tepelné zpracování pro přípravu intermetalických materiálů ze směsí reagujících prášků.

Cíle bakalářské práce:

Orientace v oboru intermetalik a práškové metalurgie, aplikace metalografických technik. Interpretace DSC měření.

Seznam literatury:

Paul Shewmon: Diffusion in Solids. Minerals, Metals & Materials Society, 1989

Bartosz A. Grzybowski: Chemistry in Motion, Reaction-Diffusion Systems for Micro- and Nanotechnology. Wiley, 2009

Gerhard Sauthoff: Intermetallics. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2015/16

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá aluminidy železa a tuhými roztoky na bázi Fe-Cu. Literární studie se zabývá intermetalickými materiály a jejich použitím. Dále se zabývá materiály na bázi Fe-Cu, práškovou metalurgií, mezi níž patří SPS, a nakonec difúzí. V praktické části bylo použito vzorků vyrobených technikou SPS pro strukturní a termickou (DSC) analýzu.

Klíčová slova

Intermetalika, systémy Fe-Cu a Fe-Al, prášková metalurgie, spark plasma sintering, difúze

ABSTRAKT

Bachelor's thesis deals iron aluminides and solid solutions Fe-Cu. In literature analysis are intermetallic materials and their use. Fe-Cu solutions, powder metallurgy, SPS technique and diffusion. In experimental part was used specimens made by SPS to structure and thermic analysis.

Key words

Intermetallics, systems Fe-Cu and Fe-Al, powder metallurgy, spark plasma sintering, diffusion

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

MIKUŠ, T. *Studium struktury materiálů vyrobených technikou SPS z binárních směsí prášků*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2016. 47 s.
Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Vít Jan, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma *Studium struktury materiálů vyrobených technikou SPS z binárních směsí prášků* vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, které jsou uvedeny a řádně citovány v seznamu použité literatury této práce.

Datum: 26. 5. 2016

.....
Tomáš Mikuš

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěl poděkovat doc. Ing. Vítu Janovi, Ph.D. za vedení a veškerou pomoc při tvorbě této práce. Další poděkování patří zejména mé manželce, která mě při všech nesnázích věrně povzbuzovala.

OBSAH:

1 CÍLE PRÁCE	9
2 ÚVOD	10
3 TEORETICKÁ ČÁST	11
3.1 Intermetalika	11
3.2 Vlastnosti vybraných kovů	12
3.2.1 Železo.....	12
3.2.2 Měď.....	13
3.2.3 Hliník.....	14
3.2.4 Intermetalika vznikající z Fe, Cu, Al	15
3.3 Systém FeCu	15
3.3.1 Binární fázový diagram Fe-Cu.....	15
3.3.2 Slitiny FeCu	16
3.3.3 Tepelné stárnutí FeCu	17
3.4 Systém FeAl	18
3.4.1 Binární fázový diagram Fe-Al	18
3.4.2 Aluminidy železa	19
3.5 Techniky práškové metalurgie	20
3.5.1 Spark plasma sintering	21
3.6 Difúze	22
3.6.1 Mechanismy difúze	23
3.6.2 První Fickův zákon	25
3.6.3 Druhý Fickův zákon.....	25
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
4.1 Experimentální metody	26
4.1.1 Světelná mikroskopie	26
4.1.2 Elektronová mikroskopie	26
4.1.3 Diferenciální skenovací kalorimetrie	26
4.1.4 Měření mikrotvrdosti	27
4.2 Experimentální materiál	27
4.3 Příprava vzorků	28
4.4 Výsledky experimentů	28
4.4.1 Vzorek FeAl (40:60 at.%)	28
4.4.2 Vzorek FeAl (60:40 at.%)	33
4.4.3 Vzorek FeCu (50:50 at.%)	37
5 DISKUZE VÝSLEDKŮ	41
6 ZÁVĚR	43
7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	44
8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	47

1 CÍLE PRÁCE

Cílem literární studie je orientace v oborech intermetalických materiálů a práškové metalurgie. Zřetel je kladen zejména na systémy Fe-Al a Fe-Cu, přičemž jsou k oběma systémům přiloženy binární rovnovážné diagramy a jsou popsáni hlavní zástupci těchto materiálů. Dále je popsána technologie SPS, jíž byly vyrobeny zkušební vzorky a poté difúze. Cílem experimentální části je strukturní a termická analýza vzorků z binárních směsí prášků vyrobených SPS technikou. Bylo použito světelné mikroskopie, elektronové mikroskopie a DSC analýzy.

2 ÚVOD

Intermetalika získávají v posledních letech stále větší pozornost, kvůli velkému potenciálu jejich použití. Často je dokonce uváděno, že jejich použití je v některých aplikacích až nenahraditelné. Intermetalika tvoří velkou skupinu kovů a jejich názvy jsou odvozeny od kovů, ze kterých vznikají. Známe aluminidy železa, niklu a titanu, dále pak silicidy, sloučeniny niklu s titanem a mnohé další. Tato práce se zabývá aluminidy železa a materiály na bázi Fe-Cu.

V průběhu let, kdy byly zejména aluminidy zkoumány pro svou korozivzdornost za zvýšených teplot při současně nižší měrné hmotnosti, než je tomu u korozivzdorných ocelí, bylo objeveno, že některá intermetalika mají velmi zajímavé vlastnosti, jako jsou např. velká elektrická vodivost, superplasticita, pseudoplasticita, biokompatibilita či tvarová paměť. I přes tyto zajímavé vlastnosti zůstává pravdou, že jsou intermetalika obecně tvrdá a křehká a jejich výroba je problematická. Jednou z potenciálních metod výroby aluminidů je technika SPS (spark plasma sintering), což je předmětem této bakalářské práce.

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Intermetalika

Intermetalika je souhrnné a zkrácené označení pro materiály tvořené intermetalickými fázemi. Jde o fáze, které vznikají kombinací různých kovů. Ze dvou základních kovů může napříč binárním diagramem vzniknout více intermetalik o různých koncentracích, z toho plyne, že takto vzniklých fází je v některých případech velké množství. Nejjednodušší definice pro intermediární fáze obecně říká, že intermetalika mají odlišnou krystalovou mřížku než základní kovy, z kterých vznikají. Zájem o tyto materiály, jakožto o novou třídu konstrukčních materiálů, stále roste. Mimo jiné jsou zajímavé možnostmi použití při vysokých teplotách a svými dalšími fyzikálními vlastnostmi. [1]

Použití intermetalik je široké. Jsou používány ve vojenství, leteckém průmyslu, zdravotnictví a samozřejmě ve strojírenství. Šíře a někdy i nenahraditelnost jejich použití je dána často unikátními vlastnostmi, jako jsou například nízká hustota, pseudoplasticita, superplasticita, tvarová paměť, odolnost proti korozi či biokompatibilita. Dalšími charakteristickými vlastnostmi jsou tvrdost, křehkost a přesný bod tání. [2] [3]

Intermetalika jsou tvořena intermediárními fázemi a mají tedy obvykle povahu chemických sloučenin. Je zajímavé, že i když jsou oba základní kovy nemagnetické, tak výsledné intermetalikum může být ferromagnetické i silně paramagnetické, což je způsobeno rozdílnou krystalovou mřížkou. Vznik těchto fází je možný vícero způsoby, buď přeměnou tuhých roztoků stejného složení (např. fáze σ v soustavě Fe-Cr), rozpadem tuhých roztoků (např. slitiny typu Al-Cu), peritektickou reakcí nebo přímou krystalizací z taveniny. [3]

Chemické složení intermetalik velmi často zaujímá určitou koncentrační oblast, ve které tyto fáze existují a jen výjimečně reálně pozorované fáze odpovídají přesně stechiometrickému koeficientu. Na tento jev můžeme nahlížet jako na vzájemnou rozpustnost chemické sloučeniny a jejích složek v tuhém stavu. Poměrně velkou šířku této koncentrační oblasti můžeme zdůvodnit dobrou rozpustností alespoň jedné komponenty v chemické sloučenině, která se tudíž chová jako tuhý roztok.

Intermetalika lze rozdělit na:

- valenční sloučeniny
- elektronové sloučeniny
- sloučeniny určené velikostním faktorem

Sloučeniny určené velikostním faktorem zahrnují intersticiální sloučeniny, Lavesovy fáze a fáze σ . [3]

3.2 Vlastnosti vybraných kovů

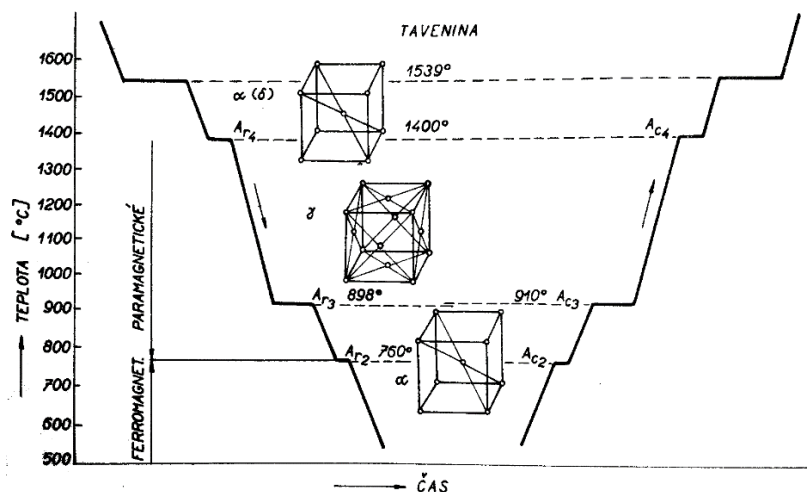
3.2.1 Železo

Železo je technicky nejuniverzálnější a ekonomicky nejdůležitější kov používaný na nejrůznější konstrukce i magnetické materiály, z nichž se většina nazývá oceli. Se zvyšující se teplotou železo podstoupí dvě alotropické přeměny a jednu změnu magnetických vlastností. [6] Při teplotě 760 °C se feromagnetické železo α stane paramagnetickým, to pak nazýváme železem β . Při teplotě 910 °C se železo β s BCC mřížkou přemění na železo γ s FCC mřížkou. Další alotropickou přeměnu prodělá při teplotě 1392 °C, kdy se železo γ přemění na železo δ s BCC mřížkou. [6] Tato krystalická mřížka je dále stabilní až do teploty tání čistého železa 1539 °C. Průběh alotropických přeměn je graficky znázorněn na Obr. 1. Poslední známou modifikací je tzv. železo ϵ , které existuje při vysokých teplotách a tlacích a jehož mřížka je hexagonální. [6]

Při přeměně BCC mřížky na FCC ($\text{Fe } \alpha \rightarrow \text{Fe } \gamma$) se mění koordinační číslo z osmi na dvanáct a počet atomů náležících elementární buňce ze dvou na čtyři. Atomy v mřížce γ jsou těsněji uspořádané než v mřížce α , proto se při přeměně $\text{Fe } \alpha \rightarrow \text{Fe } \gamma$ objem zmenšuje a při opačné přeměně se objem zvětšuje. [7]

Měrná hmotnost železa (ve vyžáhaném stavu) při teplotě 20 °C je 7874 kg/m³ [8], což jej řadí mezi těžké kovy. Se vzrůstající teplotou se měrná hmotnost mění v závislosti na změně součinitele tepelné roztažnosti. Tvářením za studena se měrná hmotnost rovněž zmenšuje a může klesnout až pod 7800 kg/m³. Také uhlík zmenšuje měrnou hmotnost oceli. U ocelí nelegovaných a nízkolegovaných obvykle počítáme s měrnou hmotností 7850 kg/m³. [8]

Podle teploty tání železo řadíme mezi kovy se střední teplotou tání a chemicky se jedná o kov neušlechtilý.



Obr. 1 : Alotropické přeměny železa [8]

3.2.2 Měď

Měď byla pravděpodobně první kov používaný člověkem, a v současné době je třetím nejpoužívanějším kovem po železu a hliníku. Dříve byla měď druhým nejpoužívanějším kovem, ale kvůli její vyšší ceně je dnes často nahrazována právě hliníkem. [9]

Hlavními vlastnostmi mědi, které také předurčují její použití, jsou vysoká elektrická a tepelná vodivost, a také dobrá tvářitelnost. Budeme-li obě vodivosti porovnávat s ostatními kovy a budeme-li uvažovat také nákupní cenu kovu, tak měď poskytuje nejlepší výsledky (Tab. 1). Dalšími významnými vlastnostmi mědi jsou korozivzdornost, nízká tvrdost a při legování také variabilita barvy kovu. Měď je nepolymorfni a krystalizuje v FCC mřížce. Měrná hmotnost mědi je vyšší než měrná hmotnost železa, 8930 kg/m^3 . Její modul pružnosti je 128 GPa, teplota tání $1083 \text{ }^\circ\text{C}$, tepelná vodivost $\lambda = 397 \text{ W/m.K}$ a elektrická vodivost je $58,1 \times 10^6 \text{ S/m}$. [6][9]

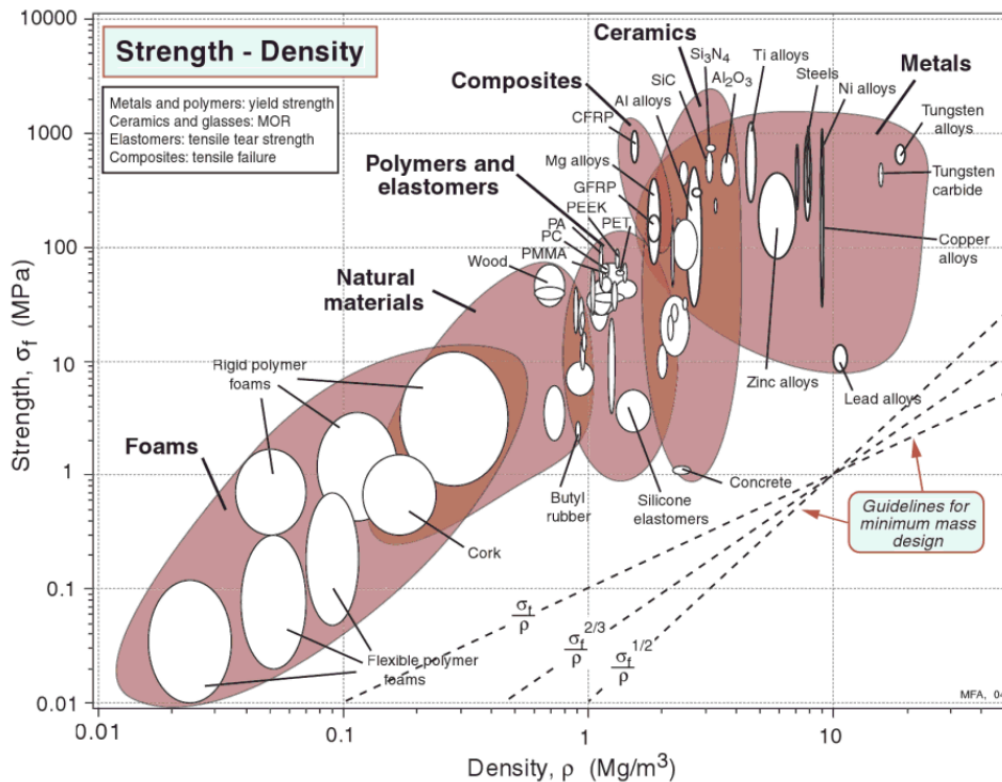
Měď je často používaná v nelegované formě, protože čistá měď má lepší elektrickou vodivost než její slitiny. Čistá měď je používána v různých elektrotechnických zařízeních, příkladem mohou být vodiče a kontakty, ale lze říci, že měď používáme všude tam, kde protéká elektrický proud. Jako dobrý vodič tepla je měď používána pro tepelné výměníky a topné systémy. Pro svou vynikající schopnost odolávat korozi ve vodě a vodných roztocích je měď a její slitiny mosazi a bronzy používány pro potrubí, ventily, kohouty i pro ražení mincí. Je tedy používána v chemickém a potravinářském průmyslu a pro svou barevnou variabilitu i v architektuře. [6][9]

Tab. 1 : Elektrické a tepelné vodivosti vybraných kovů [9]

Kov	měrný odpor při 293 K, $\mu\Omega \cdot \text{cm}$	tepelná vodivost $\text{W/m} \cdot \text{K}^{-1}$	relativní elektrická vodivost (měď = 100)	relativní tepelná vodivost (měď = 100)
Stříbro	1,63	419	104	106
Měď	1,694	397	100	100
Zlato	2,2	316	77	80
Hliník	2,67	238	63	60
Beryllium	3,3	194	51	49
Hořčík	4,2	155	40	39
Wolfram	5,4	174	31	44
Zinek	5,96	120	28	30
Nikl	6,9	89	24	22
Železo	10,1	78	17	20
Platina	10,58	73	16	18
Cín	12,6	73	13	18
Olovo	20,6	35	8,2	8,8
Titan	54	22	3,1	5,5
Bismut	117	9	1,4	2,2

3.2.3 Hliník

Jak už bylo zmíněno výše, hliník je po železe druhým nejpoužívanějším kovem. Použití hliníku je velmi široké kvůli kombinaci jeho vlastností, přičemž je používán jako čistý kov, ale i ve slitinách. Příkladem slitin pro odlévání jsou slitiny hliníku a křemíku nazývané siluminy. Nejčastěji používanými slitinami pro tváření jsou duraly, což jsou typicky slitiny hliníku, mědi, hořčíku a manganu. Hliník je nepolymorfní kov, který krystalizuje v FCC mřížce a jehož měrná hmotnost je 2700 kg/m^3 . Tato měrná hmotnost může být ve slitinách Al-Li dále snížena, což může vést k významné úspoře energie, zejména v dopravě. Je tedy používán na konstrukce lodí, letadel i dalších dopravních prostředků. Dalšími vlastnostmi hliníku jsou pevnost v tahu až 530 MPa ve slitinách, dobrá tvářitelnost, díky níž se používá na výrobu fólií, nápojových plechovek a kuchyňských potřeb. Můžeme říci, že se hliník vyznačuje hlavně dobrým poměrem měrné hmotnosti a pevnosti, což je patrné s Ashbyho diagramu na Obr. 2. V důsledku přirozeně se vyskytující vrstvy oxidu hlinitého má hliník dobrou korozivzdornost na vzduchu i v různých chemických prostředích. Tohoto je využíváno zejména v architektuře a dopravních aplikacích. Hliník má dobrou tepelnou i elektrickou vodivost a vysokou tažnost. Elektrická vodivost velmi závisí na čistotě hliníku a využíváme jí v elektrotechnických aplikacích, zatímco tepelné vodivosti využíváme hlavně při výrobě topných těles. Hliník lze díky jeho dobré slévatelnosti odlévat za pomoci tlakového lití, gravitačního lití do písku nebo do kokil. Čistý hliník ani jeho slitiny nejsou toxické a jsou jednoduše recyklovatelné. [6][9]



Obr. 2 : Ashbyho diagram pevnosti a hustoty u různých materiálu. [21]

3.2.4 Intermetalika vznikající z Fe, Cu, Al

Intermediárním fázím vznikajícím z hliníku a dalších komponent říkáme aluminidy. V těchto aluminidech může jako druhá komponenta vystupovat vícero prvků. Důležité jsou zejména aluminidy titanu, niklu a železa. Konkrétními aluminidy titanu jsou fáze Ti_3Al , $TiAl$ a Al_3Ti . Aluminidy železa jsou zastoupeny fázemi $FeAl$, Fe_3Al , $FeAl_2$, Fe_2Al_5 , $FeAl_3$. Aluminidy niklu jsou $NiAl$ a Ni_3Al . Významné technické využití mají fáze typu $NiAl$, které se vyskytují jako zpevňující koherentní precipitáty v niklových superslitinách.

Intermetalické fáze na bázi mědi, které mají technické využití, jsou například $CuZn$, nebo uspořádané roztoky $Cu-Au$, což jsou intermediární fáze v mosazích nebo zlatnických slitinách. Dále slitiny mědi a rtuti, popřípadě stříbra používané na amalgámy. Dalšími slitinami jsou $Cu-Zn-Al$ a $Cu-Al-Ni$. Tyto slitiny jsou zajímavé pro svou tvarovou paměť.

Železo je součástí různých intermetalických materiálů a kromě aluminidů již zmíněných se vyskytuje také v materiálech $FeCo$ a $FeTi$. Materiály na bázi $FeCo$ jsou používány jako magneticky měkké materiály s vysokou intenzitou magnetického nasycení a jsou známy jako slitiny Permendur. Slitiny $FeTi$ jsou předmětem intenzivního výzkumu v oblasti uchovávání vodíku. [1]

3.3 Systém FeCu

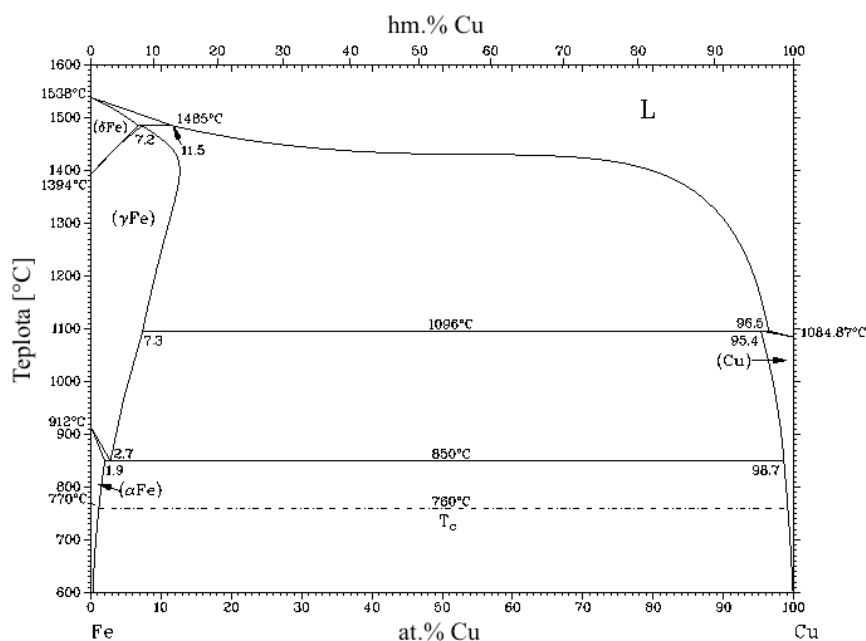
3.3.1 Binární fázový diagram Fe-Cu

Fázový diagram Fe-Cu obsahuje 2 peritektické a jednu eutektoidní přeměnu, jak můžeme vidět na Obr. 3. Z tohoto diagramu je také jasně patrné, že železo má výrazně vyšší teplotu tání než měď, u železa je to $1538^\circ C$, kdežto teplota tání mědi je $1085^\circ C$. Levou část diagramu bychom mohli srovnat s levou částí diagramu Fe- Fe_3C . Oba zmíněné diagramy jsou si v této části podobné výskytem fází αFe , γFe , δFe a tuhých roztoků na jejich bázi i oblastí s peritektickou přeměnou při vysokých teplotách. V diagramu Fe-Cu je peritektická teplota níže než je tomu u Fe- Fe_3C a oblast γFe je užší. Železo s mědí nevytvářejí žádnou intermediární fázi.

Měď se železem vytvářejí stabilní tuhé roztoky αFe , γFe , δFe a dále tuhý roztok na bázi mědi. V diagramu můžeme vidět oboustrannou změnu rozpustnosti, s klesající teplotou se snižuje mezní rozpustnost mědi v αFe , a stejně tak rozpustnost železa v mědi jak můžeme vidět na pravé straně diagramu. Největší mezní rozpustnost mědi v αFe je 1,9 at.% při teplotě $850^\circ C$. Tato teplota je zároveň teplotou eutektoidní přeměny při koncentraci 2,7 at.% Cu. Nad touto teplotou se nachází fáze γFe s mřížkou krychlovou ploště středěnou, která je stabilní až do teploty $1485^\circ C$, kde prodělá peritektickou přeměnu. Peritektický bod se nachází v místě koncentrace 7,2 at.% mědi. Druhou peritektickou přeměnu můžeme vidět na druhé straně diagramu. Peritektický bod této přeměny najdeme na teplotě $1096^\circ C$ a koncentraci 96,5 at.% Cu. Tato reakce se nachází mezi teplotami 1096 a $1085^\circ C$. Pod křivkou peritektické reakce se nachází tuhý roztok

železa a mědi, jejíž mřížka je kubická plošně středěná. Další významnou teplotou je Curieho teplota 770 °C, při které dochází ke změně magnetických vlastností železa a která klesá na 760 °C v oblasti směsi tuhých roztoků

Nad teplotou 1538 °C je stabilní pouze kapalná fáze. Tato teplota tání se mění napříč celým diagramem a směrem k čisté mědi výrazně klesá. Pod teplotou 600 °C je železo s mědí jen málo mísitelné. [10]



Obr. 3: Fázový diagram Fe-Cu [17]

3.3.2 Slitiny FeCu

Slitiny na bázi FeCu rozdělujeme na slitiny bohaté na měď a slitiny bohaté na železo. Obsah mědi je v těchto slitinách nejzásadnějším faktorem ovlivňujícím vlastnosti výsledného materiálu. Slitiny bohaté na měď se vyznačují vysokou pevností a elektrickou vodivostí. Pokud je vhodnější použití slitiny bohaté na železo, tak požadovaných vlastností dosáhneme zpevněním pomocí precipitace měděných částic. Slitiny FeCu jsou také ekonomicky výhodnější, protože nákupní cena železa je nižší než u jiných použitelných kovů jako například Ag, Nb, W. [10, 11, 12]

Obecně se materiál v diagramu Fe-Cu bude za pokojové teploty skládat ze směsi tuhého roztoku na bázi železa s mřížkou BCC a tuhého roztoku na bázi mědi s mřížkou FCC. [13, 14]

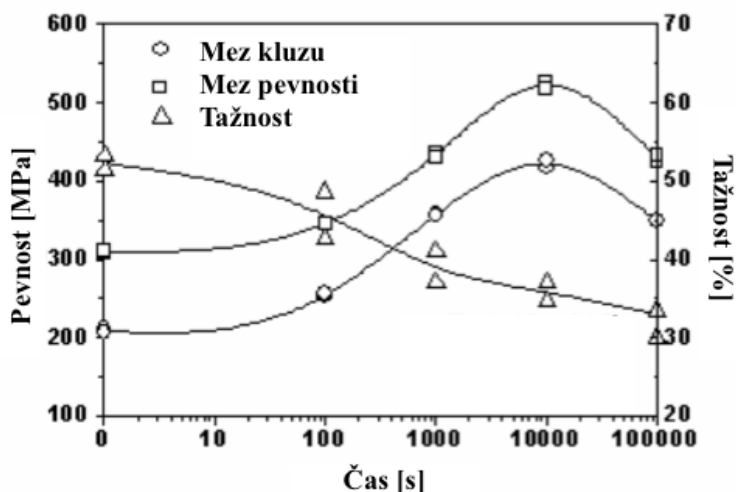
Výroba FeCu slitin je náročná, ale pro jejich výrobu můžeme použít vícero technologií. Používáme izostatické lisování, spark plasma sintering, žárové nástřiky, katalýzu nebo mechanické legování. Tyto slitiny jsou používány jako materiály pro povlaky, nástřiky, nanostruktury, ale i pro výrobu reaktorů. Pro svou korozivzdornost a abrazivzdornost jsou používány jako povrchová ochrana slitin mědi. [13, 14, 15]

3.3.3 Tepelné stárnutí FeCu

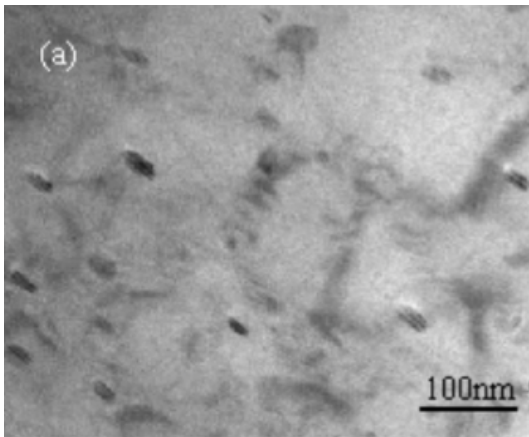
Při tepelném stárnutí FeCu slitin dochází k precipitaci částic bohatých na měď. Tento proces výrazně mění pevnostní i deformační charakteristiky materiálu. Tento proces je závislý na teplotě, době stárnutí a čistotě kovu.

Byl proveden experiment [16], kdy byla slitina FeCu podrobena stárnutí a byly měřeny její vlastnosti při konkrétní teplotě umělého stárnutí v závislosti na čase. Velmi čistá slitina železa s 1,18 at.% Cu byla připravena kováním a válcováním oceli a poté homogenizací roztoku při 850 °C v solné lázni trvající 2 hodiny kvůli dosažení homogenní struktury. Vliv doby stárnutí na slitiny FeCu je stejný jako u ocelí. S přibývajícím časem můžeme pozorovat nárůst meze kluzu i meze pevnosti a naopak pokles tažnosti (Obr. 4). Uvedené hodnoty jsou vždy průměrnou hodnotou tří měřených vzorků. Tyto změny vlastností jsou způsobeny přibývajícím množstvím precipitátů. Na Obr. 5 můžeme vidět snímek z TEM, na němž jsou ve feritické matici rozdispergovány částice mědi o velikosti asi 20 nm, tato fotografie byla pořízena po 100s stárnutí při teplotě 600 °C. Další fotografie (Obr. 6) je taktéž pořízena z TEM a poskytuje nám pohled na strukturu materiálu na vrcholu jeho tvrdosti dosaženého tepelným stárnutím po 1000 s při teplotě 600 °C. Precipitáty jsou zde ve velkém množství a jejich průměrná velikost je asi 15 nm a vzdálenosti mezi nimi jsou výrazně menší než u předešlého obrázku. Velikost precipitátů v závislosti na čase je znázorněna na Obr. 7. [16]

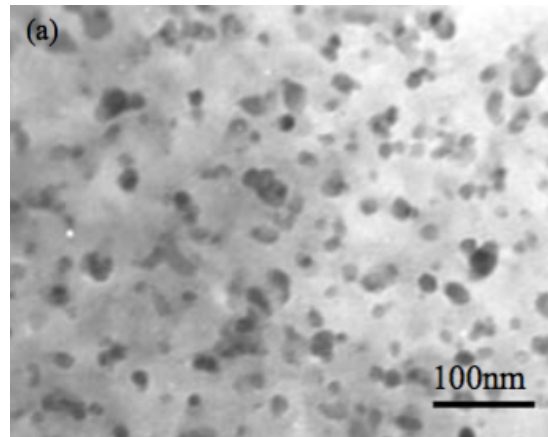
Rozpustnost mědi v železe je velmi nízká. Maximální mezní rozpustnost mědi v železe je 1,9 at.% při teplotě 850 °C a při pokojové teplotě je měď v železe téměř nerozpustná. Je známo, že měď precipituje a její zárodky mají BCC mřížku, která je na začátku stárnutí koherentní s feritickou maticí. [16]



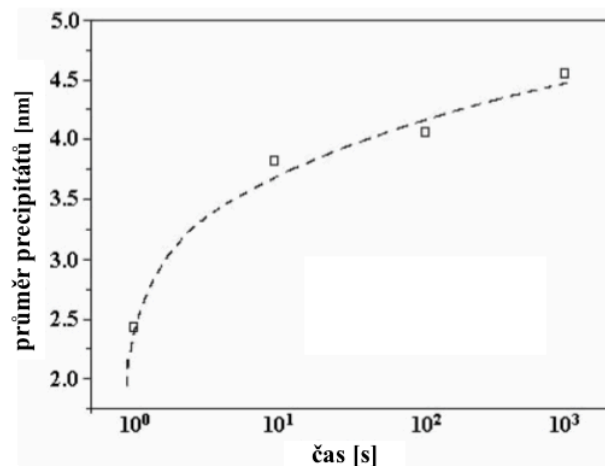
Obr. 4 : Změny vlastností FeCu slitiny během stárnutí při 600 °C [16]



Obr. 5 : Stárnutí 100s při 600 °C [16]



Obr. 6: Stárnutí 1000s při 600 °C [16]



Obr. 7 : Růst precipitátů [16]

3.4 Systém FeAl

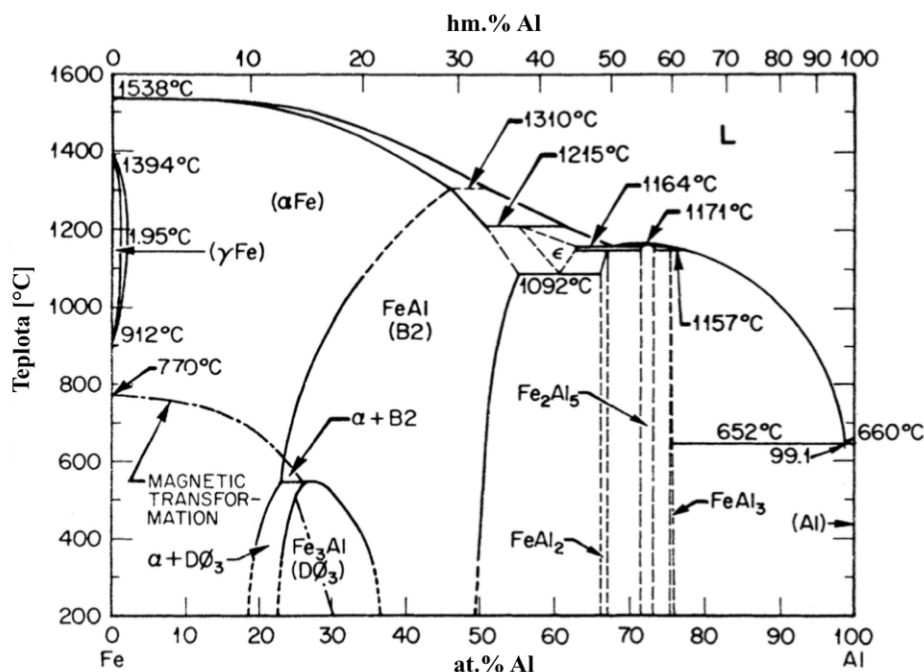
3.4.1 Binární fázový diagram Fe-Al

V binárním diagramu železo-hliník se nachází jedna eutektická a několik peritektických reakcí, dále je na Obr. 8 patrné, že se v systému Fe-Al nachází vícero intermetalických fází při různých koncentračních složeních. Rovnovážnými fázemi jsou roztoky na bázi αFe , γFe , tuhý roztok hliníku s rozpustností železa do 0,03 at.% a tavenina. Pro konstrukční aplikace jsou nejdůležitější fáze v tomto diagramu ty, které jsou bohaté na železo, čili levá strana diagramu až po oblast FeAl. [19]

Můžeme říci, že v porovnání s diagramem Fe-Fe₃C je v systému Fe-Al potlačena oblast γFe , což je způsobeno přítomností feritotvorného hliníku. Tato oblast zde existuje pouze do teploty 912 °C, kdežto v Fe-Fe₃C až do 723 °C.

Tuhý roztok α Fe krystalizuje v BCC mřížce a je stabilní při nižších koncentracích hliníku až do přibližně 18-20 hm.%. [19] Tuhý roztok γ Fe krystalizuje v FCC mřížce a vyskytuje se jen při vysokých teplotách a nízkých koncentracích Al (viz výše).

Intermediárními fázemi v tomto diagramu jsou FeAl, Fe₃Al, FeAl₂, Fe₂Al₅, FeAl₃ a fáze ϵ existující pouze při vysokých teplotách. V úzkém koncentračním intervalu pod 30 hm.% Al dochází k fázové transformaci FeAl na Fe₃Al. Přibližně v tomto intervalu se také nacházejí oblasti současné existence fází α Fe + FeAl a α Fe + Fe₃Al. Pokud dojde k rychlému ochlazení struktury obsahující FeAl v této koncentrační oblasti, tak FeAl může existovat i za pokojové teploty. [19] Vysokoteplotní fáze ϵ existuje pod teplotou 1215 °C a při ochlazení pod teplotu 1092 °C se rozpadne na směs fází FeAl₂ + FeAl. Intermediární fáze FeAl₂, Fe₂Al₅ a FeAl₃ vznikají pod teplotou přibližně 1160 °C a existují ve velmi úzkých oblastech. Tyto fáze se v diagramu vyskytují v oblastech bohatších na hliník.



Obr. 8 : Binární diagram Fe-Al [19]

3.4.2 Aluminidy železa

Aluminidy železa jsou předmětem zájmu přibližně od roku 1930, kdy bylo vědci zjištěno že mají vynikající odolnost proti korozi ve slitinách, které obsahují více než 18 % Al. [19] Reakční entalpie při reakci hliníku a železa je při vzniku intermetalik vždy výrazně záporná, jde tedy o silně exotermní reakce. Intermetalika vznikají spontánně v okamžiku kdy mají atomy Fe a Al dostatečnou aktivační energii pro reakci. Samotnou reakci nelze zastavit, ale může dojít k jejímu omezení, když produkty reakce (intermetalika) oddělí oba čisté reaktanty od sebe a je nutno čekat na difuzi atomů Fe nebo Al skrz tuto vrstvu vzniklého intermetalika.

Tyto slitiny nabízejí relativně malé náklady na materiál, při zachování vlastností a také mají nižší hustotu než nerezové oceli. Jejich pevnost v tahu ve srovnání s mnoha feritickými a austenitickými oceli je také příznivá. Tyto výhody vedly ke zvážení

použití Fe-Al slitin pro mnoho aplikací, včetně těch, které jsou uvedeny v Tab. 2. I přes výhody těchto materiálů nebylo rozhodnutí pro jejich použití tak jednoznačné jak by se mohlo zdát. Bylo tomu tak kvůli jejich malé tvárnosti a prudkému poklesu pevnosti při teplotách nad 600 °C. Pozdější studie prokázaly že tažnost může být zvýšena v prokovaných slitinách na bázi Fe₃Al, pomocí řízení chemického složení a mikrostruktury. Vzhledem k těmto pokrokům je konstrukční použití aluminidů železa možné. [19]

V uplynulých letech byla věnována pozornost porozumění a zlepšení metalurgických vlastností aluminidů železa s cílem vyrobit pevný, tažný a korozivzdorný materiál pro konstrukční účely. Ačkoli nacházíme v systému Fe-Al mnoho intermetalických fází, tak největší potenciál pro konstrukční aplikace mají fáze bohaté na železo (FeAl a Fe₃Al). [19]

Tab. 2 : Použití slitin Fe-Al [19]

Konkrétní použití	
topná tělesa	toustovače, sporáky, trouby, zapalovače, sušičky
obaly	izolační obal při odlévání
regenerační disky	plynové turbíny v automobilech
filtry horkých plynů	systém pro zplyňování uhlí
potrubí, hadice	systém pro zplyňování uhlí, automobily
nástroje	čelisti pro superplastické tváření slitin na bázi titanu
kryty	přehřáté trubky ve spalovacích elektrárnách
automobily	výfukové potrubí, katalyzátory
ostatní	součásti vyžadující velkou odolnost proti oxidaci a síře

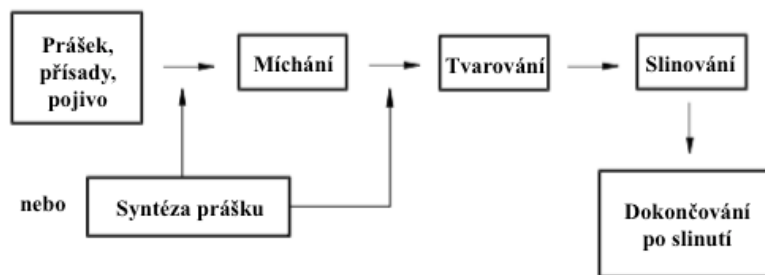
3.5 Techniky práškové metalurgie

Vysoká teplota tání intermetalických fází zajišťuje jejich použitelnost při vysokých teplotách, ale zároveň způsobuje potíže při jejich výrobě. Dalšími problémy jsou vysoká viskozita taveniny a u mnohých z nich také problémy s kontrolou velikosti zrna a segregací, což způsobuje problémy při odlévání. Tyto a další důvody jako je např. křehkost vedou k časté výrobě intermetalik práškovou metalurgií. [19]

Na Obr. 9 můžeme vidět obecné schéma výroby součásti za použití práškové metalurgie. Výchozím materiálem je prášek, který musí mít požadované složení, velikost částic a nesmí tvořit aglomeráty. Následné operace se liší podle toho s jakým materiálem pracujeme, ale můžeme říci, že vždy budou následovat operace míchání, tvarování a slinování. Pro výrobu těchto součástí musíme, na rozdíl od jiných technologií, vzít v úvahu více proměnných a možnost různých kroků při daném zpracování.

Pro konsolidaci výrobku je možno použít slinování, izostatické lisování za studena či za tepla (CIP, HIP), spark plasma sintering nebo explozivní zhutňování. V závislosti na zvolené technice tvarování se mohou výsledné vlastnosti slinuté součásti velmi lišit. [4][19]

Slinování je velmi stará technologie, která je používána již velmi dlouho. Příkladem je vypalování keramiky nebo výroba nástrojů ze železné houby. Po roce 1940 se ovšem na slinování začalo pohlížet jinak, protože po tomto roce začala být tato metoda vědecky studována. Slinování slouží k výrobě součástí z práškových kovů nebo keramik s využitím tepelné energie. Obecně můžeme říci, že hlavními cíli při výrobě součástí slinováním jsou reprodukovatelnost, a pokud je to možné, tak vznik mikrostruktury s určitými parametry. Tyto parametry jsou velikost zrna, hustota a velikost a distribuce fází, včetně pórů. Ve většině případů je cílem připravit těleso zcela zhutněné s jemnozrnnou strukturou. Tento způsob spojování se stal v posledních letech pro vývoj materiálů velmi důležitým a jeho důležitost stále roste [4]



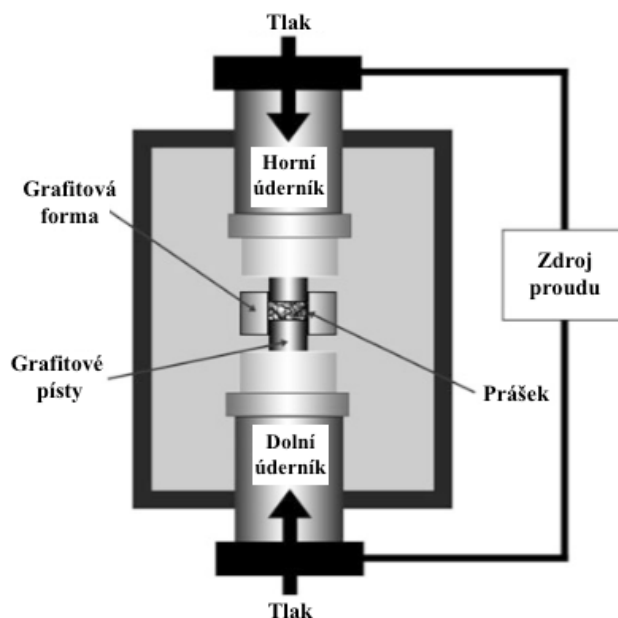
Obr. 9 : Schéma práškové metalurgie [4]

3.5.1 Spark plasma sintering

Spark plasma sintering je technologie, která zahrnuje zhutňování prášků za působení jednoosého tlaku a pulzního elektrického pole, zkráceně nazývána SPS. Proud procházející vzorkem vyvine dostatečné množství tepla pro dosažení slinovacích podmínek. Princip odporového ohřevu zajišťuje při daných podmínkách vysokou rychlost ohřevu. Proud pohybující se v řádech tisíců ampér spolu s podtaktovaným stejnosměrným napětím několika voltů zajišťuje rychlost ohřevu až několik set K/min, což je o řád vyšší rychlost než v běžných pecích. Tlak působící na vzorek dosahuje až 60 MPa. Obr. 10 znázorňuje schéma SPS stroje. [4][5][18]

V typickém slinovacím experimentu se vzorek (prášek) vloží do grafitové formy a vloží dovnitř SPS komory, kde skrze elektrody protéká proud, který dále protéká skrz grafitovou formu a pokud je vzorek vodivý tak i skrz vzorek, což ještě podpoří už tak velmi vysokou rychlost ohřevu. Míra zhutnění vzorku závisí na vnějším tlaku, teplotě, proudu a době trvání celého procesu. [4][5]

Mezi výhody tohoto procesu patří v porovnání s ostatními technologiemi kratší doba slinování, která se typicky pohybuje v minutách a také možnost snížení teploty, což omezuje růst velikosti zrna. Tato výhoda se projeví zejména při výrobě nanostrukturních materiálů. SPS technika byla úspěšně aplikována například na materiály Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 a MgB_2 . I přes dosažené úspěchy je stále mechanismus procesu nejasný. [4][5][18]

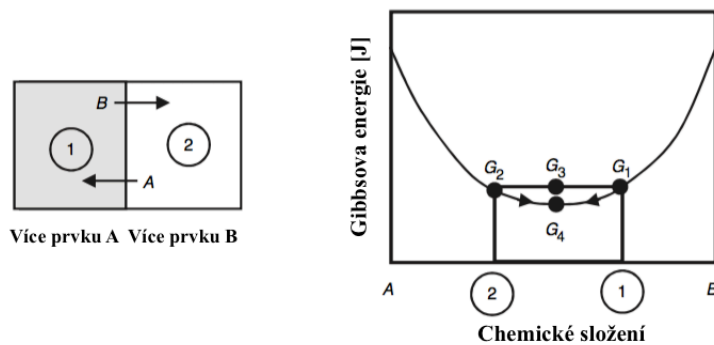


Obr. 10 : Schéma SPS stroje [18]

3.6 Difúze

Atomy v tuhých látkách se neustále pohybují a stále dochází k náhodné autodifúzi. Rychlost difúze je závislá na teplotě. Tato závislost je dána Arrheniovou rovnicí. Difúze probíhá i za pokojové teploty, ale nejčastěji je tento proces urychlován zvýšením teploty. Těchto faktů využíváme při tepelném a chemicko-tepelném zpracování například při homogenizačním žíhání, nitridaci a cementaci. V těchto případech je difúze prospěšný jev, který nám pomáhá dosáhnout požadovaného chemického složení a tím i výsledných vlastností. Difúze může být i negativním jevem například při oduhličení nástrojových ocelí při tepelném zpracování, nebo při stárnutí nízkouhlíkových ocelí.

Hnací silou difúze je gradient parciální molární Gibbsovy energie, tedy gradient chemického potenciálu. Máme-li dva bloky ze slitiny A-B, které svaříme (Obr. 11) a poté zahřejeme na určitou dobu, tak Gibbsova energie jednotlivých bloků bude na počátku G_1 a G_2 a energie svařeného celku bude G_3 . Vlivem difúze se začne energie celku blížit k hodnotě G_4 . Cílem difúze je tedy snížení celkové Gibbsovy energie a jejím projevem je vyrovnání gradientu chemických potenciálů, tedy dosažení chemicky homogenní struktury. [9]



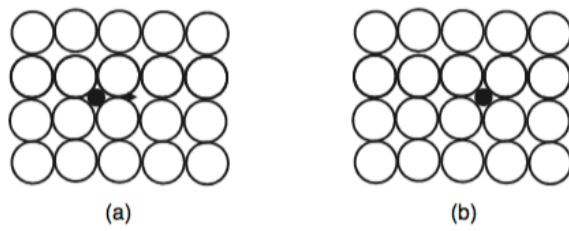
Obr. 11 : Hodnoty Gibbsovy energie daného experimentu. [9]

3.6.1 Mechanismy difúze

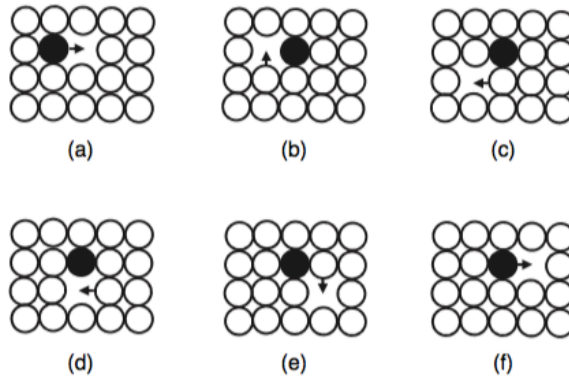
V pevných látkách probíhá difúze dvěma hlavními mechanismy: intersticiální difúze a substituční difúze. Schematicky znázorněný pohyb atomů při těchto mechanismech můžeme vidět na Obr. 12. Zda dojde k difúzi intersticiální nebo substituční, je závislé hlavně na velikostním faktoru atomů difundujících a atomů tvořících mřížku. Například atomy uhlíku nebo dusíku difundují v železe intersticiálně, zatímco atomy mědi, které jsou přibližně stejně velké jako atomy niklu, difundují v niklu substitučně. [9]

K intersticiální difúzi dochází při skákání atomů z jednoho intersticiálního místa do druhého, aniž by se trvale přemísťovaly jiné atomy v krystalové mřížce. Aby k takové difúzi mohlo dojít, tak difundující atom musí být výrazně menší než atom matrice. Tuto podmínku v železem tvořené mřížce splňují pouze atomy uhlíku, kyslíku, dusíku, vodíku a boru. S rostoucí velikostí intersticiálního atomu roste i energie potřebná k překonání energetické bariéry pro přeskok do vedlejšího intersticiálního místa. Rozdíl maximální potenciální energie, kterou musí atom překonat a minimální potenciální energie v intersticiálním místě je tzv. aktivační energie difúze. S růstem aktivační energie rychlost difúze klesá. Při stejném gradientu chemického potenciálu probíhá intersticiální difúze v BCC mřížce rychleji než v mřížce FCC. Je tomu tak, protože mřížka BCC není tak hustě zaplněna. Hustota zaplnění atomy u BCC je 68 % a u FCC 74 %. [9]

Pro popsání substituční difúze bylo navrženo více mechanismů. Přímá výměna zahrnuje možnost, že si dva sousední atomy vymění svá místa. Zenerův kruh je podobný, ale zahrnuje současné otáčení čtyř atomů. Vakantní difúze zahrnuje pohyb atomu na vedlejší neobsazený uzlový bod mřížky. Z těchto mechanismů je potřeba pro uskutečnění vakantní difúze nejméně energie, z toho je uznávána jako hlavní mechanismus pro substituční difúzi. Pokud jsou dva různé kovy nebo slitiny umístěny v těsném kontaktu, tak atomy začnou migrovat přes rozhraní mezi nimi, jak je znázorněno na Obr. 13. Tento proces je způsoben gradientem chemického potenciálu (viz výše). S přibývajícím časem dochází k promíchání atomů na obou stranách. Uvažujeme-li substituční difúzi, tak ta může být uskutečněna kterýmkoli z uvedených mechanismů, ale nejpravděpodobnější je vakantní difúze. [9]

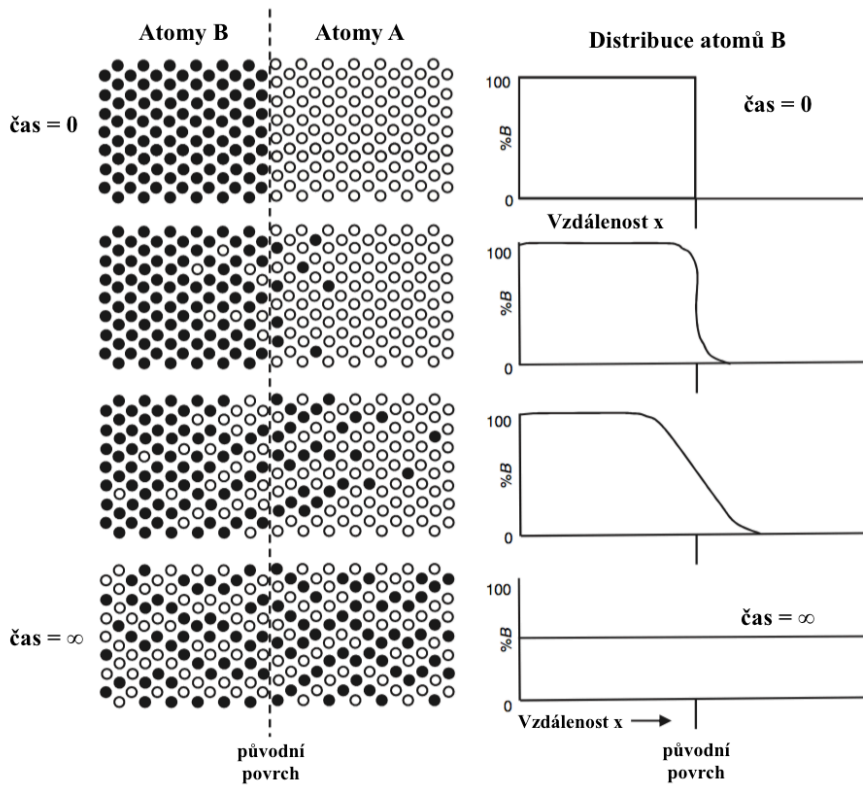


Intersticiální difúze



Substituční difúze

Obr. 12 : Mechanismy difúze [9]



Obr. 13 : Časová změna gradientu chemického potenciálu [20]

3.6.2 První Fickův zákon

První Fickův zákon uvádí, že v tuhém roztoku s koncentračním gradientem bude difúzní tok atomů z oblasti s vyšší koncentrací do oblasti s nižší koncentrací těchto atomů. Dále uvádí, že tento tok je přímo úměrný koncentračnímu gradientu. Difúzní tok J je definován jako množství atomů, které difundují kolmým směrem skrz jednotku plochy za jednotku času. Z toho plyne, že jednotkou difúzního toku je $\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$ nebo $\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$. Tímto zákonem se řídí tzv. stacionární difúze jejíž tok je v čase konstantní. [9]

První Fickův zákon má pro jednorozměrný systém tvar [9]:

$$J = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) . \quad (1)$$

Ve vztahu můžeme vidět difúzní koeficient označen D [m^2/s]. Znaménko mínus se používá, protože směr difúze je z místa s vyšší koncentrací do místa s nižší koncentrací. Dále c [mol/m^3] označuje koncentraci a x [m] označuje vzdálenost.

3.6.3 Druhý Fickův zákon

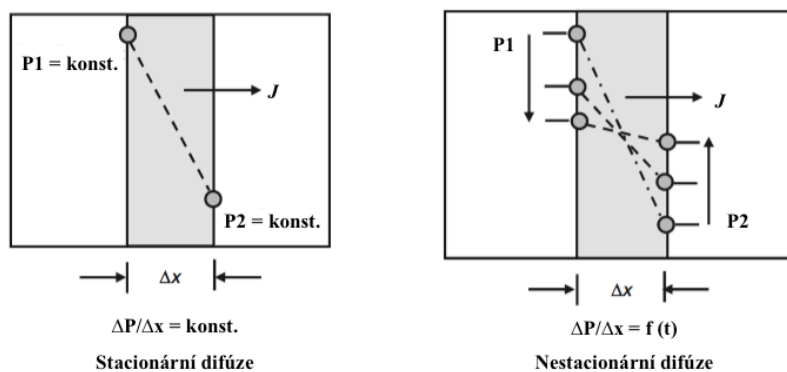
Se stacionární difúzí jak nám jí předkládá první Fickův zákon se běžně nesetkáváme. V běžné praxi se setkáváme s nestacionární difúzí, kdy se gradient koncentrace v čase mění.

Druhý Fickův zákon pro jednorozměrný systém má tvar [9] :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) . \quad (2)$$

Druhý Fickův zákon oproti prvnímu Fickovu zákonu zahrnuje navíc čas [s] označen t .

Na Obr. 14 můžeme názorně vidět, že rozdíl mezi stacionární a nestacionární difúzí je, že při nestacionární difúzi je gradient chemického potenciálu funkcí času, kdežto u stacionární je konstantní.



Obr. 14 : Gradient chemického potenciálu u difúze stacionární a nestacionární. [9]

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Experimentální metody

4.1.1 Světelná mikroskopie

Základním přístrojem pro hodnocení mikrostruktury materiálů je světelný mikroskop. Z jeho pomoci můžeme provádět jak kvalitativní, tak kvantitativní hodnocení struktury vzorků. Světelná mikroskopie je oproti elektronové mikroskopii limitována malou rozlišovací schopností i hloubkou ostrosti.

Základními částmi mikroskopu jsou objektiv, okulár, zdroj světla, stolek a soustava čoček. Získaný obraz můžeme pozorovat pomocí okuláru, nebo pomocí videotechniky. V mikroskopu můžeme provádět pozorování jak v tzv. světlém poli, tak v tzv. tmavém poli. Fotografie v této práci byly pořízeny při pozorování ve světlém poli.

4.1.2 Elektronová mikroskopie

Elektronové mikroskopy používají pro zobrazování elektrony, které jsou urychleny elektrickým napětím. Tyto elektrony mají vlnový charakter a jejich vlnová délka je menší než vlnová délka viditelného světla. Z tohoto důvodu mají elektronové mikroskopy větší rozlišovací schopnost než světelné a lze díky nim analyzovat menší detaily. Vzorek který chceme takto pozorovat musí být vodivý. Pokud tomu tak není, tak je to nejčastěji řešeno pokovením nebo nauhličením vzorku ve vakuu.

Při interakci svazku urychlených elektronů s materiálem vzorku detekujeme vícero signálů. Analýzou sekundárních elektronů (SE) získáme informace o reliéfu vzorku, kdežto zpětně odražené elektrony (BSE) nesou informaci o průměrných atomových hmotnostech ve vzorku. Dopadající elektrony také způsobují emisi charakteristického rentgenového záření, kterého je využíváno pro analýzy chemického složení. Pro tyto účely jsou používány dva typy analyzátorů – energiově disperzní spektrometr (EDS) a vlnově disperzní spektrometr (WDS).

4.1.3 Diferenciální skenovací kalorimetrie

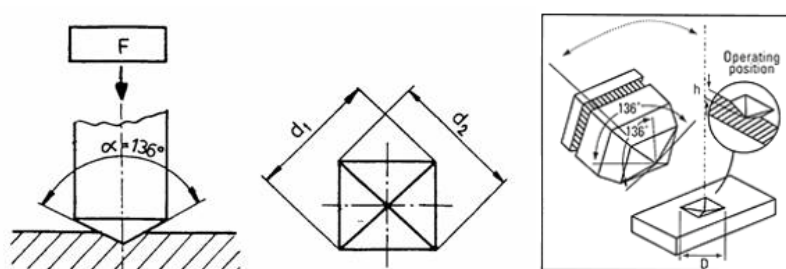
Diferenciální skenovací kalorimetrie – zkráceně DSC, je metoda termické analýzy, pomocí které lze studovat pevné i kapalné vzorky. Vzorky jsou studovány v širokém teplotním rozmezí, které závisí na konkrétním přístrojovém vybavení, ale pohybuje se mezi -100 °C a 2450 °C. [22, 23]

Při DSC analýze jsou použity dva vzorky, studovaný vzorek a vzorek referenční. Tyto vzorky jsou vystaveny změnám teplot, které jsou dány nastavenými parametry jako je rychlost ohřevu, rychlost ochlazování, průtok plynu ochranné atmosféry a průtok vody. V průběhu analýzy je sledován tepelný tok mezi oběma vzorky, které jsou umístěny v přístroji a spojeny tepelným mostem. Každý ze vzorků je sledován samostatným teplotním čidlem. K tepelnému toku mezi vzorky dojde tehdy, jestliže je teplota obou vzorků rozdílná. K rozdílu teplot dojde, pokud ve studovaném vzorku proběhne endotermní nebo exotermní reakce. Hodnota tepelného toku je následně převedena na hodnotu energetického ekvivalentu, čímž je získán porovnatelný výstup z obou vzorků.

Pomocí DSC analýzy je možné sledovat fyzikální i chemické děje související se změnami teplot. Lze mezi ně zařadit krystalizaci, teplotu tání, změny tepelné kapacity, polymeraci, teplotu skelného přechodu a precipitaci. [22, 23, 24]

4.1.4 Měření mikrotvrdomosti

Pro měření mikrotvrdomosti byla použita metoda podle Vickerse, kdy byl indentorem diamantový čtyřboký jehlan s vrcholovým úhlem 136° . Podstatou zkoušky je vtlačování indentoru do povrchu zkoušeného tělesa a následné měření úhlopříčky vzniklého vtisku, jak můžeme vidět znázorněno na Obr. 15. Při zkoušení mikrotvrdomosti materiálů bylo použito zátěžných sil 0,09807 a 0,2942 N a doba zatížení byla 10 s. Výsledná hodnota tvrdosti je vždy průměrem pěti naměřených hodnot.



Obr. 15 : Měření mikrotvrdomosti podle Vickerse [26]

4.2 Experimentální materiál

Jako experimentálního materiálu bylo použito tří vzorků kompakovaných technikou SPS, které měly tvar tablet o průměru 20 mm a výšce 8 mm (Obr. 16). Vzorky byly vyrobeny z binárních směsí prášků o následujících koncentracích: FeAl (40:60 at.%) , FeAl (60:40 at.%) , FeCu (50:50 at.%) .

Oba dva vzorky obsahující Fe a Al byly slinuty při teplotě 550°C a vzorek obsahující Fe a Cu byl slinut při teplotě 800°C . Ve všech třech případech byla délka procesu deset minut a tlak byl 50 MPa.

Teplota 550°C nepřekračuje teploty tání železa ani hliníku, takže nedošlo k jejich natavení. Nebyla překročena ani Curieho teplota (760°C) železa. Předpokládáme tedy zpracování v tuhém stavu. Totéž platí i pro vzorek s mědí, kdy teplota 800°C nepřekročila teplotu tání ani jedné z komponent, nicméně byla překročena Curieho teplota železa.



Obr. 16 : Experimentální materiál zleva: FeAl (60:40 at.%), FeAl (40:60 at.%), FeCu (50:50 at.%)

4.3 Příprava vzorků

Z každého vzorku byla na pomaloběžné pile uřezána úseč, která byla dále rozdělena a jedna část byla použita pro přípravu metalografického výbrusu a druhá část byla použita pro DSC analýzu.

Metalografický výbrus byl připraven standardními technikami skládajícími se ze zalití za studena epoxidovou pryskyřicí, broušení a leštění. U vzorku obsahujícího měď bylo také použito mechanicko-chemického leštění z důvodu hledání jemných precipitátů. Vzorky byly následně pro potřeby elektronové mikroskopie nauhličený.

4.4 Výsledky experimentů

4.4.1 Vzorek FeAl (40:60 at.%)

Skutečné chemické složení vzorku FeAl (40:60 at.%) zjištěno EDS analýzou bylo 36 at.% Fe a 64 at.% Al.

Na dokumentaci mikrostruktury - Obr. 17 a Obr. 18 můžeme vidět, že se vzorek skládá z oblastí o různém chemickém složení, není tedy homogenní. Na fotografiích ze světelného mikroskopu je patrné, že hliník a železo spolu reagovaly a na jejich rozhraních došlo ke vzniku nových fází. Vzorek také vykazuje značnou porozitu.

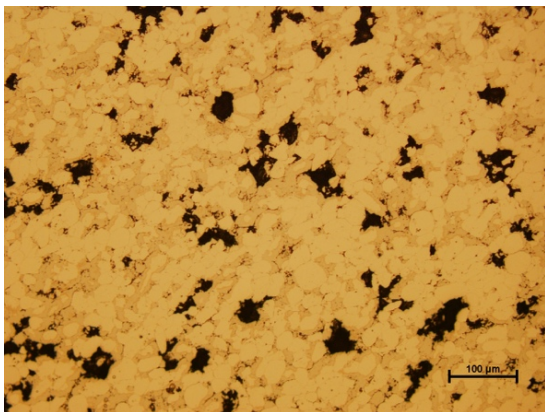
Největší oblasti jsou nezreagované oblasti čistého železa, které jsou obaleny dvěma difuzními vrstvami vzniklých intermetalik, což můžeme pozorovat na Obr. 18b a Obr. 20. První oblast obklopující čisté železo je vrstva o přibližné šířce 1 μm , jejíž zjištěné chemické složení je 68 at.% Fe a 32 at.% Al. Toto složení odpovídá v binárním diagramu oblasti fáze FeAl, případně nízkoteplotní oblasti Fe₃Al. Poté následuje vrstva, jejíž šířka je asi 2 μm , složení je 37 at.% Fe a 63 at.% Al a v diagramu odpovídá směsi fází FeAl a FeAl₂. Ve zbývajících oblastech došlo reakcí železa a hliníku ke vzniku fáze jejíž zjištěné složení je 15 at.% Fe a 85 at.% Al. Toto složení odpovídá směsi fáze FeAl₃ a tuhého

roztoku na bázi hliníku. Vidíme ale homogenní oblast, takže je pravděpodobně tvořena jen jednou ze jmenovaných fází, jejíž identifikace by byla možná jen za použití nějaké metody fázové analýzy, například elektronové difrakce. V této fázi se vyskytují malé izolované oblasti, které složením odpovídají fázi FeAl_2 nebo Fe_2Al_5 , a které jsou obohacené o železo. Obecně můžeme říci, že koncentrace železa napříč všemi vrstvami postupně klesá směrem ven z částic čistého železa, což je také jasně patrné z lineární chemické analýzy na Obr. 19. Na Obr. 21 můžeme vidět výsledky EDS mapovací chemické analýzy, kde je železo rozloženo napříč všemi fázemi v celém vzorku, kdežto hliník se v izolovaných oblastech čistého železa nevyskytuje. Výjimku tvoří pouze póry, kde není železo ani hliník.

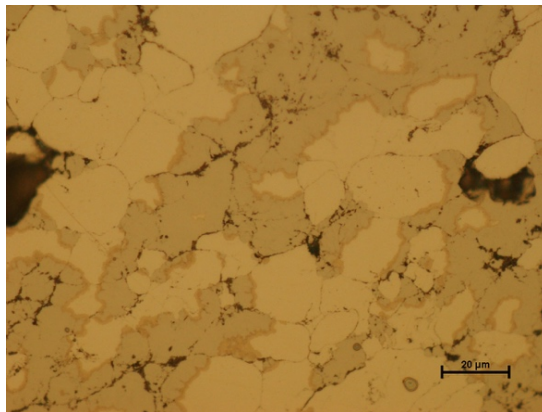
Jednotlivá zrna jsou od sebe oddělena vrstvou oxidů a na Obr. 20 můžeme pozorovat také vměstky, které jsou ale pro podrobnější analýzu příliš malé.

Na Obr. 22 můžeme vidět, že při DSC analýze došlo během ohřevu nad teplotou $750\text{ }^\circ\text{C}$ ke slabé reakci a během ochlazování došlo při teplotě $680\text{ }^\circ\text{C}$ k exotermní reakci, což bylo prokázáno přítomností píku na křivce tepelného toku. Tato exotermní reakce je pravděpodobně důsledkem precipitace, nebo jiného rozpadu v oblasti začátku existence fáze Fe_3Al . Nicméně můžeme říci, že se při ohřevu neodehrála žádná výraznější reakce, doprovázející vznik intermetalických fází. Tuto skutečnost si lze vysvětlit tím, že produkty reakcí při výrobě vzorku vytvořily mezi nezreagovanými oblastmi dostatečnou difuzní bariéru a proto v námi zvoleném čase nedošlo k další reakci.

Oblasti čistého železa měly tvrdost $270\text{ HV }0,01$ a dále se vlivem heterogenity tvrdost různých fází pohybovala v rozmezí 640 až $1400\text{ HV }0,025$.

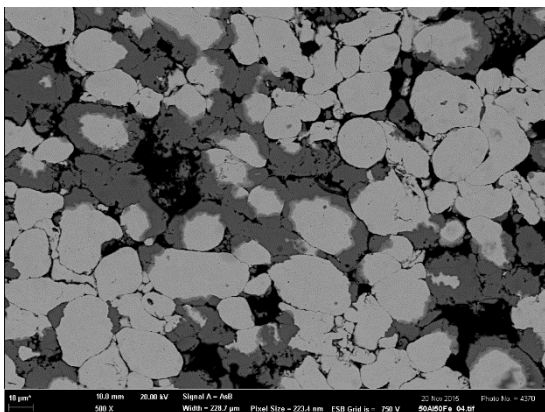


a)

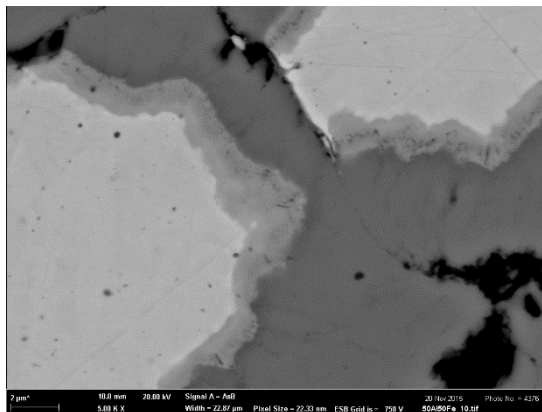


b)

Obr. 17 : Mikrostruktura vzorku FeAl (40:60 at.%) SM a) 200x, b) 1000x

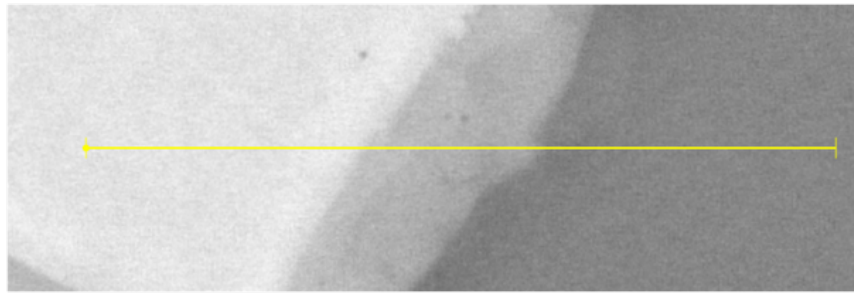


a)

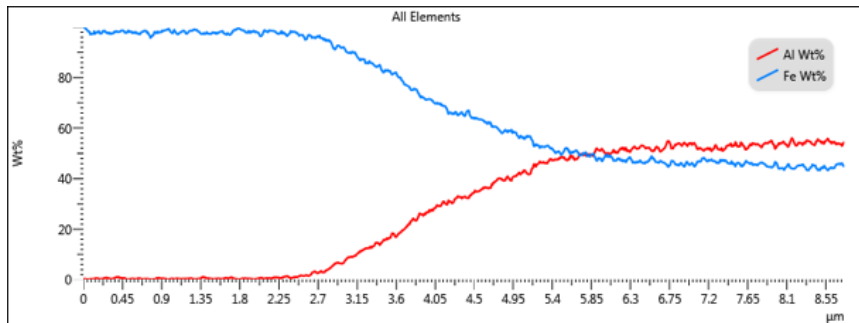


b)

Obr. 18 : Mikrostruktura vzorku FeAl (40:60 at.%) REM a) 500x, b) 5000x

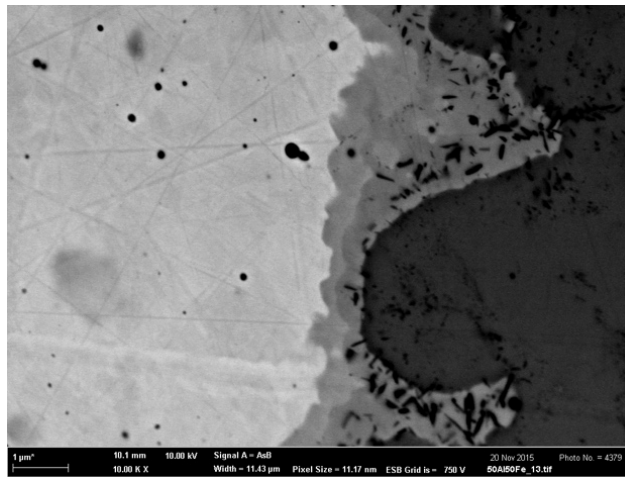


a)

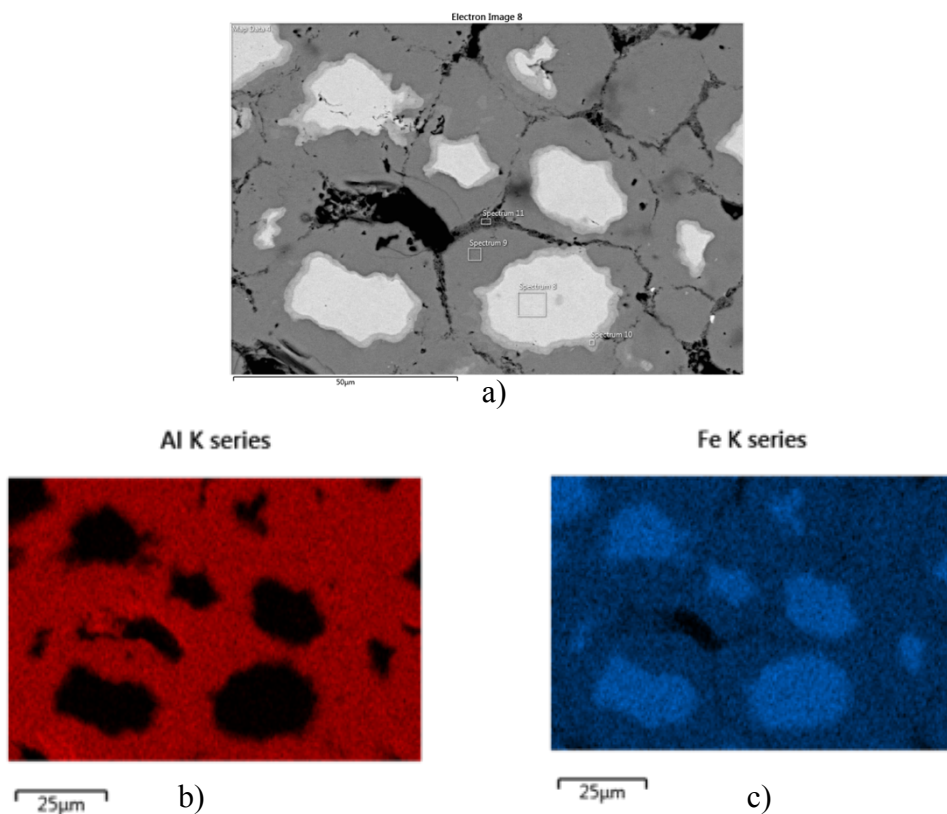


b)

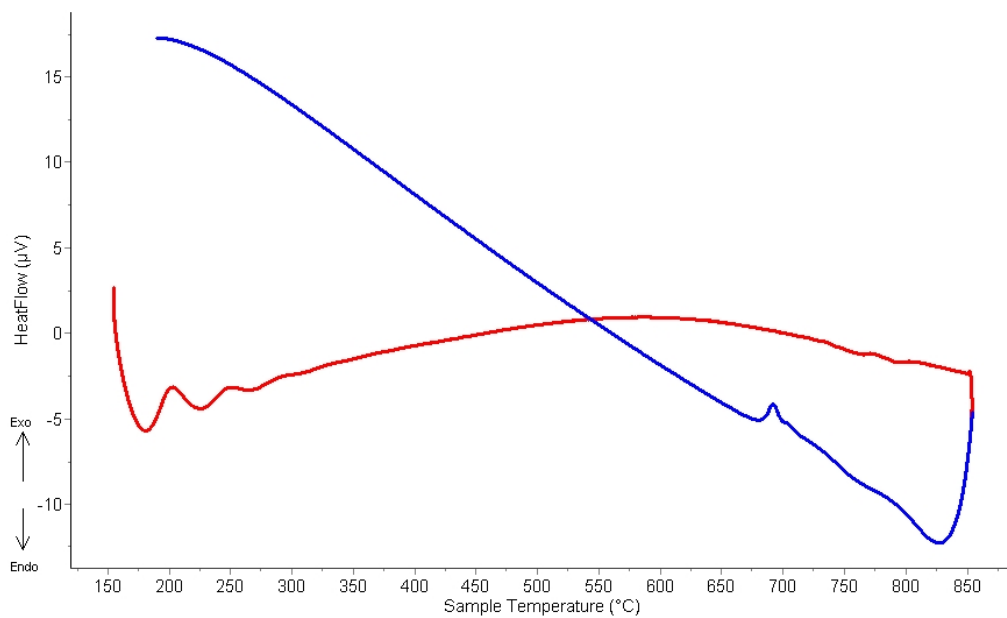
Obr. 19 : Lineární chemická analýza přes hranici zrna a vrstvy intermetalik
a) naznačení analyzované linie, b) výsledky analýzy



Obr. 20 : Detail hranice zrna se vzniklými vrstvami intermetalik a vměstky, REM 10000x



Obr. 21 Prvky z EDS mapy a) analyzovaná plocha, b) výsledek pro hliník, c) výsledek pro železo



Obr. 22 : DSC křivka ohřevu a ochlazení – červená ohřev, modrá ochlazení

4.4.2 Vzorek FeAl (60:40 at.%)

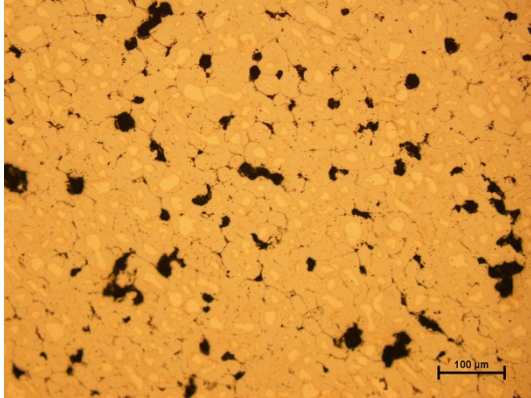
Skutečné chemické složení vzorku FeAl (60:40 at.%) naměřeno EDS analýzou je 60,4 at.% Fe a 39,6 at.% Al.

Mikrostruktura je obdobná jako u předchozího vzorku. Opět můžeme vidět podíl nezreagovaných částic čistého železa – nejsvětlejší oblasti, které jsou obklopeny vzniklými intermetaliky (Obr. 23 a Obr. 24). Podíl porezity tohoto vzorku je nižší než u předešlého.

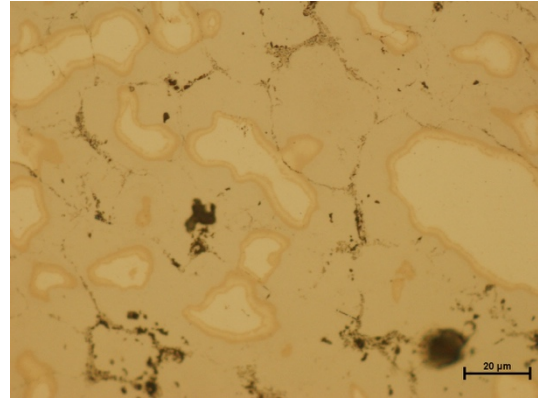
První vrstva obklopující čisté železo obsahuje podle EDS analýzy 46 at.% Fe a 54 at.% Al, odpovídá tedy oblasti směsi fází FeAl a FeAl₂, přičemž šířka vrstvy je asi 1 μm. Druhá vrstva má stejnou šířku a svým složením (22 at.% Fe a 78 at.% Al) odpovídá fázi FeAl₃. Zbývající podíl materiálu o chemickém složení 40 at.% Fe a 60 at.% Al, odpovídá fázím FeAl a FeAl₂. Přesná identifikace jednotlivých fází by byla možná za použití například elektronové difrakce. Na Obr. 25 můžeme vidět, že stejně jako u předešlého vzorku se určitý podíl železa nachází na celém vzorku, ale hliník se v oblastech čistého železa nenachází. Výjimku tvoří pouze póry. Na Obr. 26 vidíme změny gradientu chemického složení v jednotlivých oblastech vzorku a také vměstky nacházející se v nejbližší vrstvě kolem čistého železa. Velikost vměstků je stejně jako u předchozí vzorku příliš malá na podrobnější analýzu.

EDS analýza tohoto vzorku byla provedena s totožným výsledkem jako analýza vzorku předchozího. Opět můžeme na Obr. 27 kolem teploty 680 °C vidět během ochlazování slabou exotermní reakci a opět nebyla přítomna žádná reakce prokazující vznik nových fází.

Tvrdość čistého železa byla 270 HV 0,025 a dále byla naměřena tvrdość 640 až 1200 HV 0,025, což je způsobeno heterogenitou materiálu.

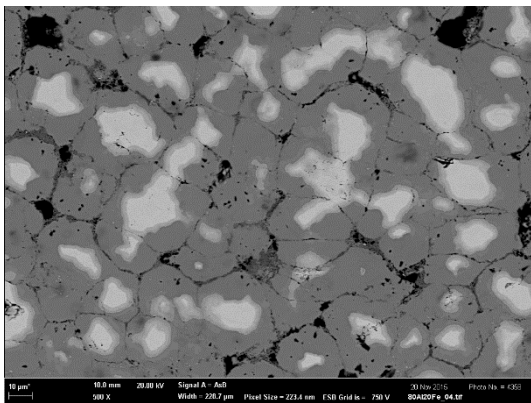


a)

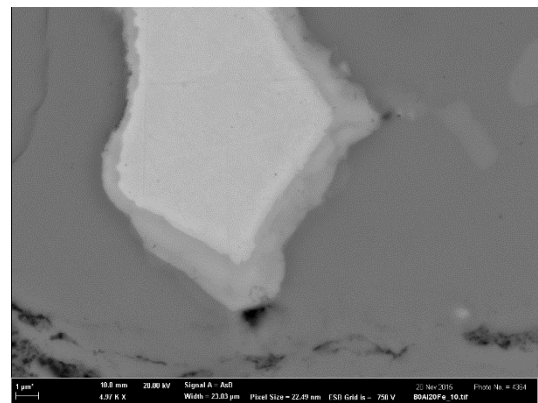


b)

Obr. 23 : Mikrostruktura vzorku FeAl (60:40 at.%) SM a) 200x, b) 1000x

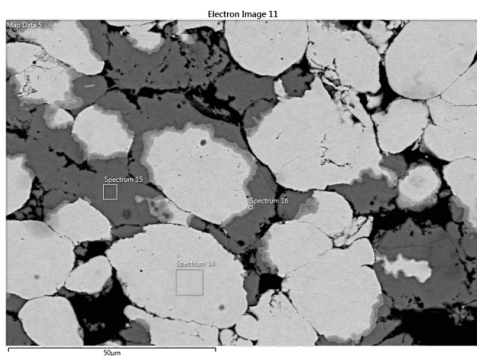


a)

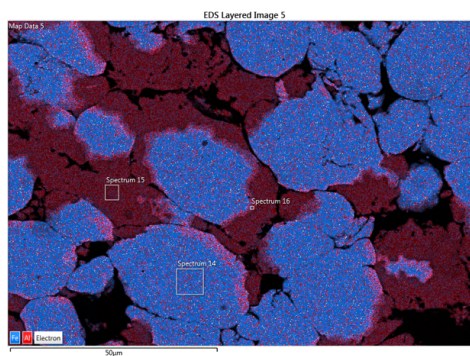


b)

Obr. 24 : Mikrostruktura vzorku FeAl (40:60 at.%) REM a) 500x, b) 5000x

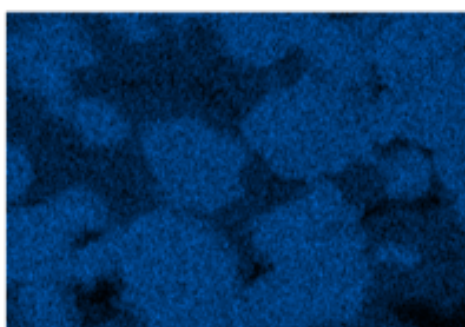


a)



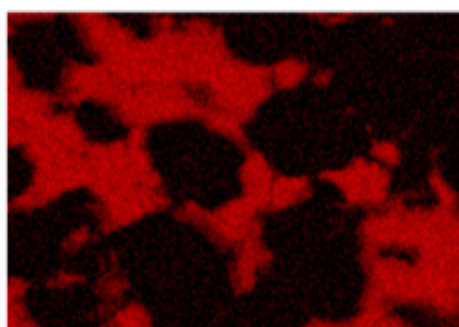
b)

Fe K series



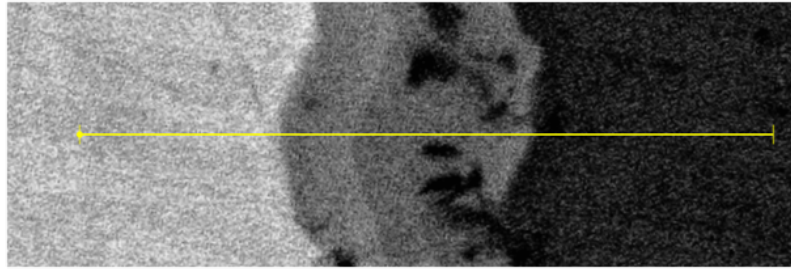
c)

Al K series

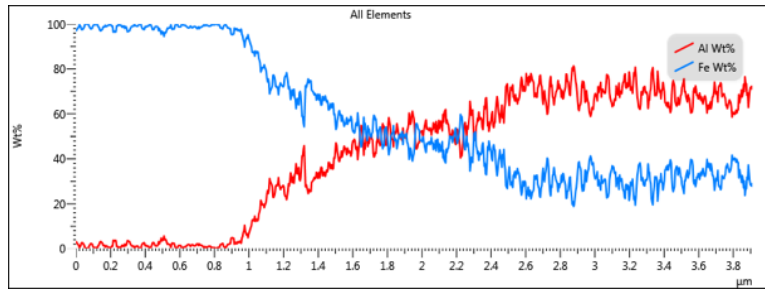


d)

Obr. 25 : EDS mapa a) analyzovaná plocha, b) přehled výsledků na dané ploše, c) výsledek pro železo, d) výsledek pro hliník

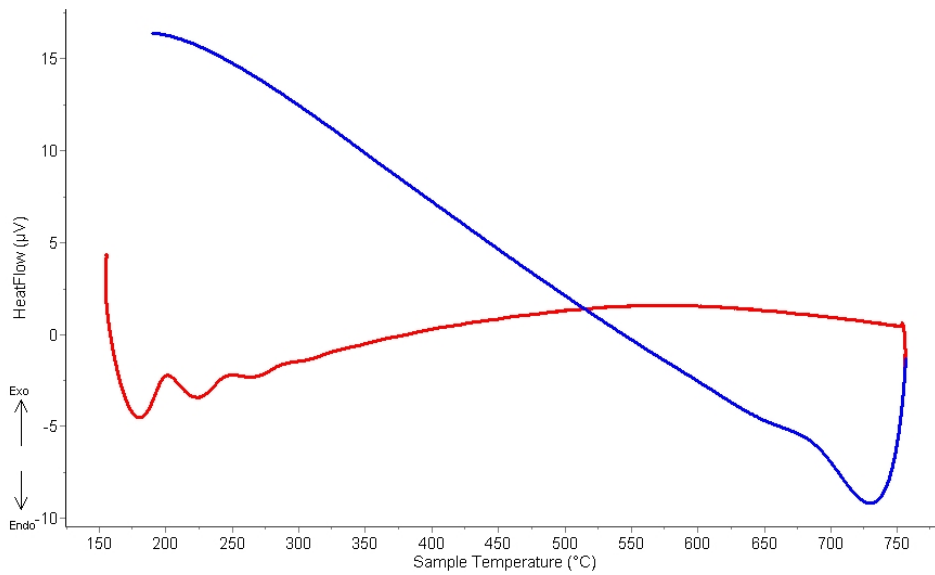


a)



b)

Obr. 26 : Lineární chemická analýza přes hranici zrna a vrstvy intermetalik
a) naznačení analyzované linie, b) výsledky analýzy



Obr. 27 : DSC křivka ohřevu a ochlazení – červená ohřev, modrá ochlazení

4.4.3 Vzorek FeCu (50:50 at.%)

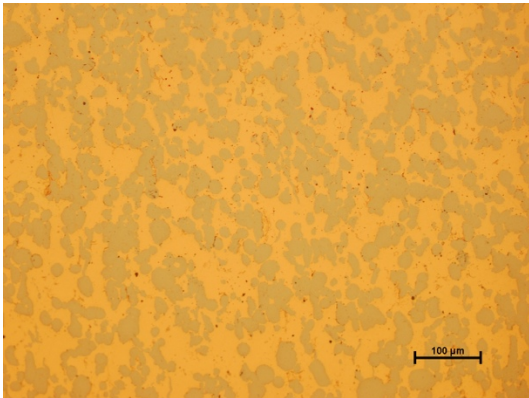
Skutečné chemické složení vzorku FeCu (50:50 at.%) z EDS analýzy je 47,2 at.% Fe a 52,8 at.% Cu.

Mikrostruktura, kterou můžeme pozorovat na Obr. 28 a Obr. 29 je heterogenní. Tmavší oblasti podle EDS analýzy obsahují přibližně 98,4 at.% Fe a 1,6 at.% Cu, jedná se tedy o substituční tuhý roztok mědi v železe α . Nejobohacenější roztoky mědi v železe obsahovaly až 8,2 at.% Cu. Na Obr. 29b a Obr. 30a můžeme vidět, že se v těchto roztocích nacházejí velmi jemné precipitáty, které jsou vzhledem k binárnímu diagramu pravděpodobně bohaté na měď. Světlé oblasti jsou na rozdíl od tmavých tvořeny převážně mědí, obsahují přibližně 3 at.% Fe a 97 at.% Cu, jedná se tedy o přesycený tuhý roztok železa α v mědi. Obsah železa dosahoval v některých oblastech až k hodnotě 4,5 at.% . Na Obr. 30b můžeme v oblastech bohatých na měď pozorovat precipitáty, které jsou vzhledem k binárnímu diagramu pravděpodobně bohaté na železo. Jak už měděné, tak i železné precipitáty jsou pro podrobnější analýzy na skenovacím elektronovém mikroskopu příliš malé.

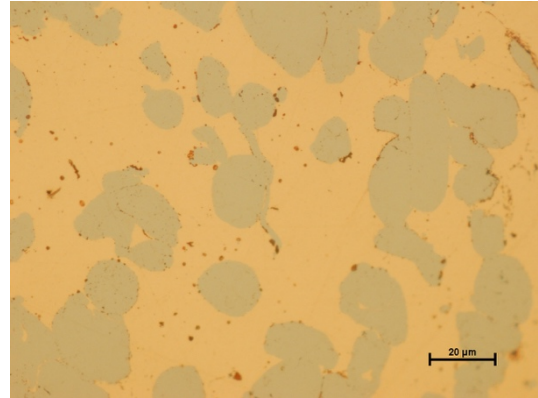
Jednotlivé (světlé a tmavé) oblasti tuhých roztoků jsou od sebe odděleny ostrou hranicí, což potvrzují i výsledky liniové EDS analýzy na Obr. 31. Dále se ve struktuře nacházejí nečistoty a vměstky. Výsledky plošné EDS analýzy (Obr. 32) potvrzují, že je struktura složena z roztoků základního kovu s malou příměsí kovu druhého.

Z grafu DSC analýzy (Obr. 33) je patrné, že jak při ohřevu, tak při ochlazování proběhly ve vzorku tepelně aktivované reakce. Na křivce ohřevu se nacházela endotermní reakce, která začala přibližně při teplotě 720 °C. Tuto reakci si lze vysvětlit jako rozpouštění precipitátů. Na křivce ochlazování se nacházela exotermní reakce, která začala přibližně při teplotě 640 °C. Tato změna tepelného toku je důsledkem vzniku precipitátů. Nelze určit o který typ precipitátů se jedná, binární rovnovážný diagram železa a mědi je na obou stranách při malých koncentracích téměř symetrický. Velikost rozpouštěcí i precipitační reakce je téměř stejně velká.

Tvrdoost roztoků bohatých na měď byla 128 HV 0,01 a u roztoků bohatých na železo byla naměřena tvrdost 250 HV 0,01.

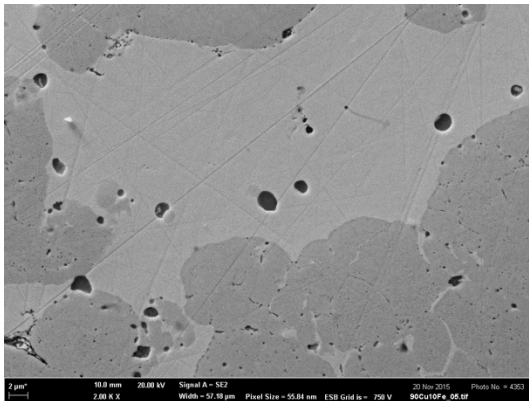


a)

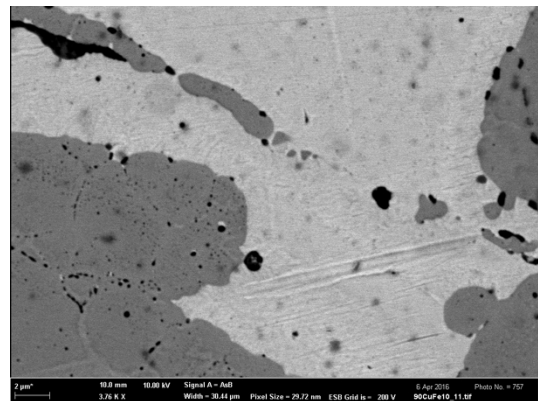


b)

Obr. 28 : Mikrostruktura vzorku FeCu (50:50 at.%) SM a) 200x, b) 1000x

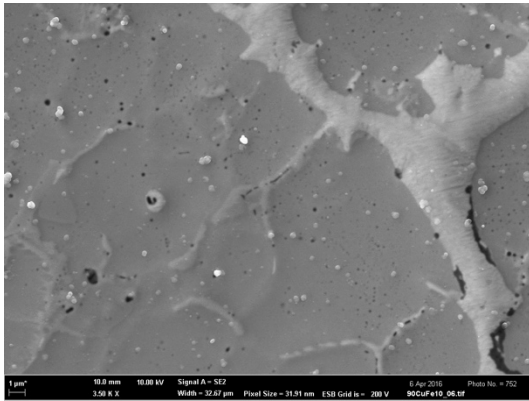


a)

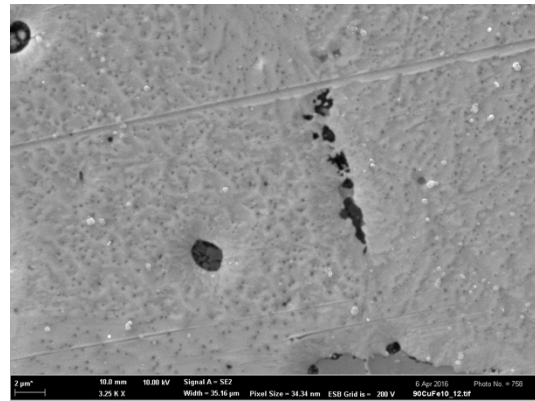


b)

Obr. 29 : Mikrostruktura vzorku FeCu (50:50 at.%) REM a) 2000x, b) 3760x

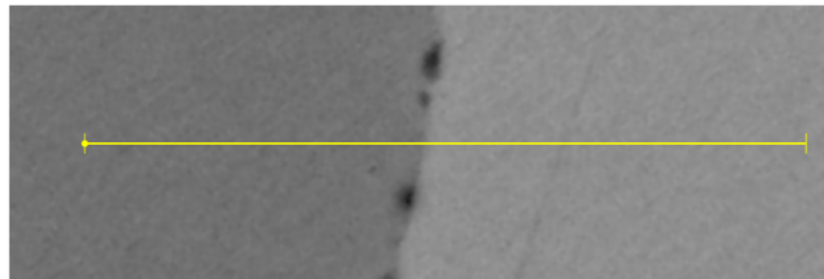


a)

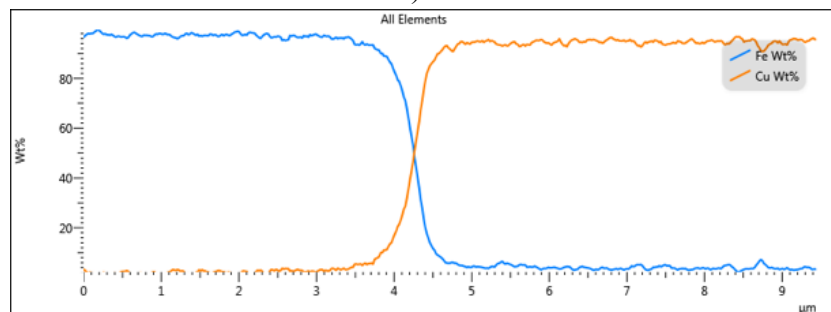


b)

Obr. 30 : Precipitáty ve vzorku FeCu (50:50 at.%) REM a) precipitáty bohaté na měď, ZV 3500x, b) precipitáty bohaté na železo, ZV 3250x

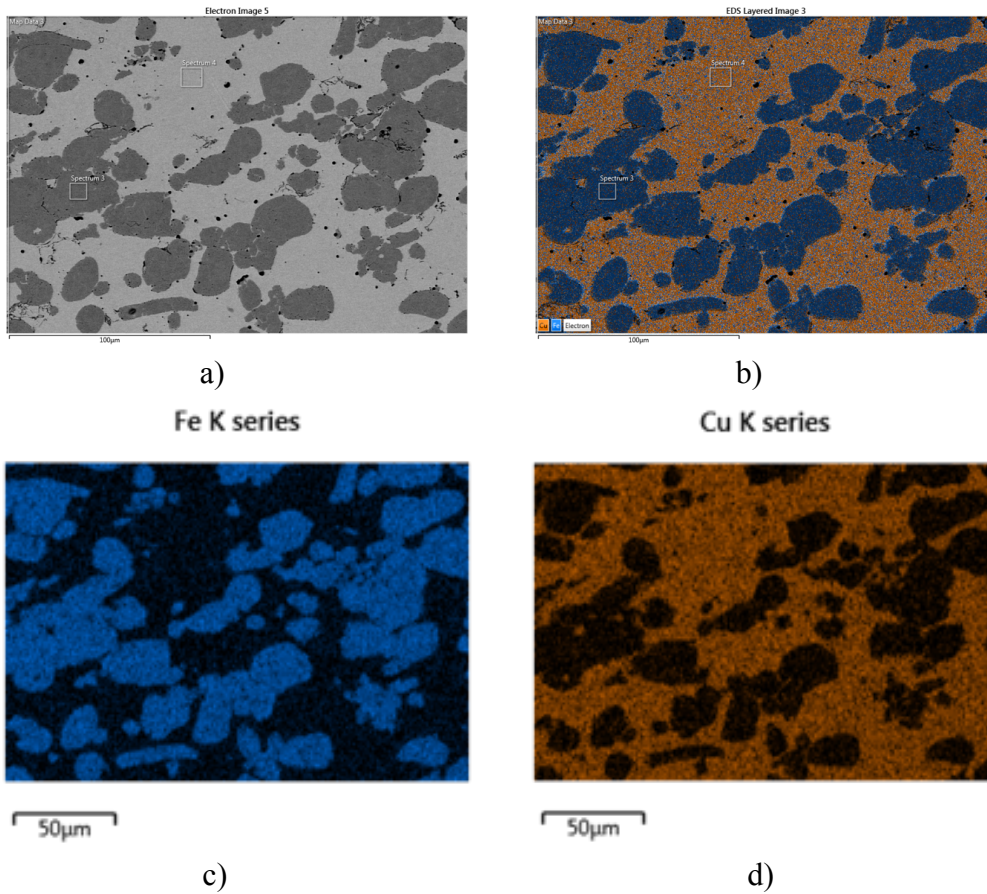


a)

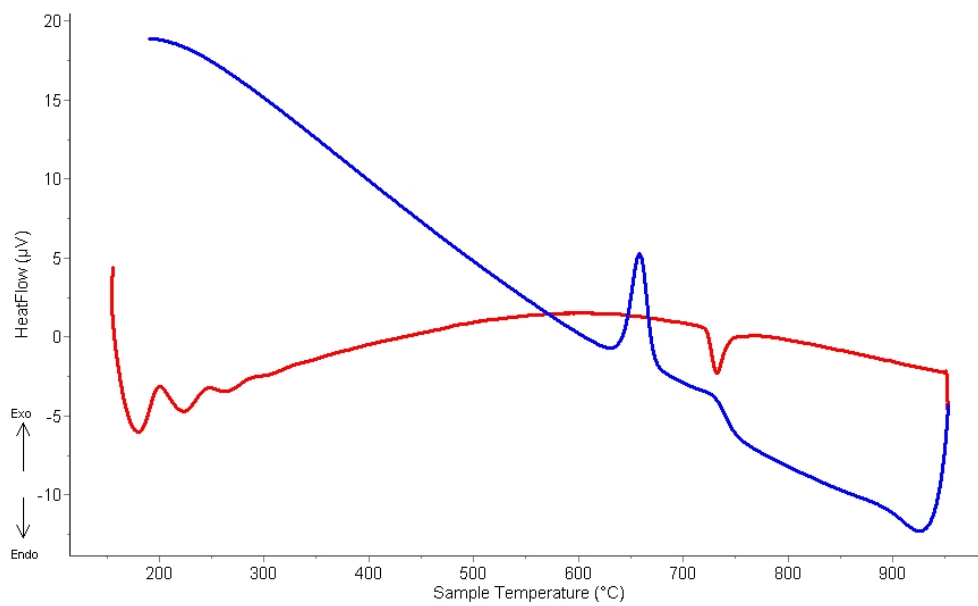


b)

Obr. 31: Lineární chemická analýza přes hranici mezi tuhými roztoky a) naznačení analyzované linie, b) výsledky analýzy



Obr. 32: EDS mapa a) analyzovaná plocha, b) přehled výsledků na dané ploše, c) výsledek pro železo, d) výsledek pro hliník



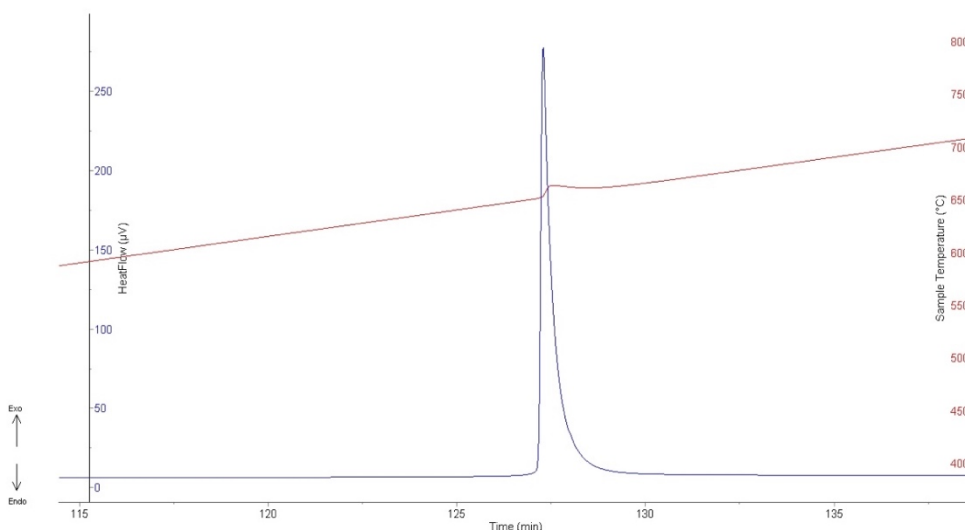
Obr. 33 : DSC křivka ohřevu a ochlazení – červená ohřev, modrá ochlazení

5 DISKUZE VÝSLEDKŮ

Pomocí SPS se ve vzorcích na bázi Fe-Al podařilo vytvořit intermetalické fáze, avšak struktura je nehomogenní, porézní a obsahuje podíl nezreagovaného materiálu. Struktura vzorku na bázi Fe-Cu je také nehomogenní a je tvořena přesycenými tuhými roztoky. Kromě vzniku těchto roztoků došlo také ke vzniku jemných precipitátů jak v železe, tak v mědi. Tyto jemné precipitáty způsobily precipitační vytvrzení, protože tvrdost přesyceného tuhého roztoku mědi s železnými precipitáty byla 128 HV 0,01, ale běžná hodnota pro měď je 65 HV 0,01.

Další ohřevy Fe-Al nevykazují na DSC žádné reakce, je tedy pravděpodobné, že ačkoli je struktura nehomogenní a jsou přítomny nezreagované částice železa, tak difuze hliníku z již existujících aluminidů je velmi pomalá a reakce hliníku s železem za vzniku dalších stabilnějších fází probíhá neměřitelně pomalu.

Na Obr. 34 můžeme vidět DSC analýzu vzorku Fe-Al, kde došlo při ohřevu k výrazné exotermní reakci. Tento vzorek byl vyroben technologií žárového nástřiku, proto nebyl zreagován a mohlo při ohřevu dojít ke vzniku intermetalických fází.



Obr. 34 : DSC analýza Fe-Al žárového nástřiku [25]

Materiál na bázi Fe-Cu vykazuje opakovatelné reakce na ohřevy a ochlazení, jde o reakce s poměrně výrazným rozdílem přehřátí a přechlazení. Ačkoliv nebyl k dispozici výrazně přesnější fázový diagram, je možné se domnívat, že zachycené energetické změny v materiálu souvisí s rozpouštěním a opětovnou precipitací částic pod křivkami změn rozpustnosti železa v mědi a mědi v BCC železe, které mají velmi podobný tvar a pro dvě procenta příměsového prvku vykazují v obou případech rovnovážnou teplotu změny rozpustnosti cca 700 °C.

Aluminidy železa mají potenciál být pevnými, tažnými a korozivzdornými materiály pro nízkoteplotní i vysokoteplotní aplikace s nižší měrnou hmotností než je tomu u

korozivzdorných ocelí. Největší potenciál použití pro konstrukční účely mají slitiny bohaté na železo (FeAl, Fe₃Al).

Slitiny na bázi Fe-Cu se používají na povlaky, nástřiky a povrchové úpravy slitin mědi. Tyto možnosti použití jsou způsobeny jejich korozivzdorností a abrazivzdorností, v čemž je hlavní potenciál těchto materiálů.

6 ZÁVĚR

V práci jsou popsány výsledky experimentální přípravy binárních intermetalických materiálů na bázi FeAl a materiálů na bázi FeCu. Zejména na základě mikrostrukturních analýz bylo zjištěno, že ve vzorcích na bázi FeAl nedošlo ke vzniku homogenního intermetalického materiálu. Vzhledem k provedeným DSC analýzám je možné předpokládat, že ačkoliv se ve vzorcích vyskytují oblasti nezreagovaného kovu, zejména železa, tak jsou izolovány od druhé nezreagované složky systému oblastmi zreagovaných intermetalických fází. Tyto oblasti pravděpodobně omezují difúzi, takže reakce vzniku intermetalik v systému FeAl ve vzorcích podrobených DSC analýze jsou prakticky neměřitelné. Mikrostruktura vzorku na bázi FeCu byla taktéž nehomogenní. Vzniklé tuhé roztoky obsahovaly jemné precipitáty, které způsobily zpevnění materiálu. Zajímavým zjištěním je, že technikou SPS byly vytvořeny v systému FeCu výrazně přesycené tuhé roztoky. Vhodným tepelným zpracováním by zřejmě bylo možné vyvolat masivní precipitaci a tím i zpevnění. Průběh DSC analýzy prokázal, že tyto precipitáty lze opakovaně rozpouštět a vytvářet. Provedením a vyhodnocením těchto analýz byly cíle bakalářské práce splněny.

Dosažení homogenní mikrostruktury vzorků by bylo možné pravděpodobně úpravou parametrů samotného SPS procesu, kde je možné ovlivnit průběh reakce vzniku intermetalik na bázi FeAl a tuhých roztoků na bázi FeCu.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] SAUTHOFF, Gerhard. Intermetallics. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1995, 165 s. ISBN 3-527-29320-5.
- [2] BARRAS, C.D.J., MYERS, K.A. Nitinol - Its use in vascular surgery and other applications. *European Journal of Vascular and Endovascular Surgery*, 2000, vol. 19.
- [3] PÍŠEK, František et al. *Nauka o materiálu*. 2., rozš. a zcela přeprac. vyd. Praha: Academia, 1966, 632 s.
- [4] KANG, Suk-Joong L. Sintering: densification, grain growth, and microstructure. London: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.
- [5] CASTRO, Ricardo H a Klaus van BENTHEM. Sintering: mechanisms of convention nanodensification and field assisted processes. New York: Springer, c2013. *Engineering materials*, v. 35. ISBN 3642310087.
- [6] MARTIENSSEN, Werner a Hans WARLIMONT (eds.). Springer handbook of condensed matter and materials data [CD-ROM]. Berlin: Springer, c2005. ISBN 3-540-44376-2.
- [7] PTÁČEK, Luděk et al. *Nauka o materiálu II*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002, 392 s. ISBN 80-7204-248-32.
- [8] PÍŠEK, František. *Nauka o materiálu*. I, *Nauka o kovech*. svazek 4, *Železo a jeho slitiny*. 2. zcela přeprac. a rozš. vyd. Praha: Academia, 1975, 542 s.
- [9] CAMPBELL, F. Elements of metallurgy and engineering alloys. Materials Park, Ohio: ASM International, c2008.
- [10] WANG, C.P., X.J. LIU, I. OHNUMA, R. KAINUMA a K. ISHIDA. Thermodynamic Database of the Phase Diagrams in Cu-Fe Base Ternary Systems. *Springer-Verlag* [online]. 2004, roč. 25, č. 4, [cit. 2016-02-09]. DOI: 10.1007/s11669-004-01505.
- [11] KRIFA, M., M. MHADHBI, L. ESCODA, J. SAURINA, J.J. SUÑOL, N. LLORCA-ISERN, C. ARTIEDA-GUZLÁN a L. KHITOUNI. Phase transformations during mechanical alloying of Fe–30% Al–20% Cu. *Powder Technology* [online]. 2013, roč. 246, [cit. 2016-02-11]. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2013.05.015>.

- [12] AZABOU, M., H. Ibn GHARSALLAH, L. ESCODA, J.J. SUÑOL, A.W. KOLSI a M. KHITOUNI. Mechanochemical reactions in nanocrystalline Cu–Fe system induced by mechanical alloying in air atmosphere. *Powder Technology* [online]. 2012, roč. 224, [cit. 2016-02-15]. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2012.03.016>.
- [13] CRESPO, P., N. MENÉNDEZ, J.D. TORNERO, M.J. BARRO, J.M. BARANDIARÁN, A. GARCÍA ESCORIAL a A. HERNANDO. Mössbauer spectroscopy evidence of a spinodal mechanism for the thermal decomposition of f.c.c. FeCu. *Acta Materialia* [online]. 1998, roč. 46, č. 12, [cit. 2016-03-10]. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00111-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00111-6).
- [14] SMITH, Hillary L., B. C. HORNBuckle, L. MAUGER, B. FU, S. J. TRACY, G. B. THOMPSON, M. S. LUCAS, Y. XIAO, M. Y: HU, J. ZHAO, E. Ercan ALP a B. FULTZ. Changes in vibrational entropy during the early stages of chemical unmixing in fcc Cu–6% Fe. *Acta Materialia* [online]. 2013, roč. 61, č. 19 [cit. 2016-03-10]. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.08.057>.
- [15] ZHOU, Shengfeng, Tianyou ZHANG, Zheng XIONG, Xiaoqin DAI, Chao WU a Zhishong SHAO. Investigation of Cu–Fe-based coating produced on copper alloy substrate by laser induction hybrid rapid cladding. *Optics & Laser Technology* [online]. 2014, roč. 59 [cit. 2016-03-10]. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optlastec.2013.12.013>.
- [16] REN, H-P, H-Y WANG a Z-C LIU. Cu precipitation dynamics in Fe-Cu alloy. *Journal of Physics: Conference Series* [online]. 2008, 96, 012206 [cit. 2016-03-15]. DOI: 10.1088/1742-6596/96/1/012206. ISSN 1742-6596.
- [17] Asm Handbook (Book 3), ASM International, 10 edition, 1992
ISBN 978-0871703811
- [18] ZAK FANG, Zhigang (ed.). Sintering of advanced materials. Fundamentals and processes [online]. Cambridge (Velká Británie): Woodhead Publishing Limited, 2010 [cit. 2016-03-15]. ISBN 978-1-84569-994-9.
- [19] STOLOFF, N. S. a V. K. SIKKA. *Physical Metallurgy and processing of Intermetallic Compounds*. New York: Chapman & Hall, 1996. ISBN 0-412-9897-9
- [20] C.R. Brooks, Principles of Heat Treating of Nonferrous Alloys, Heat Treating, Vol 4, ASM Handbook, ASM International, 1991
- [21] ASHBY, M. *Materials selection in mechanical design*. 4th ed. Burlington, MA: Butterworth-Heinemann, c2011, xv, 646 p. ISBN 1856176630.
- [22] KUČERŮK, Jiří. Chempoint. *Chempoint* [online]. 2011 [cit. 2016-03-10]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kucerik-2>

[23] ŠTARHA, Pavel a Zdeněk TRÁVNÍČEK. Termická analýza. In: *Univerzita Palackého v Olomouci* [online]. 2011 [cit. 2016-03-18].

Dostupné z: http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Termicka_analyza.pdf

[24] Metody termické analýzy. Centrum materiálového výzkumu [online]. 2015

[cit. 2016- 04-15]. Dostupné z:

<http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-biokoloidu/termicka-analyza-a-kalorimetrie/metody-termicke-analyzy/>

[25] PÁLENÍKOVÁ, L. Studium reakční syntézy intermetalických materiálů z depozitů kinetického naprašování binárních systémů obsahujících železo. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 156 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Vít Jan, Ph.D..

[26] ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ, FSI VUT v Brně. Hodnocení mikrotvrlosti struktur materiálů [online]. 2012 [cit. 2016-05-23].

Dostupné z: <http://ime.fme.vutbr.cz/images/umvi/opory/hmsm/index.htm>

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

BCC	kubická mřížka prostorově středěná
FCC	kubická mřížka plošně středěná
at. %	atomová procenta
hm. %	hmotnostní procenta
SPS	spark plasma sintering
SM	světelný mikroskop
REM	rastrovací elektronový mikroskop
EDS	energievě disperzní spektrometr
WDS	vlnově disperzní spektrometr
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie